

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL 180BH POR MEIO DE MODELAMENTO TERMODINÂMICO¹

Augusto César Lacerda de Oliveira²
José Eduardo Ribeiro de Carvalho²
Almir Maia Pereira³
João José de Moraes³

Resumo

A Indústria Automobilística moderna é a cada dia pressionada a cumprir duras regulamentações, tanto no que se refere ao controle de emissões devido à queima de combustíveis fósseis quanto no aumento da segurança dos passageiros. No Brasil, os aços de alta resistência mecânica e endurecíveis por cozimento ou *Bake Hardening* (BH) têm ajudado as montadoras a reduzir o peso da carroceria de seus automóveis. Neste trabalho, será apresentada uma nova metodologia com a finalidade de otimizar as propriedades mecânicas e reduzir as variabilidades nos aços 180 BH produzidos na CSN. Os resultados demonstraram que é possível controlar a qualidade destes materiais a partir de sua composição química e, ainda, prever com índice de acerto bom se uma determinada corrida produzirá um material com índice de BH baixo, ótimo ou envelhecimento acentuado.

Palavras-chave: Aços Bake Hardening; Termodinâmica computacional.

OPTIMIZATION OF THE PROCESS VARIABLES AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE SPECIFICATION 180BH BY MEANS OF STATISTICAL ANALYSIS AND THERMODYNAMIC EVALUATIONS

Abstract

The modern automobile industry has been forced by hard regulations for reducing the emission pollutant gases and for increasing the vehicle passenger's safety. Based on this fact, in Brazil high strength and bake hardening steels have been used to help the manufactures produce light weight and safe cars. In this work, will be presented a new approach aiming the optimization of the mechanical properties (Yield Strength, Tensile Strength, Elongation and Bake Hardening Index) and, furthermore, the decrease of the variability (standard deviation) in such properties. The obtained results showed that is possible to control the quality of this specification by means of the steel ladle composition and, besides that, foresee the behavior of the variables BH index and Yield Strength before the production on the continuous galvanizing line.

Key words: Bake hardening steels; computational thermodynamics.

¹ Contribuição técnica ao 45º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 21 a 24 de outubro de 2008, Ipojuca - Porto de Galinhas - PE

² Centro de Pesquisas da CSN, Companhia Siderúrgica Nacional, Rua 4, nº 33, Bairro Conforto, Volta Redonda, RJ. E-mail: augusto.oliveira@csn.com.br

³ Galvasud, Empresa da Companhia Siderúrgica Nacional, Avenida Renato Monteiro, nº 7777, Pólo Agro-Industrial, Porto Real, RJ.

1 INTRODUÇÃO

O mundo já não é mais como antigamente, onde os meios de transporte eram escassos e destinados às pessoas de maior poder aquisitivo. Neste período, onde os carros de passeio ainda eram novidade para as sociedades, a única preocupação de qualquer fabricante de automóvel era se este se movimentaria ou não. Atualmente, a indústria automobilística é a cada dia pressionada a cumprir duras regulamentações, tanto no que se refere ao controle de emissões devido à queima de combustíveis derivados de petróleo e quanto à segurança dos passageiros. Nos países desenvolvidos, por exemplo, os da União Européia, a indústria automobilística já está sendo pressionada para cumprir, dentro de poucos anos, um programa de proteção aos pedestres, em caso de atropelamentos frontais e laterais.⁽¹⁾ Para mercados ainda em desenvolvimento, como é o caso de Brasil, China e Índia, estas regulamentações ainda se encontram em fase de avaliação. No Brasil, as montadoras já mantêm um programa de utilização de materiais que permite a redução de peso da carroceria de seus automóveis. Na maioria das vezes, a metodologia empregada é a substituição de materiais mais espessos pelos de menor espessura e maior resistência mecânica.⁽¹⁾ Para o projeto da carroceria, a correta utilização dos diversos materiais disponibilizados pelas siderúrgicas brasileiras pode significar uma redução de peso considerável, o que leva a uma redução do consumo de combustível e, devido a isto, redução das emissões de gases poluentes.⁽²⁾ A bem da verdade, os fabricantes de aço do Brasil ainda não produzem toda a gama de materiais já comercializada nos países desenvolvidos. Por exemplo, os aços galvanizados TRIP (*i.e.*, *Transformation Induced by Plasticity*) e DP (*i.e.*, *Dual phase*) ainda não estão disponíveis, em sua totalidade de especificações, no mercado interno. Atualmente, os materiais mais utilizados nas carrocerias dos veículos nacionais são os chamados *Mild Steels*, onde podem ser incluídos todos os aços C-Mn, desde o menor até o maior grau de estampagem, os aços de alta resistência baixa liga (em inglês, *High Strength Low Alloy*) e os aços resistentes à indentação, os quais podem ser classificados em refosforados ou os endurecíveis por cura ou, em inglês, *Bake Hardening* (BH).⁽²⁾

Neste trabalho, abordaremos somente a metodologia de fabricação dos aços resistentes à indentação, os quais utilizam o processo de *Bake Hardening*, na Companhia Siderúrgica Nacional – CSN. Este tipo de material, na maioria das vezes, é utilizado em peças expostas, uma vez que foi projetado para resistir à formação de sulcos ou moissas nos painéis expostos dos automóveis.

O aço *Bake Hardening* se vale de um fenômeno que ocorre durante a fase de cura da pintura do painel do automóvel para aumentar o seu Limite de escoamento (LE). Em geral, a cura da pintura é realizada em uma temperatura de 170°C por 2 minutos.⁽²⁾ Apesar do curto período de tempo, este tratamento é capaz de aumentar de 30 MPa o limite de escoamento. Devido a este aumento, o painel se torna mais resistente à indentação ou suporta maiores cargas pontuais estáticas ou dinâmicas.^(2,3) O efeito *Bake Hardening* está diretamente ligado à quantidade de C em solução na ferrita.⁽³⁾ Desta maneira, já é senso comum que o fenômeno, em escala atômica, se processa da seguinte forma, a saber: Primeiramente, após a conformação do painel, são geradas novas discordâncias ou defeitos lineares na estrutura cristalina da ferrita, em seguida, durante o recozimento do painel, por meio de mecanismos difusionais, o C em solução na ferrita migra em direção às discordâncias formadas, devido às tensões elásticas causadas, por ambos, na rede cristalina. Desta forma, quando os átomos de C e as discordâncias estão unidos, a

energia elástica do sistema, como um todo, é diminuída. Finalmente, em escala macroscópica, o LE do material sofre um aumento acentuado.^(2,3)

Embora o fenômeno seja compreendido em escala atômica, a correlação entre a quantidade de C em solução na ferrita e o aumento do LE, ou índice de *Bake Hardening* (IBH), não é simples. A razão da complexidade está ligada ao fato de que o mesmo fenômeno responsável pelo efeito benéfico do aumento do LE também é responsável pela deterioração das propriedades mecânicas quando o material é estocado por longo período de tempo. Este fenômeno é conhecido como envelhecimento ou, em inglês, *aging*. Desta forma, para todos os materiais BH, deve-se desconsiderar a possibilidade de eliminação do envelhecimento, pois, eliminando-o, o material não apresentará o efeito BH. Ao contrário, deve-se controlar a taxa na qual o material envelhece à temperatura ambiente. Para este fim, vários estudos, incluindo este, mostram que isso é industrialmente factível.

O projeto de um aço BH é simples de ser explicado, contudo, como a prática demonstra, difícil de ser executado. No projeto deste aço, principalmente, se considera a quantidade de C em solução na ferrita para que esta promova o efeito BH. Desta maneira, quanto maior a quantidade de C em solução, maior também será o efeito. Contudo, a quantidade de C em solução na ferrita, na maioria dos casos, não é igual àquela obtida na composição química. Por exemplo, para materiais Extra Baixo C, possuindo aproximadamente 150 ppm C, a quantidade de C em solução na ferrita é função das taxas de resfriamento empregadas durante a laminação a quente e, ainda, durante o ciclo de recozimento. Em outras palavras, pode-se afastar mais ou menos da condição de equilíbrio para a formação da cementita ou, ainda, saturar mais ou menos a ferrita em C, ou seja, a quantidade de C em solução é fortemente dependente do tratamento térmico empregado.

Na CSN, o desenvolvimento dos aços BH ocorreu com a utilização de aços Extra Baixo C, em 2005. Com esta metodologia, a CSN se consolidou no mercado para o atendimento às especificações BH. Contudo, este conceito de liga é muito susceptível ao fenômeno do envelhecimento e, ainda, mais detrimental, apresenta baixa estampabilidade, devido ao excesso de C. Em resposta aos requisitos de mercado, a CSN, em meados de 2006, desenvolveu o conceito de aço BH com a utilização de aços Ultra Baixo C, os quais possuem até 50 ppm C. Neste caso, ao contrário dos aços Extra Baixo C, devem ser utilizados elementos formadores de carbonetos e nitretos, notadamente titânio e nióbio, para o controle dos elementos N e C. Assim, com o auxílio destes elementos, é possível implementar várias metodologias de estabilização, as quais permitem obter materiais com valores de IBH satisfatórios e, ainda, que possuam resistência ao envelhecimento. Tomando como base somente os elementos Nb e Ti, podem ser realizadas as seguintes metodologias, a saber: Estabilização parcial pelo Nb, estabilização parcial pelo Ti e estabilização total pelo Nb. Para cada metodologia de estabilização, são obtidos diferentes compostos entre o elemento estabilizador e os intersticiais.⁽²⁻⁴⁾ A descrição completa de todas as metodologias de estabilização foge ao escopo deste trabalho, contudo, mais informações podem ser obtidas nos trabalhos de Baker et al.,^(2,3) Hasebe et al.⁽⁵⁾ e outros.

Neste trabalho, para a melhor apresentação dos resultados, este foi dividido em duas partes. A primeira trata da investigação da causa fundamental da ocorrência de LE definido e envelhecimento acentuado nos materiais 180BH. Em seguida, na segunda parte, apresenta-se o estudo para a redução da variabilidade dos valores obtidos para as variáveis LE e IBH. Para ambas as partes, foco é dado à utilização de uma ferramenta para a simulação termodinâmica, a qual foi empregada em

caráter experimental e exibiu excelente concordância com os resultados experimentais reportados na literatura.⁽⁶⁾

2 METODOLOGIA

O material utilizado neste trabalho foi um aço Ultra Baixo C, parcialmente estabilizado ao Ti. A Tabela 1 apresenta a composição química do material.

Tabela 1 – Composição química do aço 180 BH, parcialmente estabilizado ao Ti, utilizado neste trabalho.

Elemento	C	Mn	Al	N	Nb	Ti	B	P	S
ppm	< 40	< 4500	< 500	< 50	< 50	< 250	< 10	< 400	< 100

Para a primeira parte, foram adotadas as seguintes metodologias: Análise estatística do processo produtivo, modelamento termodinâmico do efeito da temperatura de encharque sobre o C em solução final na ferrita, redefinição do ciclo de recozimento na linha de zincagem contínua (LZC) e análise estatística final do efeito da temperatura de encharque sobre os valores do IBH e LE.

Nesta parte, é importante salientar o modelamento termodinâmico do efeito da temperatura de encharque sobre a quantidade de C em solução na ferrita. O modelamento termodinâmico foi realizado com o auxílio de um programa comercial. A composição química real de várias corridas foi inserida no modelo e, ainda, foram definidas as demais variáveis de estado que determinam o equilíbrio termodinâmico. Após esta etapa, foi realizada uma varredura da quantidade de carbono na fase ferrita em função da temperatura.

Para a segunda parte, foram adotadas as seguintes metodologias: Estudo do envelhecimento natural para 7 e 15 dias, onde se avaliou o aumento do LE, análise estatística do processo produtivo em função dos resultados de envelhecimento, modelamento termodinâmico, acoplado a um modelamento de fatorial completo. Nesta fase, no que se refere ao modelamento termodinâmico, foram utilizadas as mesmas premissas da primeira parte. Quanto ao fatorial completo, as variáveis C, Mn, S, Ti, Nb, N e Al foram definidas. Esta etapa foi somente utilizada para permitir a elaboração de um modelo, aplicável somente para a composição química do aço BH-Ti, em substituição ao modelo termodinâmico. Esta substituição foi importante, uma vez que o modelo termodinâmico não permite a sua implementação direta no controle das corridas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Primeira Parte

A Figura 1 apresenta o comportamento histórico da variável LE para o material apresentado na Tabela 1. Neste gráfico, pode ser observado que os valores médios para esta variável eram de aproximadamente 200 MPa, até fevereiro de 2007. Estatisticamente, de acordo com a distribuição gaussiana, deve-se sempre buscar que a distribuição possua média igual ao centro da faixa de especificação, neste caso, de 210 MPa. Sob este aspecto, os valores obtidos pela CSN exibiam uma diferença de apenas 10 MPa. No que se refere ao desvio padrão, até fevereiro de 2007, observa-se que o processo possuía valores elevados e, desta forma, poderia ser otimizado. A metodologia para esta otimização será apresentada na segunda

parte. Ainda na Figura 1, observa-se claramente que, a partir de fevereiro de 2007, o processo começou a exibir tendência central mais elevada, da ordem de 208 MPa e maior espalhamento, aproximadamente 14 MPa. Conseqüentemente, estes fatos combinados levaram a uma queda significativa dos índices de qualidade.

A alteração de comportamento do processo a partir do mês de fevereiro pode ser melhor observada com a ajuda da Figura 2, a qual mostra a evolução histórica do IBH. Para esta variável, observa-se claramente um aumento dos seus valores médios e, ainda, aumento acentuado do desvio padrão.

A alteração de comportamento do material foi investigada em todo o processo produtivo, desde a aciaria até a linha de zincagem contínua. Após a análise estatística de todas as variáveis, foi possível concluir que a alteração de comportamento foi causada por maiores temperaturas de aquecimento e encharque adotadas na linha de zincagem, a partir do mês de fevereiro. A Figura 3 ratifica que o aumento destas temperaturas correspondia também aos aumentos de LE e IBH.

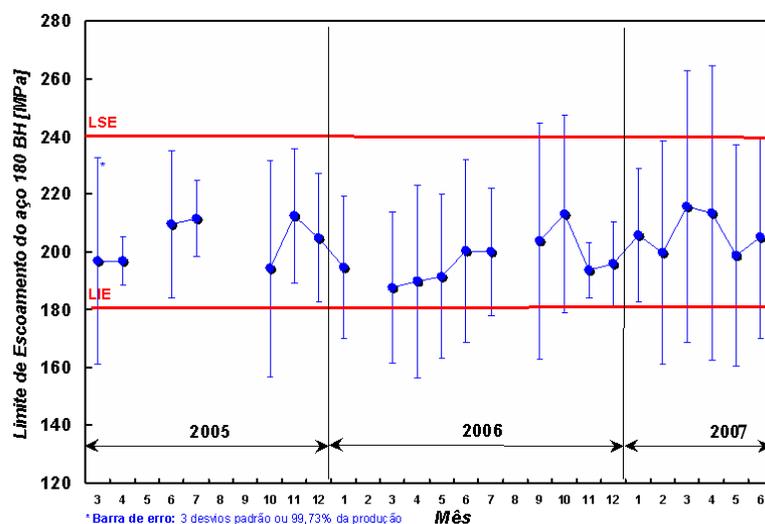


Figura 1 – Comportamento histórico da variável LE para o material apresentado na Tabela 1. Após fevereiro de 2007, o processo exibiu aumento dos valores médios e espalhamento.

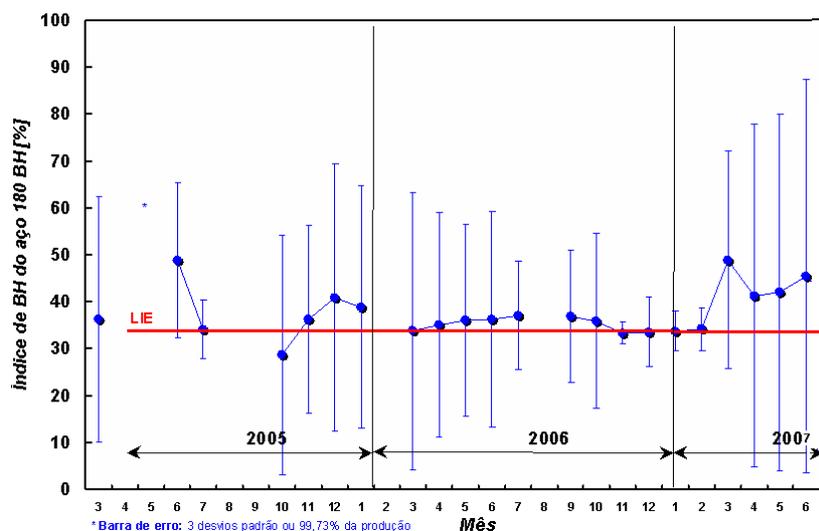


Figura 2 – Comportamento histórico da variável IBH para o material apresentado na Tabela 1. Após fevereiro de 2007, o processo exibiu aumento dos valores médios e espalhamento.

Apesar da forte tendência das variáveis temperatura de aquecimento e encharque serem as responsáveis pela mudança de comportamento do material, ainda faltava buscar a correlação destas com a estabilidade das fases e a quantidade de C em solução durante o recozimento. O resultado do modelamento termodinâmico é apresentado pela Figura 4.

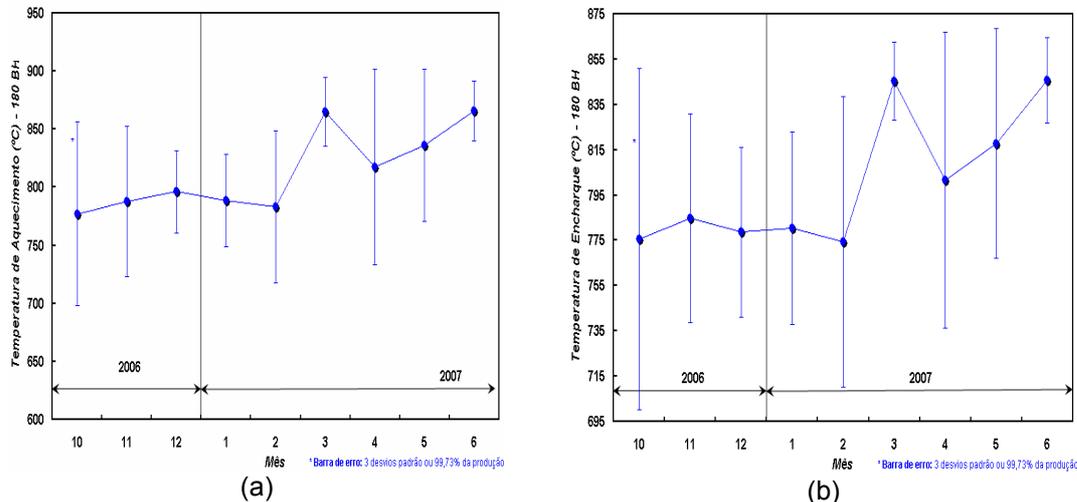


Figura 3 – Comportamento histórico das variáveis temperatura de aquecimento e encharque da linha de galvanização, para o final do ano de 2006 e início do ano de 2007. Em (a), observa-se o aumento acentuado da temperatura de aquecimento e, em (b), observa-se o aumento da temperatura de encharque.

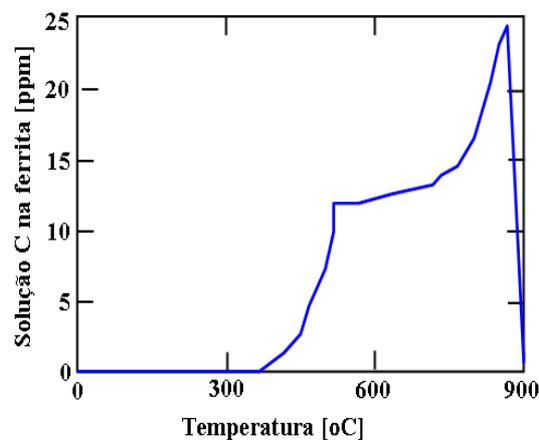


Figura 4 – Efeito da temperatura sobre a quantidade de C em solução na fase ferrita.

Ainda na Figura 4, observa-se que o aumento excessivo da temperatura sobre este sistema, ou o material apresentado na Tabela 1, notadamente acima de 800°C, causa maior dissolução de C na ferrita. Desta forma, para uma taxa de resfriamento constante aplicada na linha de zincagem, teremos também uma maior quantidade de C em solução final que, desta forma, resultará em maior IBH e LE. Finalmente, observa-se ainda uma queda acentuada da quantidade em solução de C na ferrita para uma temperatura pouco abaixo de 900°C. Este comportamento refere-se à mudança da fase ferrita para austenita onde, a partir de 900°C, a fase ferrita não é mais estável.

Após a redefinição das temperaturas de processo da linha de zincagem a seus valores históricos, as propriedades mecânicas e o IBH também retornaram aos patamares originais.

3.2 Segunda Parte

Com o objetivo de reduzir a variabilidade encontrada no produto 180 BH, conforme pode ser observada nas Figuras 1 e 2, foi realizado um estudo de envelhecimento. Neste estudo, os materiais foram divididos em grupos de LE, da seguinte forma: Grupos de materiais com LE menor que 200 MPa, entre 200 e 210 MPa e, ainda, maior que 210 MPa. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos para os três grupos de LE. Observa-se que para os materiais com LE abaixo de 210 MPa, Figuras 5a e 5b, o envelhecimento é moderado, da ordem de 7 MPa, e se estabiliza a partir do sétimo dia. Ao contrário, para os materiais que apresentam LE acima de 210 MPa, Figura 5c, o envelhecimento é aproximadamente 20 MPa, em apenas 7 dias, e, devido a isto, estes são inadequados aos processos de estampagem, onde linhas de distensão e rupturas podem ocorrer. Ainda, em alguns lotes, o limite superior de especificação foi ultrapassado.

Com o objetivo de identificar as causas fundamentais da diferença de comportamento frente ao envelhecimento, foi realizado um tratamento estatístico em função dos grupos de LE, ou seja, materiais com LE abaixo e acima de 210 MPa. O resultado desta análise estatística é apresentado pela Figura 6.

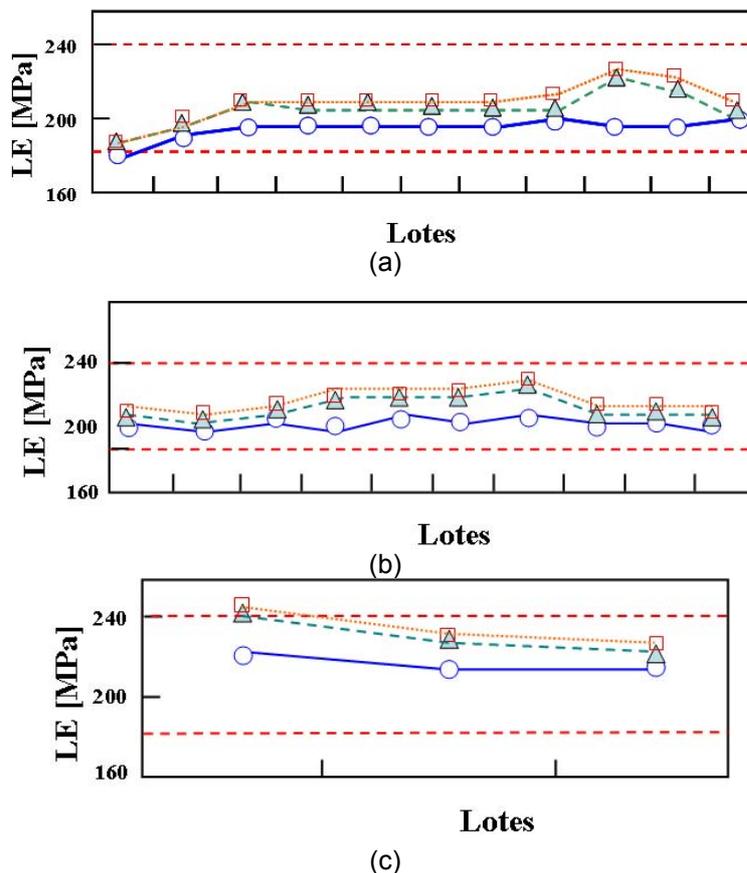


Figura 5 – Efeito do envelhecimento natural de 7 e 15 dias sobre as propriedades mecânicas dos materiais 180 BH. Em (a) são avaliados os lotes de materiais que apresentaram LE menor que 200 MPa e, em (b), LE entre 200 e 210 MPa e, em (c), LE maior que 210 MPa. Os círculos representam os materiais recém produzidos, os triângulos e os quadrados se referem aos materiais ensaiados após 7 e 15 dias, respectivamente.

Ainda na Figura 6, são apresentadas as distribuições gaussianas para a variável LE global e LE para valores menores e maiores que 210 MPa. Desta forma, foi possível

observar que a capacidade real do processo global (Cpk), de aproximadamente 0,75, pôde ser melhorada e aumentada para 1,15 quando o grupo de materiais com LE maior do que 210 MPa é excluído. Em outras palavras, foi possível observar que para um mesmo lote de materiais de especificação 180 BH existem dois comportamentos distintos, ou seja, os materiais que apresentam LE abaixo de 210 MPa e não apresentam envelhecimento e, ainda, os materiais que apresentam LE acima de 210 MPa e exibem envelhecimento acentuado. Desta forma, de acordo com as informações obtidas a partir da Figura 6, conclui-se que a determinação da causa fundamental da existência de um segundo grupo de materiais com valores de LE acima de 210 MPa pode significar também uma sensível melhoria no produto. Para elucidar as diferenças entre os dois grupos, foi utilizado um modelamento termodinâmico, acoplado a um modelo de fatorial completo. O detalhamento minucioso de ambos os modelos foge ao escopo deste trabalho. O objetivo deste acoplamento de modelos foi o de determinar a quantidade de C em solução para cada bobina processada, descrita pela Figura 6. A determinação do C em solução vem sendo determinada, por outros autores⁽²⁻⁶⁾ por equações estequiométricas e experimentalmente, por meio da técnica da fricção interna.

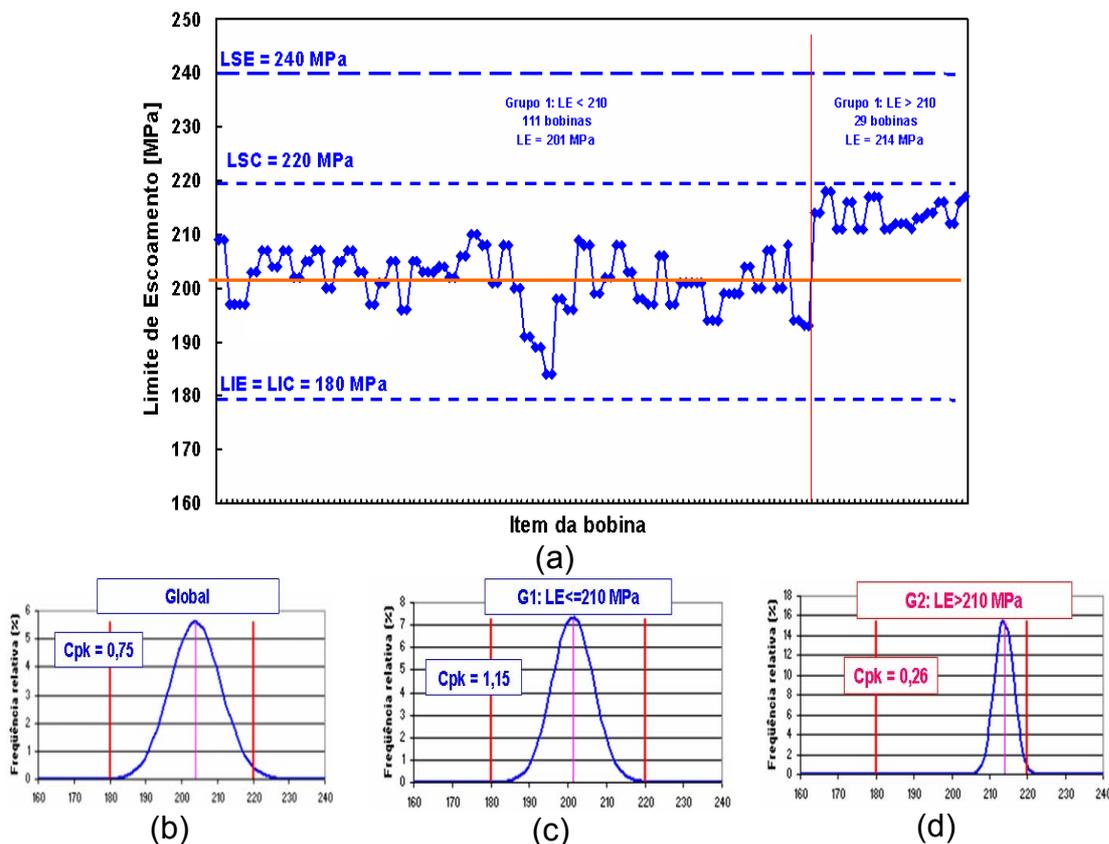


Figura 6 – Análise estatística da variável LE dividida em grupos de LE abaixo e acima de 210 MPa. Em (a), observa-se o espalhamento da variável LE ao redor das médias 201 MPa e 214 MPa. Em (b), (c) e (d), são mostradas as distribuições normais global, para o grupo de LE abaixo de 210 MPa e para valores de LE acima de 210 MPa, respectivamente.

Pela primeira vez, um modelo termodinâmico-estequiométrico foi utilizado para a determinação da quantidade de C em solução na ferrita. Os resultados são apresentados pela Figura 7, onde é possível observar a boa correlação entre os valores de C em solução final na ferrita e os maiores valores de LE e IBH. Desta forma, foi possível concluir que o modelo termodinâmico-estequiométrico estava em

perfeita concordância com a metalurgia física do fenômeno de *Bake Hardening*, apesar do espalhamento razoável, normal para os processos industriais, ao redor dos valores médios. Finalmente, no que se refere à distinção entre os dois grupos de materiais, observa-se que materiais com LE abaixo de 210 MPa possuem aproximadamente C em solução na faixa de 5-10 ppm e que materiais acima de 210 MPa, diferentemente, possuem C em solução na faixa de 10-15 ppm.

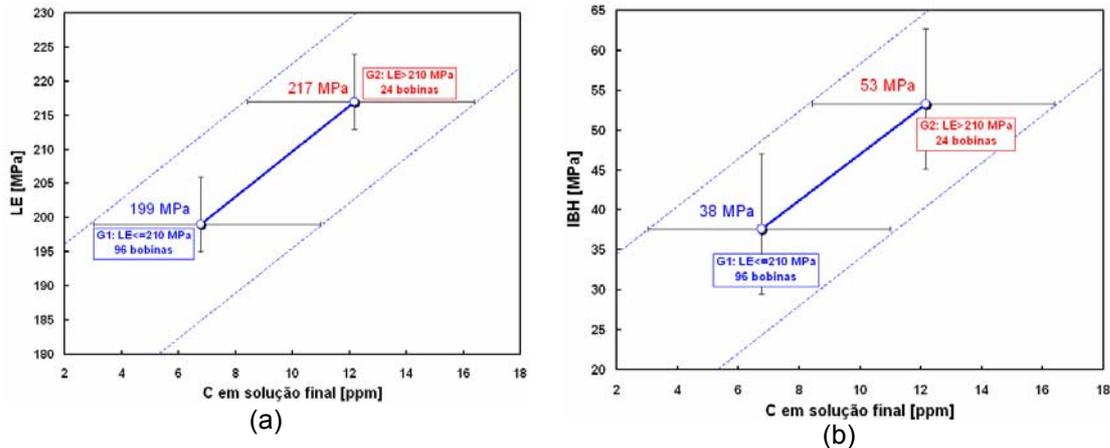


Figura 7 – Resultados de C em solução obtidos pelo modelo termodinâmico-estequiométrico e suas correlações com as variáveis (a) LE e (b) IBH.

A verificação da real eficácia do modelo termodinâmico-estequiométrico foi realizada por meio da análise comparativa de seus resultados e daqueles obtidos experimentalmente, por meio da técnica da fricção interna. A Figura 8 compara os resultados obtidos de C em solução para os aços 180 BH da CSN, por meio do modelamento termodinâmico-estequiométrico, e aqueles reportados por Heckelmann et al.,⁽⁶⁾ obtidos através da técnica experimental da fricção interna. Observa-se a perfeita concordância entre os limites de Baixo BH, ótimo e alto envelhecimento. Finalmente, por meio desta análise comparativa, foi possível constatar que os materiais que apresentavam alto envelhecimento e limite de escoamento definido possuíam C em solução acima de 10 ppm. Assim, a partir destes resultados, tomando como base a composição química original da corrida na aciaria, é possível prever os valores de LE e IBH dos materiais destinados ao atendimento da especificação 180 BH. A implementação deste modelo para o controle interno das corridas ou, até mesmo, um controle fechado de liberação de corridas, está sendo avaliada.

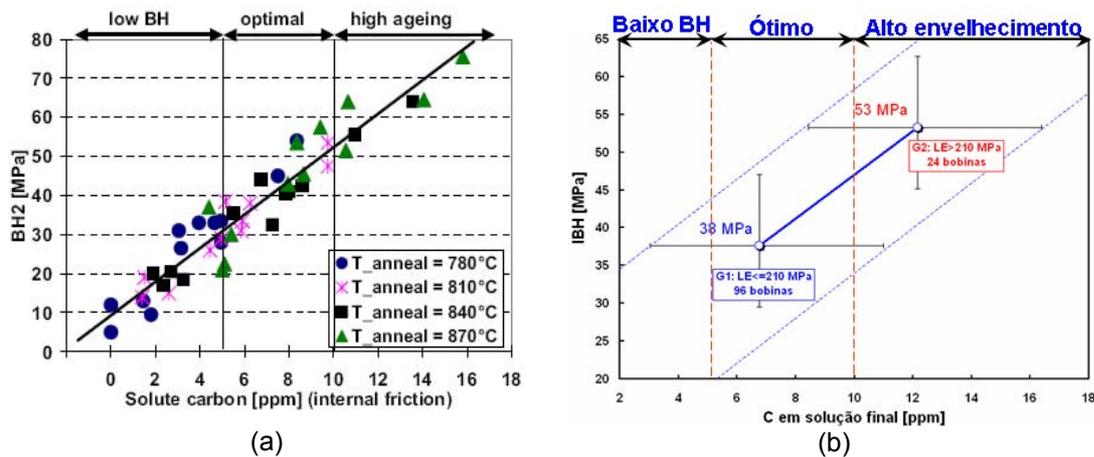


Figura 8 – Resultados obtidos de C em solução com o modelo termodinâmico-estequiométrico e experimentalmente por fricção interna. Em (a), observa-se os valores obtidos por meio da técnica da fricção interna e, em (b), é mostrada a análise comparativa entre os dois métodos.

4 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos por este trabalho, conclui-se:

- 1 – As quedas dos índices de qualidade do produto 180 BH, para os meses de março até junho de 2007, foram ocasionadas por temperaturas elevadas de aquecimento e encharque praticadas na LZC.
- 2 – O modelo termodinâmico foi capaz de ratificar, qualitativamente, o efeito das temperaturas elevadas de aquecimento e encharque sobre as variáveis LE e IBH.
- 3 – Após a redefinição das temperaturas da LZC a seus valores históricos, os valores de LE e IBH retornaram a seus patamares originais, contudo, continuaram apresentando grande dispersão.
- 4 – Por meio do modelo termodinâmico-estequiométrico, foi possível determinar a amplitude de faixa de C em solução para a obtenção de materiais da especificação 180 BH com valores ótimos de IBH e baixo envelhecimento.
- 5 – O novo modelo termodinâmico-estequiométrico foi capaz de prever os valores de LE e IBH, partindo ainda da composição química da corrida na aciaria e, ainda, concorda com o método experimental da fricção interna.
- 6 – O modelo pode ser implementado para o controle interno das corridas ou, até mesmo, ser utilizado em um controle fechado para a adequação da composição química das corridas destinadas ao atendimento da especificação 180 BH.

REFERÊNCIAS

- 1 _____ . Euro NCAP - For safer cars. www.euroncap.com. Sítio da internet visitado em 22-11-2007.
- 2 BAKER, L.J.; DANIEL, S.R.; PARKER, J.D.. Metallurgy and processing of ultralow carbon bake hardening steels. *Materials Science and Technology*. April, 2002, vol. 18, 355 p.
- 3 BAKER, L.J.; DANIEL, S.R.; PARKER, J.D.. Mechanism of bake hardening in ultralow carbon steel containing niobium and titanium additions. *Materials Science and Technology*. May, 2002, vol. 18, 541 p.

- 4 STOROJEVAL, L.; ESCHER, C.; BODE, R.; HULKA, K.. Stabilization and processing concept for the production of ULC steel sheet with bake hardenability. Department for microstructure physics and metal forming. Max-Planck-Institut for Iron research GmbH Internal report. July, 2003.
- 5 AKAMATSU, S.; SENUMA, T.; HASEBE, M.. Generalized Nb (C,N) Precipitation Model Applicable to Extra Low Carbon Steel. ISIJ International, Vol. 32 (1992), No. 3, 275-282 p.
- 6 ESCHER, C.; BRANDENBURG, V.; HECKELMANN, I.. Bake Hardening and Ageing Properties of Hot-Dip Galvanized ULC Steel Grades. International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steel for Automotive Application. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006.