

EQUIVALÊNCIA ENTRE TEMPO E TEMPERATURA DURANTE O ENVELHECIMENTO DE AÇOS HSLA-80 E ULCB¹

Antonio Augusto Gorni²
Paulo Roberto Mei³

Resumo

O objetivo deste trabalho consistiu na determinação de parâmetros de equivalência entre tempo e temperatura de envelhecimento para os aços HSLA-80 e bainíticos com teor extra-baixo de carbono (*ULCB, Ultra-Low Carbon Bainite*) usando-se o parâmetro de Larson-Miller, além dos valores das respectivas energias de ativação para esse tratamento. Os valores assim calculados permitiram constatar que o aço ULCB apresentou resposta mais rápida e intensa ao envelhecimento, ainda que isso não tenha se refletido claramente no valor da sua energia de ativação para esse tratamento, que foi praticamente igual à do aço HSLA-80. Os valores de energia de ativação obtidos foram similares para ambos os aços, ainda que inferiores aos constatados na literatura.

Palavras-chave: Envelhecimento; Precipitação; Energia de ativação; Parâmetro de Larson-Miller.

TIME-TEMPERATURE EQUIVALENCE DURING AGEING OF HSLA-80 AND ULCB STEELS

Abstract

The objective of this work was to determine the ageing time-temperature equivalence parameters for HSLA-80 and Ultra Low Carbon Bainite (ULCB) steels, as well their respective values of activation energy for this thermal treatment, using the Larson-Miller parameter. The values calculated according to this approach showed that the ULCB steel had a faster and more intense ageing effect than HSLA-80 steel. This fact was not clearly reflected in the values of the activation energy, as they were practically equal for both steels. These values were lower than the available in the literature.

Key words: Ageing; Precipitation; Activation energy; Larson-Miller parameter.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Membro da ABM. Engenheiro de Materiais, M. Eng., Dr. Eng., Analista de Processos da Gerência de Suporte Técnico da Laminação a Quente, Companhia Siderúrgica Paulista – COSIPA, Cubatão SP. E-Mail: gorni@cosipa.com.br

³ Membro da ABM. Engenheiro Mecânico, Membro da ABM. Engenheiro Mecânico, M.Eng., Dr. Eng., Professor da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. E-Mail: pmei@fem.unicamp.br

INTRODUÇÃO

No passado, chapas grossas estruturais com limite de escoamento superior a 550 MPa e resistência ao impacto Charpy superior a 81J a -18°C eram feitas com aço HY-80 temperado e revenido. Contudo, a concepção metalúrgica desse material, que data do final do século XIX, caracteriza-se pelo emprego de altos teores de carbono e elementos de liga. Essa condição passou a representar uma séria desvantagem para esse material assim que a soldagem passou a ser o processo dominante para a fabricação de estruturas metálicas em geral. O HY-80 apresenta soldagem difícil em função de seu alto teor de carbono equivalente, fato que eleva os custos de manufatura para os componentes soldados feitos com esse aço.

Nas últimas décadas surgiram aços microligados alternativos, como os endurecíveis por precipitação de cobre (por exemplo, o HSLA-80) e o bainítico com teor extra-baixo de carbono (*ULCB, Ultra-Low Carbon Bainite*), com características mecânicas equivalentes às do HY-80. Seus mecanismos de endurecimento dependem menos da presença do carbono, permitindo redução em seu teor. Consegue-se dessa forma obter aços com melhor soldabilidade que, além disso, permitem dispensar o tratamento térmico adicional de têmpera e revenido. Tudo isso minimiza o custo dos componentes feitos com esses materiais, garantindo a competitividade das chapas grossas de aço no campo da construção pesada.^[1]

As características mecânicas do aço HSLA-80 dependem vitalmente do endurecimento proporcionado pela precipitação de cobre na microestrutura final. Portanto, é praticamente obrigatório que esse material seja submetido a um tratamento adicional de envelhecimento que promova tal precipitação. Ela pode ocorrer, por exemplo, durante o tratamento de alívio de tensões de um componente soldado. Uma vez que esse aço contém nióbio, foi verificado que também ocorre simultaneamente precipitação desse elemento durante esse envelhecimento.^[2] Já a concepção do aço ULCB torna desnecessário esse endurecimento intensivo por precipitação para se conseguir os níveis de resistência mecânica desejados, muito embora ele possa proporcionar ganhos adicionais de resistência mecânica, ainda que às custas da tenacidade do material.

É interessante caracterizar as relações de equivalência entre tempo e temperatura no tratamento de envelhecimento dos aços HSLA-80 e ULCB, pois isso facilita a definição dos parâmetros industriais desse processo, permitindo a escolha dos valores mais adequados às condições industriais de cada usina.

Uma relação clássica de equivalência entre tempo e temperatura em processos de revenido foi proposta por Hollomon & Jaffe.^[3] Eles constataram que a dureza após o revenido de aços temperados pode ser calculada em função de uma expressão com formato similar às equações de difusão do tipo Arrhenius:

$$HV = f(t e^{-Q/RT}) \quad (1)$$

onde **HV** é a dureza após o revenido, **t** o tempo de tratamento, **T** a sua temperatura, **Q** a energia de ativação e **R** é a constante universal dos gases. Eles também constataram que o valor de **Q** dependia da dureza do aço. Após algum desenvolvimento matemático eles chegaram à uma expressão que estabelecia equivalência entre tempo e temperatura para um mesmo valor de dureza após revenido:

$$HV = f[T (C + \log t)] \quad (2)$$

A partir dessa expressão pode-se propor um parâmetro de equivalência **P** adimensional entre tempo e temperatura:

$$P = T (C + \log t) \quad (3)$$

o qual tem sido empregado em diversos processos termicamente ativados, como o próprio revenido, fluência, envelhecimento etc.^[4] O principal problema envolvido no seu uso é a determinação do valor correspondente à constante **C**, a qual parece variar em função do aço em consideração. No caso de aços microligados geralmente se assume que essa constante é igual a 20,^[5] valor proposto por Larson & Miller quando aplicaram essa equação no desenvolvimento de curvas-mestre para ruptura de aços sob fluência.^[6]

Outro parâmetro interessante para caracterizar o processo de envelhecimento é sua energia de ativação. Ela pode ser feita de acordo com o tratamento proposto em Krishnadev e Cutler,^[2] a partir da equação clássica de Arrhenius:

$$\Delta t_{Pico\ HV} = K e^{-Q/RT} \quad (4)$$

onde $\Delta t_{Pico\ HV}$ é o tempo de envelhecimento sob temperatura constante necessário para se atingir valor máximo de dureza e **K** é uma constante. A linearização dessa equação através de logaritmos permite chegar à seguinte expressão:

$$\ln(\Delta t_{Pico\ HV}) = -\frac{Q}{R} \frac{1}{T} + \ln K \quad (5)$$

que é a equação de uma reta que relaciona $\Delta t_{Pico\ HV}$ e o inverso da temperatura, cuja declividade é a razão **Q/R**. Logo, uma regressão linear entre $\Delta t_{Pico\ HV}$ e **1/T** permite determinar **Q**, já que o valor de **R** é conhecido: 8,31433 J/K mol.

O objetivo deste trabalho consistiu na determinação de parâmetros de equivalência entre tempo e temperatura de envelhecimento para os aços HSLA-80 e bainíticos com teor extra-baixo de carbono (*ULCB, Ultra-Low Carbon Bainite*) usando-se o parâmetro de Larson-Miller, além dos valores das respectivas energias de ativação para esse tratamento.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais necessários para este trabalho foram elaborados em forno de indução a vácuo, sendo obtidos dois lingotes - um de aço HSLA-80 e outro de aço ULCB - com aproximadamente 85 kg cada, de seção retangular (100 x 130 mm) e comprimento de 850 mm. As análises químicas confirmatórias das ligas vazadas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Análises químicas confirmatórias das corridas estudadas.

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al _{sol}	Ni	Cr	Cu	Mo	Nb	Ti	B	N
HSLA-80	0,044	0,65	0,32	0,005	0,011	0,013	0,87	0,77	1,12	0,23	0,077	---	---	0,0030
ULCB	0,033	1,93	0,29	0,007	0,011	0,006	0,39	---	---	0,35	0,062	0,029	0,0016	0,0030

Os lingotes foram submetidos à laminação de desbaste para quebrar e homogeneizar a estrutura bruta de fusão. Desse modo, foram obtidas barras retangulares, com seção de 50 x 42 mm, a partir das quais foram usinados os bloquetes para os ensaios deste trabalho.

Os ensaios de envelhecimento foram feitos a partir de amostras ambas as ligas com dimensões de 10 x 15 x 7 mm. Elas foram envelhecidas a 500, 600 e 700°C durante 5, 15, 30, 60 e 120 minutos. Uma vez que foram efetuados ensaios com tempos de envelhecimento muito baixos (5 e 15 minutos), houve a necessidade de se executar esse tratamento num forno com alta velocidade de aquecimento, minimizando a inércia térmica da amostra. Por tal razão, o envelhecimento foi feito através da imersão das amostras num banho de estanho fundido aquecido por resistências elétricas. A temperatura do banho foi controlada utilizando-se um termopar imerso de cromel-alumel protegido por uma bainha de aço inoxidável com diâmetro de 1,5 mm. O resfriamento das amostras foi feito sob ar calmo. Análises químicas por micro-sonda das superfícies das amostras envelhecidas na condição mais crítica (120 minutos a 700°C) mostraram que não houve difusão do estanho para o interior das amostras.

O grau de endurecimento proporcionado pelos tratamentos de envelhecimento foi determinado através da medição da dureza Vickers das amostras tratadas sob carga de 5 kg. As superfícies das amostras foram retificadas e polidas previamente à medição. Foram determinados dez pontos para cada amostra ao longo da diagonal da face maior. Procurou-se desse modo minimizar a influência de eventuais segregações e/ou orientação existentes no material.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As evoluções de dureza ao longo do tempo de envelhecimento para os aços aqui estudados, sob cada temperatura de tratamento aplicada (500, 600 e 700°C) pode ser vista na Figura 1; elas já foram discutidas detalhadamente em outro trabalho.^[7] Esses resultados foram usados nas determinações dos parâmetros de Larson-Miller **P** e das energias de ativação ΔQ , as quais serão descritas a seguir.

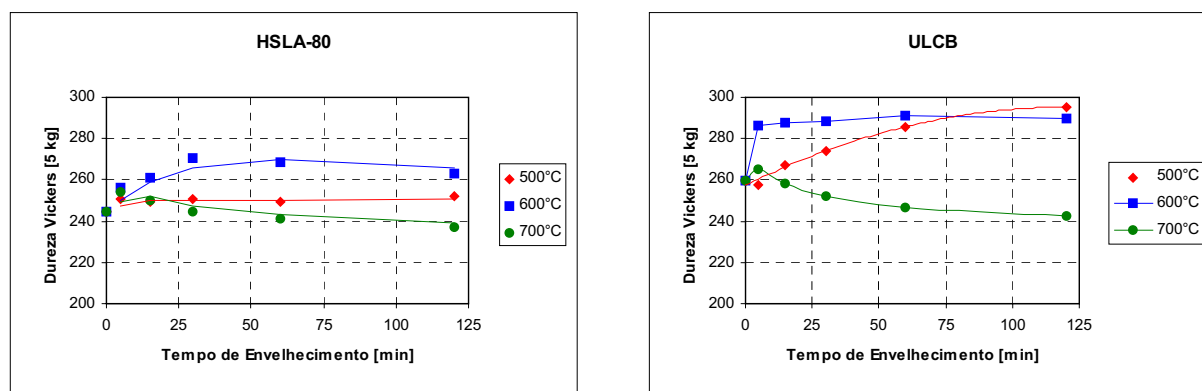


Figura 1: Evolução da dureza ao longo do tempo de envelhecimento verificada para os aços HSLA-80 e ULCB envelhecidos a 500, 600 e 700°C.

A Figura 2 mostra a relação entre os valores de dureza após envelhecimento e o parâmetro de equivalência tempo-temperatura **P** conforme proposto por Larson-Miller,^[6] ou seja, assumindo-se **C** igual a 20, temperatura em graus Kelvin e tempo em horas. A partir do valor de **P** correspondente à dureza desejada após envelhecimento é possível determinar condições alternativas em termos de temperatura e

tempo para esse tratamento, usando-se a equação (3). Esses gráficos confirmam as constatações que já haviam sido feitas em Gorni e Mei,^[7] indicando que a resposta ao envelhecimento não só foi mais intensa para o aço ULCB em relação ao HSLA-80, como também ocorreu sob menores valores de P : 15693 e 17197, respectivamente. Ou seja: a dureza máxima para o aço ULCB ocorreu sob menores valores de tempo e temperatura de envelhecimento em relação ao aço HSLA-80.

A Figura 3 mostra os gráficos de Arrhenius determinados para os dois aços estudados neste trabalho. A partir da declividade das retas assim obtidas é possível obter-se os valores da energia de ativação ΔQ correspondentes ao envelhecimento, que foram iguais a 98 kJ/mol para o aço HSLA-80 e 97 kJ/mol para o aço ULCB. Note-se que a diferença entre os valores de ΔQ entre os dois aços foi muito pequena, da ordem de 1,7%.

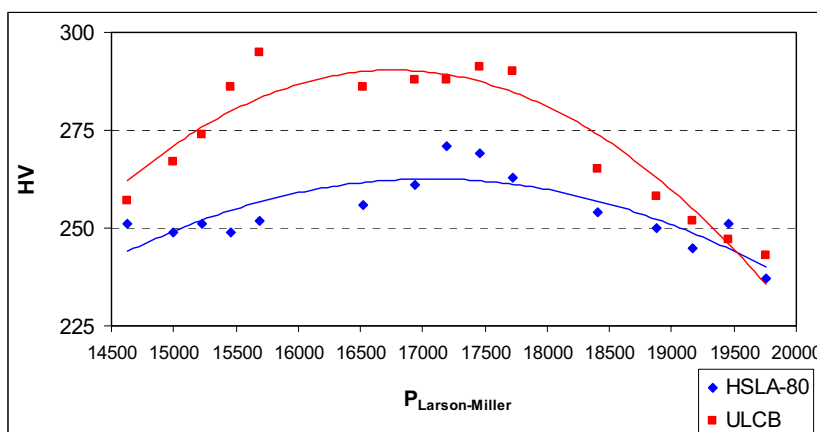


Figura 2: Evolução do parâmetro P de Larson-Miller para equivalência entre tempo e temperatura em relação aos valores de dureza obtidos durante o envelhecimento de aços HSLA-80 e ULCB.

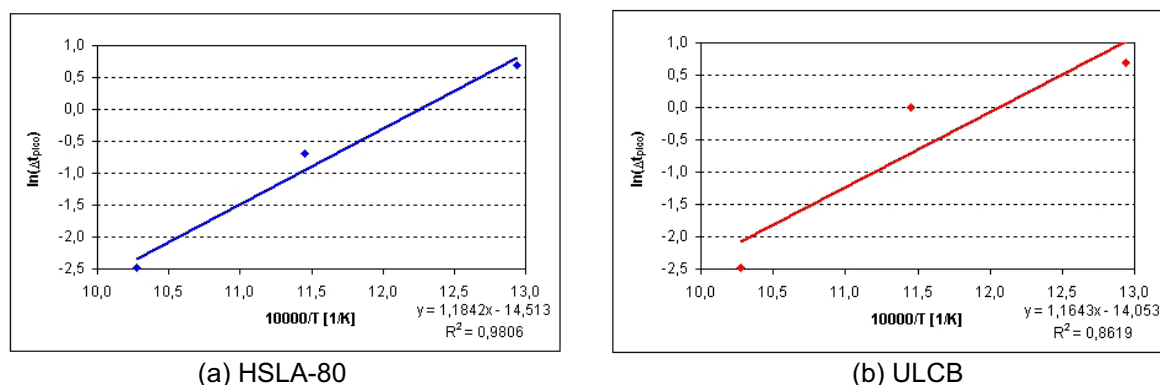


Figura 3: Gráficos de Arrhenius para corpos de prova envelhecidos de aço (a) HSLA-80 e (b) ULCB.

Os resultados aqui obtidos foram muito similares aos obtidos por Mishima^[8] para uma liga de ferro com 2% de cobre temperada a partir de 850°C, onde foram constatadas duas etapas de envelhecimento com energias de ativação iguais a 71 kJ/mol e 119 kJ/mol. Contudo, foram menores do que os resultados registrados por diversas referências bibliográficas para aços ao cobre, conforme mostra a tabela 2. Essas discrepâncias podem ter sido originadas pelo pequeno número de ensaios de envelhecimento que deram origem aos resultados mostrados na figura 1. Outro possível motivo foi a inclusão de dados relativos a envelhecimento sob temperatura relativamente alta, 700°C, onde o endurecimento por precipitação praticamente inexistiu e os processos de revenido predominaram.

De toda forma, note-se que os valores de ΔQ obtidos, tanto neste trabalho como na literatura, encontram-se entre as energias de ativação necessárias para a difusão do carbono (83 kJ/mol) e a de elementos de liga substitucionais (251 kJ/mol) na ferrita. Isso indica a natureza complexa do processo de envelhecimento para esses aços, o qual envolve não só a precipitação de diversas espécies (cobre e carbonetos de elementos microligantes), como também o revenido da matriz microestrutural, geralmente composta de bainita e ferrita acicular.^[8]

Tabela 2: Valores de energia de ativação ΔQ associados ao processo de envelhecimento em aços ao cobre disponíveis na literatura.

Composição Química								ΔQ [kJ/mol]	Fonte
C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Nb	Ti		
-	-	-	-	-	2,0	-	-	71~119	[8]
0,05	0,43	-	-	1,45	2,14	-	-	167~176	[8]
0,07	1,18	0,72	0,58	0,59	1,23	0,050	0,18	163	[2]
0,025	0,58	0,24	-	0,94	1,20	0,036	-	162	[9]

Uma determinação mais precisa da energia de ativação ΔQ poderia ser feita aumentando-se o número de ensaios de envelhecimento, envolvendo então não só maior número de temperaturas como também períodos de tempo bem mais longos que os utilizados neste trabalho, que se restringiram às condições mais típicas usadas na prática industrial.

CONCLUSÕES

A determinação de relações de equivalência de tempo e temperatura para o envelhecimento de aços HSLA-80 e ULCB, usando o parâmetro P de Larson-Miller, mostrou que o segundo aço responde mais rapidamente a esse tratamento. Além disso, essa relação de equivalência permitiu estabelecer uma metodologia para se determinar diferentes condições de temperatura e tempo de envelhecimento para obter o mesmo valor de dureza nesses aços, flexibilizando assim a definição dos parâmetros de processo industriais. Os valores de energia de ativação para o envelhecimento obtidos para ambos os aços foram muito similares, da ordem de 98 kJ/mol. Eles são inferiores à maioria dos resultados reportados na literatura, em função das limitadas condições de envelhecimento aplicadas neste trabalho, além da inclusão de dados relativos a tratamentos efetuados sob alta temperatura (700°C), onde o efeito do revenido foi mais intenso do que o do endurecimento secundário.

REFERÊNCIAS

- 1 GORNI, A.A. & MEI, P.M. Aços Alternativos ao HY-80 Sem a Necessidade de Aplicação de Têmpera e Revenido. **Revista Escola de Minas**, 56:4, Outubro-Dezembro 2003, p. 287-293.
- 2 KRISHNADEV, M.R. & CUTLER, L.R. Strong, Tough Steels with Intrinsic Atmospheric Corrosion Resistance for Structural Applications in the Arctic: Effects of Controlled Rolling and Aging. **Metals Technology**, April 1981, 142-149.
- 3 HOLLOWON, J.H. & JAFFE, L.D. Time-Temperature Relations in Tempering Steel. **Transactions of the AIME**, 162, 1945, 223-249.
- 4 CANALE, L.C.F. e outros. The Development and Use of the Larson-Miller Equation and Hollomon-Jaffe Parameters for Stress-Relieving Operations: a Review. In: Congresso Anual da ABM. **Anais**. Rio de Janeiro, Julho 2006, 3513-3523.
- 5 IRVINE, K.J. e outros. Grain-Refined C-Mn Steels. **Journal of the Iron and Steel Institute**, February 1967, 161-182.
- 6 LARSON, F.R. & MILLER, J. A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses. **Transactions of the ASME**, 74, 1952, 765-775.
- 7 GORNI, A.A. & MEI, P.R. Austenite Transformation and Age Hardening of HSLA-80 and ULCB Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, 155-156, 2004, 1513-1518.
- 8 LE MAY, I. & KRISHNADEV, M.R. On the Aging of Copper-Bearing Steel. International Conference on Science and Technology of Iron and Steel. **Proceedings**. ISIJ, Tokyo, Sept. 1970, 1005-1009.
- 9 HYDREAN, P.P. e outros. Hot Rolling and Heat Treatment of Ni-Cu-Cb(Nb) Steel. **Metallurgical Transactions**, 2:9, Sept. 1971, 2541-2548.