UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

"Envelhecimento dinâmico em um aço resistente ao fogo com substituição parcial do Cu e Cr por P e Si"

Autor: Welbert Ribeiro Calado Orientadora: Prof.^a Berenice Mendonça Gonzalez Co-Orientadora: Cynthia Serra Batista Castro

Fevereiro/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Welbert Ribeiro Calado

ENVELHECIMENTO DINÂMICO EM UM AÇO RESISTENTE AO FOGO COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CU E CR POR P E SI

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

> Área de concentração: Metalurgia Física Sub-área: Envelhecimento dos Materiais

Orientadora: Prof.^a Berenice Mendonça Gonzalez Co-Orientadora: Cynthia Serra Batista Castro

> Belo Horizonte Escola de Engenharia da UFMG 2008

À minha noiva, Rivana, e meus pais Antonio e Maria.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xi
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Aços Estruturais	17
3.2. Aços Resistentes ao Fogo	19
3.2.1. Características Gerais	19
3.2.2. Aspectos Microestruturais	22
3.2.3. Processamento Termomecânico	31
3.3. Envelhecimento Dinâmico	39
3.3.1. Envelhecimento Dinâmico em Aços Baixo Teor de Carbono .	43
3.3.2. Envelhecimento Dinâmico em Aços Microligados	48
4. METODOLOGIA	52
4.1. Materiais	52
4.2. Caracterização Microestrutural	53
4.3. Caracterização do Comportamento Mecânico	54
4.3.1. Propriedades Mecânicas à Tração na Temperatura Ambient	te
e Tenacidade ao Impacto	54
4.3.2. Determinação da Resistência ao Fogo	54
4.3.3. Determinação da Susceptibilidade ao Envelhecimento Dinân	nico
e Mecanismos Envolvidos	55
4.3.4. Contribuição da Precipitação à Resistência ao Fogo	56

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO57
5.1. Análise Microestrutural57
5.2. Caracterização do Comportamento Mecânico64
5.2.1. Propriedades Mecânicas à Temperatura Ambiente e Resistência ao Fogo
5.2.2. Envelhecimento Dinâmico: cinética e mecanismos envolvidos
5.2.3. Influência da Temperatura de Acabamento no Envelhecimento Dinâmico
5.3. Determinação da Contribuição da Precipitação Secundária à Resistência
ao Fogo
6. CONCLUSÕES96
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS98
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS100
ANEXO I

v

LISTA DE FIGURAS:

- FIGURA 3.1: Comparação das propriedades mecânicas de um aço estrutural e dois aços resistentes ao fogo (Kelly et al., 1999)22
- FIGURA 3.3: Efeito da adição de Mo, Nb e Mo+Nb nas propriedades mecânicas e fração de área de ferrita (CHIJIIWA *et al.*, 1993)..24
- FIGURA 3.4: Variação no limite de escoamento a 600°C com a adição de elementos de liga (KAMADA *et al.*, 1991)25

- FIGURA 3.7: Efeito da temperatura de reaquecimento nas propriedades mecânicas das placas de aço (CHIJIIWA *et al.*, 1993)
- FIGURA 3.8: Efeito da temperatura final de laminação nas propriedades mecânicas das chapas de aço (CHIJIIWA *et al.*, 1993)

- FIGURA 5.4: Microestrutura do aço B850 na condição como recebido, microscopia eletrônica de varredura. a) 1000x, b) 2000x, ataque nital 4%......60

FIGURA 5.6:	Curvas de tração para o aço B850 para temperaturas variando de 25 a 600°C. a) $\dot{\epsilon}$ = 10-1 s-1, b) $\dot{\epsilon}$ = 10-2 s-1, c) $\dot{\epsilon}$ = 3,5x10-3 s-1, d) 10-3 s-1, e) 10-4 s-170
FIGURA 5.7: E	Evolução do limite de escoamento com a temperatura de ensaio. a) Aço B800, b) Aço 85075
FIGURA 5.8: E	Evolução do limite de resistência com a temperatura de ensaio. a) Aço B800, b) Aço 85076
FIGURA 5.9: E	volução do alongamento total com a temperatura de ensaio. a) Aço B800, b) Aço 85079
FIGURA 5.10: (e	Gráfico para cálculo da energia de ativação de início e fim do efeito PLC do aço B80081
FIGURA 5.11: (Gráfico para cálculo da energia de ativação de início e fim do efeito PLC do aço B80083
FIGURA 5.12: (Comparação de propriedades mecânicas. a) LE; b) LR85
FIGURA 5.13: C E	Comparação do comportamento do alongamento total para o aço 3800 e B850 em uma taxa de deformação de 10-3s-186
FIGURA 5.14: I N	Microestrutura do aço B800 depois de envelhecido a 400ºC. a) MO, 200x, b) MEV 2000x87
FIGURA 5.15: I	Microestrutura do aço B850 depois de envelhecido a 400ºC. a) MO, 200x, b) MEV 2000x88
FIGURA 5.16: (Curva de dureza em função da temperatura de envelhecimento. a) Aço B800, b) Aço B85089

FIGURA	5.17:	Curva	de	dureza	em	função	do	tempo	de	envelhecimento	а
400°C para o aço B800							9	3			

LISTA DE TABELAS:

TABELA 3.1: Composição química do aço (%m/m) (PANIGRAHI, 2006)34
TABELA 3.2: Dados de processamentos dos aços (PANIGRAHI,2006)
TABELA 3.3: Efeito do tempo de espera nas propriedades mecânicas dos açosestudados (YU et. al., 2004)
TABELA 4.1: Composição química dos aços (% em peso)52
TABELA 4.2: Escala de passes utilizados na laminação dos aços B800 e B85053
TABELA 5.1: Quantidade relativa de constituintes e tamanho médio de grãopara os aços A, B800 e B85062
TABELA 5.2: Propriedades mecânicas para os aços A, B800, B850 e o aço USI FIRE 35064
TABELA 5.3: Temperatura de início e termino do efeito PLC para os aços B800 e B850 nas diversas taxas de deformação empregadas73
TABELA 5.4: Propriedades mecânicas do aço B800 não tratado e submetido aotratamento de precipitação91
TABELA 5.5: Propriedades mecânicas do aço B850 não tratado e submetido aotratamento de precipitação92

LISTA DE NOTAÇÕES:

- ARBL: aço alta resistência baixa liga
- Ar₃: temperatura critica de transformação de fases no resfriamento fora de equilíbrio em aços
- ASTM: american society for testing and materials
- At: alongamento total
- B: vetor de Burguers das deslocações
- cstvd: coeficiente da sensibilidade da tensão à velocidade de deformação
- d: tamanho médio de grão
- DSA: dynamic strain aging
- FR: aço resistente ao fogo
- ISSH: interaction solid-solution hardening
- K_{LE}: parâmetro que mede a eficiência o contorno de grão como obstáculo ao movimento de deslocações
- I: distância média percorrida pelas deslocações entre dois obstáculos transponíveis
- LE: limite de escoamento medido a temperatura ambiente
- LE_{600°C}: limite de escoamento medido a temperatura de 600°C
- LR: limite de resistência
- LE/LR: razão elástica
- MO: microscópio ótico
- MEV: microscópio eletrônico de varredura
- PFL: passe final de laminação
- PLC: efeito Potevin-LeChatelier

- Q: energia de ativação aparente associada ao ancoramento de deslocações por átomos de soluto
- Q`: energia de ativação para o máximo na tensão de fluxo plástico
- R: constante universal dos gases
- S275: tipo específico de um aço estrutural
- T: temperatura absoluta
- Tr: temperatura de recristalização
- ZRP: zona de resfriamento principal
- ZRA: zona de resfriamento ao ar
- ZRR: zona de resfriamento refinado
- σ : tensão de fluxo
- σ_e : limite de escoamento
- σ_{LE} : limite de escoamento
- σ_r: limite de resistência
- σ_f: tensão de fricção
- ρ_m: densidade de deslocações móveis
- ΔE : energia de interação soluto-deslocação

%m/m: proporção em massa de um determinado elemento químico

¿ taxa de deformação

RESUMO

Aços resistentes ao fogo são aços estruturais de fundamental importância para a segurança e custo de edificações modernas, tendo como característica principal a presença de elementos de liga tais como nióbio e molibdênio. Outros elementos de liga, cobre e cromo, por exemplo, também podem estar presentes, conferindo a esses aços a característica de patinável. Os principais mecanismos de endurecimento a temperaturas elevadas nesse tipo de aço reportados na literatura são endurecimento por solução sólida e por precipitação. Nesse trabalho foi estudada a influência do envelhecimento dinâmico na resistência ao fogo dois aços estruturais de base Mo-Nb-Si-P e com temperatura final de laminação de 800 e 850°C e o efeito do processamento termomecânico em suas características mecânicas e propriedades a quente. Para alcançar tais objetivos foram realizadas investigações microestruturais, ensaios de tração, tratamentos térmico de precipitação e ensaios de dureza. O aço fabricado com menor temperatura final de laminação apresentou melhores características tanto em relação à resistência ao fogo como em relação à resistência mecânica, o que é reflexo da sua maior susceptibilidade ao envelhecimento dinâmico observada através dos resultados dos ensaios de tração. Os resultados também mostram que a precipitação secundária praticamente não contribui para a resistência ao fogo dos dois aços estudados, sugerindo que nesses aços o envelhecimento dinâmico contribui para a manutenção de suas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas.

1-Introdução

Os aços estruturais são amplamente utilizados na construção civil em países desenvolvidos, representando maior versatilidade em termos de design e menor tempo de execução das edificações se comparado ao uso de estruturas de concreto tradicionais, seja armado ou protendido. Em países como o Brasil esses aços vem paulatinamente adquirindo espaço na construção civil, sendo um nicho de mercado de grande interesse para as indústrias siderúrgicas nacionais. As exigências de características específicas para aplicação desses aços nesse setor foram acentuadas, destacando-se a necessidade de maior resistência à corrosão atmosférica e a ocorrência de incêndios.

Um aço estrutural que possui a característica de resistir a uma possível ocorrência de incêndio por um período de tempo pré-estabelecido é denominado comumente "aço resistente ao fogo", *fire resistant steel*, e já vem sendo aplicado na construção de edifícios desde a década passada. A resistência ao fogo desses aços é obtida com a adição de pequenas quantidades de elementos de liga, de forma que são também enquadrados na classe dos aços microligados.

A empresa USIMINAS desenvolveu um aço resistente ao fogo, comercialmente denominado USI FIRE, que é um aço a base de Mo-Cr-Cu, com alta resistência mecânica e à corrosão atmosférica, sendo capaz de manter, a 600°C, um valor mínimo de limite de escoamento da ordem de 67% do valor especificado à temperatura ambiente, que é de 325MPa para este aço, característica que lhe atribui a propriedade de resistência ao fogo. No entanto, a presença de Cu para aumentar a resistência à corrosão atmosférica na composição química do aço USI FIRE causa problemas relacionados à perda de ductilidade a quente das placas, levando à formação de trincas durante o lingotamento contínuo, tornando necessária a escarfagem. Em conseqüência desse problema, a USIMINAS propôs um novo projeto de liga para esse aço substituindo sua base Mo-Cr-Cu por Mo-Si-P, como forma de minimizar o custo de produção, garantindo as mesmas características originais do produto.

Em aços estruturais microligados, o envelhecimento dinâmico, *dynamic strain aging*, já foi apontado, desde o início dos anos 70, como um mecanismo efetivo de resistência à deformação em altas temperaturas. A manutenção da resistência mecânica em temperaturas elevadas deve-se ao efeito ISSH (*interaction solid-solution hardening*) relacionado à interação dinâmica entre clusters de substitucionais-intersticiais e deslocações. Nesses aços, os efeitos do envelhecimento dinâmico foram observados em temperaturas mais elevadas (150-600°C) do que nos aços carbono convencionais (100-400°C). Resultados encontrados na literatura apontam uma importante contribuição do envelhecimento dinâmico para manutenção da resistência mecânica em altas temperaturas em aços resistentes ao fogo.

Sendo assim, o objetivo desse estudo é a caracterização, de forma a utilizar o processo de envelhecimento dinâmico como mecanismo de aumento de resistência em altas temperaturas, em aços resistentes ao fogo à base de Nb-Mo-P-Si.

2-Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização do envelhecimento dinâmico no aço a base de Mo-Si-P-Nb, em termos de seus aspectos fenomenológicos e cinéticos, de forma a viabilizar sua utilização como mecanismo de manutenção de resistência mecânica, em especial, limite de escoamento e limite de resistência, em temperaturas características de situações de incêndio (~600°C).

O objetivo geral é estabelecer a correlação entre resistência ao fogo e envelhecimento dinâmico, agregando conhecimento à questão dos mecanismos de aumento de resistência à alta temperatura em aços microligados. Os objetivos específicos são:

- Caracterizar a susceptibilidade ao envelhecimento dinâmico e avaliar a influência da temperatura final de laminação na resistência ao fogo de um aço estrutural, à base de Mo-Si-P-Nb, em relação à intensidade dos efeitos no limite de escoamento, limite de resistência e alongamento total no intervalo de temperatura situado entre 25 e 600°C, para diferentes taxas de deformação;
- Determinar, para os aços resistentes ao fogo estudados, a contribuição relativa à resistência mecânica em alta temperatura devida à precipitação associada ao endurecimento secundário através de ensaios mecânicos de amostras submetidas a tratamentos de precipitação;
- Identificar os mecanismos associados ao envelhecimento dinâmico no aço resistente ao fogo, através do estudo da cinética do processo, analisada em termos da relação entre as temperaturas e taxas de deformação nas quais os efeitos de envelhecimento apresentam a intensidade máxima;
- Correlacionar a susceptibilidade ao envelhecimento dinâmico e a resistência ao fogo, de forma a otimizar, em termos da temperatura de acabamento, os efeitos do envelhecimento nas propriedades mecânicas à altas temperaturas.

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Aços Estruturais

Os aços estruturais são aqueles produzidos em grandes tonelagens sendo aplicados na construção de estruturas de grande porte e responsabilidade, tais como pontes, edifícios e navios. Historicamente os aços mais usados estruturalmente tem sido os aços de baixo teor de carbono convencionais, comercializados na forma de laminados a quente e apresentando na maioria das vezes uma microestrutura composta de ferrita e perlita.

Nos últimos anos uma forte demanda por aços estruturais com maior resistência mecânica, tenacidade, ductilidade, soldabilidade e algumas vezes resistência à corrosão atmosférica motivou o desenvolvimento de uma nova classe de aços denominados alta resistência baixa liga (ARBL), processo que recentemente vem sendo grandemente impulsionado pelas indústrias automobilísticas que demandam a redução do peso dos painéis externos de seus veículos objetivando economia de combustível e ao mesmo tempo mantendo sua tradicional resistência mecânica.

Os aços ARBL são aços carbono manganês acrescidos de pequenas quantidades de elementos de ligas altamente formadores de carbonitretos, tais como V, Nb e Ti individualmente ou em combinação. Disso provem o termo microligados, diversas vezes empregados na denominação desses aços. A presença desses elementos de liga na forma de precipitados promove o refinamento dos grãos ferríticos, contribuindo para a obtenção de limites de escoamento e de resistência tão elevados quanto 550MPa e 700MPa respectivamente. Os demais mecanismos de endurecimento que podem estar operando nesses aços são: endurecimento por precipitação; endurecimento por deformação; endurecimento por solução sólida, endurecimento por transformação de fases e envelhecimento por deformação (LESLIE, 1981).

Nas aplicações relacionadas ao emprego dos aços estruturais, além dos parâmetros de resistência, são exigidos também outros requisitos associados ao seu desempenho, tanto sob o aspecto técnico quanto econômico. Como conseqüência a escolha de determinado tipo de aço é estabelecida, muitas vezes, pela combinação de suas propriedades mecânicas com outras associadas ao objetivo a que o produto a ser confeccionado se propõe. Como exemplo, pode-se citar a grande utilização desses aços na indústria petroquímica que exige alta resistência mecânica, tanto à temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, acompanhada de grande resistência a meios corrosivos. Além dos requisitos mínimos de desempenho técnicos, aspectos relacionados ao custo de produção são essenciais no desenvolvimento do projeto de liga de um aço estrutural para atender a demanda crescente de um mercado cada vez mais exigente e especializado.

Os mecanismos responsáveis pelo aumento de resistência mecânica dos aços devem, portanto, ser bem entendidos, de modo que no desenvolvimento de um projeto de liga possa ser estabelecida uma melhor combinação de uma propriedade com outra requerida associada com um baixo processo de manufatura.

3.2 - Aços Resistentes ao Fogo

3.2.1 – Características Gerais

Aços estruturais, tais como os utilizados na construção de edifícios, devem ser protegidos contra a exposição a temperaturas elevadas em uma possível situação de incêndio. Os aços carbono-manganês convencionais apresentam grande redução de sua resistência mecânica quando sua temperatura de trabalho excede os 350 °C, fazendo-se necessário a sua proteção com o uso de matérias isolantes como fibras projetadas, argamassa projetada, fibras de lã ou mantas cerâmicas.

Tradicionalmente, assume-se resistência ao fogo para o aço estrutural como a temperatura acima da qual sua resistência mecânica começa a ser comprometida. Am definição dessa temperatura crítica varia de país para país, sendo, por exemplo, 450 ° C na Suécia, 500 °C na Alemanha e 540 °C nos Estados Unidos. Estabelecidas essas temperaturas, então criaram-se normas visando garantias de segurança na possibilidade de incêndio que vinculam esses valores de temperatura com as propriedades mecânicas do material, sobretudo o limite de escoamento. Normas Japonesas criadas em 1987 definem como aço resistente ao fogo todo aquele capaz de manter no mínimo dois terço do seu limite de escoamento a 600°C (medido a 0,2% de deformação), correspondendo a aproximadamente 67% de seu limite de escoamento a temperatura ambiente (CHIJIIWA *et al.*, 1993). Desde então esse critério vem sendo utilizado amplamente como parâmetro para o desenvolvimento de aços resistentes ao fogo em todo o mundo.

Os aços resistentes ao fogo não devem ser confundidos com uma outra classe de aços: os aços resistentes ao calor. Aços resistentes ao calor são projetados para trabalharem sobre temperaturas elevadas por um período prolongado de tempo, apresentando pequenas taxas de deformações ao longo de sua vida útil, o que caracteriza a resistência ao fenômeno de fluência. Esses aços na maioria das vezes possuem teores elevados de molibdênio e cromo e são aplicados em equipamentos como trocadores de calor e vasos de pressão (COUTINHO, 1992). Já os aços resistentes ao fogo são projetados para suportarem temperaturas elevadas por um período de tempo pré-determinado, caracteristicamente ocorrências de incêndios, onde a estrutura metálica deve manter propriedades mecânicas mínimas permitindo a eventual evacuação de pessoas e melhor aproveitamento da estrutura remanescente depois de extinto o incêndio (UEMORI *et al.*, 1996).

Os aços resistentes ao fogo são classificados como de alta resistência mecânica baixa liga, produzidos a partir da adição de pequenos teores de elementos de liga aos aços carbono convencionais, conferindo-lhes as características de resistência ao fogo.

Estudos relativos à resistência ao fogo de construções metálicas iniciaram-se devido ao colapso de muitas edificações feitas com ferro fundido, durante o famoso incêndio em Chicago no ano de 1871, no qual cerca de 17.000 prédios foram destruídos total ou parcialmente. Uma das grandes razões para a facilidade com que os prédios foram destruídos pelo incêndio foi que o ferro fundido, ao contrário do aço, contém maiores teores de carbono, sendo assim quando aquecidos a temperaturas altas o suficiente e resfriado por água durante operações de combate ao fogo, exibe, com freqüência, trincas e fissuras (STEEL TODAY & TOMORROW, 1992).

Investigações recentes conduzidas pelo NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (2005) e SAKUMOTO *et al.* (2003) concluíram que o colapso do complexo do *World Trade Center*, em Nova York no ano de 2001 provocado pelo ataque terrorista, poderia ter sido retardado se a estrutura das torres tivessem sido construídas empregando-se aço resistente ao fogo, tempo que talvez proporcionaria o salvamento de centenas de vidas das torres gêmeas. Infelizmente os primeiros estudos de aços resistes ao fogo se iniciaram no ano de 1989 no Japão (NIPPON STEEL NEWS, 1989; NKK NEWS, 1989), assim as torres do *World Trade Center* foram construídas com aços carbono convencionais protegidos por materiais isolantes.

Os aços resistentes ao fogo são utilizados no Japão desde o ano de 1989, sendo aplicados na construção de edifícios, estádios esportivos, estacionamentos e shoppings, na maioria das vezes sem nenhuma cobertura protetora contra incêndio. Além do

aspecto segurança, o emprego dessa nova classe de aços estruturais traz outros benefícios, a saber (FUSHIMI *et al.*, 1995; NIPPON STEEL TECHINICAL REPORT, 1998):

- Menor custo de produção: a ausência da cobertura protetora contra incêndio reduz significativamente o custo de execução e implantação das construções;
- 2. Melhor aproveitamento do espaço interior das edificações: por exemplo, para garantir que a temperatura de uma coluna de aço convencional se mantenha inferior a 350°C por um período de três horas, sobre exposição a uma temperatura de 1000°C, seria necessário a aplicação de 5 cm de material protetor ao longo de seu comprimento;
- 3. Redução do tempo de construção: ausência da etapa de aplicação da cobertura;
- Melhores condições de trabalho para os operários: os materiais isolantes empregados são muitas vezes empregados na forma de aspersão, podendo ser utilizado até mesmo fibras de asbesto, mineral nocivo à saúde;
- Liberdade de desing: com a ausência de cobertura a estrutura da edificação pode ser incorporada ao projeto decorativo;
- Redução do custo de manutenção das estruturas: o problema de danos do material protetor por deterioração natural, ação de meios intempéries e vibrações é eliminado.

A FIGURA 3.1 compara o comportamento das propriedades mecânicas obtidas em ensaio de tração a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas para um aço estrutural convencional (S275) e dois aços resistentes ao fogo FR1 e FR2, sendo o primeiro microligado ao Mo-Nb e o segundo microligado ao Nb, onde LE é o limite de escoamento e LR o limite de resistência (KELLY *et al.*, 1999). A temperatura de 600°C

os dois aços resistentes ao fogo apresentaram limite de escoamento visivelmente superior ao do aço estrutural convencional, mantendo 67% do valor medido a temperatura ambiente.



FIGURA 3.1: Comparação das propriedades mecânicas de um aço estrutural e dois aços resistentes ao fogo (Kelly *et al.*, 1999).

3.2.2 – Aspectos Microestruturais

Os primeiros estudos sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de aços resistentes ao fogo foram conduzidos por CHIJIIWA *et al.* (1993), focando na combinação de diferentes elementos de liga e condições de processamento. Eles estudaram diversos tipos de aços microligados: aço base C-Mn-Cr-Nb para estudar o efeito da adição de molibdênio, sendo o teor desse último variado de 0 até 0,59%m/m; aço base C-Mn para avaliar o efeito da adição de Nb (0,018%m/m) e Mo (0,47%m/m) sozinhos ou na forma combinada (Nb+Mo).

CHIJIIWA *et al.* (1993) observaram que com o aumento do teor de molibdênio no aço base C-Mn-Cr-Nb ouve uma ligeira redução no limite de escoamento (LE) a temperatura ambiente, em contra partida, as demais propriedades mecânicas foram otimizadas, FIGURA 3.2. O limite de escoamento a 600°C cresceu linearmente com o teor de molibdênio, acompanhado por uma grande melhoria da razão entre o limite de escoamento a 600°C e o limite de escoamento a temperatura ambiente (LE_{600°C}/LE) e um decréscimo significativo da razão elástica (LE/LR), que é divisão entre o limite de escoamento e o limite de resistência, ambos medidos a temperatura ambiente. As normas japonesas especificam que o termo LE/LR deve ser igual ou inferior a 80%, garantindo assim uma boa resistência a terremotos. O teor de molibdênio ótimo foi fixado em 0,5%m/m, uma vez que com a adição de molibdênio a fração de área da ferrita é reduzida, com um conseqüente aumento na porcentagem de bainita e possível redução de tenacidade, FIGURA 3.2. A redução em LE/LR é explicada principalmente pela maior fração de bainita com o aumento da concentração de Mo.



FIGURA 3.2: Efeito da adição de molibdênio nas propriedades mecânicas e fração de área de ferrita (CHIJIIWA *et al.*, 1993).

A adição de nióbio ao aço base C-Mn elevou o limite de escoamento tanto a temperatura ambiente como a 600°C, sendo que na primeira o aumento foi mais significativo. O molibdênio isoladamente adicionado ao aço elevou o limite de escoamento significativamente a 600°C, acompanhado de ligeira redução do limite de escoamento a temperatura ambiente, se comparada a adição de nióbio, decréscimo na fração de área da ferrita, incremento do fator $LE_{600°C}/LE$ e manteve a razão elástica estável em relação ao aço base, FIGURA 3.3. A combinação de nióbio e molibdênio apresentou o maior incremento do limite de escoamento a 600°C, o comportamento das demais propriedades foram similares a adição de molibdênio isoladamente, FIGURA 3.3.



FIGURA 3.3: Efeito da adição de Mo, Nb e Mo+Nb nas propriedades mecânicas e fração de área de ferrita (CHIJIIWA *et al.*, 1993).

Em estudo paralelo KAMADA *et al.* (1991) analisando os sistemas Mo-Nb, Mo-V, Nb e V também concluíram que o melhor desempenho de propriedades mecânicas a temperaturas elevadas é obtido com a combinação de molibdênio e nióbio, FIGURA 3.4.



FIGURA 3.4: Variação no limite de escoamento a 600°C com a adição de elementos de liga (KAMADA *et al.*, 1991).

Recentemente PANIGRAHI (2006) estudando a adição de Mo (0,14 a 0,26%m/m) e Cr (0,29 a 0,55%m/m) em aço baixo carbono confirmou que a inclusão de nióbio (0,02% m/m) ou vanádio (0,07%m/m) em sua composição química aumenta significativamente suas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, com o melhor desempenho para o aço contendo nióbio, assim como no trabalho desenvolvido por KAMADA *et al.* (1991). Ele ainda ressalta que um aço resistente ao fogo deve possuir elevada condutividade térmica a temperaturas elevadas para se evitar a formação de pescoços localizados, devido ao gradiente térmico geralmente existente em situações de incêndios.

Segundo CHIJIIWA *et al.* (1993) os mecanismos repensáveis pela resistência a altas temperaturas são:

• Aço Nb:

Endurecimento da matriz ferrítica pela formação de precipitados de carbonitretos de nióbio menores que 5nm;

• Aço Mo:

Endurecimento da ferrita por solução sólida (grande parte do Mo permanece em solução sólida) e endurecimento da matriz ferrítica pela precipitação de carbonetos de molibdênio e formação de clusters de molibdênio;

• Aço Mo-Nb:

O mecanismo de endurecimento é uma combinação dos citados acima (precipitação de Mo_2C , Nb(C, N) e formação de cluster de Mo).

Os precipitados de nióbio no aço Mo-Nb não são simples carbonitretos, mas inclui molibdênio segregado na interface Nb(C, N)/matriz ferrítica. A segregação de molibdênio é importante para que os precipitados de nióbio permaneçam pequenos por um período maior de tempo, prevenindo o seu coalescimento, contribuindo assim para elevação da resistência a temperaturas elevadas. SHA *et al.* (2004) encontram resultados semelhantes ao de CHIJIIWA *et al.* (1993), eles ainda enfatizam que os precipitados formados são provavelmente coerentes além de finamente dispersos e estáveis.

Molibdênio e nióbio têm efeito na prevenção do amaciamento a temperaturas elevadas, suas ações consistem em suprimir ou reduzir a aniquilação de deslocações, atrasar o processo de recuperação dinâmica através da redução no movimento de escalada, assim como dificultar a migração dos contornos de grão aumentando a temperatura de recristalização. Os precipitados formados são complexos e do tipo coerentes/semi-corentes (MIZUTANI *et al.*, 2004).

Os resultados de CHIJIIWA *et al.* (1993) foram confirmados por UEMORI *et al.* (1996) que adicionalmente concluíram que são formados alguns precipitados durante a laminação, diferindo dos precipitados formados na precipitação secundária em tamanho, são maiores, tendo de 5 a 15nm. Eles também observaram segregação de Mo na interface Nb(C, N)/matriz ferrítica durante a laminação, mas em menor proporção quando comparado com a condição envelhecida.

SHA *et al.* (1999) estudando aços resistentes ao fogo, pesquisaram também a influência de Mo e Nb+Mo, concordando com as explicações de CHIJIIWA *et al.* (1993). Os autores calcularam a tensão de fricção da rede aplicando a equação de Hall-Petch, Equação 3.1:

onde $\sigma_{LE e}$ o limite de escoamento, d o tamanho médio de grão, K_{LE} um parâmetro que mede a eficiência o contorno de grão como obstáculo ao movimento de deslocações e σ_f a tensão de fricção da rede, representando o esforço necessário o para mover deslocações livres ao longo de planos de escorregamento em reticulados cristalinos cúbicos de corpo centrado. Os valores de σ_f calculados foram de 170MPa para o aço Mo-Nb e 157MPa para o aço Mo com base em seus limites de escoamento e tamanho de grão. Os altos valores da tensão de fricção da rede foram atribuídos a uma fina distribuição de precipitados do tipo M(C, N), uma considerável quantidade de molibdênio em solução sólida e a uma forte precipitação secundária em torno de 650°C. Os autores sugerem que esses fenômenos manteriam a resistência mecânica em temperaturas superiores a 600°C, quando se iniciaria o escorregamento dos contornos de grão (DIETER, 1981).

KELLY *et al.* (1999) comparando as propriedades mecânicas de dois aços resistentes ao fogo de composição química semelhante ao estudado por CHIJIIWA *et al.* (1993) e um aço carbono estrutural convencional demonstraram, através de

tratamento térmico de envelhecimento e ensaios de dureza, que a temperaturas por volta de 650°C ocorre forte precipitação secundária, reafirmando os resultados relatados até aqui, FIGURA 3.5. SHA *et al.* (2002) aponta que precipitados intermetálicos também podem contribuir significativamente para a resistência a temperaturas elevadas de aços resistentes ao fogo, devido a sua grande estabilidade a altas temperaturas.



FIGURA 3.5: Dureza em função da temperatura de envelhecimento de aços resistentes ao fogo (FR1 e FR2) e um aço estrutural (S275) (Kelly *et al.*, 1999).

Como o Mo aumenta a temperabilidade do aço ele favorece a formação de microestruturas compostas de constituintes de baixa temperatura de transformação, tais como ferrita acicular, bainita e martensita. ASSEFPOUR-DESFULY *et al.* (1990) estudaram esse efeito para os aços contendo 0,37, 0,20 e 0,05%m/m de Mo. Eles observaram que a fração volumétrica de ferrita poligonal e perlita diminui com o aumento do teor de Mo, ou seja, a microestrutura do aço contendo 0,37% de Mo é formada, em sua maioria, por produtos de baixa temperatura de transformação tais

como ferrita acicular, bainita e martensita e alguma ferrita poligonal. No aço 0,2% de Mo, a microestrutura é composta principalmente por ferrita acicular e o aço com 0,05% de Mo possui ferrita e perlita com algumas ilhas de bainita.

LEE *et al.* (2000) analisou a influência de molibdênio no endurecimento por precipitação de aços ARBL laminados a quente contendo nióbio. Eles verificaram que com o aumento do teor de molibdênio os carbonetos do tipo MC, formados principalmente na região ferrítica, se tornaram menores e densamente distribuídos, demonstrando serem os principais responsáveis pelo endurecimento, uma vez que os carbonetos do tipo M₂C eram maiores e nucleados principalmente nos contornos de grão. Com uma maior quantidade de molibdênio aumentou a fração de bainita no aço. De acordo com os autores, a formação de bainita é importante pois multiplica o número de sítios para nucleação dos precipitados, devido a sua alta densidade de deslocações, tornando os carbonetos finos e aleatoriamente distribuídos na matriz ferrítica. Na FIGURA 3.6 é possível constatar através de micrografías de microscópio óptico que os aços com menores teores de Mo apresentam estrutura de ferrita poligonal e perlita. Aumentando o teor de Mo para 0,6%m/m há formação de bainita em detrimento da redução da porção de ferrita.



FIGURA 3.6: Efeito da adição de molibdênio na microestrutura de um aço (a) 0,03Nb, (b) 0,03Nb-0,3Mo e (c) 0,03Nb-0,6Mo (LEE *et al.*, 2000).

A literatura ainda descreve aços confeccionados com a adição de cobre, com teores que podem ultrapassar 1%m/m, juntamente com Mo, Nb, Cr e Ni. Essa composição química tem como objetivo principal aumentar a resistência à corrosão atmosférica, conferindo ao aço resistente ao fogo as características de aço patinável (aços que desenvolvem sob condições favoráveis uma película de óxido durável e aderente chamada patina). O cobre também contribuí para o aumento da resistência ao amaciamento a temperaturas elevadas, devido à precipitação de carbonetos de cobre (DUNNE *et al.*, 1996; FARIA *et al.*, 1996; GHASEMI BANADKOUKI *et al.*, 1996; GORNI *et al.*, 2004; WALP *et al.*, 2004).

O uso do cobre em aços resistentes ao fogo é limitado, pois embora tenha um efeito significativo na redução das taxas de corrosão atmosférica sua presença pode contribuir drasticamente para a redução da ductilidade a quente das placas durante o lingotamento contínuo. Essa perda de ductilidade leva à geração de trincas, o que conseqüentemente exige que as placas sejam submetidas à operação de escarfagem para sua eliminação, aumentando o custo de produção (SANTOS, 2004).

Levando em conta o exposto até aqui é requisito para a concepção de aço resistente ao fogo uma alta fração volumétrica de ferrita acicular para melhor desempenho a temperaturas elevadas. Essa fase apresenta granulometria fina e alta densidade de deslocações, o que garante boa combinação entre resistência mecânica e tenacidade (PICKERING, 1978; COLLINS *et al.*, 1983). Logo pode-se inferir que um balanço entre a proporção desse constituinte em relação aos outros constituintes de baixa temperatura de transformação, obtida pela presença de Mo, e a distribuição dos precipitados, sejam os mecanismos responsáveis pela manutenção das propriedades mecânicas a altas temperaturas (ASSEFPOUR-DESFULY et al., 1990; CHIJIIWA *et al.*, 1993)

Dessa forma, os aços resistentes ao fogo devem ser concebidos a partir de um projeto de liga tal que vise a presença de microestruturas de baixa temperatura de transformação, levando-se em conta uma elevada proporção de ferrita acicular e a presença de precipitados finamente dispersos.

3.2.3 - Processamento Termomecânico

O processamento termomecânico dos aços ARBL é de grande importância no desenvolvimento de um novo produto, nessa etapa é definida a microestrutura final e as propriedades mecânicas do aço acabado.

CHIJIIWA *et al.* (1993) estudaram o efeito das condições de fabricação nas propriedades mecânicas de um aço resistente ao fogo a temperaturas elevadas. Eles confeccionaram chapas submetidas a diferentes processos de fabricação: resfriamento acelerado seguido de revenimento, normalização e revenimento, tempera e revenimento assim como na condição de apenas laminadas. O resfriamento acelerado e o tratamento de tempera seguido de revenimento após a laminação aumentou marcadamente o limite de escoamento tanto a temperatura ambiente assim como a temperaturas elevadas. Isso foi possível através do endurecimento por transformação de fases, formação de microestrutura bainítica e/ou martensítica. Apesar do resultado promissor esses tratamentos reduziram o fator LE_{600°C}/LE e aumentaram a razão elástica (LE/LR). CHIJIIWA *et al.* (1993) concluíram que o aço fabricado na condição de apenas laminado é o mais apropriado para a aplicação de resistência ao fogo.

O efeito da temperatura de reaquecimento e da temperatura final de laminação das placas nas propriedades mecânicas e microestrutural do aço foram analisados por CHIJIIWA *et al.* (1993) ainda no mesmo trabalho. Foi observado que com o aumento da temperatura de reaquecimento tanto o limite de escoamento a temperatura ambiente quanto o limite de escoamento a temperaturas elevadas são

aumentados de forma significativa. O termo $LE_{600°C}/LE$ ao contrário sofreu ligeira redução com o aumento da temperatura de reaquecimento. O aumento no limite de escoamento pode ser atribuído à solubilização dos carbonitretos de nióbio com o incremento da temperatura de reaquecimento, implicando no coalescimento dos grãos austeníticos e conseqüente aumento da temperabilidade do aço. Portanto, a temperaturas de reaquecimentos elevadas, a fração de precipitados de carbonitretos de nióbio é menor, formando-se maior quantidade de bainita com aumento do limite de escoamento, FIGURA 3.7.



FIGURA 3.7: Efeito da temperatura de reaquecimento nas propriedades mecânicas das placas de aço (CHIJIIWA *et al.*, 1993).

A FIGURA 3.8 mostra o efeito da temperatura final de laminação nas propriedades mecânicas das chapas de aço (CHIJIIWA *et al.*, 1993). Reduzindo a temperatura final de laminação há uma queda no valor do limite de escoamento a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, atingindo o valor mínimo nas proximidades de 900°C e voltando a crescer com a continuidade na queda da temperatura. LE/LR exibiu o mesmo comportamento do limite de escoamento e LE_{600°C}/LR sofreu pequenas variações com a temperatura final de laminação, oscilando em torno de 80%.



FIGURA 3.8: Efeito da temperatura final de laminação nas propriedades mecânicas das chapas de aço (CHIJIIWA *et al.*, 1993).

Nas temperaturas finais de laminação elevadas, por volta de 1000°C, a microestrutura sofreu crescimento de grãos, aumentando a temperabilibidade e conseqüentemente a formação de estruturas de baixa temperatura de transformação, maior fração de área de bainita, elevando desse modo o limite de escoamento. Para temperaturas finais de laminação abaixo de 800°C a deformação ocorre no campo bifásico ferrita-austenita, causando encruamento da estrutura ferrítica e aumento assim o limite de escoamento, FIGURA 3.9.



FIGURA 3.9: Efeito da temperatura final de laminação na microestrutura do aço (CHIJIIWA *et al.*, 1993).

PANIGRAHI (2006) estudou os efeitos das condições de processamento na microestrutura e propriedades mecânicas de aços resistentes ao fogo de variadas composições químicas, tendo o molibdênio como elemento principal. Na TABELA 3.1 está listada a composição química de alguns dos aços analisados.

Aço	А	D	Е	F
С	0,11	0,13	0,13	0,12
Mn	1,02	0,99	1,00	0,96
Si	0,35	0,31	0,31	0,30
S	0,022	0,025	0,026	0,025
Р	0,019	0,021	0,022	0,021
Cr	0,31	0,38	0,39	0,38
Мо	0,26	0,26	0,26	0,26
Nb	-	0,02	-	0,02
V	-	-	0,07	0,12
Al	0,0033	0,0034	0,0039	0,0039
N	0,0042	0,0047	0,0047	0,0070

TABELA 3.1: Composição química do aço (%m/m) (PANIGRAHI, 2006).

Aplicando-se temperatura final de laminação acima da temperatura de recristalização da austenita (Tr), foram obtidas estruturas de ferrita poligonal com baixa densidade de deslocações nucleadas nos contornos de grão da austenita e bainita, tamanho de grão variando entre 10 e 14 μ m (aços A, D e E). O aço F foi laminado na temperatura final de 800°C, um pouco abaixo da temperatura de recristalização (884,1°C) mas acima de Ar₃ (771°C), TABELA 3.2. A deformação nessa região encrua a austenita, aumentando sua densidade de deslocações e formando bandas de deformação. No resfriamento ao campo bifásico os grãos ferríticos transformados são finos (7,7 μ m) em virtude da nucleação ocorrer nos contornos de grão e nas bandas de deformação.

Aço	Deformação	Tr (°C)	Temp. Final de	Micro-	Tamanho de
	Total (%)		Laminação (°C)	estrutura	Grão (µm)
А	86	814,0	900	F + P + B	10,4
D	88	876,9	900	F + P + B	11,0
Е	88	828,5	875	F + P + B	12,5
F	88	884,1	800	F + P + B	7,7

TABELA 3.2: Dados de processamentos dos aços (PANIGRAHI, 2006).

F: ferrita; P: perlita: B: bainita.

O aço F apesar de microligado ao nióbio e vanádio apresentou rápida queda no seu limite de escoamento quando a temperatura de ensaio ultrapassou os 500°C. PANIGRAHI (2006) afirmou que isso ocorreu devido, principalmente, a redução na sua densidade de deslocações. Para ele a alta densidade de deslocações do aço F contribuiu ainda para a elevação da temperatura de transição dúctil-frágil. Ele sugere que a temperatura final de laminação deve estar acima da temperatura de recristalização da austenita a fim de se evitar elevada densidade de deslocações e minimizar os problemas mencionados.

Um aço estrutural para ser utilizado na construção de edifícios deve possuir alta resistência a ação de ventos fortes e terremotos, o que só é possível apresentando baixo valor de razão elástica (LE/LR), tipicamente igual ou inferior a 0,80 (CHIJIIWA *et al.*, 1993; UEMORI *et al.*, 1996). A influência do tempo de resfriamento ao ar (tempo de espera) de chapas de aços resistentes ao fogo, laminadas a quente, entre o passe final de laminação e o resfriamento acelerado até a temperatura de bobinamento na razão elástica foi estudado por YU *et al.* (2004). Eles analisaram aços de composição química constante (0,50Mo - 0,013Nb - 0,30Cr) produzidos em laboratório e em escala industrial experimental. O aço produzido no laboratório foi laminado até a espessura de 6mm com temperatura no passe final de laminação de 880°C, resfriado em água até atingir 580°C a taxa de resfriamento de 15°C/s, mantido nessa temperatura por 1h e então esfriado a temperatura ambiente a taxa de 0,1°C/s. A FIGURA 3.10 esquematiza o processamento do mesmo aço em



FIGURA 3.10: Processamento em escala industrial do aço resistente ao fogo. PFL: passe final de laminação; ZRP: zona de resfriamento principal, spray de água; ZRA:
zona de resfriamento ao ar; ZRR: zona de resfriamento refinado, spray de água. (YU *et al.*, 2004).

Na produção do aço em escala industrial YU *et al.* (2004) empregou tempos de resfriamento ao ar após o passe final de laminação a quente de 0 e 15s. A TABELA 3.3 sumariza os efeitos dos parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas dos aços estudados. Para todas as formas de processamento a microestrutura é composta de ferrita/perlita e foi empregada temperatura de reaquecimento das placas de 1200°C.

TABELA 3.3: Efeito do tempo de espera nas propriedades mecânicas dos açosestudados (YU et al., 2004).

Tempo de	Tamanho	Razão	Limite de	Limite de	Limite de
Espera (S)	de Grão	Elástica	Escoamento	Resistência	Escoamento
	(µm)	(%)	(MPa)	(MPa)	600°C (MPa)
Aço	13	0,78	390	500	265
Laboratório					
0	8,5	0,84	460	548	312
15	10,5	0,79	430	544	286

Na TABELA 3.3 pode-se observar que o limite de escoamento é mais sensível do que o limite de resistência à variação de tamanho de grão da ferrita, refletindo na queda da razão elástica quando o tamanho de grão ferrítico é aumentando, fato condizente com a comumente elevada energia de falha de empilhamento dos reticulados cristalinos cúbicos de corpo centrado, implicando facilidade para formar estrutura celular de deslocações e baixa taxa de encruamento (DIETER, 1981; REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994).

Quando a austenita sofre deformação uma parte do trabalho empregado pelos laminadores fica armazenada na forma de energia de deformação, aumentando a sua

energia livre e conseqüentemente a força eletromotriz para a transformação ferrítica. YU *et al.* (2004) sugerem que com o aumento do tempo de espera a quantidade de energia de deformação armazenada que é liberada torna-se maior, através de processos de recuperação estática e recristalização, reduzindo a força eletromotriz para a transformação ferrítica. Menor força eletromotriz para transformação da austenita em ferrita implica menor taxa de nucleação e grãos ferríticos mais desenvolvidos. Em tempos de espera curtos a taxa de nucleação é elevada, não dando tempo dos grãos ferríticos crescerem, pois os contornos de grãos austeníticos se tornam supersaturados e um grão passar interferir no crescimento do grão vizinho. Os pesquisadores ainda enfatizam que o rápido resfriamento após o passe final de laminação reduz a temperatura de transformação, levando ao refinamento dos grãos ferríticos. Além do mais, na temperatura de bobinamento (580°C), o coeficiente de difusão do carbono é baixo e a energia de ativação para difusão dos átomos de ferro é elevada, retardando por sua vez o crescimento de grãos ferríticos.

Segundo YU *et al.* (2004) o tempo de espera é também importante para que ocorra o relaxamento dos contornos de grãos da austenita, reduzindo assim a taxa de nucleação e o tamanho de grão ferrítico final.

3.3 – Envelhecimento Dinâmico

O envelhecimento dinâmico por deformação, *dynamic strain aging*, é o envelhecimento que ocorre durante o processo de deformação de metais e ligas metálicas, comumente em temperaturas ligeiramente elevadas. Esse fenômeno se dá pela interação dinâmica entre átomos presentes na forma de solução sólida e deslocações, sendo, portanto, caracterizado como um processo termicamente ativado, fortemente influenciado pela temperatura na qual a deformação ocorre e pela taxa de deformação empregada.

O movimento de uma deslocação em um metal sendo deformado não é um movimento contínuo, ele consiste de rápidas "corridas" ou "arrancos" (tempo de vôo, t_v) entre obstáculos transponíveis e longos tempos em que a deslocação fica parada até ultrapassar um eventual obstáculo que esteja impedindo o seu movimento (tempo de parada, t_p). Durante o tempo de parada pode se formar uma atmosfera de Cottrell na deslocação dependendo da taxa e temperatura de deformação aplicadas, configurando assim resistência adicional ao seu movimento (REED-HIIL, 1977; NEMAT-NASSER *et al.*, 2005). As atmosferas de Cottrel têm origem na interação entre os campos de deformação de átomos solutos interticiais e deslocações, sendo os efeitos associados aos solutos substitucionais menos importantes devido aos seus maiores tamanhos e conseguentemente menor difusividade (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994).

Uma deslocação uma vez ancorada é necessário um incremento na tensão aplicada para que seja libertada de sua atmosfera de solutos, caracterizando o limite superior de escoamento e a descontinuidade na curva de fluxo plástico do material no intervalo de temperatura onde ocorre o envelhecimento dinâmico. Se a deslocação estiver fortemente ancorada, ao contrário, serão geradas novas deslocações móveis para a continuidade da deformação, sendo necessário novamente aumento na tensão aplicada para nucleação dessas deslocações livres, implicando no surgimento do limite superior de escoamento e/ou flutuações na curva de fluxo (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995). Resultados experimentais demonstram que esse segundo mecanismo parece ser o principal responsável pelo envelhecimento dinâmico em materiais metálicos, já que se observa acentuada elevação na densidade de deslocações quando submetidos a deformação no intervalo de envelhecimento dinâmico (LESLIE, 1981; PENG *et al.*, 2004).

O envelhecimento dinâmico é função da temperatura e taxa de deformação usadas: aumentando a taxa de deformação o tempo de parada das deslocações é reduzido sendo, portanto, necessário maior molibidade dos solutos para formação das atmosferas de Cottrell, deslocando o intervalo de envelhecimento dinâmico para temperaturas superiores onde a difusividade dos átomos interticiais é mais elevada. Os efeitos do envelhecimento dinâmico são reduzidos com o aumento da taxa de deformação, em virtude da maior dificuldade dos solutos prenderam as deslocações móveis. Em temperaturas suficientementes altas as atmosferas de solutos podem ser dispersadas, passando a atuar ao mesmo tempo a ativação térmica que auxilia as deslocações a venceram os obstáculos de curto alcance, deixando de ocorrer abruptamente o envelhecimento dinâmico (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994; HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995).

Como mecanismo efetivo de endurecimento de metais e ligas metálicas o envelhecimento dinâmico se mostra mais eficiente do que o envelhecimento estático (LESLIE, 1981).

As manifestações do envelhecimento dinâmico por deformação são assinaladas por características bem definidas (BAIRD, 1971; LI *et al.*, 1978; REED-HILL, 1977):

a) Presença de mínimo na variação dos alongamentos total e uniforme com a temperatura (fragilização ao azul):

O nome fragilização ao azul é oriundo da formação de uma camada de óxido azul em aço carbono por volta de 200°C, coincidindo com a faixa de temperatura em que ocorre

o mínimo no alongamento. A intensidade e a temperatura onde ocorre o mínimo são dependentes da taxa de deformação, sendo a primeira reduzida com o aumento na taxa e a segunda deslocada para maiores valores. A fragilização ao azul tem origem na alta densidade de deslocações e na nucleação de carbonetos nas deslocações onde a concentração de carbono é elevada (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995).

b) Presença de patamar na variação do limite de escoamento com a temperatura:

O limite de escoamento de um metal cai continuamente com o aumento da temperatura de deformação, entretanto no intervalo de temperatura onde se observa o envelhecimento dinâmico a taxa de queda do limite de escoamento diminui, formando uma espécie de *platô*. A temperatura onde se inicia o *platô* é dependente da taxa de deformação, aumentando com o aumento dessa última. A temperatura onde termina o *platô* é menos dependente da taxa de deformação, correspondendo ao fim do envelhecimento dinâmico.

c) Escoamento plástico descontínuo, aspecto serrilhado na curva tensão/deformação (efeito Portevin-LeChatelier):

Como discutido anteriormente o escoamento plástico descontínuo tem origem na interação dinâmica entre átomos de solutos interticiais e deslocações, um processo de sucessivos envelhecimentos e encruamentos. O serrilhado pode assumir formas diferentes dependendo da taxa e temperatura de deformação. Uma das formas, Tipo A, é resultado de repetidas bandas de Lüders que se propagam suavemente ao longo do comprimento do corpo em deformação, essa condição ocorre para baixas temperaturas e altas taxas de deformação onde os interticiais possuem reduzida difusividade atômica e o tempo de parada das deslocações é menor, dificultando a formação das atmosferas de Cottrell. No outro tipo de serrilhado, Tipo B, também são formadas bandas de Lüders, mas elas percorrem distâncias muitos curtas antes de terem seu movimento bloqueado, isso ocorre para temperaturas elevadas e pequenas taxas de deformação, onde a difusividade é elevada e o t_p é maior, facilitando a formação das atmosferas de Cottrell.

Assim que uma banda de Lüders é bloqueada uma nova é nucleada na região adjacente a anterior, e o processo se repete continuamente.

d) Aumento da capacidade de encruamento com a temperatura:

As altas taxas de encruamento associadas aos intervalos de temperatura onde ocorre o envelhecimento dinâmico são relacionadas ao aumento na taxa de nucleação e a um aparente aumento na taxa de acumulação de deslocações, através da redução na recuperação dinâmica supostamente observada durante o envelhecimento. A taxa máxima de encruamento coincide com a temperatura onde termina o patamar do limite de escoamento, fato atribuído a maior habilidade dos elementos interticiais em ancorar as deslocações.

e) Presença de mínimo na variação do coeficiente da sensibilidade da tensão à velocidade de deformação (cstvd) com a temperatura:

É fato bem conhecido que a tensão de fluxo plástico de um material é dependente da taxa de deformação aplicada, aumentando com esta, e da temperatura de deformação, diminuindo. Contudo, no intervalo de temperatura onde se observa o envelhecimento dinâmico essa dependência deixa de existir, com o cstvd podendo atingir valores negativos. Assim, a tensão de fluxo é reduzida com o aumento da taxa de deformação.

 f) Presença de máximo na variação da tensão de fluxo plástico e do limite de resistência com a temperatura:

Todos os fatores anteriores em conjunto levam a um significativo aumento da tensão de fluxo com temperatura, apresentado o ponto máximo coincidindo com a temperatura na qual termina as serrilhações na curva tensão-deformação.

O envelhecimento por deformação, estático ou dinâmico, possui caráter antagônico, em algumas situações eles são de grande valia para elevação da resistência mecânica de

metais e ligas metálicas, configurando mecanismo de endurecimento, mas em outras situações sua ocorrência pode gerar conseqüências desastrosas. O bom entendimento dos mecanismos em que se dá o envelhecimento e da aplicação a que se destina o material é de grande importância na seleção de materiais metálicos de engenharia.

3.3.1 – Envelhecimento Dinâmico em Aços Baixo Teor de Carbono

O envelhecimento dinâmico por deformação em aços baixo teor de carbono ocorre para temperaturas compreendidas na faixa entre 100 a 400°C e taxas de deformação de 10^{-4} a 10^{-1} s⁻¹ (LI *et al.*, 1978; KARIMI TAHERI *et al.*, 1995). Nesses aços credita-se ao ancoramento das deslocações por átomos de nitrogênio e carbono como sendo os grandes responsáveis pela ocorrência de flutuações na tensão de fluxo, devido a sucessivos escoamentos e envelhecimentos enquanto o aço é deformado (DIETER, 1981).

Quando um aço baixo carbono é ensaiado em tração a temperaturas crescentes o seu limite de escoamento sofre redução à medida que a temperatura é aumentada, contudo no intervalo onde ocorre o escoamento plástico descontínuo a queda no limite de escoamento é menos acentuada; o fenômeno de serrilhamento na curva tensão/deformação torna-se mais pronunciado quando a taxa de deformação é reduzida e a temperatura de ensaio é elevada, com a sua amplitude e freqüência aumentando progressivamente (LI *et al.*, 1978).

Quanto maior o teor de C e/ou N em solução sólida na ferrita, mais intensos são os efeitos do envelhecimento dinâmico e as temperaturas de máximo nas tensões, de mínimos nos alongamentos e de início do efeito Potevin-LeChatelier (PLC) se deslocam para valores mais elevados à medida que se aumenta a taxa de deformação. Para uma determinada taxa de deformação, quanto maior o teor de intersticiais na ferrita, menor é a temperatura para o início do efeito PLC (KARIMI TAHERI *et al.*, 1995). Observa-se,

ainda, que a intensidade dos efeitos de envelhecimento dinâmico aumenta com a diminuição no tamanho de grão (LOU *et al.*, 1994).

O envelhecimento dinâmico por deformação em aços tem sido analisado através de medidas das temperaturas de início e fim do efeito PLC bem como do início e fim do patamar na curva limite de escoamento versus temperatura e relacionadas à taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) através de uma equação tal que (KEH *et al.*, 1968):

em que B é uma constante, ρ_m é a densidade de deslocações móveis, b é o vetor de Burguers das deslocações, l é a distância média percorrida pelas deslocações entre dois obstáculos transponíveis, T é a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases e Q é a energia de ativação aparente associada para o ancoramento das deslocações pelos átomos de soluto.

Supondo o termo ($B\rho_m bl$) constante, pode-se determinar Q a partir da variação de $\dot{\epsilon}$ com T. Encontra-se, em geral, para o início do efeito PLC, um valor de Q igual à energia de ativação para a difusão do soluto que ancora as deslocações e, portanto, controla o mecanismo de envelhecimento (KEH *et al.*, 1968).

A Equação 3.2 é facilmente derivada utilizando-se a equação de Orowan, Equação 3.3 (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994):

$$\dot{\varepsilon} = \rho_{\rm m} {\sf b} \overline{{\sf v}}$$
 Eq. (3.3)

onde \overline{v} é iqual a velocidade média de uma deslocação, ρ_m é a densidade de deslocações e b é o vetor de Burgers. Considerando o movimento descontínuo de uma deslocação, como considerado no item 3.3, o termo v é dado por:

onde 1 é a distância média percorrida pelas deslocações entre dois obstáculos transponíveis, t_v ó o tempo de vôo das deslocações entre esses obstáculos e t_p o tempo de parada das deslocações até que ativação térmica ajude-a ultrapassar um obstáculo. É razoável considerar que o termo t_v é muito menor que o termo t_p de forma que a velocidade média se reduz a:

$$\overline{v} \approx \frac{l}{t_p}$$
 Eq. (3.5)

O tempo necessário para ser formar uma atmosfera de Cottrell em uma deslocação, tempo de envelhecimento (t_e), é aproximado por (REED-HILL, 1977):

$$t_e = (n_a / \alpha n_0)^{3/2} kT / AD \qquad Eq. (3.6)$$

onde n_a é número mínimo de átomos de solutos necessários para ancorar uma deslocação, α um número iqual a 3, n_0 a concentração média de soluto na liga, A uma constante e D o coeficiente de difusão do soluto. O coeficiente de difusão varia grandemente com a temperatura, então t_e se torna:

onde Q é a energia de ativação para a difusão dos átomos solutos. Portanto, t_e depende fortemente da temperatura, caindo rapidamente com o seu aumento.

Substituindo a Equação 3.5 na Equação 3.3 constata-se que t_p é independente da temperatura. A temperaturas reduzidas o termo t_e é muito maior do que o termo t_p , entretanto com a elevação da temperatura t_e cai rapidamente e eventualmente se torna

aproximadamente iqual a t_p , nesse ponto começa o envelhecimento dinâmico por deformação. A partir de então, a velocidade média de uma deslocação se torna:

$$\bar{v} \approx \frac{l}{T_p} = \frac{l}{t_e}$$
 Eq. (3.8)

Levando a Equação 3.8 e a Equação 3.7 à equação de Orowan, Eq.: 3.3, chega-se a:

A Equação 3.9 é do tipo Arrhenius e fornece valores de energia de ativação para o início do efeito PLC bem próximos dos fornecidos pela Equação 3.2.

O máximo da curva tensão de fluxo plástico versus temperatura também ocorre para valores de T e $\dot{\epsilon}$ relacionados pela Equação 3.2, mas com uma energia de ativação $Q' = Q + \Delta E$, sendo ΔE a energia de interação soluto-deslocação, uma vez que na temperatura de máximo na curva σ x T, as deslocações se movem "arrastando" os átomos de soluto (KEH *et al.*, 1968).

Os valores de energia de ativação para o início do efeito Potevin-LeChatelier reportados na literatura para os aços carbonos convencionais são aproximadamente iguais a energia de ativação para a difusão do carbono e nitrogênio na ferrita, respectivamente 84,1kJ/mol e 76,1kJ/mol (SLEESWYK, 1960; GONZALEZ *et al.*, 2003). KINOSHITA *et al.* (1965) estudando um aço carbono comercial encontrou o valor de 82,8kJ/mol para o início do serrilhamento nas curvas tensão deformação, valor intermediário entre os da energia de ativação para a difusão do carbono e nitrogênio no reticulado da ferrita. SLEESWYK (1960) analisando um aço baixo carbono concluiu que a energia de ativação para inicio do PLC é de 85,3kJ/mol, em bom acordo para a energia de ativação de difusão do carbono no ferro α , 84,1 kJ/mol. SERAJZADEH (2004) e KARIMI TAHERI *et al.* (1995) encontraram valores para a energia de ativação de aparecimento do escoamento descontínuo de respectivamente 86 e 84,1kJ/mol, reafirmando a

associação do início do escoamento descontínuo e a interação de carbono/nitrogênio intersticiais e as deslocações móveis.

Os valores da energia de ativação para o fim do efeito PLC tipicamente registrados na literatura variam de 127,6 a 158 kJ/mol, e estão aproximadamente de acordo com a soma da energia de interação nitrogênio-deslocações ou carbno-deslocações mais a energia de ativação para a difusão desse (s) átomo (s) no reticulado da ferrita (KINOSHITA *et al.*, 1965; KARIMI TAHERI *et al.*,1995; GONZALEZ *et al.*, 2003; SERAJZADEH, 2004).

A energia de ativação para o máximo na variação da tensão de fluxo plástico com a temperatura varia entre 125 e 156kJ/mol (BAIRD, 1972; ESPÍNDOLA, 1994), o que é compatível com os valores das energias de interação nitrogênio-deslocação ou carbono-deslocação, iguais a 45,1kJ/mol (PETARRA *et al.*, 1967) e 72,0kJ/mol (COCHARDT *et al.*, 1955) respectivamente, somada a energia de ativação para a difusão em volume desses átomos interticiais. Esses valores concordam com os encontrados para a energia de ativação de fim do efeito PLC.

GONZALEZ *et al.* (2003) medindo o envelhecimento dinâmico por deformação em aços perlíticos encontram valores para a energia de ativação do inicio do efeito PLC, máximo na variação da tensão de fluxo plástico com a temperatura e mínimo na redução de área versus temperatura de 119, 187 e 192kJ/mol respectivamente, sugerindo que o envelhecimento dinâmico em aços perlíticos é controlado pela decomposição da cementita.

Adições de manganês podem reduzir a magnitude do envelhecimento dinâmico em aços carbono convencionais bem como deslocar o pico máximo na curva na tensão de fluxo versus temperatura para maiores temperaturas (LI *et al.*, 1978). Esses mesmos autores explicam que o manganês interage com o carbono e o nitrogênio formando pares Mn-C, Mn-N que por sua vez provocam redução na mobilidade do carbono e nitrogênio,

alterando a magnitude e a faixa de temperatura na qual ocorre o escoamento descontínuo.

De acordo com o exposto, pode-se dizer que, nos aços de baixo teor de carbono, o envelhecimento dinâmico, da mesma forma que o envelhecimento após deformação, é bem conhecido em termos de seus aspectos fenomenológicos e mecanismos controladores.

3.3.2 – Envelhecimento Dinâmico em Aços Microligados

Os aços microligados, da mesma forma que os aços carbonos convencionais, estão sujeitos aos fenômenos do envelhecimento dinâmico quando deformados em certas faixas de temperaturas, entretanto suas manifestações nesses tipos de aços ocorrem em intervalos de temperatura maiores (HUMPHREYS *et al.*, 2002). Isso é atribuído a interação dinâmica entre átomos substitucionais, como Mn e Nb, e átomos intersticiais, como carbono e nitrogênio, formando dipolos do tipo Mn-C/N ou Nb-C/N que por sua vez reduzem a mobilidade desses mesmos átomos intersticiais deslocando o intervalo de DSA para maiores valores de temperaturas, efeito conhecido como ISSH (*interaction solid-solution hardening*) (BAIRD *et al.*, 1972; LESLIE, 1982).

Uma forma de se observar a intensidade da interação entre átomos interticiais e substitucionais é através do cálculo da energia de ativação para o início e o fim do efeito PLC. SERAJZADEH (2003) estudou aços microligados ao cromo e nióbio, encontrando valores de energia de ativação para o início do efeito PLC de 89 e 86 kJ/mol, enquanto a energia de ativação para o final do efeito PLC foi de 158 e 152 kJ/mol, respectivamente. A energia de ativação para o começo e término do escoamento descontinuo de aço baixo carbono encontrado por esses mesmos autores no mesmo estudo foi de 80 e 140 kJ/mol, ligeiramente abaixo dos valores encontrados para os aços microligados.

O envelhecimento dinâmico por deformação como mecanismo de aumento da resistência mecânica a altas temperaturas vem sendo estudado desde meados da década de 60. BAIRD *et al.* (1966) estudando as propriedades mecânicas de ligas Fe-N, Fe-Mn e Fe-Mn-N entre 25-600°C demonstraram que a resistência acima de 400°C só é apreciável quando Mn e N estão presentes simultaneamente. Os autores atribuíram esse efeito como sendo manifestação do ISSH.

BAIRD *et al.* (1972) dando continuidade aos seus trabalhos estudaram as propriedades mecânicas de ligas Fe-1%Mo e Fe-1%Cr adicionadas ou não de carbono e nitrogênio (0,01%) em solução sólida intersticial. As ligas adicionadas de carbono e nitrogênio, principalmente a contendo molibdênio, apresentaram considerável ganho de resistência mecânica a altas temperaturas, efeito novamente atribuído à formação de pares de átomos intersticiais e substitucionais. No trabalho desses autores o envelhecimento dinâmico manifestou-se entre 500 e 600°C, ao contrário de aços carbonos convencionais onde o DAS (*Dynamic strain aging*) ocorre entre 100 e 300°C, segundo eles mesmos.

GUNDUZ (2002) e GUNDUZ e COCCRANE (2003) analisando o comportamento de um aço comercial C-Mn-Al-Nb e um aço microligado ao vanádio concluíram que o envelhecimento dinâmico por deformação ocorre na faixa de temperatura de 200 a 350°C a uma taxa de deformação de 2mm/min. Os pesquisadores atribuíram a ocorrência do envelhecimento dinâmico devido a interação de deslocações móveis e solutos intersticiais (carbono e nitrogênio) ou pares de átomos consistido de um átomo substitucional e um átomo intersticial (Mn-C, Mn-N e *clusters* de V-C).

De acordo com PARK *et al.* (2002), o papel do Mo é também importante do ponto de vista da manutenção de resistência a altas temperaturas, através do mecanismo de envelhecimento dinâmico. Sua afinidade relativamente alta pelo C pode gerar a formação de *clusters* e, em solução sólida esse elemento diminui o coeficiente de difusão do C, garantindo uma maior estabilidade das atmosferas de Cottrell em altas temperaturas.

KLUEH (1978) relata que por serem os efeitos de envelhecimento decorrentes de interações entre átomos substitucionais e/ou intersticias com as deslocações; no caso dos átomos intersticiais possuírem uma maior interação com os átomos substitucionais do que com as deslocações, haverá um forte efeito de endurecimento por solução sólida da ferrita pelos intersticiais, que poderá se prolongar até elevadas temperaturas. Na situação contrária, se a interação entre os átomos intersticiais com as deslocações for alta, ocorrerá também à manutenção das propriedades mecânicas a altas temperaturas devido aos efeitos do envelhecimento dinâmico, em conseqüência da redução da mobilidade das deslocações pelas atmosferas de Cottrell. De acordo com LESLIE (1982), os dipolos provocam efeito de endurecimento por solução sólida, mas também interagem com as deslocações acarretando os efeitos de envelhecimento dinâmico.

No que se refere aos aços resistentes ao fogo, os resultados obtidos por SANTOS (2004), indicaram uma importante contribuição do envelhecimento dinâmico à manutenção da resistência mecânica em altas temperaturas, uma vez que das composições consideradas, as ligas que apresentaram as manifestações de envelhecimento dinâmico em temperaturas mais elevadas também apresentaram os maiores valores da relação entre o limite de escoamento a 600°C e o valor especificado à temperatura ambiente. A FIGURA 3.11 foi retirada do trabalho de BERNARDES (2002), ela mostra a evolução do limite de escoamento com a temperatura para um aço estrutural convencional e um aço similar resistente ao fogo. É notável que o aço resistente ao fogo sofre envelhecimento dinâmico na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 400°C, sugerindo que esse fenômeno possui grande influência na sua resistência a quente. No estudo de FARIA *et al* (1996) é possível observar o mesmo comportamento para um aço resistente ao fogo de limite de escoamento mínimo de 490MPa.



FIGURA 3.11: Redução da resistência ao escoamento com o aumento da temperatura, para um aço estrutural convencional USI SAC 350 e o seu similar resistente ao fogo USI FIRE 350 (BERNADES, 2002).

Em certas aplicações comerciais tanto o envelhecimento dinâmico por deformação quanto o envelhecimento estático por deformação são indesejáveis (ESPÍNDOLA, 1994; CAO *et al.*, 1998). Tradicionalmente uma forma de se evitar ou reduzir a ocorrência desses envelhecimentos é adicionar ao aço elementos químicos que sejam fortes formadores de carbonitretos, tais como Al, B, Nb, Ti e V para reduzir ou eliminar a proporção de átomos de carbono e nitrogênio em solução sólida interticial (WEIDIG *et al.*, 1995; KARABULUT *et al.*, 2003; GUNDUZ *et al.*, 2006).

O envelhecimento dinâmico, que no passado era pouco estudado, em dias atuais é de grande relevância para se conhecer as propriedades a quentes de uma liga. Todo o desenvolvimento e caracterização de uma nova família ou classe de aços envolve estudos aprofundados de envelhecimento e seus mecanismos envolvidos, como comumente encontrado na literatura dos dias de hoje (EKRAMI, 2005; AKBARPOUR, 2006)

4 - Metodologia

4.1 - Materiais

A composição química dos aços considerados neste estudo, B800 e B850 são apresentadas na TABELA 4.1. O aço B800 foi laminado com uma temperatura de acabamento de 800°C e o aço B850 de 850°C.

TABELA 4.1: Composição química do aço (%m/m)

С	Mn	Si	Р	S	Cu	Cr	Mo	Nb	A _{sol}	N _{total}
0,092	0,80	1,21	0,038	0,0045	0,092	0,10	0,19	0,020	0,018	0,0052

Os aços B800 e B850 foram produzidos na forma de lingotes de 50kg e 135mm de espessura, em escala piloto, em um forno de fusão a vácuo e processados termomecanicamente no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS. Para o processamento termomecânico, os lingotes foram reaquecidos a 1250°C por 3 horas e processados por laminação controlada. A escala de passes utilizados na laminação é mostrada na TABELA 4.2.

Número do Passe	Espessura da chapa (mm)	Deformação (%)				
1	127	5,9				
2	113	11,0				
3	98	13,3				
4	83	15,3				
5	70	15,7				
6	58	17,1				
7	47	19,0				
8	38	19,1				
Espera até 970°C						
9	32	15,8				
10	28	12,5				
11	25	10,7				
12	22	12,0				
13	20	9,1				
14	17	15,0				
15	15	11,8				
16	12,7	15,3				

TABELA 4.2: Escala de passes utilizados na laminação dos aços B800 e B850

Observações:

1) Espessura de espera: 38 mm;

2) Temperaturas de início e fim de espera: ~ 1080 e 970°C, respectivamente;

3) Temperaturas de acabamento: $B800 = 800^{\circ}C e B850 = 850^{\circ}C$.

4.2 - Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural dos aços foi feita através microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de imagens para identificação e determinação das frações volumétricas das fases presentes e do tamanho do grão ferrítico dos aços após laminação controlada. As amostras para análise metalográfica foram cortadas na direção transversal à direção de laminação das chapas, embutidas e polidas mecanicamente com lixa e pasta de diamante e atacadas com nital na concentração de 4%, em volume, para determinação do tamanho de grão ferrítico, conforme descrito na norma ASTM E112-88 e identificação das fases presentes. Para a determinação da fração volumétrica de bainita e martensita foi realizada metalografia quantitativa em amostras atacadas com uma solução de metabissulfito de sódio 1% em água destilada e ácido pícrico 4% em álcool etílico na razão de 1:1 em volume.

4.3 - Caracterização do Comportamento Mecânico

4.3.1 - Propriedades Mecânicas à Tração na Temperatura Ambiente e Tenacidade ao Impacto

Os aços B800 e B850 foram testados em tração na temperatura ambiente a uma taxa de deformação de 10^{-3} s⁻¹. Os ensaios foram realizados em uma máquina INSTRON, modelo 5582, em amostras retiradas na direção de laminação das chapas, usinadas com dimensões especificadas conforme a norma ASTM A370-97a para corpos de prova cilíndricos, *sub-size*. Foram determinados, para os dois aços, o limite de escoamento, limite de resistência, alongamento uniforme e alongamento total. Os valores de cada propriedade foram obtidos a partir de uma média de três ensaios. A faixa de erro na determinação do limite escoamento e resistência não superou os 3% e no caso do alongamento total foi inferior a 10%.

A tenacidade dos aços foi determinada através do ensaio de impacto Charpy, a 0°C, em amostras *sub-size*, confeccionadas de acordo com a norma ASTM E23. Os testes serão realizados em uma máquina WOLPERT no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS.

4.3.2 - Determinação da Resistência ao Fogo

Foram determinados os valores de limite de escoamento dos aços B800 e B850 a 600°C para uma taxa de deformação igual 10^{-3} s⁻¹ em amostras usinadas de acordo com o procedimento mencionado. O sistema de aquecimento empregado foi um forno resistivo tubular adaptado à máquina de ensaios. O tempo de aquecimento foi no máximo de 5

minutos e o sistema de controle da temperatura possibilitou que esta não oscilou-se mais que 1°C. Considerando que a precisão na medida deste parâmetro é de 1°C, a incerteza no valor da temperatura é de \pm 2°C.

4.3.3 - Determinação da Susceptibilidade ao Envelhecimento Dinâmico e Mecanismos Envolvidos

A determinação da susceptibilidade ao envelhecimento dinâmico dos aços B800 e B850 foi feita a partir da medida da intensidade dos máximos na variação da tensão de fluxo plástico e do limite de resistência em função da temperatura. Estas medidas foram obtidas através de ensaios de tração realizados em temperaturas variando entre 25 e 600°C, para taxas de deformações de 10^{-1} , 10^{-2} , 3,5 x 10^{-3} , 10^{-3} , e 10^{-4} s⁻¹ em amostras usinadas conforme descrito no item 4.3.1.

As energias de ativação correspondentes ao efeito Portevin Lê-Chatelier (PLC) e ao máximo na tensão de fluxo plástico foram determinadas a partir da variação da taxa de deformação, $\dot{\epsilon}$, com a temperatura de início do efeito PLC e com a temperatura de máximo na tensão de fluxo plástico, respectivamente, T, de acordo com a Equação 4.1 (KARIMI TAHERI *et al.*, 1995):

em que B é uma constante, ρ_m é a densidade de deslocações móveis, b é o vetor de Burgers, l é a distância média percorrida pelas deslocações entre dois obstáculos transponíveis, T é a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases e Q é a energia de ativação associada à cada um dos fenômenos (efeito PLC ou máximo nas tensões).

4.3.4 - Contribuição da Precipitação à Resistência ao Fogo

As amostras dos aços B800 e B850 foram submetidas a tratamentos de precipitação nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C por 30 minutos, sendo este um tempo de tratamento relacionado ao período usualmente requerido de resistência ao fogo (CHIJIIWA *et al.*, 1993). Os tratamentos foram conduzidos em forno mufla seguidos de resfriamento ao ar. Foram realizadas medidas de dureza Vickers, com carga de 30kgf, após tratamento em cada temperatura.

Foram realizados tratamentos em função do tempo de envelhecimento, 10 a 60 minutos, na temperatura na qual a dureza apresentou o máximo valor.

Amostras dos aços B800 e B850 termicamente tratadas por 30min na temperatura de dureza máxima, 400°C, foram ensaiadas em tração nas temperaturas de 25 e 600°C a uma taxa de deformação de 10^{-3} s⁻¹.

Adicionalmente foram realizados ensaios de tração em corpos de prova envelhecidos na temperatura onde a dureza foi máxima e na taxa de deformação onde a intensidade do efeito PLC foi mais forte.

5 – Resultados e Discussão

5.1 - Análise Microestrutural

Nas FIGURAS 5.1 a 5.4 encontram-se as imagens da microestrutura dos aços B800 e B850 obtidas através de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a condição como recebidos, ou seja, apenas laminados a quente e sem tratamento térmico de precipitação.



a) 200x, ataque nital.

FIGURA 5.1: Microestrutura do aço B800 na condição como recebido, microscopia ótica: a) 200x, ataque nital 4%; b) 500x, ataque metabissulfito de sódio.



b) 500x, ataque metabissulfito de sódio.

FIGURA 5.1: continuação.



a) 1000x, ataque nital.

FIGURA 5.2: Microestrutura do aço B800 na condição como recebido, microscopia eletrônica de varredura. a) 1000x; b) 2000x, ataque nital 4%.



b) 2000x, ataque nital.

FIGURA 5.2: continuação.



a) 200x, ataque nital

FIGURA 5.3: Microestrutura do aço B850 na condição como recebido, microscopia ótica: a) 200x, ataque nital 4%; b) 500x, ataque metabissulfito de sódio.



b) 500x, ataque metabissulfito de sódio.

FIGURA 5.3: continuação.



a) 1000x, ataque nital.

FIGURA 5.4: Microestrutura do aço B850 na condição como recebido, microscopia eletrônica de varredura. a) 1000x; b) 2000x, ataque nital 4%.



b) 2000x, ataque nital.

FIGURA 5.4: continuação.

Analisando as microestruturas dos aços obtidas por MO, FIGURA 5.1a e FIGURA 5.3a, nota-se que os grãos ferríticos estão alongados, assim como os demais constituintes, sugerindo que não ocorreu recristalização completa e crescimento de grãos depois do passe final de laminação a quente e o subseqüente resfriamento. Esse fato pode ser atribuído à presença de nióbio, que é utilizado para inibir o crescimento de grão bem como a recristalização dinâmica da austenita em aços ARBL, formando precipitados que ancoram os contornos de grão e dessa forma impedem a sua movimentação e crescimento (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995). PANIGRAHI (2006) estudando um aço resistente ao fogo com temperatura final de laminação de 800°C, concluiu que esse passe ocorre abaixo da temperatura de recristalização da austenita, contribuindo dessa forma para o refino do grão ferrítico final. Aparentemente as microestruturas dos aços B800 e B850 são semelhantes, sendo compostas de uma matriz ferrítica continua e o constituinte perlítico descontinuo.

Apesar do baixo teor de molibdênio dos aços utilizados nesse estudo, 0,19%m/m, formou-se uma pequena quantidade de martensita durante o resfriamento das placas, estando distribuída na forma de pequenas ilhas junto ao constituinte perlítico, conforme é possível observar pelas setas indicadas nas imagens de MEV nas FIGURAS 5.2b e 5.4b.

Nas imagens de MO obtidas a partir do ataque com o reagente metabissulfito de sódio, FIGURAS 5.1b e 5.3b, a martensita aparece na forma de tons claros junto ao constituinte perlitíco de cor escura circundados pela matriz ferrítica em tom cinza claro.

O molibdênio age no sentindo de aumentar a temperabilidade dos aços, possibilitando a formação de martensita mesmo em taxas de resfriamento relativamente baixas como as das chapas produzidas para esse estudo. Outro elemento que pode estar contribuindo para a formação de martensita é o manganês, seu caráter gamagêneo aumenta a estabilidade da estrutura austenítica, reduzindo em parte a velocidade de transformação perlítica e contribuindo assim para a obtenção de martensita (KRAUSS, 1990).

Na TABELA 5.1 estão alocados o tamanho médio de grão e a quantidade relativa de constituintes para os dois aços objetos de estudo desse trabalho.

Aço	Ferrita (%)	Perlita (%)	Martensita (%)	Tamanho médio de grão ferrítico

TABELA 5.1: Quantidade relativa de constituintes e tamanho médio de grão para os aços B800 e B850.

Aço	Ferrita (%)	Perlita (%)	Martensita (%)	Tamanho médie de grão ferrítice (µm)	
B800	Balanço	9,7±0,9	$2,7\pm 0,4$	6,7±0,3	
B850	Balanço	9,7±0,8	$2,8 \pm 0,7$	9,1±0,3	

Os aços B800 e B850 possuem frações de ferrita, perlita e martensita semelhantes, com a diferença entre essa grandeza contida dentro da faixa de desvio padrão das medidas experimentais. O tamanho médio de grão do aço B800 é menor do que o do aço B850, contudo se for considerado a imprecisão da técnica empregada para o seu cálculo essa diferença será igual a 2µm. Novamente aqui se fez presente a ação do nióbio inibindo o crescimento de grão, como já discutido previamente, e surge o efeito da temperatura de acabamento no seu tamanho final. Apesar do passe final de laminação dos dois aços terem ocorrido abaixo da temperatura de recristalização da austenita, o grau de encruamanto desse constituinte imposto pela deformação no aço B800 pode ter sido maior do que no aço B850, gerando maior quantidade de sítios possíveis para nucleação heterogênea da ferrita.

Os teores de carbono e nitrogênio em solução sólida na ferrita a 800°C, determinados utilizando o programa "ThermoCalc", foram iguais a 113ppm e 0,1ppm respectivamente, e a 850°C 87ppm e 0,4ppm, respectivamente (Anexo I). Esse programa simula os a concentrações máximas de equilíbrio levando-se em conta a composição química do aço. Assim pode-se concluir que praticamente todo o N precipitou-se como AlN durante o processamento do aço, uma vez que o teor de nitrogênio total do aço é de 52ppm. Os resultados obtidos com a utilização deste programa sugere também a presença de Nb(C, N) a 800°C, de acordo com os resultados de DONG *et al.* (2000) em ligas com composição e processamento semelhante, o que ajuda corroborar a suposição da formação de precipitados de nióbio durante a laminação controlada.

5.2 - Caracterização do Comportamento Mecânico

5.2.1 – Propriedades Mecânicas à Temperatura Ambiente e Resistência ao Fogo

Na TABELA 5.2 estão apresentadas as propriedades mecânicas dos dois aços estudados, B800 e B850, medidas a temperatura ambiente e a 600°C além das propriedades mínimas requeridas para o aço comercial resistente ao fogo USI FIRE 350.

Aço	Temperatura de ensaio (°C)	LE (MPa)	LR (MPa)	A _t (%)	LE _{600°C} / LE	LE _{600°C} / 325	Energia absorvida a 0°C (J
	25	475 ± 2	603 ± 4	26 ± 2			
B800	600	288 ± 2	294 ± 4	28 ± 1	-	-	-
					0,61	0,89	117,6±25,9
	25	441 ± 9	563 ± 1	27 ± 2	-		
B850	600	236 ± 4	243 ± 9	30 ± 1		-	-
					0,55	0,75	111,7±43,3
USI FIRE 350	25	≥ 325	490 - 640	≥17	-	-	27

TABELA 5.2: Propriedades mecânicas para os aços B800, B850 e o aço USI FIRE 350.

O limite de escoamento do aço B800 é superior ao do aço B850, tanto à temperatura ambiente quanto a 600°C, com os valores de alongamento total praticamente iguais levando-se em conta os erros experimentais. O limite de escoamento dos dois aços são superiores ao valor mínimo especificado para o aço USI FIRE 350, estando o limite de resistência dentro da faixa especificada e o alongamento total por sua vez também é superior ao valo mínimo especificado. De acordo com a TABELA 5.1 o tamanho de grão do aço B800 é menor do que o do aço B850, o que pode representar uma pequena

parcela de contribuição no seu maior limite de escoamento e de resistência, já que é bem conhecido na literatura que quanto menor o tamanho de grão maior é a resistência de um metal a deformação plástica (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994). Outro fator importante é que o aço B800 foi acabado a uma temperatura inferior do que o aço B850, o que pode ter acarretado um maior grau de encruamento nesse aço e assim contribuindo para seu maior limite de escoamento, já que a recristalização em ambos os aços não foi completa como discutido anteriormente. A maior quantidade de carbono intersticial no aço B800, conforme mencionado no item 5.1, também pode ter influenciado de forma acentuada na sua maior resistência mecânica, através do mecanismo de endurecimento por solução sólida.

Na TABELA 5.2 também estão alocados os valores de alongamento total de todos os aços, notando-se que os valores de alongamento dos aços B800 e B850 são muito superiores ao valor mínimo especificados para o aço USI FIRE 350.

A energia absorvida em ensaio de impacto Charpy na temperatura de 0°C dos aços B800 e B850 é consideravelmente superior ao valor mínimo especificado para o aço comercial USIFIRE 350, que é de 27J para corpos-de-provas de dimensões 10mmX10mmX50mm, sendo que os valores são aproximadamente iguais para os dois aços levando-se em conta os desvios experimentais (FARIA *et al.*, 1996).

Normas Japonesas criadas em 1987 definem como aço resistente ao fogo todo aquele capaz de manter no mínimo dois terços do seu limite de escoamento a 600°C (medido a 0,2% de deformação), correspondendo a aproximadamente 67% de seu limite de escoamento especificado a temperatura ambiente (CHIJIIWA *et al.*, 1993). Tomando como base esse critério e observando a TABELA 5.2 conclui-se que os dois aços objetos desse estudo são de fato classificados como resistentes ao fogo, já que eles conservam considerável fração do valor mínimo de limite de escoamento especificado para a temperatura ambiente, 0,89 e 0,75 para o aço B800 e B850, respectivamente.

É importante salientar que a temperatura final de laminação pareceu não exercer influência direta na quantidade de energia absorvida pelos aços em ensaio de impacto, o que já era esperado devido à diferença muito pequena de seus tamanhos de grão ferrítico e a semelhante fração volumétrica de constituintes, conforme TABELA 5.1. A temperatura final de laminação parece influenciar na resistência ao fogo de forma marcante, pois o aço acabado a menor temperatura manteve maior porcentagem do limite de escoamento especificado a temperatura ambiente à 600°C, esse comportamento será discuto em maiores detalhes na seção 5.2.2.

5.2.2 - Envelhecimento Dinâmico: cinética e mecanismos envolvidos

As curvas obtidas em ensaio de tração apresentaram as características típicas de metais e ligas metálicas que sofrem envelhecimento dinâmico. Dentre essas características as mais notáveis foram o aumento da taxa de encruamento no intervalo de temperaturas onde ocorreu o envelhecimento e as flutuações de tensão que ocorreram no regime plástico de deformação, comumente chamado de serrilhados ou efeito Portevin-LeChatelier (LESLIE, 1981; REED-HILL, 1977).

As FIGURAS 5.5 e 5.6 exibem a evolução das curvas tensão x deformação de engenharia com a variação da temperatura e da taxa de deformação para o aço B800 e B850 respectivamente.



FIGURA 5.5: Curvas de tração para o^alço B⁶⁰⁰ s⁻¹ s⁻¹ a temperaturas variando de 25 a 600°C. a) $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, d) 10^{-3} s^{-1} , e) 10^{-4} s^{-1} .





FIGURA 5.5: continuação





FIGURA 5.5: Continuação



FIGURA 5.6: Curvas de tração para o aço B850 para temperaturas variando de 25 a 600°C. a) $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, d) 10^{-3} s^{-1} , e) 10^{-4} s^{-1} .



FIGURA 5.6: Continuação.



FIGURA 5.6: Continuação.

Em todas as taxas de deformação consideradas a freqüência e a amplitude dos serrilhados aumentaram com o aumento da temperatura de ensaio até o seu desaparecimento repentino. Como discutido anteriormente na seção 3.3 os serrilhados são devido o envelhecimento dinâmico ser um fenômeno termicamente ativado, com a elevação da temperatura a difusividade atômica em volume de elementos intersticiais se torna maior, permitindo que cada vez mais solutos formem atmosferas de Cottrel nas deslocações, dificultando assim o seu movimento (REED-HILL, 1977).

Em baixas taxas de deformação, 10^{-3} s⁻¹, por exemplo, os serrilhados apresentaram alta amplitude e freqüência, iniciando e terminando em temperaturas compreendidas entre 100-110°C e 300-310°C respectivamente. Com a elevação da taxa de deformação a amplitude e freqüência do serrilhado na curva tensão deformação diminuem e as temperaturas nas quais se inicia e termina o efeito PLC são deslocadas para maiores
valores, TABELA 5.3. Isso também está de acordo com o exposto nas seções 3.3 e 3.4, onde se explica que com o aumento da taxa de deformação o tempo de parada das deslocações perante um obstáculo transponivel é reduzido, sendo assim se faz necessária maior mobilidade dos átomos solutos para formação das atmosferas de Cottrel em um tempo menor, deslocando o inicio do PLC para maiores temperaturas onde a difusividade e conseqüentemente mobilidade atômica são maiores. As temperaturas de início do efeito PLC são aquelas onde as curvas de tração apresentaram os primeiros serrilhados logo após o patamar do limite de escoamento.

TABELA 5.3: Temperatura de início e termino do efeito PLC para os aços B800 e B850 nas diversas taxas de deformação empregadas.

Aço	Início	o do Efeito PLC	Desaparecimento do Efeito PLC		
	َدُ (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
B800	10-1	175	375		
	10-2	145	350		
	3,5 x 10 ⁻³	127	325		
	10-3	109	300		
	10 ⁻⁴	80	275		
B850	10-1	185	375		
	10-2	140	325		
	3,5 x 10 ⁻³	130	315		
	10-3	107	300		
	10 ⁻⁴	85	275		

Analisando as FIGURAS 5.5 e 5.6 também observa-se, para os dois aços, que no intervalo de temperatura onde ocorreu o envelhecimento dinâmico a capacidade de encruamento aumenta com a temperatura até um valor e a partir deste valor diminui com o aumento desse parâmetro (fato evidenciado pela maior inclinação das curvas na região de deformação plástica uniforme). Esse efeito novamente foi mais intenso para as menores taxas de deformação, para as quais o fenômeno de envelhecimento é muito mais intenso, como discutido anteriormente. A causa do aumento da capacidade de encruamento é devido a grande quantidade de novas deslocações que são nucleadas, essas por sua vez passam a interagir com as deslocações que tiveram o seu movimento prejudicado quando foram ancoradas pelos átomos de solutos, dificultando a deformação plástica (GUNDUZ *et. al*, 2006).

As FIGURAS 5.7 e 5.8 mostram a evolução do limite de escoamento e limite de resistência, respectivamente, com a temperatura de ensaio e a taxa de deformação para os dois aços contemplados nesse estudo.



FIGURA 5.7: Evolução do limite de escoamento com a temperatura de ensaio. a) Aço B800, b) Aço 850.



FIGURA 5.8: Evolução do limite de resistência com a temperatura de ensaio. a) Aço B800, b) Aço 850.

De acordo com a FIGURA 5.7 o limite de escoamento diminuí de forma suave com a temperatura, contudo com a sua elevação ele começa a formar uma espécie de platô, a sua taxa de redução se torna menor, esse platô esta dentro do intervalo onde ocorre o envelhecimento dinâmico. Depois de atingida uma temperatura, que coincide aproximadamente com o fim dos serrilhados para cada taxa de deformação, o limite de escoamento cai de forma brusca. Na FIGURA 5.7 foi difícil analisar a influência da taxa de deformação no limite de escoamento, devido à dispersão dos dados como uma tendência, pode-se dizer que a temperatura de fim do patamar foi deslocada para maiores valores com o incremento da taxa de deformação.

Na FIGURA 5.8 observa-se que o limite de resistência sofre uma redução pouco acentuada no intervalo de temperaturas inferiores aquelas onde se inicia o efeito PLC para cada taxa de deformação, entretanto atingida essa temperatura o mesmo aumenta progressivamente até atingir um valor máximo e então cai acentuadamente com o aumento da temperatura de ensaio. Esse máximo coincide com a temperatura onde termina o efeito PLC, o que está de acordo com KEH et al. (1968), conforme discutido na seção 3.3. A temperatura na qual ocorre o máximo aumenta com a taxa de deformação e a sua amplitude se torna menor, comportamento esperado já que para maiores taxas os efeitos do envelhecimento são menos intensos. Em temperaturas entre 25 e 50°C o limite de resistência é praticamente independente da taxa de deformação, quando a temperatura de inicio do efeito PLC é atingida a dependência de σ_r com a taxa de deformação se torna inversa em relação a que seria esperada caso não ocorresse envelhecimento dinâmico, ou seja, ao invés de se tornar maior com o aumento da taxa de deformação ele se torna menor, o coeficiente de sensibilidade da tensão a taxa de deformação é negativo nessa região (REED-HILL, 1977). Como discutido anteriormente isso é devido a um menor tempo de espera das deslocações, sendo assim fica mais difícil a formação de atmosferas de Cottrel e o material se torna menos resistente. A altas temperaturas fica clara a dependência do limite de resistência com a taxa de deformação, é fácil notar que quando se aumenta a taxa o limite de resistência é maior, isso porque em temperaturas elevadas a ativação térmica se torna um importante mecanismo auxiliando as deslocações a vencerem obstáculos, a medida que se aumenta

a temperatura o coeficiente de sensibilidade da tensão a taxa de deformação se torna positivo (Dieter, 1981).

A FIGURA 5.9 mostra a evolução do alongamento total com a temperatura de ensaio e taxa de deformação. O alongamento total decresceu continuamente com o aumento da temperatura de ensaio, passando por um valor mínimo compreendido aproximadamente entre 100 e 325°C, que corresponde a faixa de temperatura onde ocorre a fragilização azul em aços carbonos convencionais (REED-HILL, 1977). Continuando o aumento da temperatura ele voltou a crescer atingindo um máximo para então decrescer, passando por um novo valor mínimo entre 450 e 550°C e por fim crescer novamente em temperaturas superiores. Comportamento típico a esse foi obtido por BAIRD et al. (1972) estudando ligas ternárias e quartenárias a base de ferro-cromo-molibdêniocarbono e/ou nitrogênio. As temperaturas onde ocorreram os mínimos e o máximo foram deslocadas para maiores valores com o aumento da taxa de deformação, sendo que as magnitudes deles apresentaram comportamento inverso, ou seja, tiveram seus valores reduzidos quando a taxa de deformação foi aumentada. A queda de ductilidade a altas temperaturas em adição a fragilização azul a baixa temperaturas pode ser atribuída a ocorrência de alguma forma de envelhecimento por deformação ou a um processo de precipitação induzido por deformação (BAIRD et al., 1972). A existência de mínimo na ductilidade a baixas temperaturas é um comportamento esperado, um efeito secundário do envelhecimento dinâmico e pode ser racionalizado em termos tanto do mínimo no coeficiente de sensibilidade da tensão a taxa de deformação ou em termos do pico na taxa de encruamento ou como uma combinação dos dois efeitos (REED-HILL, 1977).



b) Aço B850

FIGURA 5.9: Evolução do alongamento total com a temperatura de ensaio. a) Aço B800, b) Aço B850.

A evolução do alongamento total em função a temperatura de ensaio apresentou o mesmo comportamento para os dois aços, os seus valores são praticamente similares se levado em conta as dispersões experimentais, entretanto no aço B800 o valor mínimo da curva ocorreu a uma temperatura inferior do que no aço B850, isso se repetindo para todas as taxas de deformação. O aço B800 possuí uma quantidade maior de carbono em solução sólida, o que intensifica os efeitos do DSA deslocando os mínimos para menores temperaturas.

O envelhecimento dinâmico é um processo termicamente ativado, sendo, portanto dependente da temperatura e taxa de deformação. Assim é possível encontrar a energia de ativação relacionada ao seu início e desaparecimento. Processos termicamente ativados que envolvem a movimentação de átomos ou íons são facilmente modelados através de uma equação do tipo Arrhenius. É comum se estudar a cinética de envelhecimento dinâmico relacionando as temperaturas para início e desaparecimento do efeito PLC e a temperatura de máximos nas curvas de limite de resistência versus temperatura de ensaio com a taxa de deformação.

De acordo com a Equação 3.2 construindo um gráfico relacionando a taxa de deformação e a temperatura de inicio do efeito PLC é possível encontrar a energia de ativação do processo através do cálculo da inclinação da curva obtida.

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\rho_m bI}{T} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$
 Eq.: 3.2

Como discutido na seção 3.3 os termos $B\rho_m bl$ podem ser considerados constantes para efeitos práticos, de forma que organizando a equação o coeficiente angular da reta se torna -Q/R, onde Q é a energia de ativação para inicio do efeito PLC. A energia de ativação para o termino do feito PLC para cada taxa de deformação também pode ser encontrado utilizando uma equação similar a Equação 3.2, com a modificação de Q por Q', como discutido na seção 3.3.1.

Plotando os dados constantes na TABELA 5.3 obtém-se as curvas da FIGURA 5.10 para o aço B800:



FIGURA 5.10: Gráfico para cálculo da energia de ativação de início (I_{PLC}) e fim (D_{PLC}) do efeito PLC para o aço B800.

A energia de ativação para inicio e fim do efeito PLC no aço B800 foi de 97 ± 4 e 203 ± 11 KJmol⁻¹ respectivamente, para um intervalo de confiança de 90%. Esses valores estão acima dos que são geralmente reportados na literatura para aços carbono convencionais, onde Q oscila em torno de 76,1 e 84,1KJmol⁻¹ e Q' entre 125 a 158KJmol⁻¹, correspondendo aproximadamente à energia de ativação para a difusão de carbono/nitrogênio no reticulado cristalino da estrutura ferrítica no caso de Q e a soma dessa energia mais a energia de interação nitrogênio- deslocação ou carbono-deslocação no caso de Q' (SLESSWYK, 1960; KINOSHITA *et al.*, 1965; KARIMI TAHERI *et al.* 1995; GONZALEZ *et al.*, 2003; SERAJZADEH, 2004).

A elevada energia de ativação para início do efeito PLC no aço B800 pode ser explicada se levada em conta à presença de elementos de liga, tais como Mo e Mn, que por sua vez estão em solução sólida substitucional. Esses átomos substitucionais formam

dipolos com os átomos interticiais, processo viável termodinamicamente uma vez que a interação entre os campos de deformação de tração e compressão associadas a cada átomo reduz a energia livre global do sistema (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1994). A interação entre átomos substitucionais e átomos interticiais reduz a mobilidade desses últimos, ou seja, diminui os seus coeficientes de difusão em volume na estrutura ferrítica, fazendo com que seja necessária maior temperatura para que o carbono e/ou nitrogênio atinja a mobilidade suficiente e ocorra o envelhecimento dinâmico (BAIRD *et al.*, 1972; LESLIE, 1982). Esse é o fenômeno *interaction solid-solution hardening*, que é a formação de dipolos entre os átomos subistitucionais e o carbono, no caso do aço estudado, uma vez que ele praticamente não possui nitrogênio em solução sólida.

A energia de ativação para o termino do efeito PLC ou para os máximos na curva de limite de resistência versus temperatura da mesma forma que a energia de ativação para início do efeito PLC também é influenciada pela formação de clusters de átomos interticiais e substitucionais. A diferença entre a energia de ativação para o desaparecimento do efeito PLC, 203KJmol⁻¹, e energia de ativação para o seu início, 97KJmol⁻¹, é iqual a 106KJmol⁻¹ (1,10eV) que é um valor superior ao da energia de interação carbono deslocação, 0,75eV (GUNDUZ, 2002).

SERAJZADEH (2003) mostra o aumento da energia de ativação para início e desaparecimento do escoamento plástico descontínuo em um aço baixo carbono convencional quando se é adicionado elementos de liga tais como cromo e nióbio. Em seu trabalho fica evidente que a quantidade de elemento de liga influência fortemente no valor da energia de ativação, uma vez que dos aços estudados o que era mais ligado ao cromo (0,5%m/m) apresentou o maior incremento nos valores de Q e Q².

Na FIGURA 5.11 encontram-se as curvas da temperatura de início e desaparecimento do efeito Portevin-LeChatelier para o aço B850 em função da taxa de deformação.



FIGURA 5.11: Gráfico para cálculo da energia de ativação de início (I_{PLC}) e fim (D_{PLC}) do efeito PLC para o aço B850.

Os valores de Q e Q' para o aço B850 são de 96 \pm 5 e 208 \pm 20KJmol⁻¹ respectivamente. Se levado em conta o índice de confiança de 90% empregado para se chegar ao Δ Q pode-se considerar que os valores de energia de ativação para início e desaparecimento do efeito PLC são praticamente iguais para os dois aços estudados.

Esses valores no aço B850 por sua vez também são superiores aos valores relatados na literatura para aços carbono convencionais, indicando que nesse aço, da mesma forma que no aço B800, o envelhecimento dinâmico não é devido ao simples ancoramento das deslocações pelos átomos de carbono formando atmosferas de Cottrell, há a formação de dipolos de átomos subistitucionais e interticiais.

5.2.3 - Influência da Temperatura de Acabamento no Envelhecimento Dinâmico

O comportamento dos dois aços em relação ao limite de escoamento e ao limite de resistência foram similares se desprezados os erros experimentais, como pode-se observar na FIGURA 5.12. A única diferença apreciável foi a maior resistência ao escoamento e mecânica do aço B800 que como já discutido anteriormente pode ser atribuída a um menor tamanho de grão ferrítico, maior grau de encruamento desse aço e ao maior teor de carbono em solução sólida. Os efeitos do envelhecimento dinâmico parecem ser mais intensos no aço B800, uma vez que de acordo com a FIGURA 5.12a o patamar na curva limite de escoamento desse aço termina em temperatura superior ao do aço B850 e a temperatura de máximos na curva de limite de resistência é também superior, FIGURA 5.12b.

Todos esses comportamentos discutidos até aqui são similares aos apresentados por aços carbono convencionais, com a diferença que ocorrem em temperaturas consideravelmente superiores, conforme visto na seção 5.2.2. O envelhecimento dinâmico em aços carbono convencionais ocorre para temperaturas compreendidas entre 100 e 400°C (LI *et al.*, 1978; KARIMI TAHERI *et al.*, 1995).





FIGURA 5.12: Comparação de propriedades mecânicas. a) LE, b) LR.

A FIGURA 5.13 compara a ductilidade do aço B800 e B850 para uma taxa de deformação de 10^{-3} s⁻¹.



FIGURA 5.13: Comparação do comportamento do alongamento total para o aço B800 e B850 em uma taxa de deformação de 10⁻³s⁻¹.

5.3 – Determinação da Contribuição da Precipitação Secundária à Resistência ao Fogo

As microestruturas dos aços estudados depois do tratamento de precipitação não apresentaram diferença perceptível quando comparadas as microestruturas na condição como recebida, FIGURA 5.1 a 5.4. Ainda continuam presentes os grãos alongados de ferrita e perlita juntamente com ilhas esparsas de martesinta, FIGURA 5.14.



a) MO, 200x.



b) MEV, 2000x

FIGURA 5.14: Microestrutura do aço B800 depois de envelhecido a 400°C. a) MO,

200x, b) MEV, 2000x.

O aço B850 também não sofreu nenhuma alteração microestrutural perceptível depois do envelhecimento a 400°C, conforme a FIGURA 5.15. Em nenhum dos dois aços foi possível observar a presença de precipitados nas imagens de MEV.



a) MO, 200x.



b) MEV, 2000x

FIGURA 5.15: Microestrutura do aço B850 depois de envelhecido a 400°C. a) MO, 200x, b) MEV, 2000x.

Na FIGURA 5.16 são mostradas as curvas de dureza Vickers (HV) em função da temperatura de envelhecimento para o aço B800 e B850.



b) Aço B850

FIGURA 5.16: Curva de dureza em função da temperatura de envelhecimento. a) Aço B800, b) Aço B850.

As curvas de dureza dos dois aços apresentaram comportamento semelhante, apesar do aço B800 apresentar uma dureza ligeiramente superior a do aço B850, concordando com a sua maior resistência mecânica como mostrado previamente.

A literatura afirma que a resistência mecânica a temperaturas elevadas em aços resistentes ao fogo é principalmente devido a uma forte precipitação secundária que se daria a temperaturas compreendidas entre 600 e 700°C (CHIJIIWA *et al.*, 1993; KELLY *et al.*, 1999), entretanto nesse estudo tanto o aço B800 quanto o B850 apresentaram a maior intensidade de precipitação à 400°C, temperatura bem abaixa da descrita pelos demais pesquisadores.

Apesar dos picos de precipitação presentes na FIGURA 5.16 suas amplitudes não foram significativas em relação a dureza do aço na condição como recebido. Na curva correspondente ao aço B800 ouve um incremento de 6,6% na dureza para a temperatura de envelhecimento de 400 se comparada à dureza da condição não envelhecida. No caso do aço B850 esse aumento da dureza foi de apenas 2,9%. Para esses cálculos não foram levadas em contas as dispersões experimentais, se tais forem incluídas o aumento de dureza na temperatura do pico seria ainda menor.

Uma das possíveis explicações para o pico de dureza máxima ter ocorrida a temperaturas inferiores da esperada é o maior teor de silício do aço B800 e B850 quando comparado ao teor do mesmo elemento nos aços resistentes ao fogo geralmente estudados na literatura (PANIGRAHI, 2006). SANTOS (2004) também obteve o pico de dureza a temperatura diferente da esperada para um aço de composição química parecida, 400°C, ele atribui isso a influência do teor elevado de silício nesse aço, concordo com as afirmações de PICKERING (1978), onde o silício aumentaria os efeitos do endurecimento secundário deslocando ao mesmo tempo a temperatura de dureza máxima para menores valores.

Na TABELA 5.4 e 5.5 se encontram os resultados extraídos em ensaio de tração realizados a 25 e 600°C para o aço B800 e B850 na condição como recebido e na condição envelhecida na temperatura de dureza máxima (400°C).

O limite de escoamento dos aços B800 e B850 sofreram pequeno aumento à temperatura ambiente depois que eles foram envelhecidos a 400°C, no caso do primeiro o aumento foi de 3,6 % e no caso do segundo de 3,8 %, o limite de resistência também sofreu um pequeno aumento e o alongamento total permaneceu praticamente o mesmo. Quando envelhecidos a 400°C e ensaiados a 600°C os dois aços mantiveram as mesmas propriedades apresentadas na condição como recebidos e ensaiados a 600°C, se considerados os desvios padrões inerentes ao método experimental.

Os resultados da TABELA 5.4 sugerem que a precipitação secundaria não é o principal mecanismo responsável pela resistência a temperaturas elevadas nesse aço resistente ao fogo de base P e Si, em vista do tratamento de precipitação na temperatura de dureza máxima não ter acrescentado ganho substancial de resistência a 600°C. Isso sugere que nesse tipo de aço algum outro mecanismo pode estar contribuindo de forma bem mais significativa.

	Aço não tratado			Aço tratado		
Temperatura (°C)	σ _e (MPa)	σ _R (MPa)	A _t (%)	σ _e (MPa)	σ _R (MPa)	A _t (%)
25	475±2	603 ± 3	26±2	492±11	609±9	26±1
600	288±2	294 ± 2	28±1	282±16	287±11	26±4

TABELA 5.4: Propriedades mecânicas do aço B800 não tratado e submetido aotratamento de precipitação.

	Aço não tratado			Aço tratado		
Temperatura (°C)	σ _e (MPa)	σ _R (MPa)	A _t (%)	σ _e (MPa)	σ _R (MPa)	A _t (%)
25	441±6	563 ± 1	27±2	458±5	576±6	27±1
600	236±4	243±9	30±1	239±11	257±1	31±2

TABELA 5.5: Propriedades mecânicas do aço B850 não tratado e submetido ao tratamento de precipitação.

A FIGURA 5.17a mostra a evolução da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a 400°C para o aço B800. A dureza máxima é atingida com 30 minutos de envelhecimento, após esse tempo os precipitados começam a coalescer, com conseqüente queda no seu valor. As mesmas observações podem ser feitas para o aço B850, FIGURA 5.17b. O tempo entre o início do aquecimento dos corpos de prova e o termino do ensaio de tração não excedeu 5 minutos para taxas de deformação superiores a 10⁻⁴s⁻¹. No caso dos corpos de prova envelhecidos e ensaiados à 600°C pareceu ter havido coalescimento dos precipitados mesmo com um tempo tão curto de ensaio, assim fica claro que a precipitação secundária não influenciou no limite de escoamento.



FIGURA 5.17: Curva de dureza em função do tempo de envelhecimento a 400°C.

a) Aço B800, b) Aço B850

Adicionalmente foram realizados ensaios de tração em corpos de prova envelhecidos a 400°C na temperatura e taxa de deformação onde a intensidade do efeito PLC foi mais forte, 250°C a 10^{-3} s⁻¹. A FIGURA 5.18 compara a curva tensão-deformação dos aços no estado como recebido e no estado envelhecido.

O objetivo desses ensaios foi verificar se após o tratamento de precipitação o envelhecimento dinâmico teve os seus efeitos reduzidos, como seria esperando caso ocorrese uma forte precipitação de carbonetos de molibdênio e/ou carbonitreto de nióbio. Como se observa na FIGURA 5.18 ouve uma alteração muito suave na curva tensão deformação depois que os corpos de provas foram envelhecidos. No caso de aço B800 o limite de escoamento definido foi reduzido suavemente, entretanto a amplitude dos serrilhados no regime plástico de deformação sofreu uma redução muito pequena. O aço B850 praticamente manteve as curvas de tração inalteradas após o envelhecimento. A magnitude do limite de escoamento, limite de resistência e alongamento total permaneceu praticamente inalterado após o envelhecimento, se for consideradas as oscilações inerentes aos ensaios de tração.



FIGURA 5.18: Curvas tensão x deformação de corpos de prova como recebidos (N. Env.) e envelhecidos (Env.) a 400°C ensaiados a 250°C. a) Aço800, b) Aço 850.

6 - Conclusões

As investigações realizadas em dois aços produzidos por laminação controlada, de temperatura final de laminação de 800 e 850°C, e composição química base P-Si-Mo-Nb conduzem as seguintes conclusões:

- Os dois aços investigados satisfizeram o requisito de resistência ao fogo, uma vez que nos dois casos a razão entre o limite de escoamento a 600°C e o limite de escoamento mínimo especificado à temperatura ambiente foi maior que 0,67;
- Para as duas temperaturas de acabamento investigadas os aços resistentes ao fogo considerados nesse trabalho apresentam manifestações de envelhecimento dinâmico semelhantes àquelas apresentadas pelos aços carbono. No entanto estas manifestações ocorrem em temperaturas mais altas e são menos intensas do que nos aços carbono;
- Os valores de energia de ativação para o início e para o desaparecimento do efeito Portevin-LeChatelier sugerem que nos aços resistentes ao fogo estudados a mobilidade das atmosferas das deslocações é afetada pela presença de solutos substitucionais como Mn, Mo e Nb através da formação de dipolo C-soluto substitucional. Assim o efeito *interaction solid solution hardening*, ISSH, aportaria uma contribuição importante através do envelhecimento dinâmico associado ao carbono, para a resistência ao fogo nos aços estudados.
- A temperatura de acabamento após laminação a quente influencia a resistência ao fogo, através dos efeitos de envelhecimento dinâmico, dos aços estudados. Para a temperatura mais baixa (800°C) o teor de carbono retido em solução sólida supersaturada é maior do que para a temperatura mais alta (850°C), o que aumenta a susceptibilidade ao envelhecimento dinâmico e a portanto razão entre o limite de escoamento a 600°C e o limite de escoamento mínimo especificado à temperatura ambiente, sem afetar a tenacidade;

 Para nenhuma das duas temperaturas de acabamento consideradas o aumento de dureza devido à precipitação foi maior do que 7% do valor da dureza do material não tratado. Assim a precipitação secundária não contribuiu para a resistência ao fogo, uma vez que o pequeno aumento de dureza devido à precipitação foi contrabalançado pelo coalescimento dos precipitados secundários em temperaturas entre 400°C e 600°C.

7 - Relevância dos Resultados

Os aços resistentes ao fogo vem sendo muitos estudados, tanto por universidades, centros de pesquisas e grandes corporações em todo o mundo desde a década de 90, devido a sua importância no que diz respeito à segurança e custo de edificações. Na literatura há uma boa aceitação de que a precipitação secundária dos elementos de liga seria o principal mecanismo de resistência a temperaturas elevadas, os resultados desse estudo, no entanto, mostraram que o envelhecimento dinâmico também contribui de forma significativa, e de certa forma até mais que a precipitação secundária. Apesar dessa afirmativa soar pretensiosa não é de muito difícil aceitação se lembrado que os aços resistentes ao fogo foram inspirados em outra classe de aços já bem conhecidos, os aços resistentes ao calor, que desde dos anos 70 é sabido que o envelhecimento dinâmico tem um papel importante para a sua resistência ao fenômeno de fluência.

8 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões de trabalhos futuros é importante dar continuidade ao estudo através da investigação dos precipitados formados tanto no processo de laminação como após o tratamento de precipitação. Essa etapa deverá será realizada com a associação de imagens de MET e dados obtidos no programa TermoCalc.

A investigação do aço resistente ao fogo produzido pela Nippon Steel, que foi o primeiro aço comercial desse tipo e serviu de motivação para dezenas de estudos, no que diz respeito ao seu comportamento relativo ao envelhecimento dinâmico, também pode contribuir de forma a corroborar os resultados desse trabalho.

9 - Referências Bibliográficas

AKBARPOUR, M.R.; High Temperature Mechanical Properties of Triple Phase Steels. *Materials Letters*, v. 60, pp. 1780-1784, jul/2006.

ASSEFPOUR-DESFULY, M.; HUGAAS, B. A.; BROWNRIGG, A. Fire Resistant High Strength Low Alloys Steels. *Materials Science and Technology*, v. 6, pp. 1210-1214, Dez/90.

BAIRD, J. D.; JAMIESON, A., High Temperature Tensile Properties of Some Synthesized Iron Alloys Containing Molybdenum and Chromium. *Journal of the Iron and Steel Institute*, November, 1972, pp.841-846

BAIRD, J.D., JAMIESON, A. Journal of the Iron and Steel Institute, V. 204, p.793-803, 1966.

BERNARDES, F. G.; Dimensionamento em Situação de Incêndio de Perfîs em Aços Estruturais Convencionais e Aços Resistentes ao Fogo, Departamento de Engenharia de Estruturas da UFMG, 2002, pp. 45-118. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Estruturas).

CAO, B. H.; JONAS, J. J. HASTINGS, P. R.; NICKOLETOPOULOS, N. Characterization and Control of Strain Aging in Boron Modified Medium Carbon Steel Wire Rods, 39TH MWSP Conf. Proc. ISS, v. 35, pp.783-789, 1998.

CHIJIIWA, R.; TAMEHIRO, H.; UEMORI, R.; HORII, Y.; YOSHIDA, Y.; FUNATO, K. Development and Practical Application of Fire-Resistant Steel for Buildings, *Nippon Steel Technical Report*, n. 58, pp. 47-55, julho/1993.

CHOCHARDT, A. W.; SCHOEK, G.; WIEDERSICH, H. Interaction Between Dislocations and Interstitial Atoms in Body-Centered Cubic Metals, *Acta Metallurgica*, v. 3, pp. 533, 1955.

COLLINS, L. E.; GODDEN M. J.; BOYD, J.D. Microstructures of Linepipe Steels. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.22, n. 2, pp. 169-179, 1983.

COUTINHO, C. A. B., *Materiais Metálicos para Engenharia*. 1^a Ed. Fundação Christiano Ottoni, Belo Horizonte, 1992. 405 pp.

DIETER, G. E. *Mechanical Metallurgy*, 2° Edição. New York: McGraw-Hill Book Company, 774p., 1981.

DONG, J. X.; SICILIANO F. Jr.; JONAS, J. J.; LIU, W. J.; ESSADIQUI, E. Effect of Silicon on the Kinetics of Nb(C, N) Precipitation During the Hot Working of Nb Bearing Steels, *ISIJ International*, v. 40, pp.613-618, 2000.

DUNNE, D. P.; GHASEMI BANADKOUKI, S. S.; YU, D. Isothermal Transformation Products in a Cu-bearing High Strength Low Alloy Steel. *ISIJ International*, v. 36, n. 3, pp. 324-333, 1996.

EKRAMI, A., High Temperature Mechanical Properties of Dual Phase Steels. *Materials Letters*, v.59, pp. 2070-2074, 2005.

ESPÍNDOLA, M. M. C. Estudo do Envelhecimento de Aços com Baixo Teor de Carbono Microligados ao B ou Nb, Produzidos via Lingotamento Contínuo. Belo Horizonte-MG: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG, 1994, 103p.

FARIA, A. V.; BARROS, H. N. O.; RATNAPULI, R. C.; MACHADO, D. M. Desenvolvimento de Aço Resistente ao Fogo. *Metalurgia & Materiais*, pp. 196-201 março/1996.

FUSHIMI, M.; KEIRA, K.; CHIKARAISHI, H. Development of Fire Resistant Steel Frame Building Structures. *Nippon Steel Technical Report*, n. 66, pp. 29-36, julho/1995.

GHASEMI BANADKOUKI, S. S. G.; YU, D. DUNNE, D. P. Age Hardening in a Cubearing High Strength Low Alloy Steel. *ISIJ International*, v. 36, n. 1, pp. 61-67, 1996.

GONZALEZ, B. M.; MARCHI, L. A.; FONSECA, E. J.; MODENESI, P. J.; BUONO, V. T. L., Measurement of Dynamic Strain Aging in Perlitic Steels by Tensile Test, *ISIJ Internacional*, v. 43, n. 3, pp. 428-432, 2003.

GORNI, A. A.; MEI, P. R. Austenite Transformation and Age Hardening of HSLA-80 and ULCB Steels. *Journal of Materials Processing Technology*, n. 155-156, pp. 1513-1518, 2004.

GUNDUZ, S.; Dynamic Strain Aging Effects in Niobium Microalloyed Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 29, n. 5, pp. 341-356, 2002.

GUNDUZ, S.; COCHRANE RC, Effect of Dynamic Strain Aging on Mechanical Properties of Vanadium Microalloyed Steel, *Materials Science and Techonolgy*, v 19, n 4, pp. 422-428, 2003.

GUNDUZ, S.; ACARER, M., The Effect of Heat Treatment on High Temperature Mechanical Properties of Microalloyed Medium Carbon Steel, *Materials & Design*, v 27, pp 1076-1085, 2006.

HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADESHIA, H. K. D. H, *Steels: microstructure and properties.* 2ed. London: Edward Arnold, 1995. 324p.

HUMPHREYS, A.O.; LIU, D. S.; TOROGHINEZHAD, M. R.; JONAS, J. J. Effect of Chromium and Boron Additions on the Warm Rolling Behavior of Low Carbon Steels, *Iron and Steel Institute of Japan* (supplement), v. 42, pp. S52-S56, 2002.

KAMADA, Y.; FUKUDA, Y.; NAKAZATO, T.; HIRAYAMA, H.; KAWANO, K.; OGATA, R. Fire Resistant Steel, *Sumitomo Metals*, v.47, n. 7, pp. 23, 1991.

KARABULUT, H.; GUNDUZ, S., Effect of Vanadium Content on Dynamic Strain Ageing in Microalloyed Medium Carbon Steel, *Materials & Design*, v 25, pp 521-527, 2004.

KARIMI TAHERI, A.; MACCAGNO, T.M. and JONAS, JJ, Dynamic Strain Aging and the Wire Drawing of Low Carbon Steel Rods. *ISIJ International*, v 35, n 12, pp. 1532-1540, 1995.

KEH, A. S.; NAKADAH, Y.; LESLIE, W. C. *Dislocation Dynamics*, ed. By ROSENFIELD, G. T.; HAHN, A. L.; BEMENT, JR.; JAFFEE, R. I. (1968) McGraw Hill, New York, 381p.

KELLY, F.S.; SHA, W. A Comparasion of the Mechanical Properties of Fire-Resistant and S275 Structural Steels. *Journal of Constructional Steel Research*, n.50, p.223-233, 1999.

KINOSHITA, S.; WRAY, P. J.; HORNE, G. T., Some Observations on the Portevin-Le Chatelier Effect in Iron, The Metallurgical Society of AIME, v. 233, pp. 1902-1904, 1965.

KLUEH, R. L., Interaction Solid-Solution Hardening in 2,25C-1Mo Steel. *Materials Science and Engineering*, n.35, p.239-253, 1978.

KRAUSS, G. *Steel: Heat Treatment and Processing Principles.* 2a ed. Ohio: ASM International, 1990, 497p.

LEE, W. B.; HONG, S. G.; PARK, C. G.; KIM, K. H.; PARK, S. H. Influence of Mo on Precipitation Hardening in Hot Rolled HSLA Steels Containing Nb. *Scripta Materialia*, v. 43, n. 4, pp. 319-324, 2000.

LESLIE, W. C., *The Physical Metallurgy of Steels*. 1^a. Edição. Tokyo: McGraw-Hill Book Company, 1981. 396 p.

LI, C. –C.; LESLIE, W. C., Effects of Dynamic Strain Aging on the Subsequent Mechanical Properties of Carbon Steels, *Metallurgical Transactions A*, v. 9A, pp. 1765-1774, 1978.

LOU, S.; NORTHWOOD, O. D. Effect of Carbon and Nitrogen Content on Dynamic Strain Aging in Low Carbon Steels, *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 33, n. 3, pp. 243-249, 1994.

MIZUTANI, Y.; ISHIBASHI, K.; YOSHII, K.; WATANABE, Y.; CHIJIIWA, R.; YOSHIDA, Y. 590Mpa Class Fire Resistant Steel for Building Structural Use. *Nippon Steel Technical Report*, n. 90, pp. 45-52, julho/2004.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *Mechanical and Metallurgical Analysis of Structural Steel (Draft)*. Federal Building And Fire Safety Investigation Of The World Trade Center Disaster. Executive Summary, Extracted from NIST NCSTAR 1-3 (Draft), 10p, junho/2005.

NEMAT-NASSER, S., GUO, W. –G., Thermomechanical Response of HSLA-65 Steel Plates: Experiments and Modeling, *Mechanics of Materials*, v. 37, pp. 379-405, 2005.

NIPPON STEEL NEWS. *Nippon Steel Develops New Fire Resistant Structural Steel.*, p.2, Março/Abril 1989.

NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, *Fire Safe Design in Building Using Fire Resistant Steel Without Fire Protection*, n. 77-78, pp. 88-89, julho/1998.

NKK NEWS. Fire-Proof Structural Steel for Plates Developed, Abril/1989.

PANIGRAHI, B. K. Microstructures and Properties of Low-Alloy Fire Resistant Steel. *Bull. Mater. Sci., Indian Academy of Sciences,* v. 29, n. 1, pp. 59-66, 2006.

PARK, SUNG-HO; PARK; CHAN-GYUNG; HONG, SEUNG-GAB; LEE, WON-BEON. Carbide Precipitation and High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33A, n. 7, pp. 1689-1698, Junho/2002.

PENG, K; QIAN, K.; CHEN, W. Effect of Dynamic Strain Aging on High Temperature Properties of Austenitic Stainless Steel. *Materials Science and Engineering A*, n. 379, pp. 372-377, March/2004.

PETARRA, D. P.; BESHERS, D. N. Cold-Work Internal Friction Peak in Iron, *Acta Metallurgica*, v. 15, pp. 791-800, 1967.

PICKERING, F. B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, Essex, England, 1978.

REED-HILL, R. E. On The Dynamics of Dislocation Pinning During Dynamic Strain Aging. *Reviews on the Deformation Behavior of Materials*, v. 2, n. 1, pp. 217-242, 1977.

REED-HILL, R. E; ABBASCHIAN, R. *Physical Metallurgy Principles*, 3^a. Edição. PWS-Kent Publishing Company, 1994. 926 pp.

SAKUMOTO, Y.; NISHIGAKI, T.; IKEDA, K.; KOHNO, M. *Fire Resistance Of Steel Frames.* In: JOINT MEETING, 35TH, 2003, Japan, 11p.

SANTOS, O. J. *Caracterização Microestrutural e Mecânica de Aços Resistentes ao Fogo a Base de Mo-Si-P*. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG. 2004, 132p.

SERAJZADEH, S., Serrated Flow During Warm Forming of Low Carbon Steels. *Materials Letters*, v. 57, pp. 4515-4519, 2003.

SERAJZADEH, S., Prediction of Flow Behavior During Warm Working, *ISIJ* International, v. 44, n. 11, pp. 1867-1873, 2004.

SHA, W.; KELLY, F.S.; GUO, Z.X. Microstructure and Properties of Nippon Fire-Resistant Steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 8, n. 5, p. 606-612, Outubro/1999.

SHA, W.; KELLY, F. S.; BROWNE, P.; BLACKMORE, S.P.O.; LONG, A.E. Development of Structural Steels With Fire Resistant Microstructures. *Materials Science and Technology*, v. 18, pp. 319-325, 2002.

SHA, W.; KELLY, F.S. Atom Probe Field Ion Microscopy Study of Commercial and Experimental Structural Steels with Fire Resistant Microstructures, *Materials Science and Technolgy*, v. 20, n. 4, pp. 449-457, 2004.

SLEESWYK, A. W., Blue-Brittle Armco Ingot Iron, *Acta Metallurgica*, v. 8, pp. 130-132, 1960.

STEEL TODAY AND TOMORROW. Fire Resistant Steel. n. 120, pp. 5-8, Outubro/1992.

UEMORI, R.; CHIJIIWA, R.; TAMEHIRO, H. AP-FIM Analysis of Ultrafine Carbonitrides in Fire-Resistant Steel for Building Construction. *Nippon Steel Technical Report*, pp.23-28, n.69, abril/96.

WALP, M. S.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K, Fire Resistant Steels, *Advanced Materials & Processes*, pp. 34-36, Outubro/ 2004.

WEIDIG, C.; ESPÍNDOLA, M.; GONZALEZ, B.M.; RODRIGUES, P.; ANDRADE, M., Dynamic Strain Aging in Low Carbon Steel Wire Rods. *Wire Journal International*, pp. 82-85, jan/1995.

YU, Q.; WANG, Z.; LIU X.; WANG G., The Effect of Delay Time after Hot Rolling on the Grain Size of Ferrite, *ISIJ International*, v. 44, n. 4, pp. 710- 716, 2004.


Anexo I



