

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“VARIAÇÃO DA REDUÇÃO DE ÁREA NA ESTRICÇÃO
COMO TEMPO, EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS,
EM UMAÇO MÉDIO-ALTO TEOR DE CARBONO”

Autor: Leandro Aparecido Marchi
Orientador: Prof. Paulo José Modenesi
Co-Orientador: Dr. Francisco Boratto
Agosto/2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Leandro Aparecido Marchi

“VARIÇÃO DA REDUÇÃO DE ÁREA NA ESTRICÇÃO
COMO TEMPO, EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS,
EM UMAÇO MÉDIO-ALTO TEOR DE CARBONO”

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
Orientador: Prof. Paulo José Modenesi
Co-Orientador: Dr. Francisco Boratto

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2005

A Deus, por mais uma benção.
À minha família, em especial,
aos meus pais, Odemar e
Marlene. À minha esposa,
Edilaine.

À querida e inestimável
professora Berenice.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho, e em especial:

À Deus, por ter dado força e sabedoria para conclusão deste grande passo em minha vida.

À professora Berenice Mendonça Gonzalez, pelo voto de confiança, pelo carinho, consideração, ensinamentos que me têm devotado ao longo de todos estes anos de convivência e pela incansável colaboração na realização deste trabalho.

Ao professor Paulo José Modenesi, pela orientação e pela confiança em mim creditada.

Ao Doutor Francisco Boratto, pela co-orientação, grande incentivo e ajuda na realização deste trabalho e pela amizade sincera.

Ao Engenheiro Ricardo Corrêa Botelho, pela amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Engenheiro Fábio da Silva Borchardt pela participação na execução deste trabalho e pela confiança em mim creditada.

Aos amigos Marta Ribeiro dos Santos, Wagner Custódio de Oliveira, José Pedro Gonçalves, Marília Brum Nascimento, Ronaldo Felisberto de Oliveira, Genivaldo Paulo de Matos, Sebastião D'Avila Silva, Sidney Braga Faria, André Luiz Assunção, professores e funcionários do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG e da Belgo Siderurgia – João Monlevade.

À Belgo Siderurgia, na pessoa do Gerente João Garcia Ramalho, pela oportunidade de trabalho, patrocínio e apoio recebidos.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1- Variação da deformação até a fratura com o tamanho de grão austenítico prévio (d_0) em um aço eutetóide com a estrutura completamente perlítica para diferentes espaçamentos interlamelares.....8
- Figura 3.2- Efeito da relação entre tamanho de grão ferrítico e tamanho de colônia de perlita, para frações volumétricas variáveis de perlita, na temperatura de transição ao impacto.....8
- Figura 3.3- Variação da deformação até a fratura em função do espaçamento interlamelar da perlita para um aço eutetóide.....9
- Figura 3.4- Efeito de partículas de 2ª fase na ductilidade do aço.....12
- Figura 3.5- Influência do teor de nitrogênio solúvel na variação percentual do limite de escoamento, P, e da estrição, Z, em aços perlíticos trefilados para 86% de redução de área e envelhecidos por 5 minutos entre 60 e 300°C.....13
- Figura 3.6- Variação da redução de área na estrição, Z, com a temperatura de envelhecimento por um tempo de 8 minutos, para um aço perlítico contendo 30ppm de nitrogênio em solução sólida, pré-deformado em tração de 1,2%.....14
- Figura 3.7- Resistência à fadiga estática para um aço 4340 tratado para 1600MPa e fragilizado por hidrogênio por carregamento catódico. Cada curva corresponde a um determinado tempo de recozimento a 150°C.....16
- Figura 3.8- Variação da redução de área na estrição com o tempo de polarização (ou carregamento) catódica (teor de hidrogênio) em um aço para mola ligado ao Cr e V.....17
- Figura 3.9- Variação da ductilidade em tração com a temperatura para um aço 1020 carregado com hidrogênio para duas diferentes taxas de deformação. O número nas curvas representa o tempo de carregamento catódico em horas; o aumento do tempo de carregamento corresponde a um maior teor de hidrogênio.....18
- Figura 3.10- Propriedades em tração à temperatura ambiente de um aço de baixo teor de carbono: (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência; (c) Alongamento; (d) Redução de área na estrição.....19

Figura 5.1-	Microestrutura da seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm. Ataque Nital 2%. Aumento 200X. (MO).....	27
Figura 5.2-	Microestrutura da seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm. Ataque Nital 2%. Aumento 2000X. (MEV).....	28
Figura 5.3-	Seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm, polida e não atacada. Aumento 200X. (MO).....	29
Figura 5.4-	Microestrutura do fio-máquina com diâmetro de 8,0mm. Ataque Nital 2% Aumento 2000X. (MEV).....	30
Figura 5.5-	Curva tensão <i>versus</i> deformação típica para o fio-máquina do aço em estudo.....	32
Figura 5.6-	Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 25°C.....	33
Figura 5.7-	Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 50°C.....	33
Figura 5.8-	Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 75°C.....	34
Figura 5.9-	Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 100°C.....	34
Figura 5.10-	Variação da redução de área na estrição em função do tempo para as temperaturas de tratamento consideradas.....	37
Figura 5.11-	Gráfico de $\ln(1/t)$ <i>versus</i> o inverso da temperatura absoluta ($1/T$) para um valor constante de Z igual a 40%.....	38
Figura 5.12-	Variação de $\ln c$ <i>versus</i> $1/T$, para os valores de c obtidos a partir do ajuste da variação de Z com t nas diferentes temperaturas estudadas.....	41
Figura 5.13-	Variação do erro relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 25°C.....	42
Figura 5.14-	Variação do erro relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 50°C.....	42
Figura 5.15-	Variação do erro relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 75°C.....	43
Figura 5.16-	Variação do erro relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 100°C.....	43
Figura 5.17-	Variação da redução de área na estrição com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente.....	45

Figura 5.18-	Varição da redução de área na estrição com a temperatura para amostras armazenadas a -18°C.....	46
Figura 5.19-	Varição da redução de área na estrição com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C testadas a $1.10^{-1}s^{-1}$	47
Figura 5.20-	Varição da redução de área na estrição com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C testadas a $5.10^{-3}s^{-1}$	48
Figura 5.21-	Varição da redução de área na estrição com a taxa de deformação para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C testadas a 25°C.....	49
Figura 5.22-	Varição do limite de resistência com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C testadas a 25°C.....	50
Figura 5.23-	Curvas tensão x deformação convencionais para amostras do aço alto carbono testadas na temperatura ambiente a $10^{-5}s^{-1}$	51
Figura 5.24-	Superfícies de fratura de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testadas imediatamente após resfriamento no Stelmor® na temperatura ambiente. 20X.....	52
Figura 5.25-	Superfícies de fratura de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro estocadas por 40 dias a 25°C testadas na temperatura ambiente. 20X.....	52
Figura 5.26-	Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testado imediatamente após resfriamento no Stelmor® na temperatura ambiente. 1000X (MEV).....	53
Figura 5.27-	Microfractografia da da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testado imediatamente após resfriamento no Stelmor® na temperatura ambiente. 1000X (MEV). Região a $\frac{3}{4}$ do raio.....	54
Figura 5.28-	Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de estocado por 40 dias a 25°C e testado na temperatura ambiente. 1000X (MEV).....	55

Figura 5.29- Microfractografia da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de estocado por 40 dias a 25°C e testado na temperatura ambiente 1000X. (MEV). Região a $\frac{3}{4}$ do raio.....55

LISTA DE TABELAS

TABELA III.1-	Composição química nominal de um aço alto carbono ligado ao Cr e Si (% em peso).....	3
TABELA IV.1-	Composição química do aço alto carbono estudado (% em peso) para os dois diâmetros considerados.....	22
TABELA IV.2-	Tempos e temperaturas de tratamentos.....	24
TABELA V.1-	Valores das propriedades mecânicas do fio-máquina de 14,30mm de diâmetro (média e desvio padrão de três ensaios).....	30
TABELA V.2-	Valores das propriedades mecânicas do fio-máquina de 8,0mm de diâmetro (média e desvio padrão de três resultados).....	31
TABELA V.3-	Valores dos parâmetros a , b e c da equação 5.1 obtidos por regressão não linear e do coeficientes de correlação r^2	35
TABELA V.4-	Temperaturas e tempos correspondentes a um valor constante de Z igual a 40%.....	38
TABELA V.5-	Energia de ativação obtida considerando-se diferentes valores de Z	39
TABELA V.6-	Valores de $\ln c$ e de $1/T$ correspondentes à cada temperatura de tratamento.....	40

LISTA DE NOTAÇÕES

A	Constante de proporcionalidade da Eq. 5.1
A	Alongamento total (%)
A_{gt}	Alongamento uniforme (%)
a	Constante da Eq. 5.1
b	Constante da Eq. 5.1
B	Constante da Eq. 3.7
B'	Constante de taxa da Eq. 3.10
c	Constante de proporcionalidade da Eq. 5.1
C_0	Concentração de hidrogênio para um tempo inicial
C_t	Concentração de hidrogênio para um tempo de tratamento igual a t
C_∞	Concentração de hidrogênio após a dessorção
d	Tamanho de grão ferrítico
d_0	Tamanho de grão austenítico
D'	Constante da Eq. 5.2
D_0	Diâmetro inicial do fio-máquina (mm)
D_f	Diâmetro final do fio-máquina (mm)
E	Constante da Eq. 5.2
E_D	Energia de ativação para a dessorção do hidrogênio (kJ/mol)
H_m	Energia de ativação para difusão do hidrogênio na rede do ferro (kJ/mol)
H_t	Energia de ativação para a captura do hidrogênio em um <i>trap</i> na rede do ferro(kJ/mol)
H_b	Energia de ligação hidrogênio- <i>trap</i> (kJ/mol)
L_0	Comprimento da amostra antes da fratura (mm)
L_u	Comprimento da amostra após a fratura (mm)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
P	Tamanho de colônia de perlita
Q	Energia de ativação do processo (kJ/mol)
Q	Redução de área na estrição
R	Constante universal dos gases (kJ/mol.K)
R_m	Limite de resistência (MPa)
$R_{p0,2\%}$	Limite de escoamento convencional a 0,2% de deformação (MPa)
S_0	Área inicial da seção transversal do fio-máquina (m ²)

S_p	Espaçamento interlamelar da perlita (nm)
S_u	Área final da seção transversal do fio-máquina (m^2)
t	Tempo de envelhecimento (s)
T	Temperatura absoluta (K)
Z	Redução percentual de área na estrição (%)
Y	Fração de hidrogênio liberada
ϵ	Deformação verdadeira
$\dot{\epsilon}$	Taxa de deformação (s^{-1})
ϵ_f	Deformação verdadeira até a fratura

RESUMO

Em função da sua elevada resistência à relaxação sob tensão, aços de alto carbono ligados ao Cr e Si vêm ampliando sua aplicação na fabricação de componentes para a indústria automobilística que sofrem beneficiamento (têmpera seguida de revenimento). Foi constatado que a redução de área na estrição de fio-máquina produzido com esta classe de aços pela Usina João Monlevade da Belgo Siderurgia aumentava com o tempo de estocagem no pátio de manuseio.

Para a identificação do mecanismo associado à esta variação, amostras armazenadas a -18°C após resfriamento no Stelmor[®] foram tratadas em diferentes condições de tempo e temperatura com o objetivo de determinar a cinética do processo responsável pela variação da ductilidade do aço estudado com o tempo.

A equação que expressa a variação da redução de área com o tempo sugere que o mecanismo responsável pelo processo é a dessorção de hidrogênio. A energia de ativação aparente determinada, $63,9\text{kJ/mol}$, indica que este mecanismo é controlado pela difusão do hidrogênio na ferrita, aprisionado temporariamente em sorvedouros “traps”, possivelmente microporos localizados nas interfaces matriz/inclusões não metálicas.

Foram também avaliados os efeitos da taxa de deformação e da temperatura de ensaio na ductilidade do aço estudado, como um método auxiliar para a identificação do mecanismo responsável pela variação na redução de área com o tempo. Os resultados obtidos para as amostras armazenadas a -18°C são compatíveis com o efeito do hidrogênio na ductilidade dos aços, cuja presença acarreta um decréscimo na deformação até a fratura com a diminuição da taxa de deformação.

As superfícies de fratura das amostras estocadas por 40 dias a 25°C e das amostras testadas logo após resfriamento no Stelmor[®] foram examinadas para caracterização de seus aspectos macro e microscópicos. As superfícies das amostras estocadas apresentaram *dimples*, característica de fratura dúctil. Nas superfícies de fratura das amostras testadas imediatamente após resfriamento foram identificados aspectos de clivagem, sugestivos de fragilização.

ABSTRACT

Due to their high resistance to stress relaxation, high carbon steels alloyed with Cr and Si have increasing application in the manufacture of quench and tempered components for the automobile industry. It has been observed that the reduction in area of wire rod stock produced with this class of steel at the João Monlevade plant of Belgo Siderurgia increased with time.

For the identification of mechanism associated with this change, specimens stored at -18°C after cooling in the Stelmor[®] were heat treated in different conditions of time and temperature, aiming to determine the kinetics of the process responsible for the ductility variation with time of the steel studied.

The equation expressing the variation of reduction in area with time suggests that the mechanism responsible by the process is hydrogen desorption. The apparent activation energy obtained, $63,9\text{kJ/mol}$, indicates that this mechanism is controlled by diffusion of hydrogen in ferrite, temporarily trapped in micropores localized in matrix/non-metallic inclusion interfaces.

The effects of the strain rate and test temperature on the ductility of the steel studied were also evaluated, as an auxiliary method to identify the mechanism responsible for the variation of reduction in area with time. The results obtained for the samples stored at -18°C are compatible with the effect of hydrogen in the ductility of steels, whose presence causes a decrease on the fracture strain with the increasing strain rate.

The fracture surfaces of specimens stored for 40 days at 25°C and those of the samples tested after cooling in the Stelmor[®] were analyzed to identify their macro and microscopic aspects. The surfaces of samples stored at room temperature showed dimples, characterizing ductile fracture. At the fracture surfaces of specimens tested after cooling, cleavage pattern was identified, indicating embrittlement.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3.1. Aços de Médio-Alto Teor de Carbono e sua Fragilização após Laminação a Quente.....	3
3.2. Ductilidade de Aços Médio e Alto Carbono Constituídos de Ferrita e Perlita..5	5
3.2.1. Medidas de Ductilidade.....	5
3.2.2. Fatores que Influenciam a Ductilidade de Aços de Alto e Médio Carbono.....	6
3.2.2.1. Tamanho de grão austenítico prévio.....	7
3.2.2.2. Espaçamento interlamelar da perlita e distribuição da ferrita pró-eutetóide.....	9
3.2.2.3. Solutos substitucionais e intersticiais	10
3.2.2.4. Inclusões não metálicas.....	11
3.3. Variações das Propriedades Mecânicas dos Aços no Intervalo de Temperatura Compreendido entre 20 e 300°C.....	12
3.3.1. Envelhecimento Após Deformação nos Aços.....	13
3.3.2. Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas dos Aços.....	15
3.3.3. Cinética de Dessorção de Hidrogênio.....	20
4.METODOLOGIA.....	22
4.1. Material.....	22
4.2. Caracterização do Material.....	23
4.2.1. Caracterização Microestrutural.....	23
4.2.2. Determinação das Propriedades Mecânicas	23
4.2.2.1. Fio-máquina com diâmetro igual a 14,3mm	23
4.2.2.2. Fio-máquina com diâmetro igual a 8,0mm	23
4.3. Tratamentos de Envelhecimento.....	24
4.4. Determinação da Cinética Associada à Variação com o Tempo da Redução de Área do Aço Alto Carbono.....	25
4.4.1. Ensaios Estáticos.....	25
4.4.2. Ensaios Dinâmicos	25
4.5. Análise das Superfícies de Fratura	26

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. Caracterização do Material	27
5.1.1. Características Microestruturais.....	27
5.1.2. Propriedades Mecânicas.....	30
5.1.2.1. Propriedades mecânicas do fio-máquina de diâmetro de 14,30mm.....	30
5.1.2.2. Propriedades mecânicas do fio-máquina com diâmetro 8,0mm.....	31
5.2. Cinética da Mudança de Redução de Área na Estricção com o Tempo de Estocagem para o Fio-Máquina de 14,30mm de Diâmetro.....	32
5.2.1. Variação da Redução de Área com o Tempo e Temperatura de Tratamento.....	32
5.2.2. Determinação da Energia de Ativação Associada à Variação de Z com o Tempo.....	37
5.3. Variabilidade das Medidas de Z em Todas as Condições de Tratamento... 41	
5.4. Variação da Redução de Área na Estricção e do Limite de Resistência com a Taxa de Deformação e Temperatura de Teste no Fio-Máquina com Diâmetro Igual a 8,0mm	44
5.4.1. Variação de Z com a Temperatura do Ensaio de Tração.....	45
5.4.2. Variação de Z com a Taxa de Deformação em Testes Realizados à Temperatura Ambiente.....	48
5.5. Aspectos das Superfícies de Fratura.....	51
6. CONCLUSÕES.....	57
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	59
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

Aços de médio-alto teor de carbono são amplamente utilizados na fabricação de elementos de máquina que sofrem beneficiamento (têmpera seguida de revenimento).

O fio-máquina de aço de alto teor de carbono, produzido na bitola de 14,30mm pela Belgo Siderurgia - Usina de João Monlevade, deve ser fornecido, de acordo com exigência de seus clientes, com um valor mínimo de redução percentual de área na estrição, Z, igual a 40%. Observa-se estatisticamente que o valor deste parâmetro, medido à temperatura ambiente logo após laminação a quente é de aproximadamente 30%. Foi constatado que o valor de Z aumenta com o tempo de estocagem, atingindo um valor de saturação entre 46 e 48% após um período de cerca de quarenta dias. Constatou-se também que, após ser estocado por um período de uma a duas semanas, o material passa a apresentar um valor de Z que atende à exigência do cliente. A variação de Z com o tempo na temperatura ambiente em um período de tempo desta ordem sugere que este processo esteja relacionado à difusão de C, N ou H em solução sólida na ferrita.

A estocagem para que o valor de Z atinja o mínimo exigido implica em prejuízo devido ao espaço físico ocupado, à possibilidade de oxidação do aço e ao não atendimento da demanda em tempo hábil.

Neste trabalho pretende-se investigar a influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico após laminação na variação de redução de área do fio-máquina de médio-alto teor de carbono visando identificar o processo responsável por esta variação e determinar o tempo mínimo de permanência do material em estoque de forma a minimizar os prejuízos decorrentes da estocagem.

2. OBJETIVOS

Este trabalho visa otimizar, em termos do valor de redução de área na estricção, o tempo de estocagem após laminação de fio-máquina do aço médio-alto teor de carbono. Os seus objetivos específicos são:

- Caracterizar a cinética do processo responsável pela variação na redução de área na estricção com o tempo neste aço;
- Determinar o tempo mínimo de estocagem na temperatura ambiente após laminação a quente que permita minimizar os prejuízos associados à esta etapa;
- Identificar o efeito dos elementos intersticiais (C, N e H) na variação da redução de área na estricção com o tempo, para o aço em estudo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.2. 3.1. AÇOS DE MÉDIO-ALTO TEOR DE CARBONO E SUA FRAGILIZAÇÃO APÓS LAMINAÇÃO A QUENTE

Aços que têm estrutura predominantemente perlítica são amplamente usados na fabricação de trilhos, rodas, cordoalhas para pneus, barras de reforço, eixos e fio-máquina para trefilação. Já os aços médio-alto carbono ligados, são usados principalmente após tratamento de beneficiamento (têmpera e revenimento), cujo exemplo de aplicação típica é a fabricação de parafusos de alta resistência.

A composição típica de um aço médio-alto teor de carbono ligado ao Cr e ao Si utilizado na fabricação de componentes para indústria automobilística é mostrada na tabela III.1.

TABELA III.1 – Composição química nominal de um aço médio-alto carbono ligado ao Cr e Si (% em peso)

C	Mn	Si	Cr
0,50 – 0,60	0,60 – 0,80	1,20 – 1,60	0,60 – 0,80

Este aço é recomendado para fabricação de componentes para automóveis que devam suportar tensões elevadas principalmente em temperaturas superiores à ambiente, uma vez que apresenta altos valores de limite de escoamento, limite de resistência e limite de fadiga na estrutura final de martensita revenida. Estes componentes são produzidos a partir do fio-máquina, por conformação a frio ou a quente.

Os requisitos para o fio-máquina de aços médio-alto teor de carbono, assim como para outros tipos de aços, especificam valores para a deformação até a fratura ou redução de área, entre outros, além de valores mínimos para limite de resistência e limites dimensionais. A área descarbonetada, assim como a qualidade superficial são outros dois requisitos importantes relacionados à qualidade do fio-máquina (LYMAN *et al.*, 1969).

Para certos componentes produzidos por conformação a frio, a partir do fio-máquina cuja composição é mostrada na tabela III.1, o valor mínimo especificado para a redução percentual de área na estrição, Z , é de 40% (DOVE *et al.*, 1983), em função da necessidade de trefilação logo no início do processo. Contudo, o valor obtido ensaiando o fio-máquina produzido pela Usina João Monlevade da Belgo Siderurgia à temperatura ambiente logo após laminação a quente é igual a $33\pm 3\%$. No entanto, observou-se que estocando as espiras por um período de alguns dias o valor de Z aumenta com o tempo, atingindo o valor especificado entre 7 e 14 dias e um valor de saturação entre 46 e 48% em 40 dias (BORATTO, 2004).

A única referência encontrada na literatura relatando aumento na redução de área com o tempo de estocagem em fio-máquina atribui o efeito ao envelhecimento após deformação por C e N (HASTINGS e HEREMA, 2001). Em um estudo sobre a influência da composição química, condições de laminação e método de teste sobre a variabilidade das propriedades mecânicas em tração de fio-máquina de aço SAE 1080 e diâmetro igual a 5,50mm, os autores observaram que um tratamento de 45 minutos a 250°C após laminação acarretava um aumento no valor médio de Z de 40,9% para 55,1%, enquanto que o desvio padrão relativo diminuía de 6,9% para 1,6%. HASTINGS e HEREMA (2001) comentam que é prática padrão na IVACO HOLLING MILLS (Canadá) recozer as amostras nas condições acima mencionadas antes de testá-las em tração, com o objetivo de reduzir os efeitos do envelhecimento. Segundo os autores, o recozimento de 45 minutos a 250°C é equivalente a um envelhecimento natural de 14 dias, período de tempo típico entre a laminação do fio-máquina e o recebimento do material pelo cliente.

No entanto, como após laminação a quente o fio-máquina apresenta estrutura completamente recristalizada, o mecanismo responsável pela variação de Z com o tempo não pode estar associado ao envelhecimento após deformação. Outro aspecto que sugere não se tratar de envelhecimento após deformação é que os resultados obtidos por estes autores indicam que o limite de resistência não apresentou decréscimo devido ao tratamento a 250°C por 45 minutos. Além disso, para que o efeito pudesse ser atribuído com segurança ao carbono e/ou nitrogênio seria necessário determinar a energia de ativação do processo.

Assim, outros fatores que influenciam a ductilidade e a redução de área na estrição dos aços com estrutura predominantemente perlítica devem ser considerados.

3.3. 3.2. DUCTILIDADE DE AÇOS MÉDIO-ALTO CARBONO CONSTITUÍDOS DE FERRITA E PERLITA

3.2.1. Medidas de Ductilidade

Segundo a definição empregada por DIETER (1986), ductilidade é uma propriedade qualitativa e subjetiva de um material. As medidas de ductilidade têm importância prática em três aspectos:

- Indicam o quanto um metal pode ser deformado sem sofrer fratura em operações de conformação;
- Fornecem uma estimativa para o projetista da capacidade do metal deformar antes da fratura. Uma alta ductilidade significa que o metal apresentará deformação localizada antes de fraturar caso o projetista erre no cálculo das tensões;
- Funcionam como um indicador de variações no nível de pureza ou condições de processamento. Medidas de ductilidade podem ser especificadas para assegurar a qualidade do material mesmo que não exista uma relação direta entre a medida de ductilidade e o desempenho em serviço.

As medidas convencionais de ductilidade que são obtidas do teste de tração são a deformação nominal até a fratura, A , designada como alongamento percentual e a redução de área na estrição, q . O alongamento percentual é definido por:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde L_u e L_0 são os comprimentos da amostra após a fratura e antes da fratura, respectivamente.

A redução de área na estrição ou redução de área na fratura, q , é dada por:

$$q = \frac{S_0 - S_u}{S_0} \quad (3.2)$$

onde S_0 e S_u são as áreas da seção transversal da amostra antes do teste e após a fratura (na região da fratura), respectivamente. A redução de área percentual na estrição, Z , é expressa por:

$$Z = q \cdot 100(\%) \quad (3.3)$$

Devido ao fato de que uma quantidade apreciável de deformação ocorre na estrição, o valor de A depende do comprimento inicial L_0 . Portanto, nas medidas de alongamento, o comprimento inicial, ou comprimento útil, L_0 , deve sempre ser especificado. Por outro lado a redução de área na estrição não depende da área inicial do corpo de prova.

A deformação verdadeira até a fratura, ϵ_f , é definida por:

$$\epsilon_f = \ln \frac{S_0}{S_u} \quad (3.4)$$

onde S_0 e S_u têm os significados anteriormente mencionados.

Pode-se mostrar que (DIETER 1986):

$$\epsilon_f = \ln \frac{1}{1-q} \quad (3.5)$$

A equação 3.5 mostra que os valores de q e de Z são determinados pelo valor de ϵ_f , e os fatores que influenciam ϵ_f , afetam Z da mesma maneira.

3.2.2. Fatores que Influenciam a Ductilidade de Aços de Médio-Alto Carbono

A composição química e o processamento termomecânico determinam, como para todas as ligas metálicas, a ductilidade dos aços de médio-alto carbono. Para o

presente estudo, é importante mencionar que a microestrutura do aço de alto teor de carbono ligado ao Cr e Si, após laminação e resfriamento no Stelmor[®], condição na qual é medida a redução de área, é constituída por aproximadamente 95% de perlita e 5% de ferrita.

Serão discutidas a seguir as principais variáveis que afetam a ductilidade de aços com estrutura constituída predominantemente por perlita contendo uma pequena fração volumétrica (~5%) de ferrita proeutetóide.

3.2.2.1. Tamanho de grão austenítico prévio

O tamanho de grão austenítico prévio determina o tamanho do grão ferrítico e o tamanho dos nódulos de perlita em aços constituídos por perlita e ferrita. Quanto menor o tamanho de grão austenítico, maior o número de núcleos de ferrita pró-eutetóide e de perlita e conseqüentemente menor o tamanho de grão ferrítico e dos nódulos de perlita (conjunto de colônias cuja origem é um mesmo núcleo de perlita, REED HILL e ABBASHIAN, 1992).

LEWANDWSKI e THOMPSON (1986) estudaram o efeito do tamanho de grão austenítico prévio na ductilidade de um aço eutetóide com estrutura completamente perlítica. De acordo com os autores, o tamanho de grão austenítico prévio controla a ductilidade do material: um aumento do tamanho de grão austenítico prévio reduz a ductilidade, medida por ϵ_f , para um mesmo valor do espaçamento interlamelar. Estes resultados estão ilustrados na figura 3.1.

Segundo PICKERING (1978), em aços com maiores frações volumétricas de perlita, o tamanho de nódulo da perlita desempenha um importante papel nas propriedades mecânicas: quanto menor o tamanho do nódulo de perlita resultante de menor tamanho de grão austenítico, maiores são os valores da ductilidade e da tenacidade. O efeito combinado do tamanho de grão ferrítico, d , e do tamanho de colônia de perlita, p , (o termo colônia designa um grupo de nódulos de perlita, LESLIE, 1982) na temperatura de transição dúctil-frágil em função da fração volumétrica de perlita do aço é mostrado na figura 3.2.

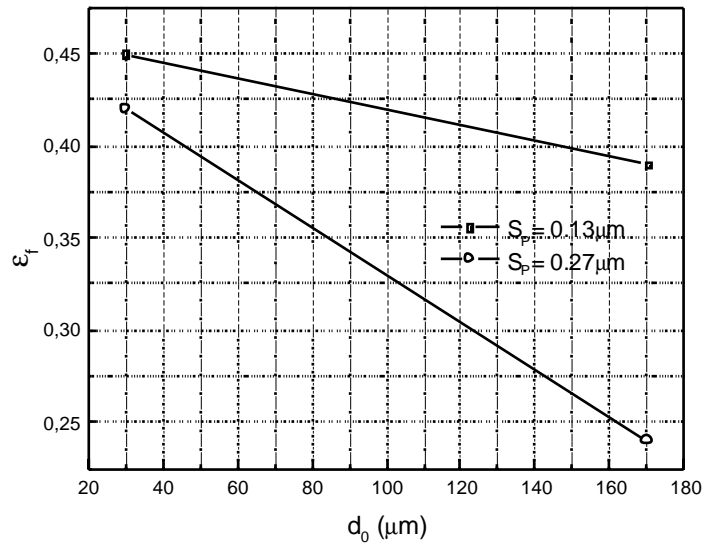


Figura 3.1 – Variação da deformação até a fratura com o tamanho de grão austenítico prévio (d_0) em um aço eutetóide com a estrutura completamente perlítica para diferentes espaçamentos interlamelares (LEWANDWSKII e THOMPSON, 1986).

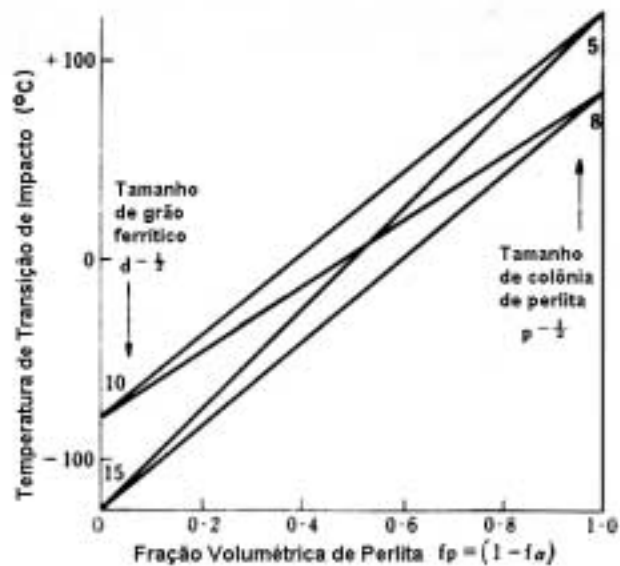


Figura 3.2 – Variação da temperatura de transição dúctil-frágil em função da fração volumétrica de perlita, ilustrando o efeito combinado do tamanho de grão ferrítico, d , e do tamanho de colônia de perlita, p . Valores de d e p em mm (PICKERING, 1978).

3.2.2.2. Espaçamento interlamelar da perlita e distribuição da ferrita pró-eutetóide

Em aços com estrutura completamente perlítica, o decréscimo do espaçamento interlamelar da perlita aumenta apreciavelmente a tensão de fluxo plástico e a capacidade de encruamento (TALEFF *et al.*, 2002). Os efeitos do espaçamento interlamelar na tensão de fluxo plástico e na capacidade de encruamento se cancelam e o espaçamento interlamelar da perlita não influencia, portanto, o valor da deformação uniforme. Entretanto, a estrutura perlítica fina é benéfica no que diz respeito à deformação até a fratura. A razão para isto é que a cementita lamelar fina pode-se deformar ou curvar, ao passo que a cementita lamelar grosseira trinca ou inicia fratura dúctil ou frágil (GLADMAN, 1978).

A figura 3.3 mostra a variação da deformação até a fratura, ϵ_f , em função do espaçamento interlamelar da perlita S_p de acordo com os resultados de GOMES *et al.* (1997). Os dados referem-se a um aço de composição eutetóide austenitizado e tratado isotermicamente em um banho de sal em diferentes temperaturas de forma a obter diferentes espaçamentos interlamelares.

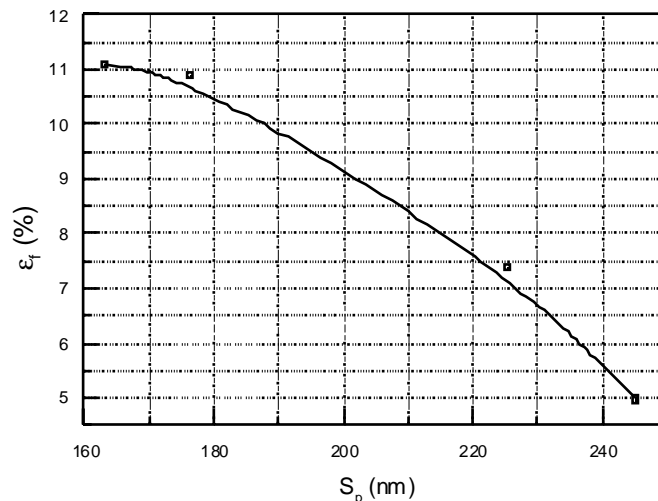


Figura 3.3 – Variação da deformação até a fratura em função do espaçamento interlamelar da perlita para um aço eutetóide (adaptado de Gomes *et al.*, 1997). Observação: foram utilizados os dados para os quais o desvio padrão no espaçamento interlamelar não ultrapassou 16% do valor médio deste parâmetro.

KAZEMINEZHAD e KARIMI TAHERI (2003) estudaram o efeito do resfriamento controlado nas propriedades mecânicas de fio-máquina de aço com 0,67% de carbono. Para todas as condições de resfriamento empregadas neste trabalho a fração média de ferrita pró-eutetóide foi de 1%. Os autores observaram que independentemente do valor do espaçamento interlamelar da perlita as condições de resfriamento que acarretavam um menor desvio padrão na medida deste parâmetro estavam associadas aos maiores valores de ductilidade. Segundo KAZEMINEZHAD e KARIMI TAHERI (2003), o desvio padrão no espaçamento interlamelar da perlita está associado à uniformidade da distribuição da ferrita pró-eutetóide. Por outro lado, sabe-se que uma estrutura completamente perlítica apresenta melhor ductilidade que uma estrutura constituída de perlita e ferrita pró-eutetóide (BAE *et al.*, 1999). Nas amostras com maior desvio padrão no espaçamento interlamelar da perlita, segundo os autores, a ferrita estava mais heterogeneamente distribuída e a localização do fluxo plástico em regiões com maior fração de ferrita pró-eutetóide resultou em uma menor ductilidade no caso destas amostras.

Uma equação que resume a influência dos parâmetros até aqui considerados na redução percentual de área na estrição, Z, em aços completamente perlíticos, segundo BORATTO (2003) é:

$$Z(\%) = 1485.S_p^{-1/2} + 178.d_0^{-1/2} - 40,6 \quad (3.6)$$

Na equação 3.6, S_p é o espaçamento interlamelar da perlita (Å) e d_0 é tamanho de grão austenítico (μm).

3.2.2.3. Solutos substitucionais e intersticiais

Em geral átomos de solutos decrescem a ductilidade da ferrita, sendo que os solutos intersticiais têm um efeito bem mais acentuado do que os átomos de soluto substitucionais (PICKERING, 1978). Em aços constituídos predominantemente por perlita com uma pequena fração de ferrita pró-eutetóide não se pode considerar que o efeito de um soluto na ductilidade poderia ser deduzido através de seu efeito na ferrita pró-eutetóide e na ferrita da perlita porque a presença de solutos, principalmente substitucionais, altera a temperatura eutetóide e portanto o espaçamento interlamelar da perlita e o tamanho das colônias de perlita, o que por sua vez também influencia a

ductilidade. Ni e Mn diminuem a temperatura eutetóide o que acarreta um aumento no espaçamento interlamelar e Si, Cr e Mo aumentam a temperatura eutetóide, o que resulta em um decréscimo do espaçamento interlamelar (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1992).

No caso especial do Si, a literatura relata um forte efeito de endurecimento por solução sólida em aços perlíticos (HAN *et al.*, 2001), e conseqüentemente um acentuado efeito na redução da ductilidade.

3.2.2.4. Inclusões não metálicas

É bem estabelecido que a fratura normalmente se inicia pela nucleação de microporos em partículas de segunda fase. Nos aços, estas partículas são carbonetos e inclusões (sulfetos, silicatos, aluminatos e óxidos) (HONEY COMBE, 1981). A deformabilidade das inclusões é o fator que determina o efeito destas partículas na ductilidade. Assim, como o óxido de alumínio, Al_2O_3 , é frágil, tem um dos efeitos mais nocivos na ductilidade dos aços. Silicatos de cálcio, manganês, ferro e alumínio também são frágeis, mas sulfeto de manganês é deformável e tem influência menos acentuada na redução da ductilidade.

Além da natureza dúctil ou frágil das inclusões, a fração volumétrica, o tamanho e a forma influenciam o valor da deformação até a fratura dos aços. Segundo HONEY COMBE (1981), partículas com tamanho variando entre 1 e $35\mu m$ provocam um aumento acentuado no intervalo de temperatura de transição dúctil-frágil de aços.

A figura 3.4 ilustra o efeito do tipo, forma e fração volumétrica de partículas de 2ª fase na deformação até a fratura dos aços (GLADMAN *et al.*, 1971).

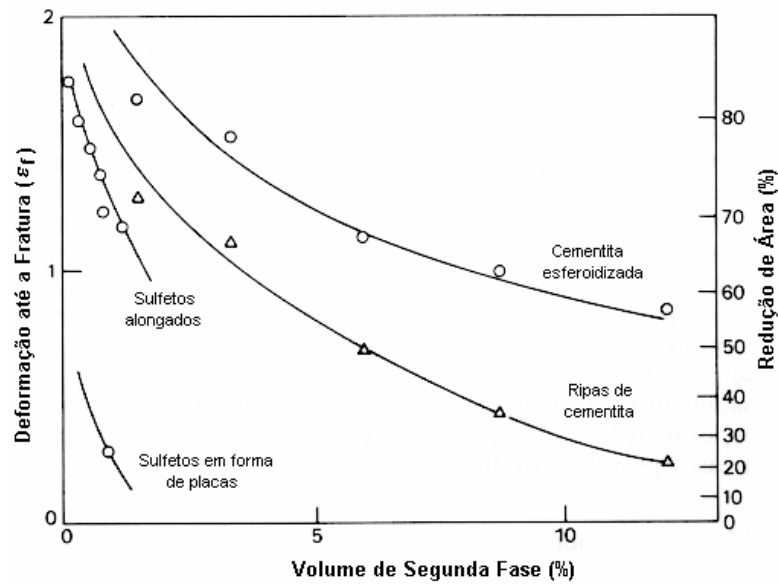


Figura 3.4 – Efeito de partículas de segunda fase na ductilidade do aço.

3.3. VARIAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS NO INTERVALO DE TEMPERATURA COMPREENSIVO ENTRE 20 E 300°C

Os efeitos das variáveis consideradas no item 3.2.2 na ductilidade de aços médio-alto teor de carbono não são susceptíveis de mudanças com o tempo na temperatura ambiente.

No entanto, conforme mencionado no item 3.1, foi observado que a redução de área na estrição e, portanto, a ductilidade do aço alto teor de carbono ligado ao Cr e Si aumenta com o tempo de estocagem na temperatura ambiente.

Sabe-se que dois processos podem acarretar variações nas propriedades mecânicas dos aços em temperaturas relativamente baixas (entre 25 e aproximadamente 300°C): envelhecimento após deformação devido ao carbono e nitrogênio (LESLIE, 1982) e fragilização pelo hidrogênio e a sua dessorção (MORLETT *et al.*, 1958). Os aspectos fenomenológicos e cinéticos relacionados a estes dois processos serão discutidos a seguir.

3.3.1. Envelhecimento Após Deformação nos Aços

É bem estabelecido que o envelhecimento após deformação nos aços, devido à interação entre átomos de carbono e nitrogênio e deslocamentos, acarreta variações nas propriedades mecânicas com o tempo em intervalos de temperaturas relativamente baixas, de 25°C a 300°C (LESLIE, 1982).

As curvas relativas à variação do limite de escoamento e da redução de área na estrição com a temperatura, para um tempo constante de envelhecimento, passam por um máximo e um mínimo, respectivamente, como mostrado na figura 3.5, no caso de um aço perlítico pré-deformado de 86% por trefilação (GONZALEZ *et al.*, 1989).

É interessante notar que mesmo para pequenos graus de pré-deformação, a redução de área varia com a temperatura de envelhecimento em aços com estrutura completamente perlítica. A figura 3.6 ilustra este comportamento de um aço perlítico contendo 30ppm de nitrogênio em solução sólida, deformado de 1,2% em tração e envelhecido por 8 minutos entre 25 e 165°C, de acordo com os resultados obtidos por CASTRO (1998).

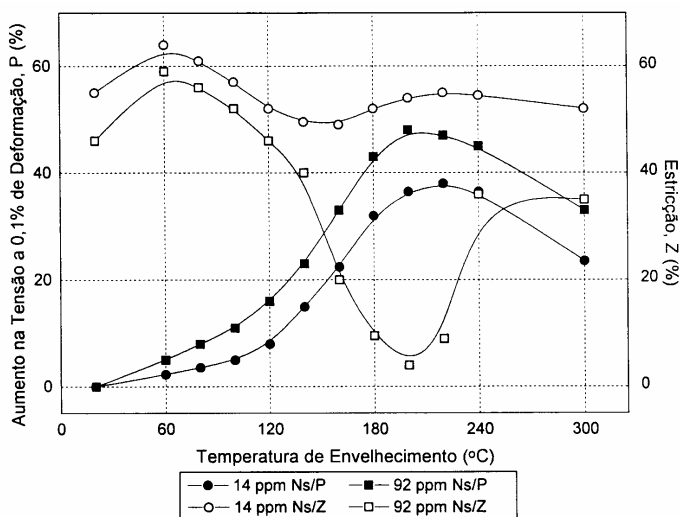


Figura 3.5 - Influência do teor de nitrogênio solúvel na variação percentual do limite de escoamento, P, e da estrição, Z, em aços perlíticos trefilados para 86% de redução de área e envelhecidos por 5 minutos entre 60 e 300°C (GONZALEZ *et al.*, 1989).

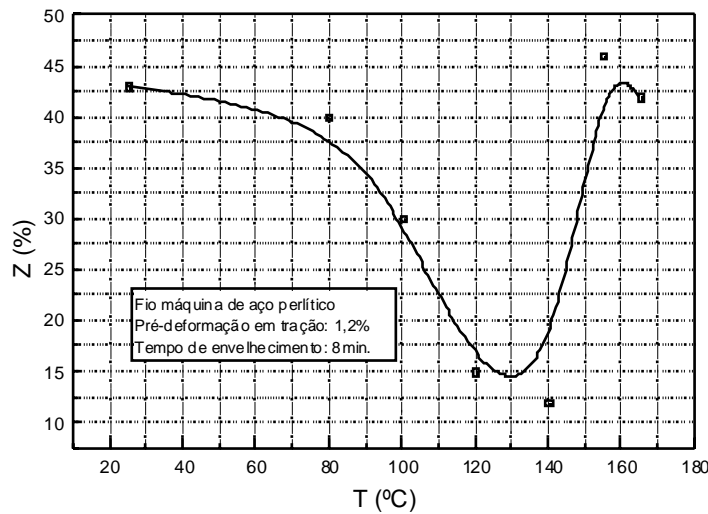


Figura 3.6 – Variação da redução de área na estricção, Z, com a temperatura de envelhecimento por um tempo de 8 minutos, para um aço perlítico contendo 30ppm de nitrogênio em solução sólida, pré-deformado em tração de 1,2% (adaptado de CASTRO, 1998).

Os autores que estudaram o envelhecimento após deformação em aços perlíticos, seja na forma de fio máquina pré-deformado em tração (CASTRO, 1999), seja como fios trefilados (GONZALEZ *et al.*, 1989 ; BUONO *et al.*, 1998) identificaram dois mecanismos de envelhecimento. O primeiro, que ocorre entre 50 a 100°C, com energia de ativação variando entre 75 e 83 kJ/mol, foi atribuído ao ancoramento de deslocamentos na ferrita por átomos de C e/ou N, uma vez que esta faixa de valores da energia de ativação corresponde aos valores da energia de ativação para difusão do N e C na ferrita, 74,1 kJ/mol e 84,1kJ/mol, respectivamente (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1992). O segundo estágio de envelhecimento, predominante entre 100 e 200°C, para o qual os valores da energia de ativação variam entre 113 e 134kJ/mol, foi relacionado ao ancoramento das deslocamentos na ferrita por átomos de carbono provenientes da decomposição da cementita (GONZALEZ *et al.*, 1989; BUONO *et al.*, 1998; CASTRO, 1989).

A energia de ativação empírica para o processo de envelhecimento após deformação, em geral, pode ser obtida através da relação entre o tempo e a temperatura

associados a um determinado valor de uma propriedade que varia com o tempo e temperatura devido a esse processo. Esta relação é expressa por:

$$\frac{1}{t} = B \exp \left[\frac{-Q}{RT} \right] \quad (3.7)$$

Na equação 3.7, t é o tempo, B é uma constante, Q é a energia de ativação aparente do processo, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

3.3.2. Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas dos Aços

A literatura relata que teores de hidrogênio de aproximadamente 5ppm em peso em fio-máquina de um aço para parafuso diminui a redução de área na estrição de um fator entre 30 – 40% (POLTORATSKII *et al.*, 1991).

Segundo estes autores, a ductilidade no forjamento a frio em matriz fechada aumenta após um recozimento efetuado entre 100 e 300°C. Como medidas para minimizar os efeitos deletérios do hidrogênio na ductilidade do fio, POLTORATSKII *et al.* (1991) sugerem eliminar a decapagem com ácido e, se isto for impossível, realizar um recozimento a baixa temperatura ou aumentar o tempo entre a decapagem com ácido e a produção de parafuso.

De uma maneira geral, o hidrogênio proveniente de qualquer etapa do processamento dos aços, desde o refino primário, conformação, decapagem com ácido, eletrodeposição e outros, compromete, de várias formas as propriedades mecânicas dos aços (COURTNEY, 1990).

Segundo CARTER e CORNISH (2001), todo processo de corrosão aquosa é um possível mecanismo de contaminação pelo hidrogênio, embora menos evidente em relação ao processo de eletrodeposição e decapagem química. Na maioria dos casos, o nível de hidrogênio introduzido por estes processos é insuficiente para provocar problemas de ductilidade no metal e a camada afetada é removida pelo próprio processo de corrosão antes que ocorra algum efeito nas propriedades mecânicas. Contudo, de acordo com os autores, a capacidade do processo corrosivo em causar

deterioração das propriedades relacionada ao hidrogênio nunca deve ser subestimada.

A remoção do hidrogênio através de um recozimento em baixa temperatura em uma atmosfera “seca” (dessorção) reverte seus efeitos nocivos nas propriedades mecânicas. A figura 3.7 ilustra como a dessorção aumenta a resistência à fadiga estática em um aço 4340 que absorveu hidrogênio por carregamento catódico (MORLETT *et al.*, 1958). O aumento do tempo de recozimento a 150°C antes dos ensaios com carga estática, de 0,5 para 24h, reduziu fortemente o efeito fragilizante do hidrogênio através da diminuição do seu teor no aço.

A redução da ductilidade, medida pela redução de área na estrição, devido ao efeito do hidrogênio é ilustrada na figura 3.8, no caso de um aço médio-alto carbono para construção mecânica (C=0,55%, Si=0,26%, Mn=1,05%, Cr=1,15%, Mo=0,04%, Al=0,028% e V=0,13%), com diferentes teores de N, 75ppm (50CrV4) e 160ppm (50CrV4+N) (ROTNIK *et al.*, 2004).

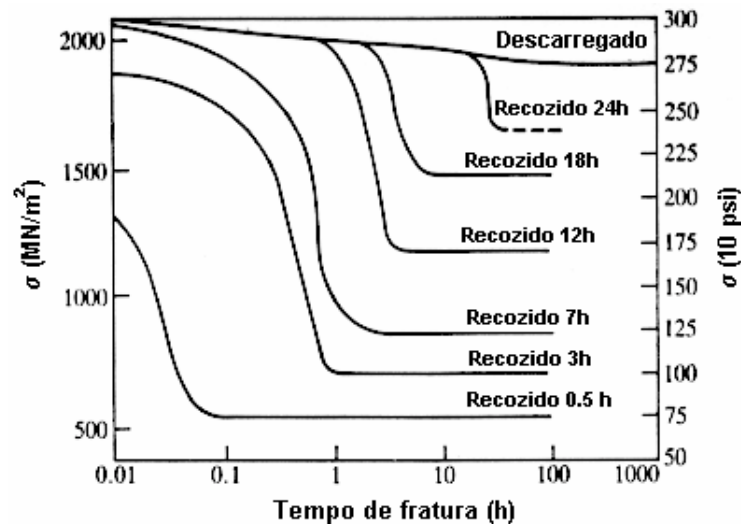


Figura 3.7 – Resistência à fadiga estática de um aço 4340 tratado para 1600MPa e fragilizado por hidrogênio por carregamento catódico. Cada curva corresponde a um determinado tempo de recozimento a 150°C (MORLETT *et al.*, 1958).

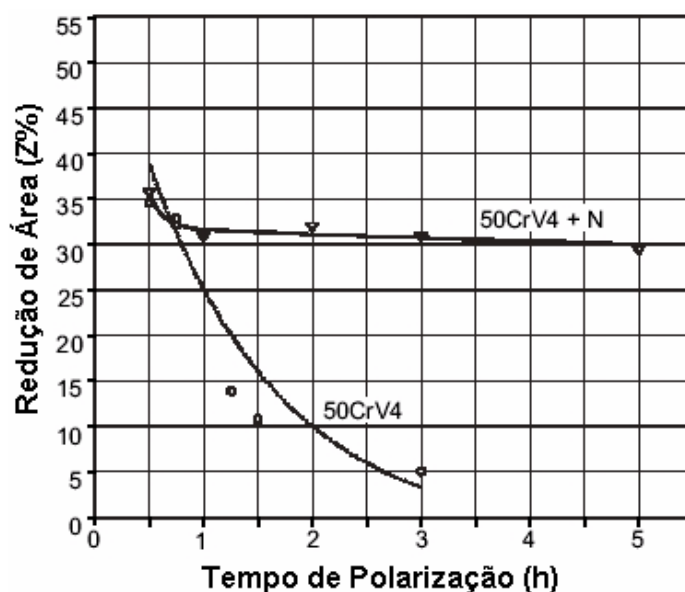


Figura 3.8 – Variação da redução de área na estrição com o tempo de polarização catódica (teor de hidrogênio) em um aço para mola ligado ao Cr e V (ROTNIK *et al.*, 2004).

Observa-se nesta figura que, no caso do aço 50CrV4, Z diminui com o tempo de polarização, ou seja, com aumento no teor de hidrogênio difusível, que variava entre 0,33 e 1,28ppm e, no caso do aço 50CrV4+N variava entre 0,83 e 2,50ppm. Segundo os autores, no caso do aço 50CrV4, um aumento no teor de hidrogênio acarretou um aumento de regiões frágeis, observadas nas superfícies de fratura. O fato de Z não ser praticamente afetado pelo aumento do teor de H no aço 50CrV4+N se deve, de acordo com os autores, ao ancoramento de deslocamentos dissociados por átomos de nitrogênio.

Um aspecto interessante do efeito do hidrogênio na ductilidade dos aços é a influência da taxa de deformação na deformação até a fratura. A figura 3.9 mostra a variação da deformação até a fratura, ϵ_f , com a temperatura para um aço 1020 contendo diferentes teores de hidrogênio (TOH e BALDWIN, 1956).

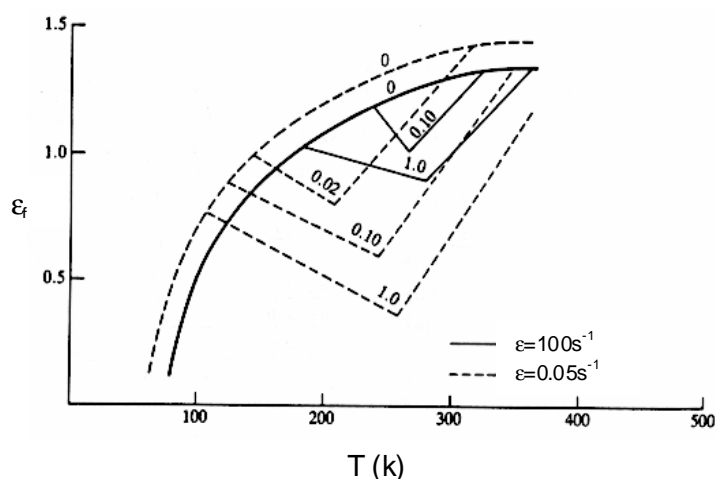


Figura 3.9 – Variação da ductilidade em tração com a temperatura para um aço 1020 carregado com hidrogênio para duas diferentes taxas de deformação. O número nas curvas representa o tempo de carregamento catódico em horas; o aumento do tempo de carregamento corresponde a um maior teor de hidrogênio (TOH e BALDWIN, 1956).

A análise desta figura mostra que no aço que não contém hidrogênio, ϵ_t aumenta com a temperatura em todo intervalo de temperaturas considerado e, neste intervalo é maior para a menor taxa de deformação. Para os aços que sofreram carregamento catódico, ϵ_t se torna menor para a menor taxa de deformação em uma faixa de temperaturas dentro do intervalo estudado, passando por um mínimo em determinada temperatura. Esta inversão na variação de ϵ_t com a taxa de deformação é atribuída a presença de hidrogênio, uma vez que, em geral, ϵ_t diminui ou fica constante com o aumento da taxa de deformação (DIETER, 1986).

A inversão da variação da redução de área na estricção com a taxa de deformação, na temperatura ambiente, devido ao efeito do hidrogênio em um aço de baixo teor de carbono foi evidenciada por WU e KIM (2003). A figura 3.10 mostra a variação das propriedades mecânicas, na temperatura ambiente, com a taxa de deformação, em um intervalo de baixas taxas de deformação, 10^{-5} a 10^{-3}s^{-1} , para o aço baixo carbono não carregado e carregado com hidrogênio.

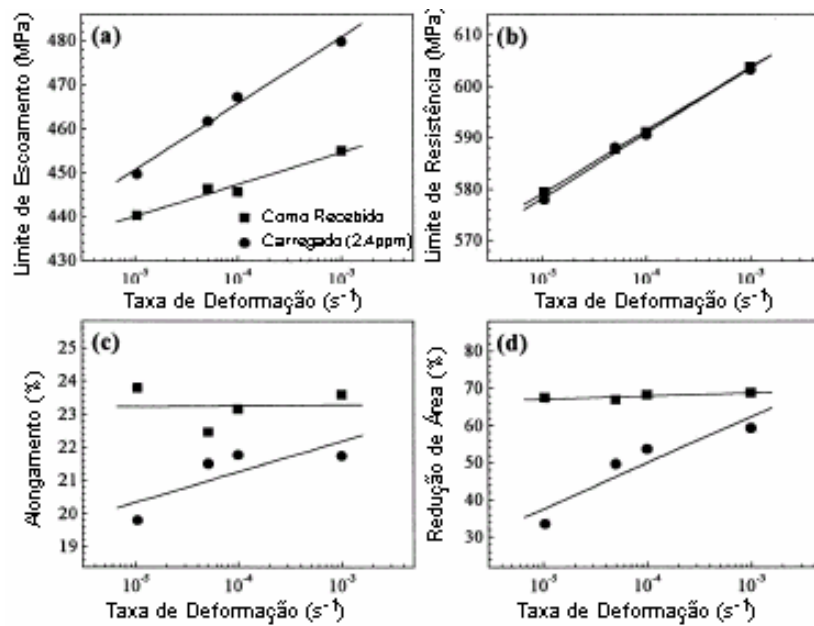


Figura 3.10 – Propriedades em tração à temperatura ambiente para um aço de baixo teor de carbono: (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência; (c) Alongamento; (d) Redução de área na estrição (WU e KIM, 2003).

Observa-se que o limite de escoamento e o limite de resistência, para a condição não carregado e carregado, aumentam com o aumento de $\dot{\epsilon}$, como previsto (DIETER, 1986). No que se refere às propriedades de ductilidade, no caso do aço não carregado, tanto A quanto Z se mantêm constante com aumento de $\dot{\epsilon}$, também conforme esperado. Quanto ao aço carregado com hidrogênio, dois aspectos devem ser destacados: os valores de A e Z são menores do que os correspondentes ao aço não carregado e estes parâmetros aumentam com o aumento da taxa de deformação. A análise das superfícies de fratura revelou a presença de *dimples* nas amostras do aço não carregado (fratura dúctil) e aspectos de quase clivagem nas regiões próximas às inclusões nas amostras carregadas e deformadas a $10^{-3} s^{-1}$, e facetas de clivagem e trincas secundárias próximas às inclusões em amostras deformadas a $10^{-5} s^{-1}$.

WU e KIM (2003) enfatizaram o fato de que as áreas de quase-clivagem e clivagem com trincas secundárias, observadas nas superfícies de fratura, são maiores na vizinhança de inclusões maiores.

3.3.3. Cinética de Dessorção do Hidrogênio

A cinética de dessorção do hidrogênio segundo WEI e TSUZAKI, (2004), pode ser descrita em termos da quantidade de hidrogênio liberado durante um tratamento térmico realizado em uma temperatura T por um tempo t em uma atmosfera que não contenha H₂, através da fração liberada de hidrogênio, y, dada por:

$$y = \frac{(C_0 - C_t)}{(C_0 - C_\infty)} \quad (3.8)$$

Nesta equação C₀ é a concentração de H para o tempo inicial de tratamento, C_t é a concentração de H para um tempo de tratamento igual a t e C_∞ é a concentração de hidrogênio após a dessorção. Assim, y é a fração de H que é liberada e (1-y) é a fração de H no aço após um tempo t.

A variação de y com o tempo, de acordo com o modelo de dessorção (WEI e TSUZAKI, 2004; SHEWMON, 1989) é:

$$\frac{dy}{dt} = A.(1-y).[\exp(-E_D / RT)] \quad (3.9)$$

Na equação 3.9, E_D é a energia de ativação para a dessorção de hidrogênio, igual a soma da energia de ativação para difusão do H na rede do Fe e a energia de interação H-trap (predominante).

Fazendo:

$$B' = A.\exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right] \quad (3.10)$$

$$\frac{dy}{dt} = (1-y).[B'] \quad (3.11)$$

De acordo com a equação 3.11:

$$\int \frac{dy}{(1-y)} = B' \int dt \quad (3.12)$$

Portanto:

$$-\ln(1 - y) = B' t \quad (3.13)$$

Assim:

$$(1 - y) = \exp[- B' t] \quad (3.14)$$

E:

$$y = 1 - \exp[- B' t] \quad (3.15)$$

Segundo SHEWMON (1989):

$$E_D = H_m + H_b \quad (3.16)$$

Em que H_m é a energia de ativação para difusão do hidrogênio na rede do ferro e H_b é a energia de interação hidrogênio-*trap*.

Os *traps* podem ser átomos de soluto substitucionais, deslocações, contornos de grão e partículas de segunda fase. O valor de H_m é da ordem de 8kJ/mol (SHEWMON, 1989) e, como H_b varia em uma ampla faixa, dependendo do tipo de *trap* predominante, E_D pode variar desde valores tão baixos quanto 18kJ/mol a 86,9kJ/mol (LEE e LEE, 1984).

Finalmente, de acordo com o modelo proposto esquematizado nas equações anteriores a variação da fração de hidrogênio liberado, y , com o tempo e a temperatura é dada por:

$$y = 1 - \exp\left[- A \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) t\right] \quad (3.17)$$

Como a redução de área na estrição, Z , depende da fração de hidrogênio liberada, y , se a função $Z = f(y)$ for conhecida, a equação 3.17 permite prever a variação de Z com o tempo e a temperatura.

4. METODOLOGIA

3.4. 4.1. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado um aço de alto teor de carbono ligado ao Cr e Si produzido pela Usina João Monlevade da Belgo Siderurgia, laminado para os diâmetros, D_0 , de 8,00 e 14,30mm. A composição química do aço considerado para os dois diâmetros fornecida pelo laboratório de análise química da aciaria da Belgo Siderurgia está especificada na tabela IV.1.

TABELA IV.1 – Composição química do aço médio-alto estudado (% em peso) para os dois diâmetros considerados.

D_0 (mm)	C	Mn	Si	Cr	Al	P	N_2
14,3	0,55	0,70	1,50	0,70	0,007	0,012	0,006
8,0	0,57	0,66	1,45	0,72	0,008	0,015	0,008

O trabalho foi feito, para cada uma dos diâmetros, em amostras provenientes de uma mesma corrida e de um mesmo rolo. A amostragem foi realizada na cabeça da bobina após o descarte de ponta. Imediatamente após o resfriamento no Stelmor[®] foi feita a caracterização do material. Amostras de diâmetro igual a 14,3mm e 200mm de comprimento utilizadas no estudo da variação percentual de área na estrição com o tempo e temperatura de tratamento térmico após laminação, foram condicionadas a -18°C.

Amostras de diâmetro igual a 8,0mm e 200mm de comprimento, utilizadas no estudo sobre a influência da temperatura e taxa de deformação nas propriedades mecânicas, foram também condicionadas a -18°C. A utilização de amostras com 8,0mm de diâmetro se deve ao fato de que os ensaios envolvendo taxas de deformações variáveis, e, principalmente baixas, foram executados em uma máquina eletromecânica, sendo que a máquina disponível para estes testes no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG tem capacidade de 10 toneladas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.2.1. Caracterização Microestrutural

A microestrutura do fio-máquina foi examinada em seção transversal. As amostras foram cortadas com disco abrasivo com lubrificação, em uma máquina denominada Policorte, marca Arotec. Após o corte, as amostras foram embutidas a quente utilizando uma máquina da marca LECO, modelo PR32, e lixadas com lixas d'água de granulometria #300, #400 e #600. As amostras foram então polidas com pasta sintética de diamante de 9, 3 e 1µm, marca Arotec. Ao final do preparo, as amostras polidas foram quimicamente atacadas com reativo Nital 2% (20ml de ácido nítrico concentrado e 980ml álcool etílico) conforme procedimento convencional para análise metalográfica. Esta análise consistiu no exame da microestrutura, do nível de inclusões e do grau de descarbonetação.

4.2.2. Determinação das Propriedades Mecânicas

4.2.2.1. Fio-máquina com diâmetro igual a 14,3mm

Foram determinados à temperatura ambiente o limite de resistência e a redução percentual de área na estrição. Os valores destes parâmetros foram calculados a partir de uma média de três ensaios.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios servohidráulica, marca WOLPERT, modelo 25B6, com capacidade de 60 toneladas no laboratório de ensaios mecânicos da Belgo Siderurgia em João Monlevade. Os ensaios foram efetuados conforme a norma ASTM A370-97a.

A medida da redução de área na estrição foi feita com auxílio de paquímetro digital marca MITUTOYO, modelo DIGIMATIC Caliper.

4.2.2.2. Fio-máquina com diâmetro igual a 8,0mm

Foram determinados na temperatura ambiente, à uma taxa de deformação de 10^{-2}s^{-1} , o limite de escoamento, limite de resistência, redução percentual de área na estrição

e deformação até a fratura. Os valores destes parâmetros foram calculados a partir de uma média de três ensaios. Os testes foram feitos em uma máquina universal de ensaios marca INSTRON, modelo 5582, automatizada com “software” Séries IX, em ambiente “Windows”, para controle, aquisição e tratamento de dados. Foi utilizado extensômetro longitudinal marca INSTRON, modelo 2630-112, com base de 50mm para obtenção do limite de escoamento. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM A370-97a.

A medida da redução de área na estrição foi feita conforme descrito no item 4.2.2.1.

4.3. TRATAMENTOS DE ENVELHECIMENTO

A tabela IV.2 mostra os tempos e temperaturas utilizados nos tratamentos para determinação da cinética relativa ao processo de variação da redução de área com o tempo, para o fio máquina de 14,30mm de diâmetro.

TABELA IV.2 - Tempo e temperaturas de tratamentos.

Temperatura(°C)	Tempo(s)
25	163.000, 234.000, 344.600, 500.400, 730.800, 1.062.000, 1.544.000, 2.246.400
50	10.000, 13.779, 18.985, 26.158, 36.042, 49.660, 68.424
75	3.000, 3.840, 4.920, 10.440, 17.160, 22.020
100	360, 540, 840, 1.320, 1.980, 3.060, 4.620, 7.080

Os tratamentos a 25°C foram realizados em uma sala climatizada e, a 50, 75 e 100°C, em um forno tipo mufla com controlador digital de temperaturas marca Analógica. O sistema de medição e controle de temperatura permite que a incerteza neste parâmetro seja inferior a 2°C.

As amostras condicionadas a -18°C foram mergulhadas em água por um tempo suficiente para que a temperatura atingisse 25°C. Após atingir esta temperatura, as amostras foram tratadas nas condições especificadas na tabela IV.2.

3.5. 4.4. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA ASSOCIADA À VARIAÇÃO DA REDUÇÃO DE ÁREA COM O TEMPO DO AÇO MÉDIO ALTO CARBONO

4.4.1. Ensaio Estáticos

As amostras de fio-máquina de diâmetro 14,30mm tratadas nas diferentes condições foram mergulhadas em água até atingir a temperatura ambiente e imediatamente ensaiadas em tração conforme procedimento descrito no item 4.2.2. Foi determinada, para cada condição de tempo e temperatura, a redução de área na estrição, Z. O valor deste parâmetro foi obtido a partir de uma média de três ensaios. Os ensaios foram feitos na temperatura ambiente, à uma taxa de deformação de 10^{-2}s^{-1} na máquina de ensaios descrita no item 4.2.2.1.

Para análise da cinética do processo, foi escolhido, para diferentes condições tempo-temperatura de tratamento, um valor constante de Z igual 40%. A relação entre o tempo, t, e a temperatura, T, para um valor constante de determinada propriedade é, conforme discutido no item 3.3.1, da revisão da literatura, expressa pela equação:

$$\frac{1}{t} = B \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right] \quad (4.1)$$

Nesta equação, t é o tempo para se atingir uma redução de área de 40%, B é uma constante Q é a energia de ativação do processo, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

O valor da energia de ativação encontrado foi comparado com diferentes valores conhecidos de energia de ativação com o objetivo de identificar possíveis mecanismos responsáveis pelo fenômeno.

4.4.2. Ensaio Dinâmicos

A comparação da variação da redução de área na estrição, Z, com a temperatura e a taxa de deformação de teste, entre amostras armazenadas a -18°C e amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente foi feita como um método auxiliar para identificar o mecanismo responsável pela variação de Z com o tempo para o aço em

estudo, conforme discutido no item 3.3.2. Após o desempenho manual das amostras, os testes foram feitos na máquina universal de ensaios INSTRON, descrita no item 4.2.2.2 e equipada com uma câmara para testes em temperaturas entre -60 a 200°C , marca INSTRON, modelo 3119.

Dois tipos de experimentos foram realizados. No primeiro, um conjunto de amostras condicionadas a -18°C logo após laminação a quente e um conjunto de amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente foram testadas nas temperaturas de -20 , 0 , 24 , 40 e 60°C , nas taxas de 10^{-1}s^{-1} e 5.10^{-3}s^{-1} , para comparação da variação de Z com a temperatura.

O segundo tipo de experimento envolveu a comparação dos valores de R_m e Z entre amostras armazenadas a -18°C e amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente, testadas a 25°C , nas seguintes taxas de deformação: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5}s^{-1} .

4.5. ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA

As superfícies de fratura de amostras de fio-máquina de $14,30\text{mm}$ de diâmetro, testadas imediatamente após resfriamento no Stelmor[®] e estocadas por 40 dias a 25°C , foram examinadas através do estereoscópio, marca WILD, modelo M5, e por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico marca PHILIPS, modelo XL30, para caracterização de seus aspectos macro e microscópicos, respectivamente, com o objetivo de identificar os mecanismos de fratura relativos às diferentes condições.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6. 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

5.1.1. Características Microestruturais

A figura 5.1 mostra a microestrutura da seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm, obtida por microscopia óptica, MO, examinada imediatamente após resfriamento no Stelmor®.

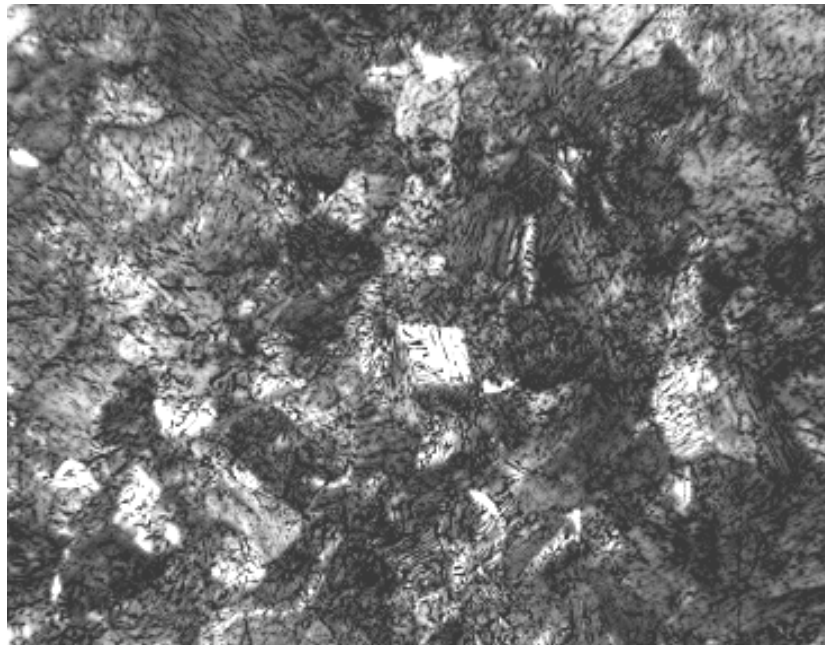


Figura 5.1 – Microestrutura da seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm. Ataque Nital 2%. Aumento 200X. (MO).

A microestrutura é constituída basicamente de perlita (~95%) com algumas regiões de ferrita pró-eutetóide (~5%), como esperado para a composição deste aço após resfriamento no Stelmor®.

A figura 5.2 mostra esta microestrutura observada com maior aumento por microscopia eletrônica de varredura, MEV.

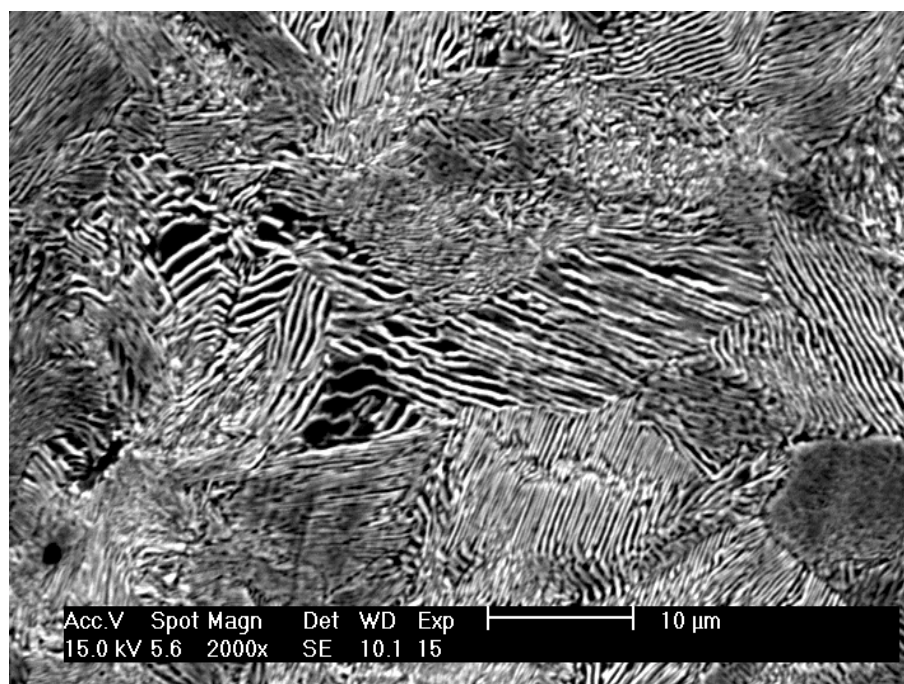


Figura 5.2 – Microestrutura da seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm. Ataque Nital 2%. Aumento 2000X. (MEV).

A análise metalográfica deste aço, tanto por microscopia óptica quanto por microscopia eletrônica de varredura não revelou a presença de heterogeneidades típicas de fio-máquina: descarbonetação, regiões martensíticas, bainíticas e com austenita retida ou com grandes colônias de perlita, distribuídas de forma heterogênea, características de crescimento anormal de grão austenítico. Também não se observou rede de cementita na região central do fio-máquina associada à segregação de carbono. Como se pode constatar nas figuras 5.1 e 5.2, a estrutura do aço é predominantemente perlítica.

Na figura 5.3 é mostrada a seção transversal do fio observada por microscopia óptica sem ataque. O exame por MO da seção transversal polida sem ataque é o método usado para se avaliar o nível de inclusões, trincas superficiais (“palhas”) e dobras provenientes do processo de laminação.

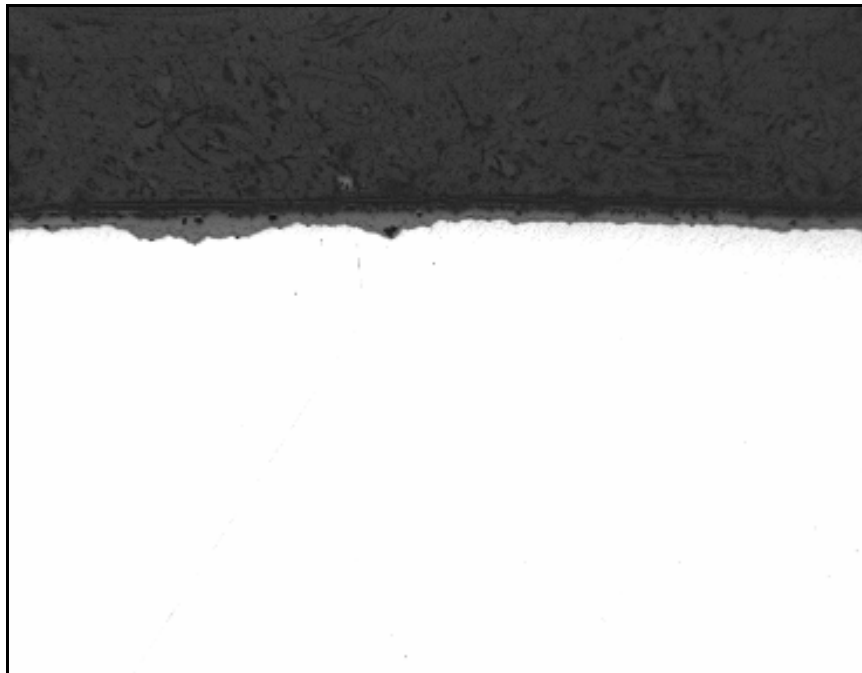


Figura 5.3 – Seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 14,30mm, polida e não atacada. Aumento 200X. (MO).

A análise da figura 5.3 mostra que o material apresentou nível de inclusões dentro das especificações internas da empresa e ausência de defeitos superficiais.

A figura 5.4 mostra a microestrutura da seção transversal do fio-máquina com diâmetro de 8,0mm examinada por MEV imediatamente após resfriamento no Stelmor[®].

Como pode-se observar através da comparação das figuras 5.4 e 5.2, o espaçamento interlamelar da perlita é menor para o fio-máquina com 8,0mm de diâmetro. Isto se deve ao fato de que para a diâmetro de 8,00mm a taxa de resfriamento no Stelmor[®] é maior. Quanto maior a taxa de resfriamento menor é o espaçamento interlamelar da perlita (KRAUSS, 1990).

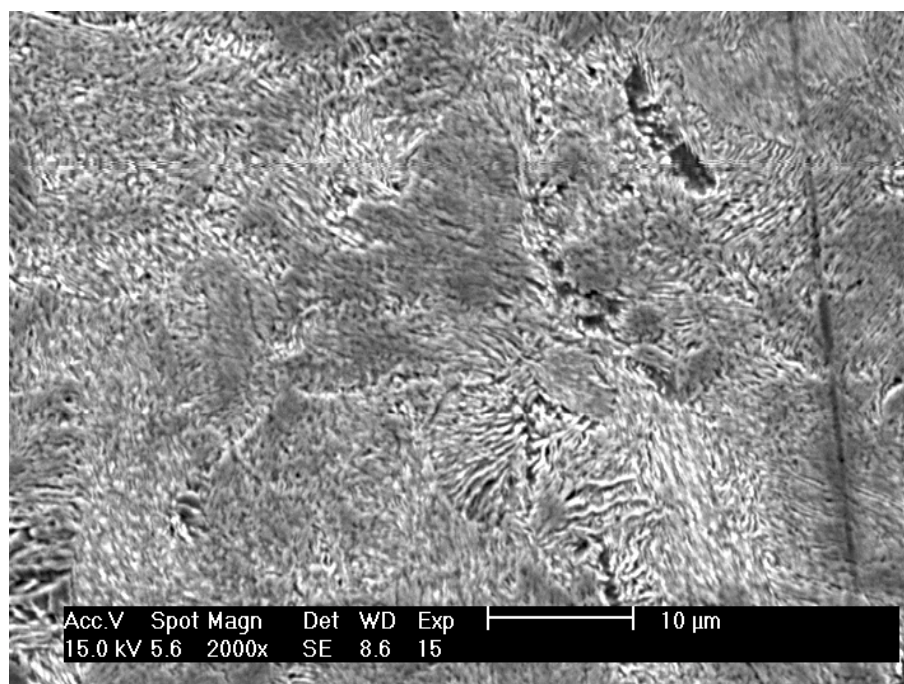


Figura 5.4 – Microestrutura do fio-máquina com diâmetro de 8,0mm. Ataque Nital 2%. Aumento 2000X. (MEV).

5.1.2. Propriedades Mecânicas

5.1.2.1. Propriedades mecânicas do fio-máquina de diâmetro de 14,30mm

A resistência mecânica e a ductilidade do fio-máquina determinadas pelo ensaio de tração, foram avaliadas em termos do limite de resistência, R_m , e da redução percentual de área na estrição, Z . A tabela V.1 mostra os valores destes parâmetros determinados em testes realizados imediatamente após o resfriamento no Stelmor®.

TABELA V.1 – Valores das propriedades mecânicas do fio-máquina de 14,30mm de diâmetro (média e desvio padrão de três ensaios).

R_m (MPa)	Z (%)
1040±30	33±3

O valor de R_m está dentro dos limites de especificação para este aço (900 a 1150MPa), mas o valor de Z ficou abaixo do valor mínimo de 40%. Sabe-se, como mencionado no Capítulo 1, que este material necessita ficar em estoque à temperatura ambiente até atingir este valor mínimo.

5.1.2.2. Propriedades mecânicas do fio-máquina com diâmetro 8,0mm

A tabela V.2 mostra os valores de R_m , $R_{p0,2}$, A e Z para o fio-máquina de 8,0mm de diâmetro determinados em amostras armazenadas a -18°C imediatamente após o resfriamento no Stelmor[®] e mergulhadas em água até atingir a temperatura ambiente no momento em que foram testadas.

A figura 5.5 mostra a curva tensão x deformação para o fio-máquina com 8,00mm de diâmetro. Pode-se observar que este material não apresenta limite de escoamento definido, comportamento típico de aços de estrutura predominantemente perlítica conforme HALL (1969).

TABELA V.2 – Valores das propriedades mecânicas do fio-máquina de 8,0mm de diâmetro (média e desvio padrão de três resultados).

$R_{p0,2\%}$ (MPa)	R_m (Mpa)	A(%)	Z(%)
601±20	1073±17	22±2	41±3

O fio-máquina de 8,0mm de diâmetro apresentou valores de R_m e Z maiores do que os valores determinados para o fio de 14,30mm e também dentro das especificações para este aço. Neste caso, entretanto o valor de Z obtido sem estocagem está acima do valor mínimo exigido. Como visto no item 3.2.2, menores valores de espaçamento interlamelar acarretam um aumento nos valores de R_m e Z em aços de alto carbono (GOMES *et al.*, 1997, PICKERING, 1978). Entretanto, no que se refere aos valores de R_m , considerando-se os desvios padrão das medidas não se pode afirmar que estes valores sejam diferentes para os dois aços.

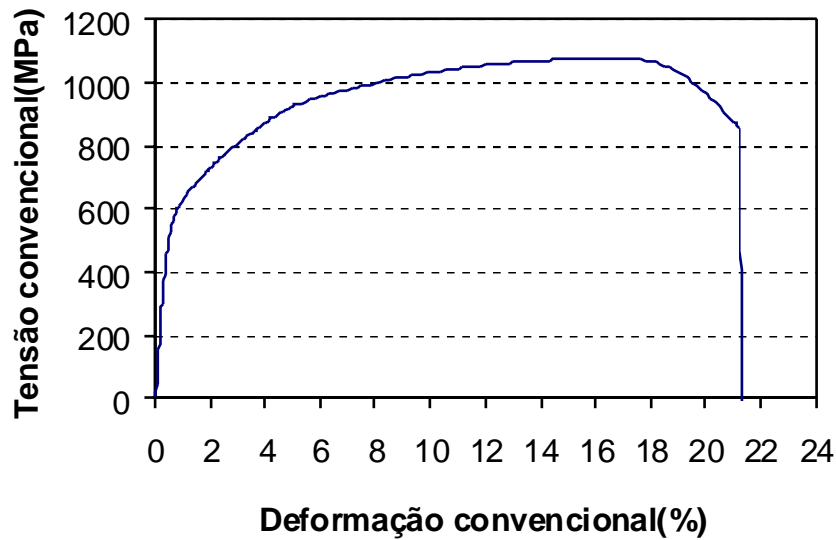


Figura 5.5 – Curva tensão *versus* deformação típica para o fio-máquina do aço em estudo.

5.2. CINÉTICA DA MUDANÇA DE REDUÇÃO DE ÁREA NA ESTRICÇÃO COM O TEMPO DE ESTOCAGEM PARA O FIO-MÁQUINA DE 14,30mm DE DIÂMETRO

5.2.1. Variação da Redução de Área com o Tempo e Temperatura de Tratamento

As figuras 5.6 a 5.9 mostram a variação de Z com o tempo de tratamento, t , para as temperaturas de 25, 50, 75 e 100°C. O erro relativo percentual de cada medida em nenhuma condição de tratamento foi maior do que 8%.

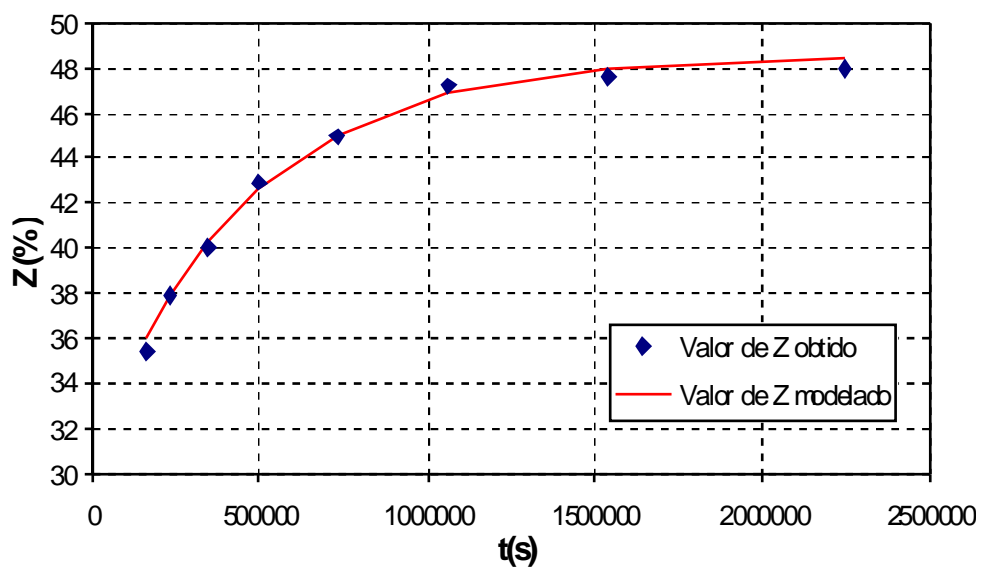


Figura 5.6 – Variação da redução de área na estricção em função do tempo de tratamento a 25°C.

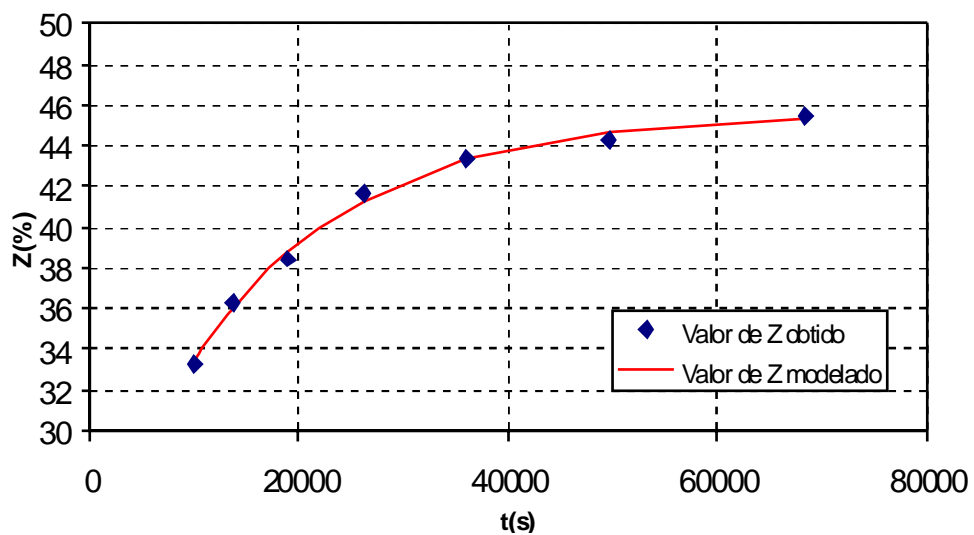


Figura 5.7 – Variação da redução de área na estricção em função do tempo de tratamento a 50°C.

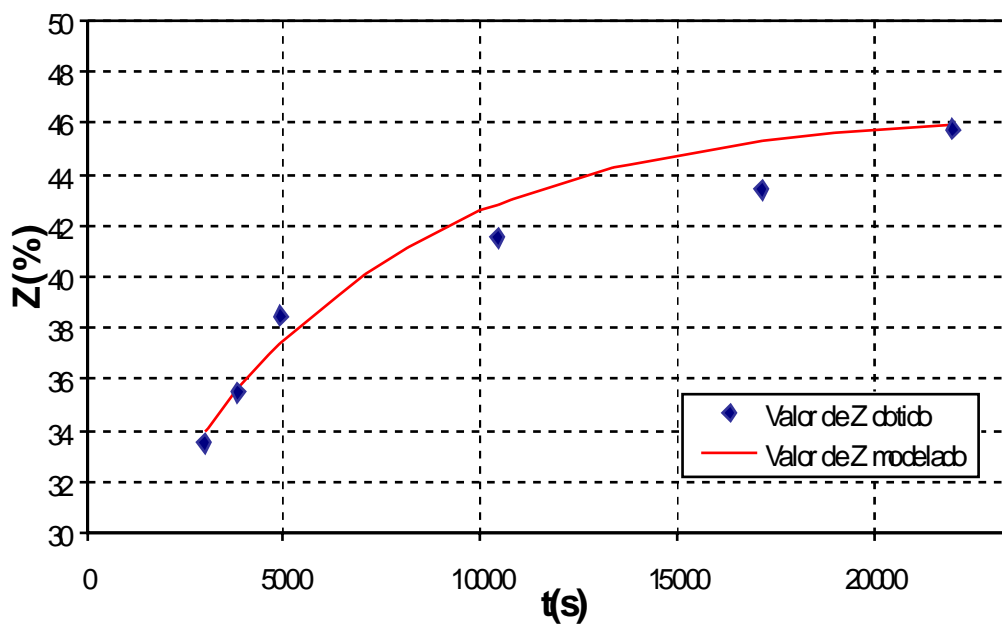


Figura 5.8 – Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 75°C.

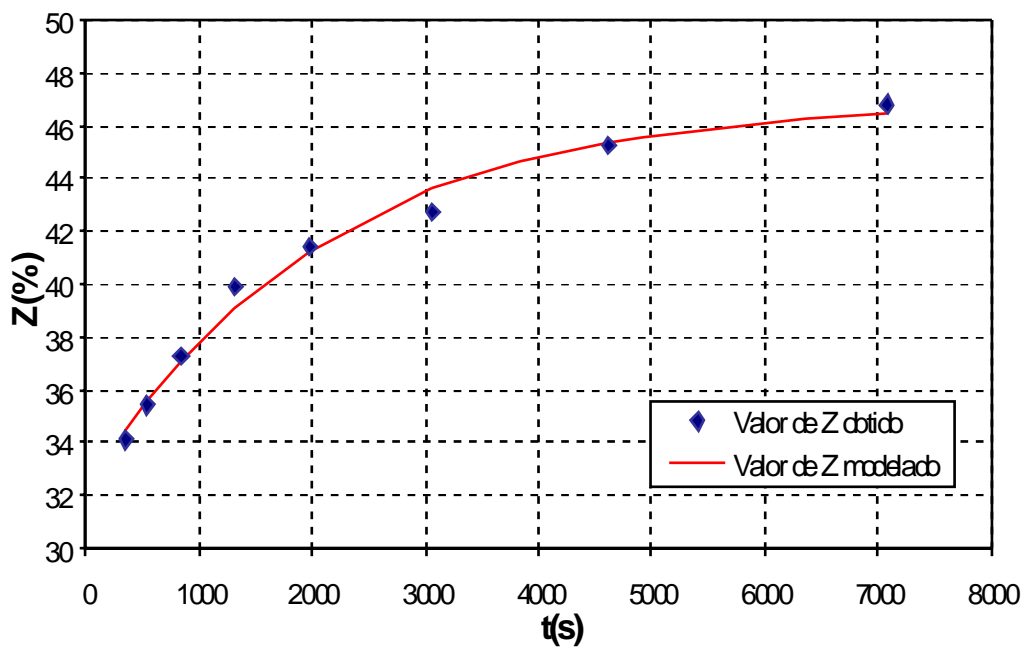


Figura 5.9 – Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 100°C.

Observa-se que, para todas as condições de tratamento, Z tem a mesma forma de variação com t. O valor de Z aumenta com o tempo, mas dZ / dt diminui a medida que o tempo aumenta e Z tende para um valor constante entre 46% e 48% para tempos suficientemente longos. Este valor de saturação é atingido em tempos menores para maiores temperaturas. A variação de Z com t pode ser expressa, para as quatro temperaturas, pela equação:

$$Z = a - b \cdot \exp[-(c \cdot t)] \quad (5.1)$$

Nesta equação, a, b e c são parâmetros de ajuste. a e b são aproximadamente constantes com o tempo e a temperatura, mas c aumenta com o aumento da temperatura. Os valores de a, b e c são mostrados na tabela V.3 que apresenta também o coeficiente de correlação, r^2 , para cada valor de T.

Utilizando a equação 5.1 que expressa a variação de Z com t e suas variáveis a, b e c apresentadas na tabela V.3 para temperatura ambiente (25°C) foi possível construir um software que simula o valor de Z das amostras armazenadas na temperatura ambiente. Esse programa foi escrito em Visual Basic e prevê o valor de Z após uma semana em estoque. Antes da implantação deste programa, realizavam-se ensaios de tração após a laminação (Z~33%), esperava-se uma semana e repetiam-se os ensaios. Se Z atingisse o valor mínimo para liberação (40%) o material era enviado ao cliente, caso contrário o material ficava mais alguns dias em estoque. Atualmente, após a determinação de Z, com a ajuda do programa pode-se prever quantos dias o material precisa ficar em estoque para que o mínimo valor exigido de Z seja atingido. Com essa previsão e o cálculo do tempo que esse material leva até chegar ao cliente, pôde-se reduzir ou mesmo eliminar o tempo de permanência do rolo no pátio de estocagem da Belgo Siderurgia.

TABELA V.3 – Valores dos parâmetros a , b e c da equação 5.1 obtidos por regressão não linear e do coeficientes de correlação r^2 para cada temperatura de tratamento.

T(°C)	a(%)	b(%)	c	r^2
25	48,5	18,0	$2,22 \cdot 10^{-6}$	0,9950
50	45,6	23,1	$6,46 \cdot 10^{-5}$	0,9960
75	46,5	20,6	$1,67 \cdot 10^{-4}$	0,9652
100	46,9	14,9	$4,89 \cdot 10^{-4}$	0,9883

Supondo que a variação de Z seja devido à liberação de hidrogênio e considerando que Z é mínimo para um tempo de tratamento igual a 0, para o qual a fração liberada de H, y, definida pela equação 3.9, é 0 e máximo para y=1, é razoável supor, como uma aproximação, que:

$$Z = D' + E.y \quad (5.2)$$

Onde D' e E são constantes positivas e relacionadas com os valores mínimo ($y = 0$) e máximo ($y = 1$) de Z. A primeira constante corresponde ao valor de Z para $y = 0$, e, para $y = 1$, o valor de Z é dado por $D' + E$. Assim D' pode ser considerado como um valor inicial de Z (Z_0), devido à presença de H e E é a variação, ou ganho, de Z (ΔZ) devido à dessorção de hidrogênio. É interessante notar que a média dos valores de a ($a = D' + E$) é igual a 47% que é o valor de saturação de Z e a média dos valores de a - b ($a - b = D'$) é igual a 28%, valor aproximado de Z para $t = 0$.

Conforme mostrado no item 3.3.3:

$$y = 1 - \exp[-(B't)] \quad (5.3)$$

Inserindo a equação 5.3 na equação 5.2, tem-se:

$$Z = D' + E - E \cdot \exp[-(B't)] \quad (5.4)$$

Ou seja:

$$Z = F - E \cdot \exp[-(B't)] \quad (5.5)$$

Em que:

$$F = D' + E \text{ e } B' = A \cdot \exp\left[\frac{-E_D}{R.T}\right] \quad (5.6)$$

Comparando a equação 5.1 com a equação 5.5, constata-se que a equação que descreve a variação de Z com t obtida experimentalmente é igual àquela que se esperaria obter se o mecanismo responsável pela variação de Z com o tempo fosse a

dessorção de hidrogênio. Neste caso o parâmetro c da equação 5.1 e B da equação 5.5 seriam tais que:

$$c = B \quad (5.7)$$

Portanto:

$$c = B = A \cdot \exp\left[\frac{-E_D}{RT}\right] \quad (5.8)$$

Sendo E_D , como anteriormente mencionado (equação 3.9), a energia de ativação para a dessorção do hidrogênio (SHEWMON, 1989, WEI e TSUZAKI, 2003).

5.2.2. Determinação da Energia de Ativação Associada à Variação de Z com o Tempo

A figura 5.10 mostra as curvas de Z versus t para as quatro temperaturas consideradas em um mesmo gráfico e os pontos t e T correspondentes a um valor constante de Z igual a 40%. A tabela V.4 mostra os valores do tempo correspondentes a Z igual 40% para cada temperatura.

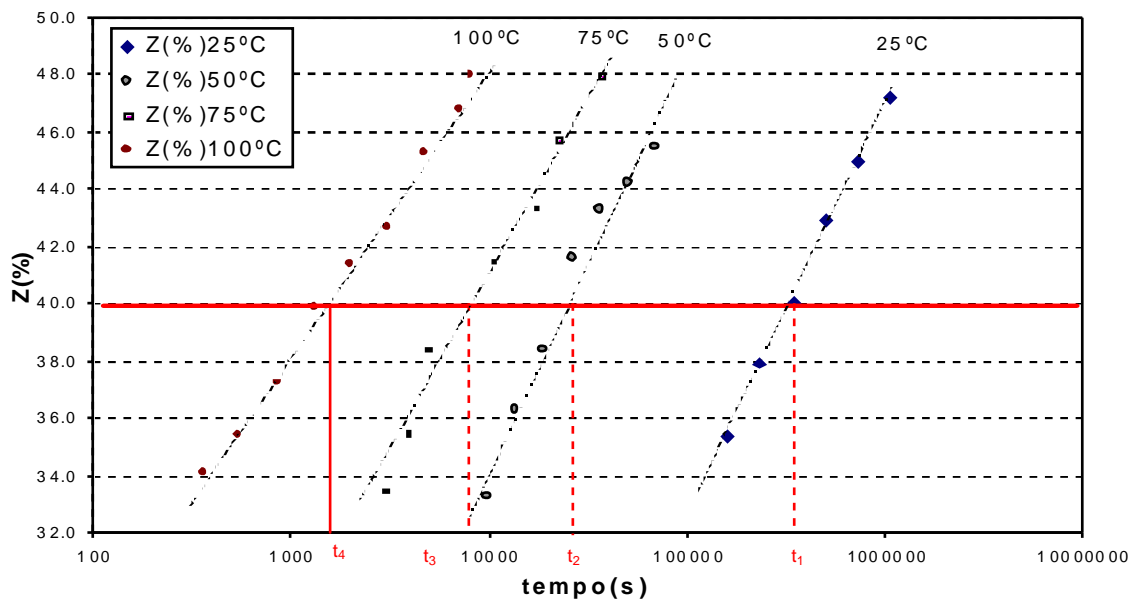


Figura 5.10 – Variação da redução percentual de área na estrição em função do tempo para as temperaturas de tratamento consideradas.

TABELA V.4 – Temperaturas e tempos correspondentes a um valor constante de Z igual a 40%.

T(°C)	t(s)
25	335.452
50	22.073
75	6.956
100	1.563

Estes dados estão apresentados em um gráfico de Arrhenius, conforme equação 4.1, na forma de $\ln 1/t$ versus $1/T$, figura 5.11. Os pontos se ajustam em uma reta, com coeficiente de correlação, r^2 , igual a 0,9801.

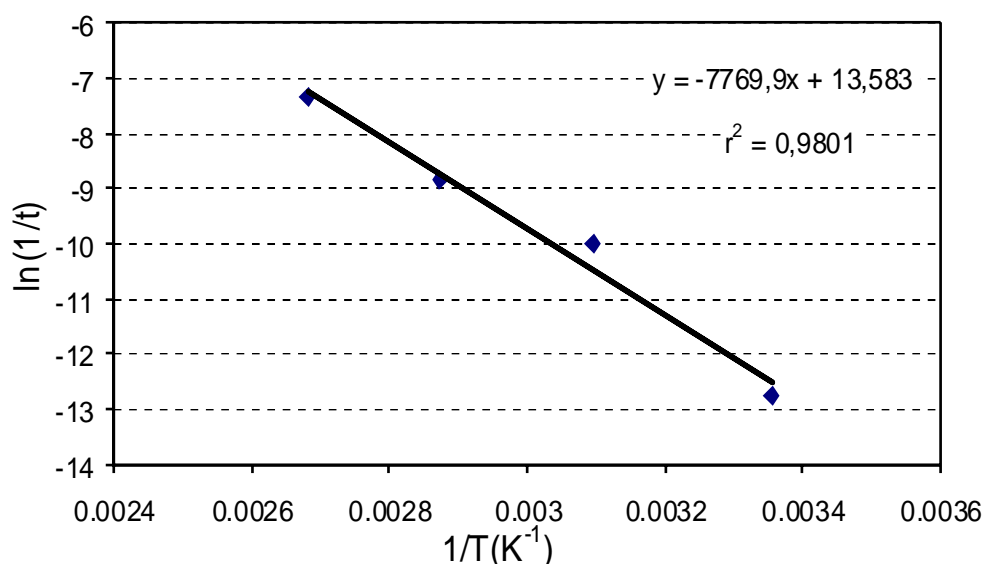


Figura 5.11 – Gráfico de $\ln(1/t)$ versus o inverso da temperatura absoluta ($1/T$) para um valor constante de Z igual a 40%.

A partir da inclinação da reta obtida, $-Q/R$, calculou-se o valor da energia de ativação empírica, Q, associada à cinética do processo de variação de Z. O valor encontrado foi de 63,9kJ/mol.

Com o objetivo de verificar se o valor de Q varia para diferentes valores de Z escolhidos, foram testados outros valores conforme tabela V.5.

TABELA V.5 – Energia de ativação obtida considerando-se diferentes valores de Z.

Z(%)	Q(kJ/mol)	r ²
35	67,2	0,9886
38	65,7	0,9848
40	64,3	0,9801
43	63,6	0,9773
45	62,2	0,9869

Considerando que o erro na determinação do valor da energia de ativação determinada pelo método utilizado neste trabalho é da ordem de 10% do valor obtido (FRIES *et al.*, 1970), pode-se afirmar que Q não variou de forma significativa com o valor de Z escolhido.

Com base nos valores das energias de ativação para difusão do C, N e H no Fe, 84,1kJ/mol, 74,1kJ/mol e 18,0 a 86,9kJ/mol, respectivamente, mencionados no item 3.3.3 (REED-HILL e ABBASCHIAN, 1992, LEE e LEE, 1984), pode-se descartar inicialmente o efeito do C na variação da redução de área com o tempo. Quanto a um possível efeito do envelhecimento devido ao N, um aumento no tempo de estocagem do material causaria uma queda no valor de Z, não um acréscimo (GONZALEZ *et al.*, 1989, CASTRO, 1990), conseqüentemente esse elemento não pode ser o responsável pelo fenômeno. Então, deve-se considerar a possibilidade de efeitos associados ao hidrogênio, cuja energia de ativação para difusão no Fe, conforme acima mencionado, pode variar 18,0kJ/mol a 86,9kJ/mol, dependendo da natureza do *trap* (LEE e LEE, 1984). Estes autores atribuem uma energia de ligação H-*trap* de 10,5kJ/mol para o caso em que os *traps* são as interfaces Fe/Fe₃C, 18,9kJ/mol quando os *traps* são as deslocações e 78,9kJ/mol para as interfaces Fe/TiC atuando como *traps*. Por outro lado, PY UN e KIM (1991) determinaram uma energia de ligação H-deslocação e H-microporos em aços de baixo carbono, igual a 56,4kJ/mol. Segundo os autores estes microporos e deslocações que atuam como *traps* se formam nas interfaces Fe/MnS durante o resfriamento rápido do aço.

EVANS e ROLLANSON (1969) também atribuíram o efeito de *trapping* de hidrogênio no aço à presença de microporos formados nas interfaces Fe/inclusões não metálicas, destacando que inclusões de óxidos e sulfetos, embora não tenham afinidade por hidrogênio, atuam como sítios para nucleação de microporos.

Considerando a energia de ativação de difusão do hidrogênio na rede do Fe igual a 8kJ/mol (SHEWMON, 1989) e a energia de interação H-microporo igual a 56,4kJ/mol, de acordo com PY UN e KIM, (1991), a energia de desorção do hidrogênio, E_D , seria igual a 64,4kJ/mol, em bom acordo com o valor de Q encontrado neste estudo, situado entre 62,2 e 67,2kJ/mol.

É importante também discutir uma outra questão relativa à determinação da energia de ativação associada à variação de redução de área com o tempo. Como a equação 5.1: $Z = a - b \cdot \exp[-(c \cdot t)]$, que ajusta as curvas Z versus t reflete a cinética de desorção, como sugere a discussão feita no item 5.2.1, a variação do parâmetro c com a temperatura (tabela V.3) deve fornecer o valor de E_D . O valor de c na equação 5.1, é dado, de acordo com a equação 5.8 por:

$$c = A \cdot \exp\left[-\frac{E_D}{R \cdot T}\right] \quad (5.10)$$

De forma que:

$$\ln c = \ln A - \frac{E_D}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.11)$$

Assim a inclinação da reta que representa a variação de $\ln c$ com $1/T$ é igual a $-E_D/R$ e fornece o valor de E_D .

A tabela V.6 mostra os valores de $\ln c$, obtidos através dos valores de c apresentados na tabela V.3, e os valores de $1/T$ correspondentes.

TABELA V.6 - Valores de $\ln c$ e de $1/T$ correspondentes à cada temperatura de tratamento.

T(°C)	1/T(K ⁻¹)	ln c
25	3,36.10 ⁻³	-13,01
50	3,09.10 ⁻³	-9,65
75	2.87.10 ⁻³	-8,70
100	2.68.10 ⁻³	-7,62

A figura 5.12 mostra a variação de $\ln c$ com $1/T$ conforme os dados da tabela V.6.

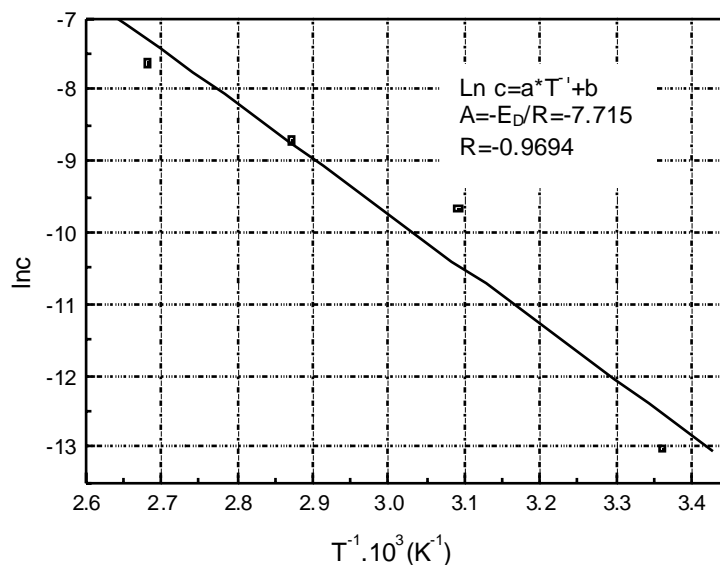


Figura 5.12 - Variação de $\ln c$ versus $1/T$, para os valores de c obtidos a partir do ajuste da variação de Z com t nas diferentes temperaturas estudadas.

A figura 5.12 indica que a variação de $\ln c$ versus $1/T$ se ajusta razoavelmente a uma reta (coeficiente de correlação igual a 0,9694). A energia de ativação obtida a partir da inclinação desta reta é igual a 64,1kJ/mol. Este valor é próximo ao valor de Q determinado através da equação de Arrhenius que relaciona os valores de tempo e temperatura para um valor constante de Z igual a 40%, 63,9kJ/mol. É importante enfatizar que este último valor foi calculado sem supor qualquer lei cinética para a variação de Z com t . A coincidência dos dois valores sugere, portanto, que a dessorção de hidrogênio é o mecanismo responsável pela variação da redução de área na estrição com o tempo.

5.3. Variabilidade das Medidas de Z em Todas as Condições de Tratamento

Foi investigada a variação do desvio padrão relativo do valor médio de Z em função do tempo de tratamento para cada temperatura de tratamento. Esta variação é mostrada

nas figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 para as temperaturas de 25, 50, 75 e 100°C, respectivamente.

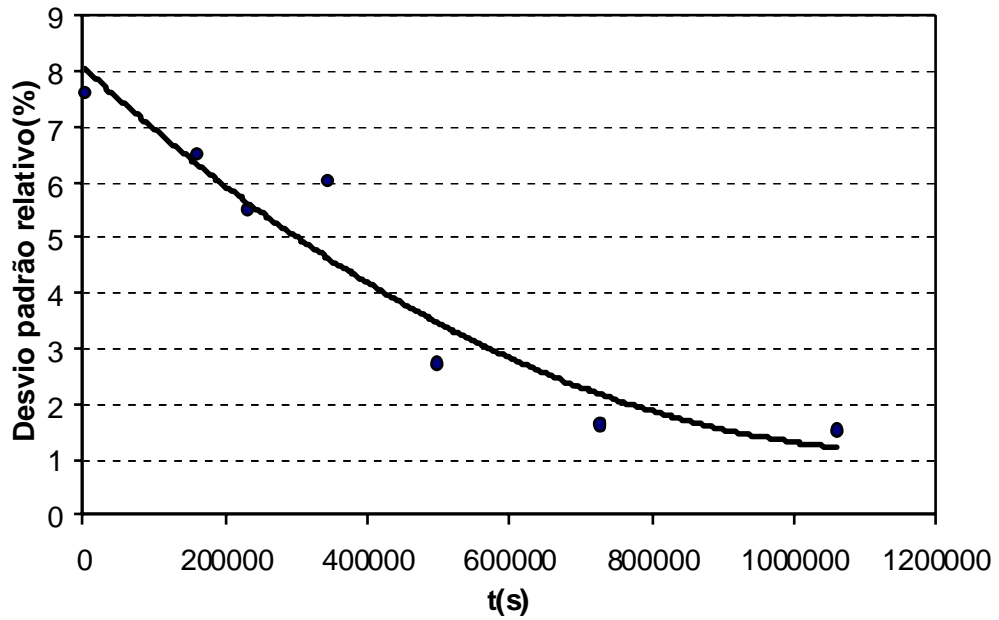


Figura 5.13 – Variação do desvio padrão relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 25°C.

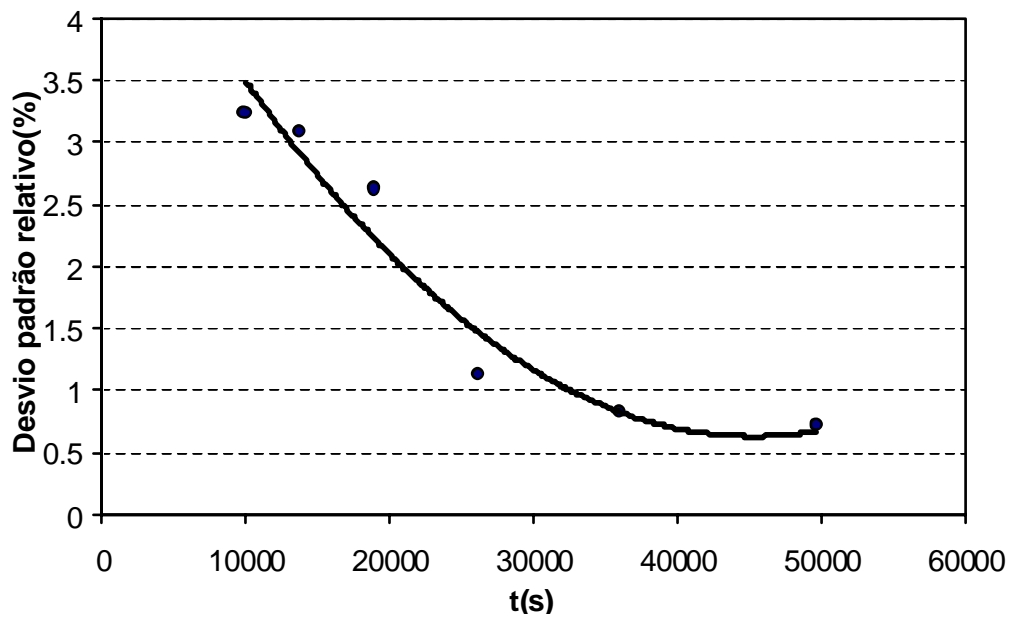


Figura 5.14 – Variação do desvio padrão relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 50°C.

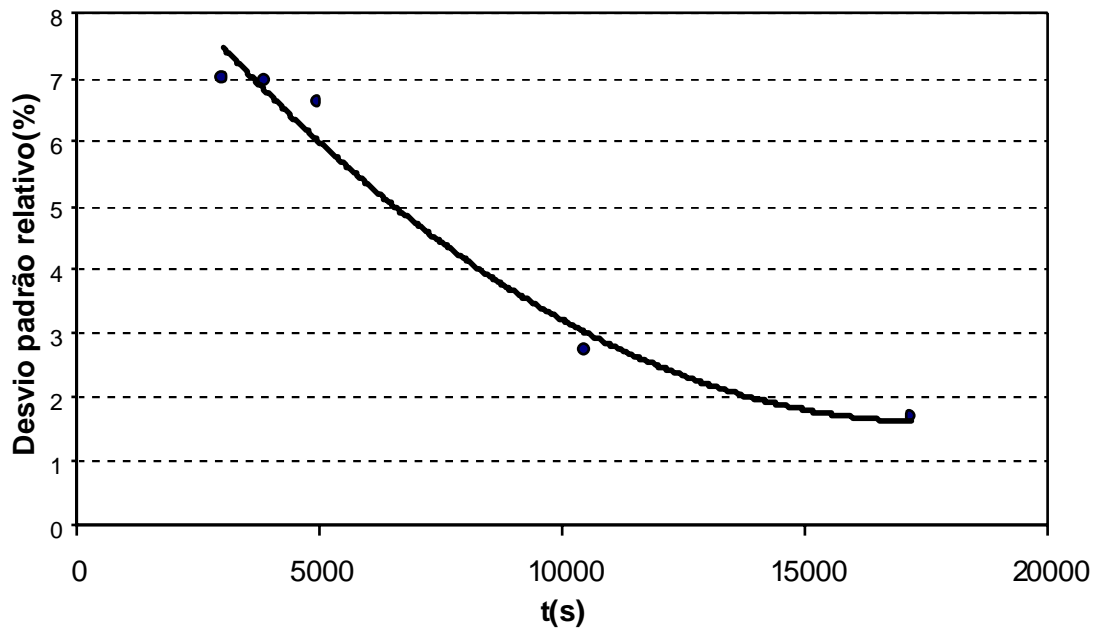


Figura 5.15 – Variação do desvio padrão relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 75°C.

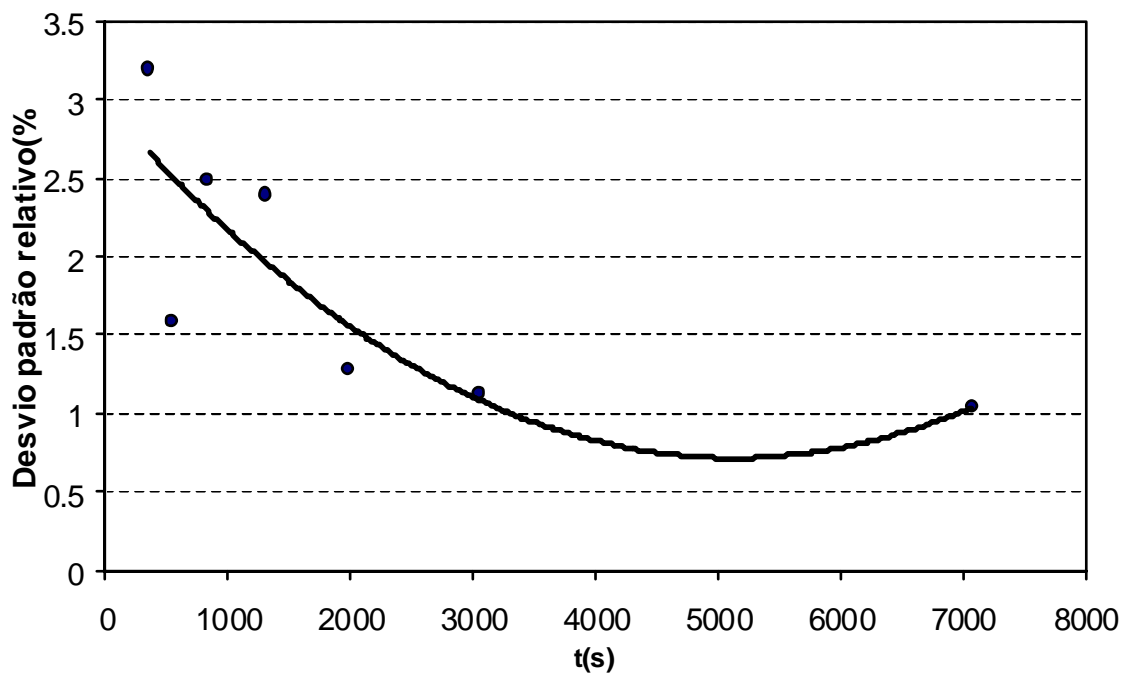


Figura 5.16 – Variação do desvio padrão relativo em Z em função do tempo de tratamento para a temperatura de 100°C.

O exame destas figuras mostra que para todas as temperaturas estudadas a variabilidade de Z diminui com o tempo de tratamento, isto é, com o aumento do valor médio de Z.

Resultado semelhante foi obtido por HASTINGS e HEREMA (2001) que determinaram as propriedades mecânicas de um aço 1080 de diâmetro igual a 5,5mm imediatamente após o resfriamento no Stelmor® e após um recozimento de 45 minutos a 250°C. Como mencionado no item 3.1, naquele trabalho foi observado que o valor de Z aumentou após o recozimento. Observou-se que o aumento no valor médio de Z foi acompanhado por um decréscimo na variabilidade. Os resultados obtidos pelos autores antes e após o recozimento foram (40,9±6,9)% e (55,1±1,5)%, respectivamente.

5.4. VARIAÇÃO DA REDUÇÃO DE ÁREA NA ESTRICÇÃO E DO LIMITE DE RESISTÊNCIA COM A TAXA DE DEFORMAÇÃO E TEMPERATURA DE TESTE NO FIO-MÁQUINA COM DIÂMETRO IGUAL A 8,0mm

Na seção 3.3.2 foi discutido o efeito combinado da temperatura e da taxa de deformação no valor da redução de área na estrição de aços sem hidrogênio e contendo diferentes teores de hidrogênio. Conforme os resultados apresentados por TOH e BALWIN (1956) para aços 1020, amostras contendo H apresentavam uma inversão na variação de Z com $\dot{\epsilon}$ em um certo intervalo de temperaturas. Esta inversão, portanto, seria uma indicação da presença de hidrogênio. Por outro lado, WU e KIM (2003), de acordo com o exposto na seção 3.3.2, destacaram o aumento da redução de área com $\dot{\epsilon}$ na temperatura ambiente como evidência da presença de hidrogênio em um aço de baixo teor de carbono. Isto porque em um aço sem hidrogênio Z diminui ou permanece constante com o aumento da taxa de deformação. Assim, visando confirmar um possível efeito do hidrogênio, sugerido no item 5.2.2, um conjunto de amostras do aço estudado com diâmetro igual a 8,00mm armazenadas a -18°C (situação em que não haveria escape de hidrogênio caso este elemento estivesse presente no aço) e outro conjunto de amostras estocadas na temperatura ambiente por 40 dias (tempo para o qual Z atinge o seu valor máximo e

correspondente à liberação máxima de hidrogênio caso este elemento seja o responsável pela variação de Z) foram ensaiados em diferentes temperaturas e taxas de deformação.

Para cada condição de temperatura e taxa de deformação de ensaio, o desvio padrão relativo percentual máximo foi igual a 3% no limite de resistência e 5% na redução de área na estrição.

5.4.1. Variação de Z com a Temperatura do Ensaio de Tração

A figura 5.17 mostra a variação de Z com a temperatura para amostras do aço alto carbono armazenadas à temperatura ambiente para $\dot{\epsilon}$ igual a $1 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Observa-se que para as amostras armazenadas a 25°C , Z aumenta com a temperatura para os dois valores de $\dot{\epsilon}$ e o valor de Z em todo o intervalo de temperaturas é maior para a menor taxa de deformação. Este é o comportamento previsto para a variação de Z com a temperatura e a taxa de deformação na ausência de efeitos relacionados ao hidrogênio (TOH e BALWIN, 1956; DIETER, 1986).

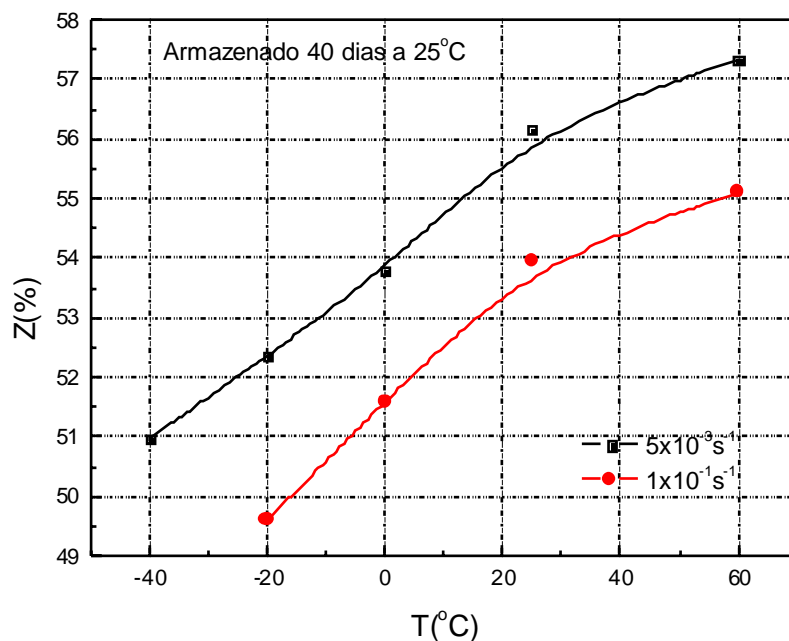


Figura 5.17 - Variação da redução de área na estrição com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente.

A figura 5.18 apresenta a variação de Z com T para as mesmas duas taxas de deformação no caso das amostras armazenadas a -18°C.

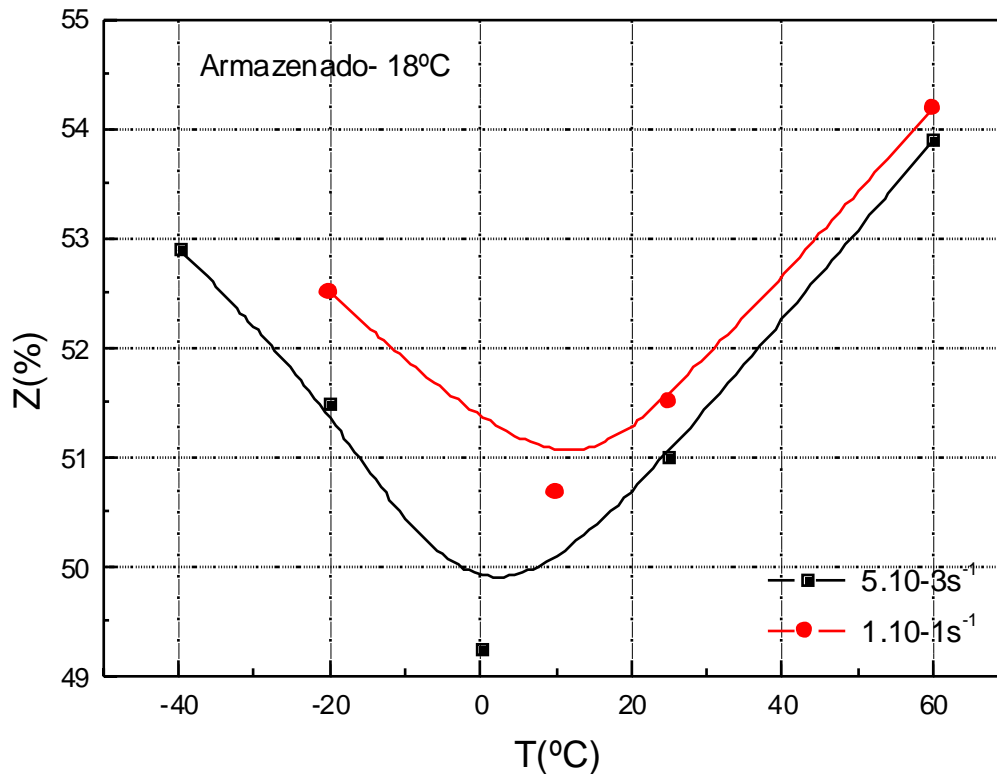


Figura 5.18 - Variação da redução de área na estrição com a temperatura para amostras armazenadas a -18°C.

Para as amostras armazenadas a -18°C, o valor de Z é maior para $\dot{\epsilon}$ igual a $1.10^{-1}s^{-1}$ do que para $5.10^{-3}s^{-1}$ em todo o intervalo de temperaturas estudado e passa por um mínimo a aproximadamente 0°C para as duas taxas de deformação. O fato de Z ser menor para a menor taxa de deformação, ao contrário do comportamento previsto para os aços, bem como o fato da curva Z *versus* T passar por um mínimo em um determinado intervalo de temperatura indicam, segundo vários autores (TOH e BALWIN, 1956; DIETER, 1986; HALL, 1969) os efeitos do hidrogênio na ductilidade do aço. Segundo COURTNEY (1990), em aços contendo hidrogênio, para certas combinação de $\dot{\epsilon}$ e T as deslocções se moveriam "arrastando" os átomos de hidrogênio. Este "arraste" teria um efeito semelhante a

fragilização observada nos aços a $\sim 250^{\circ}\text{C}$, decorrente do envelhecimento dinâmico devido à interação entre deslocamentos e átomos de nitrogênio e carbono em solução sólida.

A análise das figuras 5.17 e 5.18 sugere, portanto, que as amostras armazenadas a -18°C contém hidrogênio e que a estocagem a 25°C por um período de 40 dias possibilitou a liberação da fração de hidrogênio responsável pelo comportamento anômalo de Z com a temperatura e com a taxa de deformação. Esta diferença no comportamento de Z *versus* T para as amostras armazenadas a -18°C em relação às amostras armazenadas a 25°C está melhor ilustrada nas figuras 5.18 e 5.19 que apresentam os resultados para os dois tipos de amostra para cada taxa de deformação separadamente.

A comparação das figuras 5.19 e 5.20 mostra também que a diferença no valor de Z entre as amostras estocadas na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C é mais acentuada para a menor taxa de deformação, para temperaturas superiores a 0°C . Uma decréscimo na ductilidade mais acentuado para menores taxas de deformação, é, como já mencionado, um aspecto característico do efeito do hidrogênio no comportamento mecânico dos aços (WU e KIM, 2003; HALL, 1969).

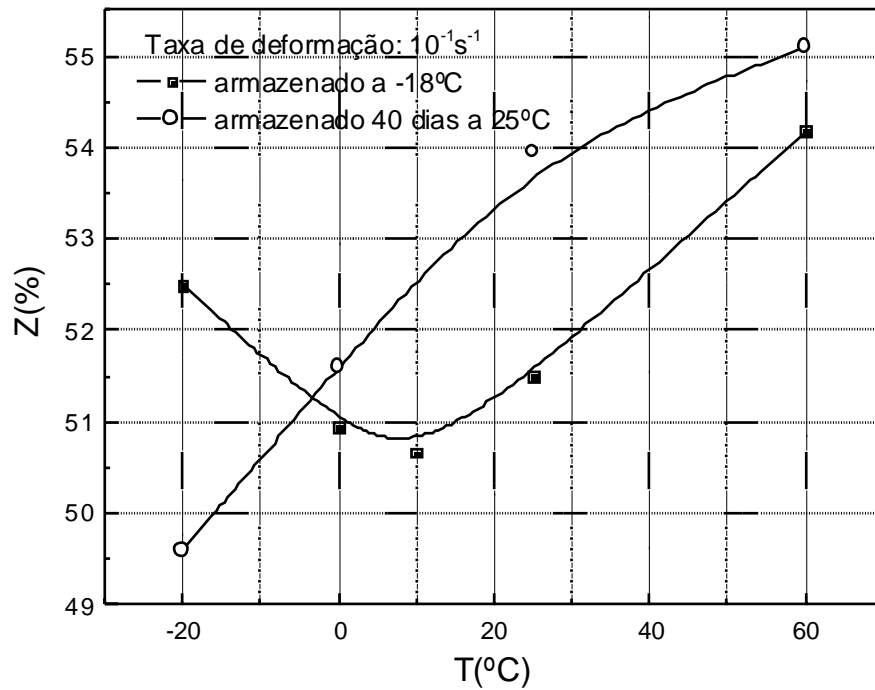


Figura 5.19- Variação da redução de área na estrição com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C testadas a $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

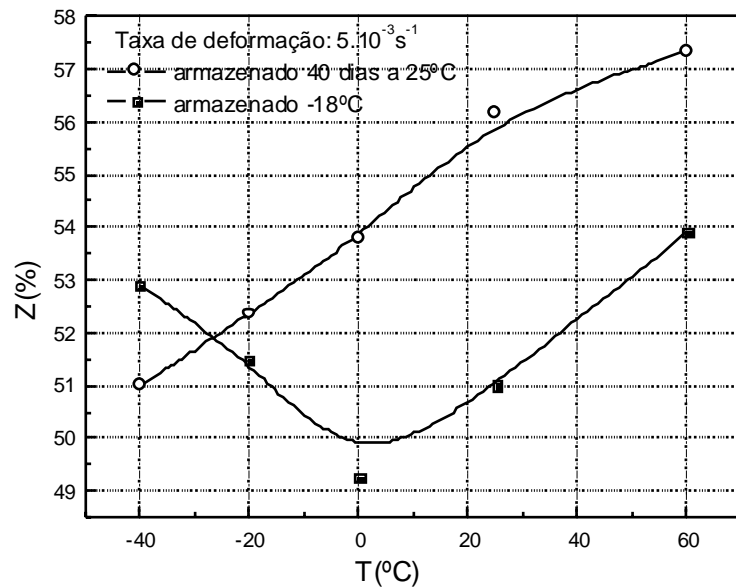


Figura 5.20- Variação da redução de área na estrição com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a -18°C testadas a 5.10^{-3}s^{-1} .

5.4.2. Variação de Z com a Taxa de Deformação em Testes Realizados à Temperatura Ambiente

Na figura 5.21 é apresentada a variação de Z com a taxa de deformação para amostras estocadas a 25°C por 40 dias e armazenadas a -18°C pelo mesmo período de tempo testadas à temperatura ambiente.

Observa-se que o valor Z para as amostras que foram estocadas a 25°C não varia com $\dot{\epsilon}$, comportamento compatível com aquele de aços que não apresentam efeitos na ductilidade associados à presença de hidrogênio. Por outro lado, para as amostras armazenadas a -18°C , Z aumenta continuamente com a taxa de deformação atingindo, para $\dot{\epsilon}$ igual a 10^{-1}s^{-1} , um valor de aproximadamente 55,5%, praticamente igual ao valor obtido no caso das amostras estocadas a 25°C , 56,5%. Estes resultados são semelhantes aqueles observados por WU e KIM (2003), apresentados na figura 3.10, para um aço com 0,2% de carbono sem hidrogênio e para o mesmo aço contendo 2,4ppm deste elemento.

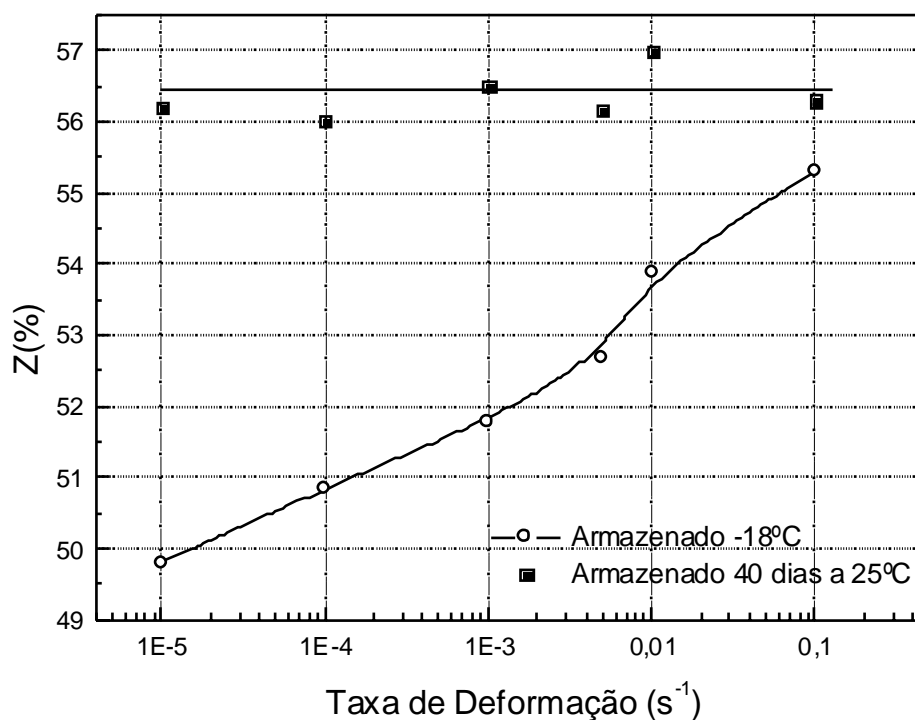


Figura 5.21 - Variação da redução de área na estrição com a taxa de deformação para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a 18°C testadas a 25°C.

Aqui novamente se destaca o aspecto característico do efeito do hidrogênio na ductilidade dos aços. A diferença nos valores de Z entre as amostras estocadas a 25°C e armazenadas a -18°C é nitidamente maior para as taxas de deformação menores.

A figura 5.22 mostra a variação do limite de resistência com a taxa de deformação para amostras estocadas a 25°C por 40 dias e armazenadas a -18°C testadas a 25°C. De forma diferente do comportamento de Z, R_m aumenta com o aumento de $\dot{\epsilon}$, tanto para as amostras estocadas na temperatura ambiente quanto para as amostras armazenadas a -18°C. Este comportamento está de acordo com a variação prevista para as propriedades de resistência com a taxa de deformação nos aços (DIETER, 1986).

A presença de hidrogênio, pelo menos até teores de 2,4ppm não influencia a forma de variação do limite de resistência com $\dot{\epsilon}$ como influencia a variação de Z, conforme resultados de WU e KIM (2003) anteriormente mencionado.

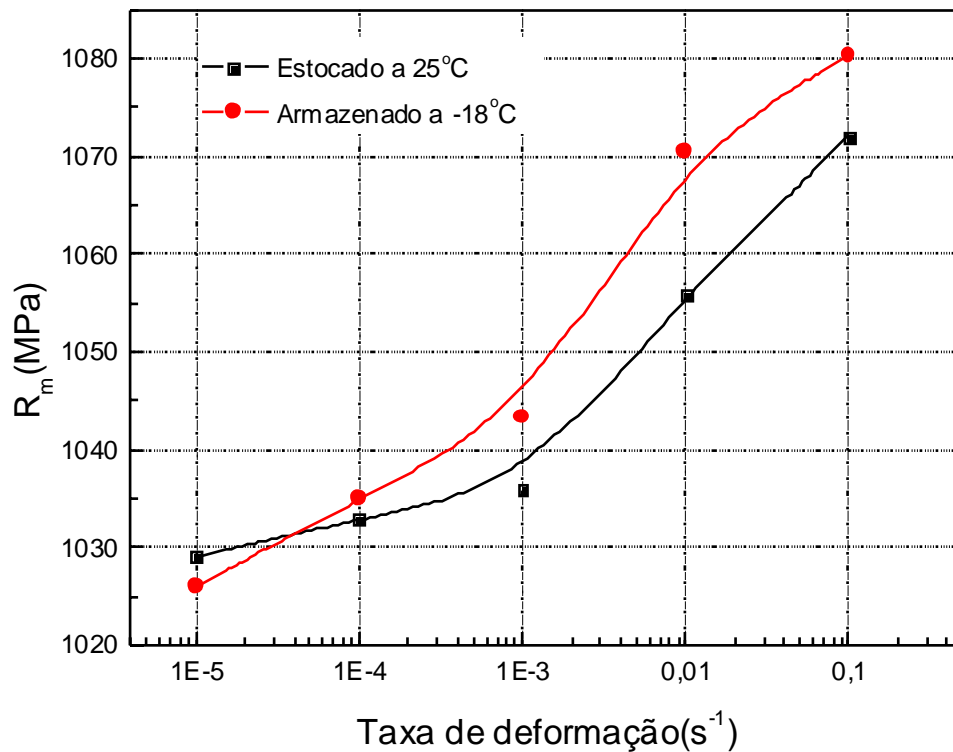


Figura 5.22 - Variação do limite de resistência com a temperatura para amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente e armazenadas a $-18^{\circ}C$ testadas a $25^{\circ}C$.

Os resultados apresentados relativos à variação de Z com a taxa de deformação e a temperatura de teste sugerem, da mesma forma que aqueles relativos à variação de Z com o tempo e temperatura de tratamento, tanto no que se refere à equação para Z quanto às energias de ativação encontradas, que o hidrogênio é o responsável pela variação da redução de área na estrição do aço de alto carbono durante o tempo de estocagem. Considerando-se esta hipótese, o armazenamento a $-18^{\circ}C$ impediu a liberação do hidrogênio das amostras.

Finalmente é interessante notar que o aço testado na temperatura ambiente à uma taxa de deformação igual a 10^{-5}s^{-1} , após armazenamento a -18°C , apresentou o efeito Portevin-LeChatelier (PLC), isto é, serrilhados na curva tensão x deformação. Por outro lado amostras deste aço estocadas a 25°C por 40 dias apresentaram fluxo plástico contínuo (ausência do efeito PLC) quando testadas nas mesmas condições, figura 5.23. De acordo com os resultados de TAHERI *et al.*, (1995), relativos ao envelhecimento dinâmico em um aço de baixo teor de carbono, o efeito PLC devido ao C e N não ocorre nas condições mencionadas ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-5}\text{s}^{-1}$). Assim o serrilhado na curva tensão x deformação da amostra armazenada a -18°C seria uma evidência a mais da presença do hidrogênio nestas amostras.

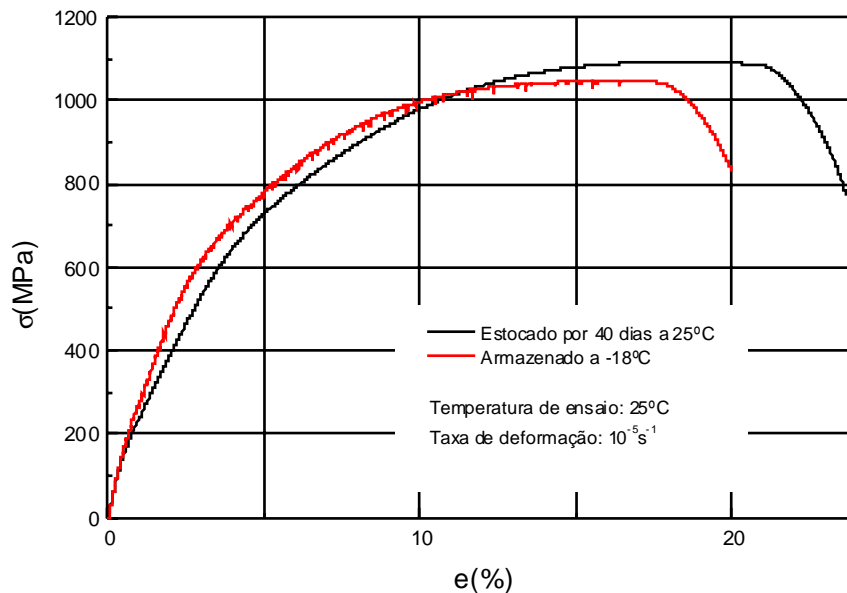


Figura 5.23 - Curvas tensão x deformação convencionais para amostras do aço alto carbono testadas na temperatura ambiente a 10^{-5}s^{-1} .

3.7. 5.5. ASPECTOS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA

As figuras 5.24 e 5.25 mostram os aspectos macroscópicos das superfícies de fratura de amostras de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testadas imediatamente após resfriamento no Stelmor[®] e estocadas por 40 dias a 25°C , respectivamente, ensaiadas em tração na temperatura ambiente.



Figura 5.24 – Superfícies de fratura de amostra de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testada imediatamente após resfriamento no Stelmor[®] na temperatura ambiente. 20X.



Figura 5.25 – Superfícies de fratura de amostra de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro estocada por 40 dias a 25°C e testada na temperatura ambiente. 20X.

Estas figuras mostram, para os dois tipos de amostras, fratura tipo cone e cálice, aspecto típico de fratura dúctil. No entanto, a redução de área na estrição é nitidamente menor no caso da amostra testada imediatamente após resfriamento no Stelmor[®] (figura 5.24). No caso desta amostra a superfície de fratura apresenta zonas fibrosa, radial e de cisalhamento, características de fratura dúctil em tração (DIETER, 1986).

Na superfície de fratura da amostra estocada, figura 5.25, são também observadas as três zonas mas as marcas radiais são mais grosseiras, aspecto compatível com a maior ductilidade desta amostra.

Nas figuras 5.26 e 5.27 são apresentadas as características microscópicas da fratura mostrada na figura 5.24, observadas com microscopia eletrônica de varredura, em pontos situados no centro da amostra e a $\frac{3}{4}$ do raio, respectivamente.

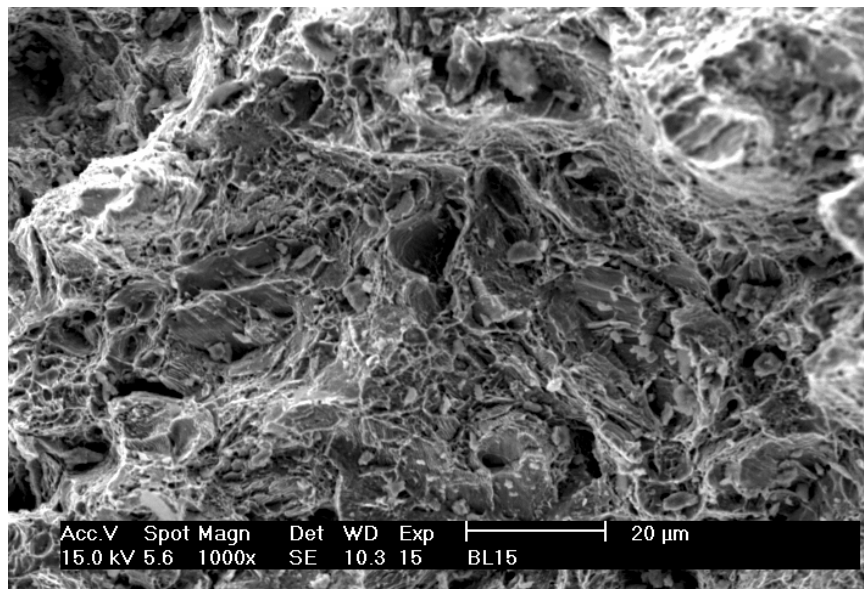


Figura 5.26 – Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testado imediatamente após resfriamento no Stelmor® na temperatura ambiente. 1000X (MEV).

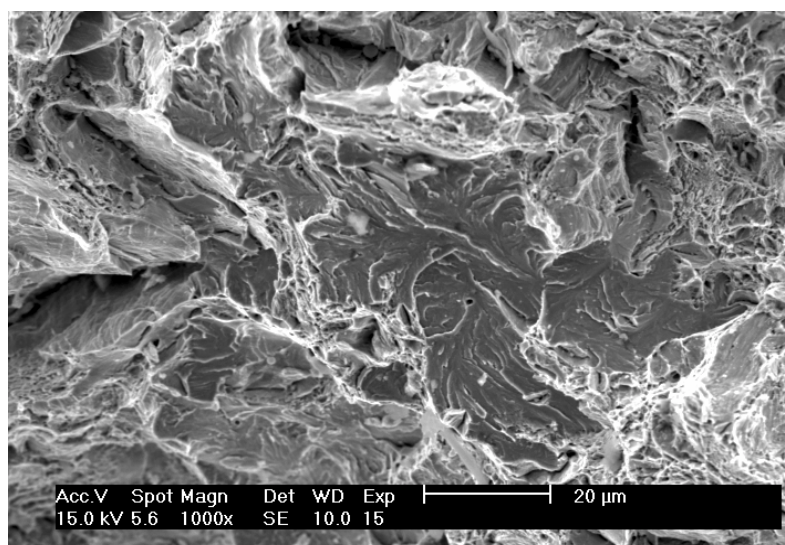


Figura 5.27 – Microfractografia da da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de diâmetro testado imediatamente após resfriamento no Stelmor® na temperatura ambiente. 1000X (MEV). Região a $\frac{3}{4}$ do raio.

Os aspectos microfractográficos relativos à amostra testada imediatamente após resfriamento estão de acordo com o valor mais baixo de redução de área obtido (DIETER, 1986). Observa-se a presença de *dimples* no centro da fratura, figura 5.26, como era de se esperar para a região fibrosa. Os degraus de clivagem observados na região a $\frac{3}{4}$ do raio, zona radial, figura 5.27, são indicativos de propagação frágil da trinca na região radial o que é consistente com o menor valor de redução de área obtido no caso desta amostra, 33%.

No caso da amostras estocada por 40 dias a 25°C, a presença predominante de *dimples*, tanto no centro da fratura (zona fibrosa) quanto a $\frac{3}{4}$ do raio (zona radial com marcas gosseiras), figuras 5.28 e 5.29, respectivamente, está de acordo com o comportamento dúctil do material (DIETER,1986), compatível com um valor de redução de área na estrição da ordem de 48%.

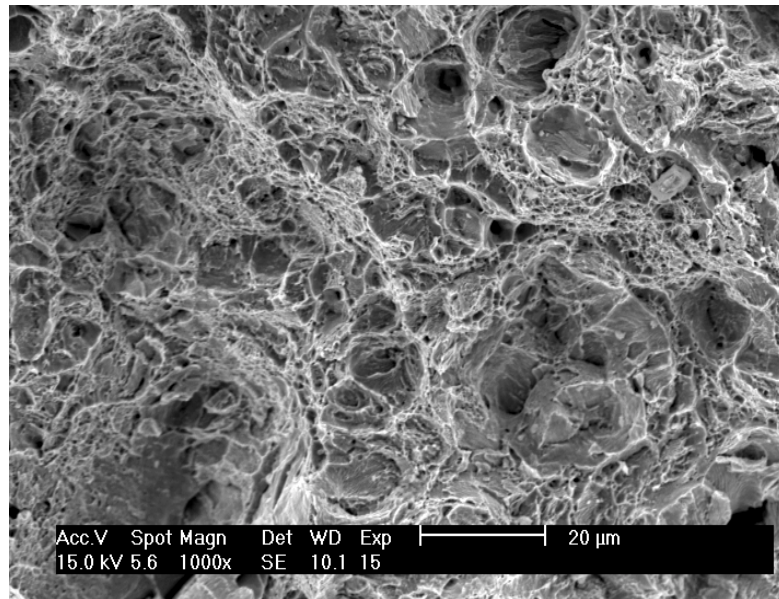


Figura 5.28 – Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de estocado por 40 dias a 25°C e testado na temperatura ambiente. 1000X (MEV).

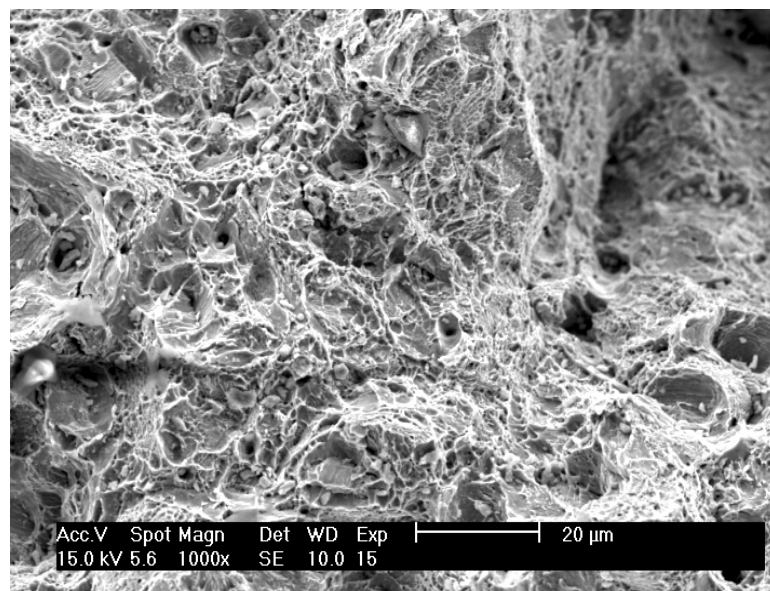


Figura 5.29 – Microfractografia da superfície de fratura de fio-máquina de 14,30mm de estocado por 40 dias a 25°C e testado na temperatura ambiente. 1000X. (MEV). Região a ¼ do raio

A diferença entre os aspectos macroscópicos e microscópicos das superfícies de fratura das amostras testadas imediatamente após resfriamento no Stelmor[®] e aquelas estocadas por 40 dias a 25°C sugere, considerando a análise dos resultados feita no item 5.2, que o aumento do valor de Z com o tempo de estocagem na temperatura ambiente está relacionado à dessorção de hidrogênio.

6. CONCLUSÕES

A análise realizada dos resultados obtidos neste trabalho dá suporte às seguintes conclusões sobre a variação da redução de área com o tempo durante a estocagem na temperatura ambiente do aço de alto teor de alto carbono estudado:

- A lei cinética e a energia de ativação determinadas para a variação da redução de área com o tempo do aço de alto carbono, laminado para o diâmetro de 14,30mm durante a estocagem no pátio de manuseio da Usina João Monlevade da Belgo Siderurgia após resfriamento no Stelmor[®], indicam que, provavelmente, o mecanismo responsável é a dessorção de hidrogênio.
- Não é possível afirmar com certeza que a variação da redução de área na estrição com o tempo do aço estudado é unicamente relacionada à presença do hidrogênio e sua dessorção uma vez que não foram feitas medidas do teor deste elemento nas várias etapas de fabricação do aço.
- A comparação da variação da redução de área na estrição com a temperatura e a taxa de deformação, para amostras do fio-máquina do aço estudado laminado para o diâmetro de 8,00mm, armazenadas a -18°C e estocadas por 40 dias na temperatura ambiente após resfriamento no Stelmor[®], sugere a presença de hidrogênio nas amostras armazenadas a -18°C e a dessorção deste elemento nas amostras estocadas na temperatura ambiente, uma vez que os menores valores da redução de área foram observados para amostras armazenadas a -18°C para as menores taxas de deformação, característica típica dos efeitos do hidrogênio na ductilidade dos aços.
- O valor da energia de ativação obtido para a variação da redução de área na estrição com o tempo de estocagem do aço de alto carbono, considerando-se que a dessorção de hidrogênio é o processo responsável por esta variação, indica que os *traps* predominantes na difusão do hidrogênio são microporos formados nas interfaces matriz/inclusões não metálicas durante o processamento do aço.
- Os aspectos macro e microfractográficos das superfícies de fratura em tração das amostras testadas na temperatura ambiente imediatamente após resfriamento no

Stelmor[®], revelam que a trinca se propaga em parte por clivagem. A presença de *dimples* na superfície das amostras estocadas por 40 dias na temperatura ambiente indica que no caso destas amostras a fratura é dúctil. Estas observações implicam que o comportamento mais frágil das amostras testadas logo após resfriamento se deve ao fato de que para estas não houve condições para a dessorção do hidrogênio.

- Utilizando as variáveis obtidas através da equação que expressa a redução de área em função do tempo de estocagem, foi possível desenvolver um software que prevê o tempo necessário de permanência do material em estoque na temperatura ambiente. Este programa está sendo utilizado como critério de liberação do aço estudado.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A relevância deste trabalho reside principalmente na previsão do tempo de estocagem após resfriamento no Stelmor[®] do aço de alto teor de carbono laminado para o diâmetro de 14,30mm. A determinação das variáveis da equação que expressa a redução de área em função do tempo de estocagem viabilizou o desenvolvimento de um software que permite prever o tempo necessário de permanência em estoque na temperatura ambiente para que o valor mínimo de Z (40%) seja atingido. A utilização deste programa com auxílio da logística (transporte até o cliente), possibilitou minimizar ou mesmo eliminar o tempo de estocagem deste material no pátio de manuseio da Belgo Siderurgia evitando assim os prejuízos decorrentes desta etapa.

Outro ponto importante diz respeito à evidência de efeitos de fragilização relacionados ao hidrogênio. Este estudo sugere que o hidrogênio é o responsável pelo baixo valor de redução de área do aço testado na temperatura ambiente logo após resfriamento no Stelmor[®], sendo sua desorção a causa do aumento da ductilidade com o tempo de estocagem. Embora esta evidência tenha sido obtida de forma indireta, a partir de variações nas propriedades mecânicas, os resultados indicam claramente que a presença do hidrogênio é o fator determinante na variação da redução de área com o tempo. Desta forma, estes resultados mostram que é imprescindível a medição e o controle do teor de hidrogênio no aço nas várias etapas de sua fabricação.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para comprovar o efeito do hidrogênio na variação da redução de área com o tempo de estocagem do aço de alto carbono estudado, o teor de hidrogênio no aço deveria ser medido em todas as etapas do processamento começando pela medição de seu valor no aço líquido e imediatamente após resfriamento no Stelmor[®]. A determinação do teor de H em função do tempo de estocagem seria o teste definitivo para validar as conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho.

A comparação da variação da redução de área com o tempo de estocagem para o aço estudado laminado para diferentes diâmetros seria interessante no sentido de se estabelecer a influência da velocidade de resfriamento no Stelmor[®] no efeito do hidrogênio na ductilidade do aço.

Finalmente, o estudo da influência da temperatura e da taxa de deformação, para valores deste parâmetro variando entre 10^{-3} e 10^{-5}s^{-1} , na tensão de fluxo plástico e na ductilidade do aço estudado permitiria identificar as características do envelhecimento dinâmico devido ao hidrogênio, e portanto contribuir para a compreensão do efeito do hidrogênio na variação da redução de área com o tempo para este tipo de aço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAE, C. M., NAM, W. J., LEE, C. S. Effect of Microstrutural Features on Ductility in Hypo-Eutectoid Steels, *Scripta Materialia*, v.41, p.605-610, August 1999.

BORATTO, F. Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, *Comunicação Pessoal*, 2003.

BORATTO, F. Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, *Comunicação Pessoal*, 2004.

BELGO MINEIRA, *Metalurgia Física dos Aços Longos*, Boletim de Circulação Interna, 2003, v.1., p.158.

BUONO, V. T. L., ANDRADE, M. S., GONZALEZ, B. M. Kinetics of Strain Aging in Draw n Pearlitic Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29, n.5, p.1415-1423, May 1998.

CARTER, T. J., CORNISH, L. A. Hydrogen in Metals, *Engineering failure analysis*, v.8, p.113-121, august 2001.

CASTRO, C. S. B. *Envelhecimento após Deformação em Fio-máquina de Aço Perlítico*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1998. 80p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CASTRO, C. S. B, GONZALEZ, B. M., BUONO, V. T. L., ANDRADE, M. S., SILVA, E. M. P. E., Strain Aging of Pearlitic Steel Rod, *Wire Journal International*. , v.32, p.108-112, 1999.

COURTNEY, T. H. *Mechanical Behavior of Materials*, 1.ed. New York: McGraw -Hill, 1990.

DIETER, G. E. *Mechanical Metallurgy*. 3.ed. New York: Mc Graw -Hill, 1986. 751 p.

DOVE, A. B., GARRETT, C. W., GODFREY, H. J. *Steel Wire Handbook*. v.3. Brainfort: The Wire Association, 1972, 495p.

EVANS, G. M., ROLLASON, E. C., Influence of Non-Metallic Inclusions on the Apparent diffusion of Hydrogen in Ferrous Materials, *Journal of the Iron and Steel Institute*, p.1484-1490, November 1969.

FRIES, J. F., CIZERON, C., LACOMBE, P., *Rev. Phys. Appliquée*, 5, 1970, 371p.

GLADMAN *et al.* Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel, *Iron and Steel Institute*, 1971, in LESLIE, W. C. *The Physical Metallurgy of Steels*. International student edition. New York: McGraw-Hill, 1982, 396p.

GOMES, M. G. M. F., ALMEIDA, L. H., GOMES, L. C. F. C., MAY, I. L. Effects of Microstructural Parameters on the Mechanical Properties of Eutectoid Rail Steels, *Materials Characterization*, V.39, p.1-14, 1997.

GONZALEZ, B. M., COELHO, A. R. Z., CETLIN, P. R., DIAS, J. F. Efeito do Nitrogênio em Solução sólida no Envelhecimento após Deformação de Aços Perlíticos, *Jornadas Metalúrgicas*, v.1, p.49-51, 1989.

HALL, E. O. *Yield Point Phenomena in Metals & Alloys*. Plenum Press: New York Plenum Publishing Corporation, 1970. 296p.

HAN, K., EDMONDS D. V., SMITH, G. D. W. Optimization of Mechanical Properties of High-Carbon Pearlitic Steels with Si and V Additions, *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 32, p.1313-1324, 2001.

HASTINGS, P. R., HEEREMA, J. Influence of Test Method, Rolling Conditions and Steel Chemistry on Tensile Variation for High Carbon Wire Rod, *The Wire Association International*, p.151-156, May 2001.

HONEYCOMBE, R. W. K. *Steels – Microstructure and Properties*. London: Edward Arnold Publishers Ltd, 1981. 244p.

KAZEMINEZHAD, M., TAHERI, A. K. The Effect of Controlled Cooling After Hot Rolling on the Mechanical Properties of a Commercial High Carbon Steel Wire Rod, *Materials and Design*, v24, p.415-421, April 2003.

KRAUSS, W. C. *The Physical Metallurgy of Steels*. International student edition. New York: McGraw-Hill, 1982, 396p.

KEMP, I. P., POLLARD, G., BRAMLEY, A. N. Static Strain Aging in High Carbon Steel Wire, *Material Science and Technology*, v.6, p.331-337, April 1990.

LEE, H. G., LEE, J. Y. Hydrogen Trapping by TiC Particles in Iron, *Acta Metallurgica*, v.32, p.131-136, January 1984.

LESLIE, W. C. *The Physical Metallurgy of Steels*. International student edition. New York: McGraw-Hill, 1982, 396p.

LEWANDOWSKI, J. J., THOMPSON, A. W. Effects of the Prior Austenite Grain Size on the Ductility of Fully Pearlitic Eutectoid Steel, *Metallurgical Transaction A*, v17, p.461-472, March 1986.

LYNAN, T., BOYER, H. E., UNTERWEISER, P. M., FOSTER, J. E., HONTAS, J. P., LAWTON, H. *Properties and Selection of Metals*. 8.ed. Metals Handbook. v.1. Ohio: America Society for Metals, 1969, 1300p.

MORLETT, J. O., JOHNSON, H., TROIANO, A. *Journal Iron Steel Institute*, 189, v.37, 1958, in COURTNEY, T. H. *Mecanical Behavior of Materials*, 1.ed. New York: McGraw-Hill, 1990.

PICKERING, F. B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. London: Applied Science Publishers, 1978, 275p.

POLTORATSKII, L. M., GROMOV, V. E., CHINOKALOV, V. Y., TSELLERMAER, V. Y. Influence of Hydrogen on Ductility of Wire During Cold Upsetting, *Steel in the USSR*, v.21, p184-186, April 1991.

PYUN, S. M., GROMOV, V. E., CHINOKALOV, V. Y., TSELLERMAER, V. Y. Hydrogen Trapping at Spheroidized and Elongated Sulphidic Inclusion-Matrix Interfaces in Mild Steel, *Materials technology Steel Research*, v.62, p512-517, 1991.

REED-HILL, R. E., ABBASCHIAN, R. *Physical Metallurgy Principles*. Boston: PWS-KENT Publishing Company, 1992, 926p.

ROTNIK, U., MAROLT, M., MANOJLOVIC, G., VEHOVAR, L., BOZIC, S. The Influence of Hydrogen in Solid Solutions of Spring Steel. *Metalurgija*, v.43, p.77-82, February 2004.

SHEWMON, P. G. *Diffusion in Solids*. 2.ed. The Minerals, Metals and Materials Society, 1989, 394p.

TALEFF, E. M., LEWANDOWSKI, J. J., POURLADIAN, B. Microstructure-Property Relationships in Pearlitic Eutectoid and Hypereutectoid Carbon Steels, *The Minerals Metals and Materials*, p.25-30, July 2002.

TAHERI, A. K., MACCAGNO, T. M., JONAS, J. J. Dynamic Strain Aging and the Wire Drawing of Low Carbon Steel Rods, *ISIJ International*, vol. 35, p.1532-1540, 1995.

TOH, T., BALDWIN, W. M. J., *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*. Wiley, New York, 1956, p.176.

WEI, F. G., HARA T., TSUZAKI, K. Precise Determination of the Activation Energy for Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a Single Thermal-Desorption Spectrum, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35 B, p.587-590, June 2004.

WU, X. Q., KIM, I. S. Effects of Strain Rate and Temperature on Tensile Behavior of Hydrogen-Charged SA508 Cl.3 Pressure Vessel Steel, *Materials Science and Engineering A*. V.A348, p.309-318, 2003.