

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“EFEITO DO TEMPO DE ESTOCAGEM, APÓS
RESFRIAMENTO, NA REDUÇÃO DE ÁREA NA ESTRICÇÃO
E NO TEOR DE HIDROGÊNIO EM FIO-MÁQUINA DE AÇO
ALTO CARBONO”**

Autor: Carlos José Carneiro Filho

Orientadora: Professora Berenice Gonzalez

Abril/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Carlos José Carneiro Filho

**“Efeito do tempo de estocagem, após resfriamento, na
redução de área na estrição e no teor de hidrogênio em
fio-máquina de aço alto teor 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

Orientadora: Professora Berenice Gonzalez

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2008

À minha família, em especial, a minha esposa Noêmia.

À prezada e inestimável Professora Berenice.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

À Professora Berenice Gonzalez, pela orientação, dedicação e seriedade que conduziu este trabalho e sobretudo pela confiança em mim creditada.

Aos professores Vicente Buono, Paulo Modenesi e Marcelo Mansur por terem aceitado examina-lo.

Aos colegas da Gerdau Açominas Jorge Adam, Murilo de Oliveira, Manoel Ferreira, José Saturnino, Eder Lúcio, Odivaldo dos Reis, Willian Tito, Carlos Roberto pela amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A Gerdau Açominas, na pessoa do Gerente de Produtos Ayrton Mangualde, pelo patrocínio e apoio recebidos.

SUMÁRIO:

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	02
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
3.1 Caracterização da aplicação – Arame concreto protendido	03
3.2 Processo de produção do arame	03
3.3 Processo de produção do fio-máquina	04
3.4 A importância do tema : O efeito do hidrogênio	08
3.4.1 Solubilidade do Hidrogênio	08
3.4.2 Difusão do Hidrogênio no Ferro: difusão e o efeito de traps	09
3.4.3 Processo de Fragilização pelo Hidrogênio	16
3.4.4 Efeito do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas dos Aços	25
4. METODOLOGIA	29
4.1. <u> Materiais</u>	29
4.2. <u> Métodos</u>	29
4.2.1 Processamento e amostragem	29
4.2.2 Análise do hidrogênio no fio-máquina	30
4.2.2.1 Coleta das amostras	30
4.2.2.2 Preparação do corpo de prova	30
4.2.2.3 Análise do teor de hidrogênio nas amostras de fio máquina	30
4.2.2.4 Procedimento de análise do teor de hidrogênio no Leco RH 402	31
4.2.3 Caracterização do comportamento mecânico	31
4.2.4 Caracterização microestrutural	32
4.2.5 Caracterização das superfícies de fratura	32
4.3. Acompanhamento do processo de dessorção do hidrogênio	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Caracterização do material	34
5.1.1 Características microestruturais do fio-máquina	34
5.1.2 Propriedades mecânicas	37
5.2. Variação da redução de área na estrição e do teor de hidrogênio com o tempo de permanência em estoque após o resfriamento no Stelmor®	38
5.2.1 Fio máquina produzido sem desgaseificação a vácuo	38

5.2.2 Fio máquina produzido com desgaseificação a vácuo.....	40
5.3. Cinética da variação do teor de hidrogênio com o tempo de permanência em estoque após resfriamento: efeito na redução de área na estrição.....	42
5.4. Evidência visual da dessorção do hidrogênio.....	51
5.5. Aspecto das superfícies de fratura.....	58
6. CONCLUSÕES.....	63
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	65
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS:

Figura 3.1	Uso do arame para concreto protendido	03
Figura 3.2	Fluxo esquemático da produção do aço alto carbono para aplicação em concreto protendido	06
Figura 3.3	Diagrama de transformação isotérmica para um aço SAE 1080.....	07
Figura 3.4	Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura	09
Figura 3.5	Diagrama esquemático do nível de energia do hidrogênio no ferro mostrando a energia para a difusão na rede cristalina H_m e a energia de ligação H_b	13
Figura 3.6	Iniciação de uma trinca induzida por hidrogênio	18
Figura 3.7	Uma trinca de Griffith.....	19
Figura 3.8	Fio-máquina mostrando uma falha típica do tipo “split”.....	21
Figura 3.9	Foto micrografia mostrando poros “blisters” em torno de inclusões e a decoesão da inclusão da matriz.....	24
Figura 3.10	Resistência à fadiga estática de um aço 4340 tratado para 1600 MPa e fragilizado por hidrogênio por carregamento catódico.Cada curva corresponde a um determinado tempo de recozimento a 150°C.....	27
Figura 3.11	Variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 25°C.....	28
Figura 4.1	Célula de Infravermelho.....	31
Figura 4.2	Amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação (SEM RH) e com desgaseificação (RH) dentro de recipientes contendo glicerina.....	32
Figura 5.1	Microestrutura da seção transversal do fio-máquina produzido sem RH.	34
Figura 5.2	Microestrutura da seção transversal do fio-máquina produzido com RH.....	35

Figura 5.3	Seção transversal do fio-máquina produzido sem RH, polida e não atacada.....	36
Figura 5.4	Seção transversal do fio-máquina produzido com RH, polida e não atacada.....	37
Figura 5.5	Redução de área na estrição em função do tempo de estocagem para o fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.....	39
Figura 5.6	Variação do teor de hidrogênio com o tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.....	39
Figura 5.7	Variação da redução de área na estrição em função do tempo de estocagem para o fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.....	40
Figura 5.8	Variação do teor de hidrogênio com o tempo de estocagem para amostras do fio- máquina produzido com desgaseificação a vácuo.....	41
Figura 5.9	Ajuste dos teores de hidrogênio em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.....	43
Figura 5.10	Ajuste dos valores da redução de área na estrição em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.....	47
Figura 5.11	Ajuste dos teores de hidrogênio em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.....	48
Figura 5.12	Ajuste dos valores da redução de área na estrição em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.....	50
Figura 5.13	Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero.....	51
Figura 5.14	Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero.....	51

Figura 5.15 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas após 72h.....	52
Figura 5.16 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas após 72h.....	52
Figura 5.17 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas após 96h.....	53
Figura 5.18 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas após 96h.....	53
Figura 5.19 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas após 168h.....	54
Figura 5.20 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas após 168h.....	54
Figura 5.21 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas após 216h.....	55
Figura 5.22 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas após 216h.....	55
Figura 5.23 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).....	56
Figura 5.24 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo)	56
Figura 5.25 Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas 168 horas após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).....	57

Figura 5.26	Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas 168 horas após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).....	57
Figura 5.27	Superfícies de fratura de amostra de fio-máquina de testada imediatamente após resfriamento no Stelmor®.	58
Figura 5.28	Superfície de fratura de amostra de fio-máquina estocada por 216 horas na temperatura ambiente.	59
Figura 5.29	Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina testado imediatamente após resfriamento no Stelmor®.....	60
Figura 5.30	Microfractografia da da superfície de fratura na região a $\frac{1}{2}$ raio do fio-máquina testado imediatamente após resfriamento no Stelmor.....	60
Figura 5.31	Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina testado após permanência de 216 horas na temperatura ambiente.....	61
Figura 5.32	Microfractografia da superfície de fratura na região a $\frac{1}{2}$ raio de fio-máquina testado após permanência de 216 horas na temperatura ambiente.....	62

LISTA DE TABELAS:

Tabela III.1	Diferentes tipos de produtos para uso em concreto protendido	04
Tabela III.2	Composição química	04
Tabela III.3	Solubilidade do hidrogênio no ferro a uma atmosfera de pressão	08
Tabela III.4	Composição química do aço para trilho	25
Tabela III.5	Efeito do tratamento de difusão do hidrogênio nas propriedades mecânicas	25
Tabela III.6	Composição química do aço resistente á corrosão	26
Tabela III.7	Resultados do ensaio de tração	26
Tabela IV.1	Composição química do aço SWRH 82B-Cr.....	29
Tabela V.1	Resultados da análise de inclusões para o fio-máquina produzido sem RH.....	35
Tabela V.2	Resultados da análise de inclusões para o fio-máquina produzido com RH.....	36
Tabela V.3	Teor de hidrogênio, C _o , limite de resistência,LR e redução de área na estrição, Z para os fios-máquina produzidos sem e com RH.....	37

LISTA DE NOTAÇÕES

A	Amperes
a	Distância interatômica
Al	Alongamento
Al _(t)	Alumínio Total
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
C	Carbono
C _t	Concentração de hidrogênio no tempo t
C ₀	Concentração de átomos de hidrogênio no tempo t = 0
C _∞	Concentração de hidrogênio quando se tem estabilização deste elemento.
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
Cr	Cromo
D _e	Coefficiente de difusão efetivo do hidrogênio no Fe
D _L	Coefficiente de difusão do hidrogênio na rede perfeita
D ₀	Coefficiente de difusão do hidrogênio no ferro puro
d ₀	Diâmetro inicial do fio-máquina
d _f	Diâmetro final do fio-máquina
E	Módulo de Young
f'	Fração de átomos de hidrogênio aprisionados nos traps
Fe ₃ C	Cementita
H	Hidrogênio atômico intersticial
H	Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura
H ₂	Hidrogênio molecular
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H _b	Energia de ligação do hidrogênio
H _a	Energia de ativação para liberação do hidrogênio do trap
H _m	Energia de ativação para difusão do hidrogênio na rede cristalina
IR	Infra vermelho
LE	Limite de escoamento

LR	Limite de resistência
Mn	Manganês
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NaCl	Cloreto de sódio
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
P	Fósforo
PC wire	Arame para concreto protendido
p	Pressão parcial
Q _v	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
RH	Desgaseificação á vácuo
SAE	Society Automotive of Engineering
S	Solubilidade
S	Enxofre
S ₀	Área da seção reta inicial do corpo de prova
Si	Silício
S _f	Área final
T	Temperatura em graus Kelvin
t	Tempo em segundos
TiC	Carboneto de titânio
Z	Redução de área na estrição
Z ₀	Redução de área determinada logo após o resfriamento
α	Ferrita
γ	Austenita
δ	Ferro delta
ε	Deformação verdadeira
σ	Tensão média
γ _s	Energia de superfície
ρ	Raio de curvatura na ponta da trinca

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a variação da redução de área na estricção com o tempo de estocagem de fio-máquina de aço alto carbono para concreto protendido, após o processo de laminação e resfriamento, com o objetivo de determinar o tempo mínimo necessário que o fio-máquina deve permanecer em estoque para que o processo de trefilação possa ser realizado com garantia de que o efeito do hidrogênio na ductilidade não comprometa a operação de conformação.

Amostras do fio-máquina de 11mm de diâmetro do aço produzido sem desgaseificação a vácuo foram retiradas logo após o processo de resfriamento e estocadas na temperatura ambiente por tempos variando entre 0 e 960h. Foi medido o teor de hidrogênio, C_t , para cada tempo de estocagem. O valor determinado logo após resfriamento foi igual a 1,85ppm, decresceu com o tempo de estocagem e se estabilizou entre 0,55ppm e 0,60ppm a partir de 216h. A redução de área na estricção, Z , foi de 20%, quando determinada imediatamente após o resfriamento, aumentou com o tempo de estocagem, e se manteve entre 37% e 38% após 216 h. Foi também determinada a variação da redução de área na estricção e do teor de hidrogênio com o tempo em amostras retiradas de fio-máquina de aço produzido com desgaseificação a vácuo, estocadas nas mesmas condições das amostras provenientes do aço fabricado sem desgaseificação. No caso dessas amostras, o teor de hidrogênio e a redução de área na estricção foram de 0,95ppm e 29%, respectivamente, logo após o resfriamento. Observou-se também um aumento em Z e um decréscimo em C_t com o tempo de estocagem. Os valores de Z se mantiveram entre 42% e 43% e de C_t entre 0,55 e 0,65ppm após um tempo superior a 288h. A análise destes resultados, através do ajuste por regressão múltipla, dos valores da concentração de hidrogênio com tempo, mostrou que o processo responsável pelo aumento na redução de área na estricção com o tempo de estocagem, na temperatura ambiente, é a dessorção do hidrogênio, aprisionado em defeitos como deslocamentos e interfaces Fe/Fe₃C.

O trabalho permitiu concluir que é viável a fabricação do fio-máquina de aço alto carbono para aplicação em concreto protendido, produzido sem desgaseificação a vácuo, aumentando o tempo de estocagem na temperatura ambiente de 72h para 144h, de forma a atingir o valor mínimo de redução de área na estricção especificado pelo cliente que é de 30%.

ABSTRACT

In this study it was determined the reduction of area (Z%) variation in tensile test with stock time of a high carbon steel wire rod for prestressed concrete, after the process of rolling and controlled cooling. The objective is to determine the necessary minimum time that the wire rod must remain in stock so that the wire rod could be drawn with guarantee that the effect of hydrogen in the ductility does not compromise the wire drawing process.

Samples of the 11mm diameter wire rod of the steel produced without vacuum degassing have been removed after the process of controlled cooling and storage at room temperature for times varying between 0 and 960 hours. The hydrogen content was measured for each storage time. The value after controlled cooling was 1.85ppm, and decreased with the storage time, it stabilized between 0.55 and 0.60 ppm after 216 hours. The reduction of area in the tensile test after controlled cooling was 20%, it increased with storage time, and kept constant between 37% and 38% after 216 hours. It was also determined the variation of the hydrogen content and reduction of area in the tensile test with time for samples removed from wire rod with vacuum degassing storage in the same conditions of the samples without vacuum degassing. For the samples with vacuum degassing, the hydrogen content and reduction of area in the tensile test after controlled cooling was 0.95ppm and 29%, for 288 hours of storage time or higher than this time the value was between 0.55 ppm and 0.65ppm, 42% and 43%, respectively.

The analysis of these results, through the adjustment of the values of the hydrogen concentration versus time, showed that the responsible process for the increase in the reduction of area in the tensile test with time of storage at room temperature is the desorption of hydrogen, imprisoned in steel defects as dislocations and Fe/Fe₃C interfaces.

This work allowed us to conclude that is possible to produce high carbon steel wire rod for prestressed concrete without vacuum degassing increasing storage time at room temperature from 72 hours to 144 hours, thus allowing to achieve the specified reduction of area of 30% as requested by costumers.

1. INTRODUÇÃO

A Gerdau Açominas produz o aço alto teor de carbono na forma de tarugos na seção quadrada de 160 x 160 mm que são vendidos nessa forma ou laminados em fio-máquina nas dimensões de 8,0; 10,0; 11,0; 12,0 e 13,0mm para posterior trefilação e produção de arames para aplicação como reforço do concreto.

A rota de produção deste aço na aciaria contempla a utilização da desgaseificação a vácuo que objetiva a redução do teor de hidrogênio como forma de minimizar o seu efeito na ductilidade e tenacidade do arame trefilado, principalmente quando o limite de resistência do arame é elevado e a redução total de área na trefilação é maior que 80 %. No entanto, a utilização da desgaseificação a vácuo, além de aumentar o custo de produção acarreta a redução da produtividade na aciaria.

Devido ao seu alto coeficiente de difusão em rede no ferro, comparado aos coeficientes de difusão do carbono e do nitrogênio, é possível o “escape” (dessorção) do hidrogênio no aço na temperatura ambiente em tempos da ordem de horas. Devido ao baixo valor da energia de ativação para a difusão em rede do hidrogênio no ferro, H_m , defeitos de estrutura podem aprisionar este elemento, devido à uma interação atrativa caracterizada por uma energia de ligação, H_b , funcionando como armadilhas (*traps*) e produzindo um efeito apreciável no coeficiente de difusão. A taxa de escape do hidrogênio pode ser controlada por difusão ou pela taxa de separação hidrogênio-*trap*, dependendo da diferença entre H_m e H_b . O mecanismo responsável pelo escape, difusão ou separação hidrogênio-*trap* determina o tempo em que a concentração de hidrogênio diminui no material.

Este trabalho visou a determinação do tempo de estocagem na temperatura ambiente que possibilite eliminar a etapa de desgaseificação a vácuo na fabricação de aço para fio-máquina de 11,0mm de diâmetro, por meio da dessorção do hidrogênio, com o conseqüente aumento da redução de área na estrição.

Foi também objetivo do estudo contribuir para o entendimento dos processos envolvidos na dessorção do hidrogênio no aço considerado.

2. OBJETIVOS

Este estudo visa a eliminar a utilização da desgaseificação a vácuo da rota de produção do aço alto carbono para aplicação em concreto protendido na aciaria da Gerdau Açominas, reduzindo custos e possibilitando a produção de novos aços de maior valor agregado. São objetivos específicos desse trabalho:

- Determinar o tempo mínimo de estocagem do fio-máquina, produzido com aço alto carbono não submetido a desgaseificação, após a laminação, para posterior trefilação do mesmo;
- Comprovar o efeito do hidrogênio na variação da redução de área na estrição com o tempo de estocagem do fio-máquina produzido com aço alto teor de carbono;
- Relacionar a variação do teor de hidrogênio com a variação da redução de área na estrição no aço estudado;
- Contribuir para o entendimento dos mecanismos relacionados a dessorção do hidrogênio no aço de alto teor de carbono considerado, através da análise da variação da concentração de hidrogênio com o tempo de estocagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Caracterização da Aplicação: Arame para Concreto Protendido

O concreto tem boa resistência à compressão e pequena resistência à tração. A resistência à tração corresponde a 10% da resistência à compressão. O aço, porém é um material que resiste bem tanto a compressão como a tração. A utilização conjunta dos dois materiais permite que o concreto resista aos esforços de compressão e que o aço resista aos esforços de tração. A protensão consiste em introduzir esforços prévios na peça de concreto, que reduzam ou anulem as tensões de tração provocadas pelas solicitações em serviço. (Veríssimo e César, 1998).

A figura 3.1 exemplifica a utilização do arame para concreto protendido (Pc Wire) onde se tem esforços de tração sendo transformados em esforços de compressão em elementos construtivos.

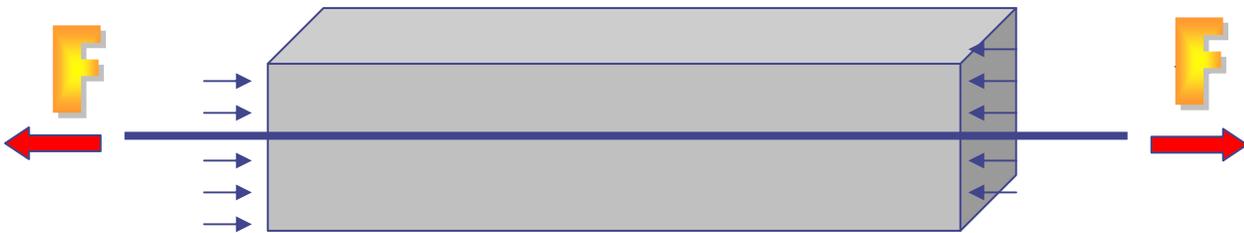


Figura 3.1 – Uso do arame para concreto protendido.

3.2 Processo de Produção do Arame

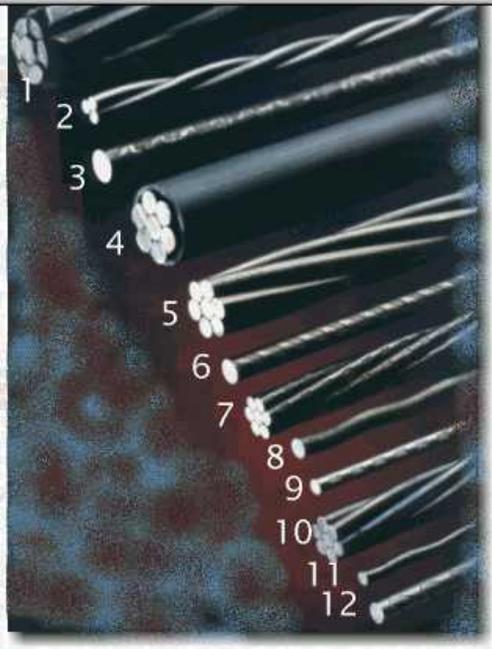
O fio-máquina com estrutura completamente perlítica é decapado quimicamente em uma solução de H_2SO_4 ou HCl com inibidor para suprimir a adsorção de hidrogênio durante o processo de decapagem. Posteriormente são aquecidos a uma temperatura de $156\text{ }^\circ\text{C}$ para secagem.

Um fio-máquina de 12mm, por exemplo, pode ser trefilado para 6,35 mm com velocidade que varia de 150 a 350 m/min em 6 ou 7 passes (Kim et al., 2001):

- passes : 12 → 10,8 → 9,73 → 8,82 → 8,05 → 7,40 → 6,84 → 6,35 mm
- passes : 12 → 10,65 → 9,50 → 8,50 → 7,68 → 6,96 → 6,35 mm

O arame trefilado dá origem a diversos tipos de produtos desde o arame simples, ou em cordoalha e indentado ou não, em diversos diâmetros, função da aplicação conforme tabela III.1 (Kim et al., 2001).

Tabela III.1 Diferentes tipos de produtos para uso em concreto protendido.

1	Compacto	
2	Cordoalha com 3 arames	
3	Arame indentado triplo	
4	Revestido com plástico	
5	Cordoalha não revestida	
6	Arame indentado triplo	
7	Cordoalha indentada	
8	Arame "com dobra"	
9	Arame indentado	
10	Cordoalha não revestida	
11	Arame "com dobra"	
12	Arame indentado	

3.3 Processo de Produção do Fio-Máquina

O fio-máquina de aço de alto carbono para posterior trefilação e aplicação em arames e cordoalhas para concreto protendido é fabricado a partir de tarugos produzidos do lingotamento contínuo na dimensão de 160 x 160 mm. A composição química típica para este tipo de aço encontra-se na tabela III.2.

Tabela III.2-Composição química típica do aço alto carbono para concreto protendido (% em peso).

C	Mn	Si	Cr	P	S	Al _(t)	N (ppm)
0,82	0,72	0,20	0,25	≤ 0,020	≤ 0,01	≤ 0,005	≤ 50

As demais especificações podem ser assim resumidas:

- Isento de defeitos de superfície tais como marcas de cilindro, sobreposto e trincas;
- Inclusões não metálicas: ≤ 2 , avaliada conforme a norma ASTM E 45;
- Defeitos remanescentes na superfície $< 0,1$ mm;
- Descarbonetação na superfície: total = não aceitável; parcial: $< 1\%$ do diâmetro;
- Tolerância dimensional: diâmetro = $\pm 0,25$ mm, com ovalização máxima de 0,30 mm;
- Microestrutura formada de perlita fina com um mínimo de ferrita proeutetóide e isenta de rede de cementita, bainita ou martensita.
- % de perlita resolvível: máximo de 5% com aumento de 500X.
- Redução de área na estrição: $\geq 30,0\%$
- Limite de resistência: 1130 ~ 1230 MPa

A dimensão final do fio-máquina varia normalmente de 8 até 15mm em função das dimensões e do tipo de arame que será produzido conforme mostrado na tabela III.1.

O fluxo de produção integrado do fio-máquina desde a aciaria pode ser visto esquematicamente na figura 3.2.

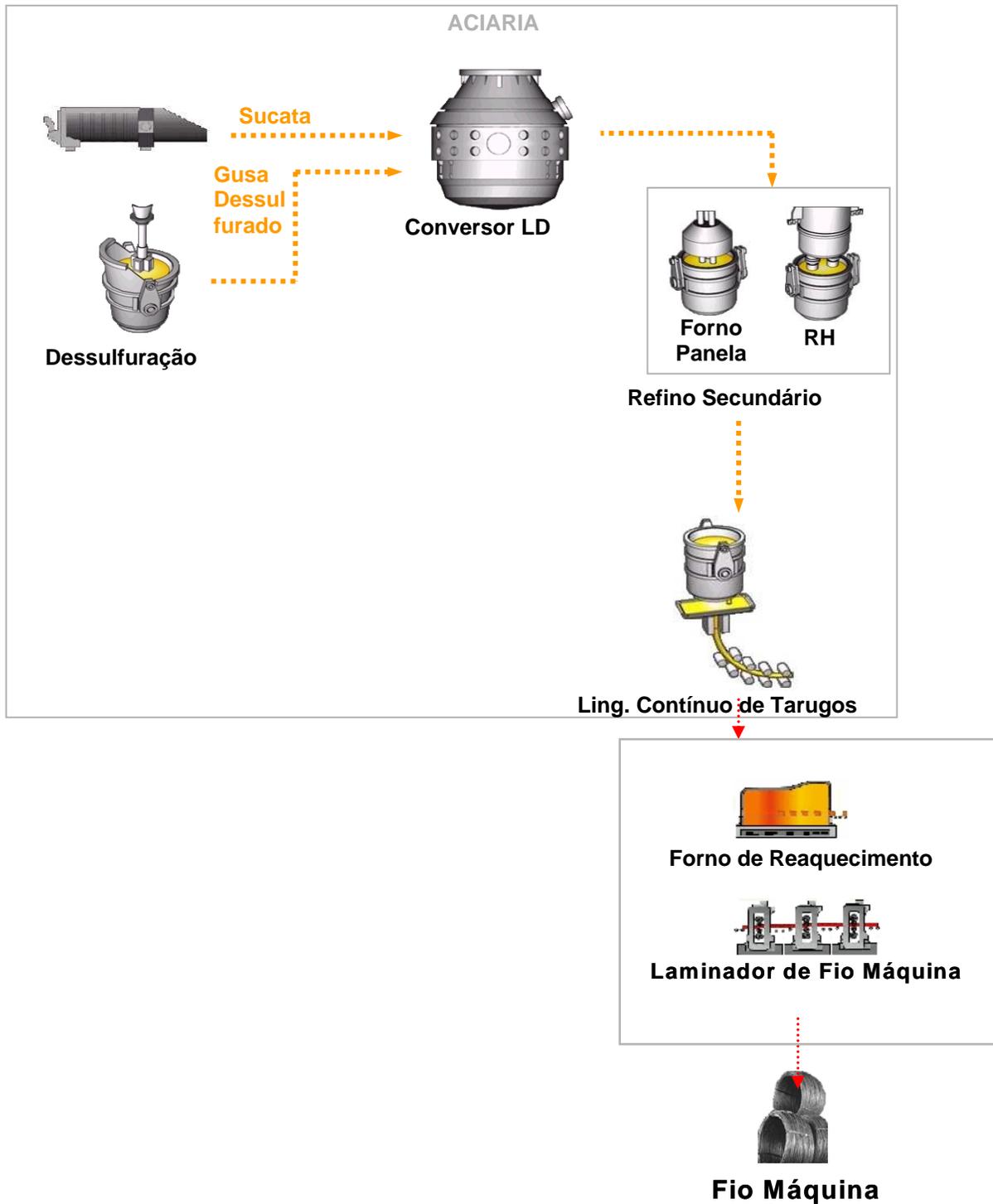


Figura 3.2 – Fluxo esquemático da produção do aço alto carbono para aplicação em concreto protendido.

Um dos principais aspectos a serem observados durante a produção do fio-máquina é o processo de resfriamento no Stelmor[®] visando obter uma microestrutura de perlita fina evitando a presença de estruturas indesejáveis tais como a martensita ou rede de cementita no contorno de grão (figura 3.3).

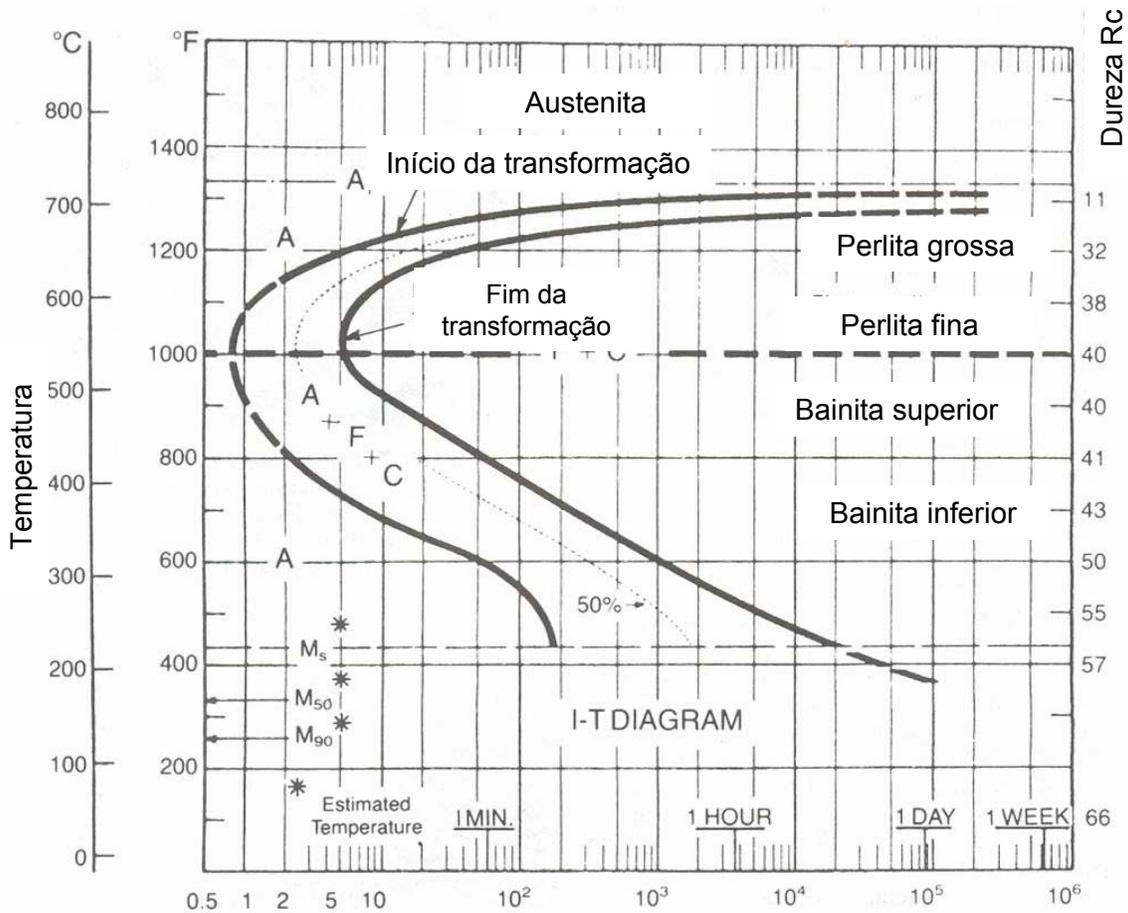


Figura 3.3 – Diagrama de transformação isotérmica para um aço SAE 1080 (Reed Hill e Abaschian, 1992).

3.4 - O Efeito do Hidrogênio nas Propriedades do Fio-Máquina

3.4.1 - Solubilidade do hidrogênio no ferro

A solubilidade do hidrogênio nos metais depende do estado físico (sólido x líquido), estrutura cristalina (no caso de sólidos cristalinos), temperatura, teor de elementos de liga e da pressão. A tabela III.3 mostra a variação da solubilidade do hidrogênio no ferro puro.

Tabela III.3 – Solubilidade do hidrogênio no ferro a uma pressão de 1,0atm (Warren,1986).

Fase	Temperatura (°C)	Solubilidade cm ³ de hidrogênio/100g de ferro
Ferro alfa (CCC)	20	“muito baixa”
Ferro alfa (CCC)	900	~3
Ferro gama (CFC)	920	~5
Ferro estado sólido	1535	~13
Ferro estado líquido	1535	~27

No ferro puro, a solubilidade do hidrogênio é muito baixa a temperatura ambiente, mas aumenta com o aumento da temperatura. A 910°C, quando o ferro alfa (CCC) se transforma para ferro gama (CFC), a solubilidade do hidrogênio apresenta um apreciável aumento. Nesta fase, a solubilidade do hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura até a transformação do ferro gama para delta (CCC). Quando o ponto de fusão do ferro é alcançado, há um aumento acentuado na solubilidade (figura 3.4).

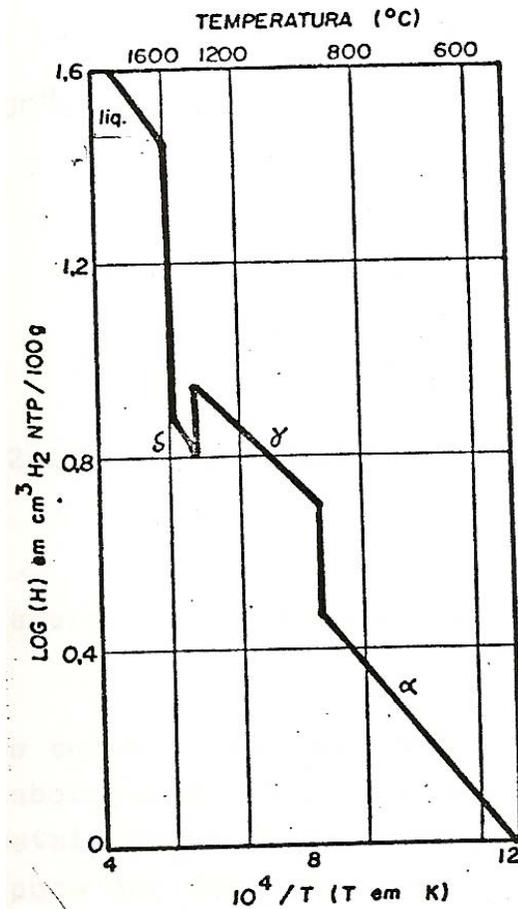


Figura 3.4 – Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura (Warren, 1986)

3.4.2 – Dessorção do hidrogênio no ferro: difusão e efeito de *traps*

A extrapolação de dados relativos à solubilidade do hidrogênio no ferro, de altas temperaturas ($>400^{\circ}\text{C}$) para baixas temperaturas, indica que na temperatura ambiente a solubilidade do hidrogênio na ferrita seria de $\sim 10^{-2}$ ppm em peso. Entretanto, a solubilidade na temperatura ambiente observada pode ser bem maior que este valor, dependendo da concentração de sítios de menor energia na rede, como deslocamentos, interfaces ferrita-cementita, microporos, inclusões, etc. Devido à interação atrativa entre estes sítios e o hidrogênio, caracterizada por uma energia de ligação, H_b , o hidrogênio fica

aprisionado nestes sítios que atuam como armadilhas (*traps*) e dificultam a difusão do desse elemento. (Hirth, 1980; Johnson, 1988).

Segundo Shewmon (1989), os *traps* para o hidrogênio no aço podem ser de três tipos:

- “Bolhas” de H₂, formadas em microporos;
- *Traps* Saturáveis, no caso em que os sítios de menor energia são de uma única espécie, podem aprisionar somente um átomo de hidrogênio e para os quais H_b é tal que os átomos de hidrogênio podem se separar dos *traps* devido à agitação térmica (H_b~RT);
- *Traps* “Irreversíveis”, são aqueles para os quais a energia de ativação para difusão do hidrogênio na rede perfeita, H_m (8kJ/mol⁻¹ para o H no Fe_α), é pequena em relação à energia de ligação, H_b >> RT.

No caso bolhas formadas em vazios e de *traps* saturáveis a equação que descreve a cinética de escape (dessorção) do hidrogênio controlada por difusão tem a forma prevista para as situações de desgaseificação, porém com um coeficiente de difusão efetivo, D_e, modificado pela presença dos *traps*.

Para o escape de gás de uma amostra cilíndrica com comprimento, L, muito maior do que o diâmetro da mesma, d, em uma atmosfera em que a concentração do gás é igual a zero, como é o caso do fio-máquina considerado nesse estudo, a concentração de hidrogênio na amostra, segundo desenvolvimento feito por Mansur (2008), baseado em problema semelhante tratado por Crank (1975), pode ser obtida através da resolução da equação.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad 3.1$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$c(r,0) = c_0 \text{ em } 0 \leq r \leq R \text{ e } t = 0 \quad 3.2$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0 \text{ e } t > 0 \quad 3.3$$

$$c(R,t) = c_{\infty} \text{ em } r = R \text{ e } t > 0 \quad 3.4$$

A solução analítica da equação 3.4 dada por Crank (1975), incorporando essas condições iniciais e de contorno é:

$$\frac{c(r,t) - c_0}{c_{\infty} - c_0} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t) J_0(\alpha_n r)}{\alpha_n J_1(\alpha_n R)} \quad 3.5$$

Os termos α_n são as raízes positivas da função de Bessel de primeira espécie e ordem zero e podem ser estimadas aproximadamente pela seguinte relação:

$$\alpha_n \approx \frac{(4n-1)\pi}{4R} = \frac{(4n-1)\pi}{2d} \quad 3.6$$

onde d representa o diâmetro do cilindro.

A equação 3.5 pode ser integrada de forma a se obter a concentração média no cilindro no tempo t, C_t (Crank, 1975):

$$\frac{C(t) - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \frac{64}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left[\frac{(4n-1)\pi}{2d}\right]^2 Dt\right\}}{(4n-1)^2} \quad 3.7$$

Usando o primeiro termo dessa série obtém-se:

$$C_t - C_{\infty} / C_0 - C_{\infty} = 64/9 \cdot \pi^2 \{ \exp[-(3 \cdot \pi / 2d)^2 \cdot D_e \cdot t] \} \quad 3.8$$

No caso dos *traps* serem bolhas o coeficiente de difusão efetivo do hidrogênio no Fe, D_e , é dado por (Shewmon, 1989):

$$D_e = D_L / (1 + 2C_t/C_L) \quad 3.9$$

Na equação 3.9, D_L é o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede perfeita, C_L é a concentração volumétrica de átomos de H em sítios normais da rede e C_t é a concentração volumétrica de átomos de H na forma de H_2 , aprisionados nos microporos. No entanto, microporos não são um tipo de *trap* comum encontrado nos metais mas podem ser significativos em ligas bifásicas deformadas a frio desde que a deformação favorece a formação de vazios em torno da fase mais dura.

No caso de *traps* saturáveis, D_e , o coeficiente de difusão efetivo do hidrogênio, segundo Swewmon (1989) é dado por:

$$D_e = D_L \cdot C_L / [C_L + C_t \cdot (1 - \theta_t)] \quad 3.10$$

Nessa equação D_L , C_L , e C_t são o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede do ferro (sem defeitos), C_L é a concentração de átomos de hidrogênio nos sítios da rede e C_t é a concentração de hidrogênio nos *traps*, respectivamente. θ_t é a fração de *traps* ocupados por átomos de hidrogênio.

Se $\theta_t \sim 1$:

$D_e = D_L$, e

$$R \cdot \ln D / \delta(1/T) = Q = H_m \quad 3.11$$

Se $\theta_t \ll 1$:

$$R \cdot \delta \ln D / \delta(1/T) = Q = H_m + H_b \quad 3.12$$

A equação 3.8 pode ser expressa como:

$$C_t = C_\infty + 0.72.(C_o - C_\infty).\exp(-22,2.D_e.t/d^2) \quad 3.13$$

Para os *traps* “irreversíveis”, a energia de ativação para difusão do hidrogênio na rede cristalina, H_m , é bem menor do que a energia de ligação hidrogênio-*trap*, H_b . Assim, o hidrogênio pode facilmente difundir no rede à temperatura ambiente, mas uma vez aprisionado não pode escapar ($H_b \gg RT$) a menos que se separe do *trap*. O escape do hidrogênio nesse caso é controlado pela taxa de separação hidrogênio-*trap* e é proporcional a $\exp(-H_a/RT)$, sendo H_a a energia de ativação para liberação do hidrogênio ($H_a = H_b + H_m$) conforme indicado na figura 3.5 (Shewmon, 1989).

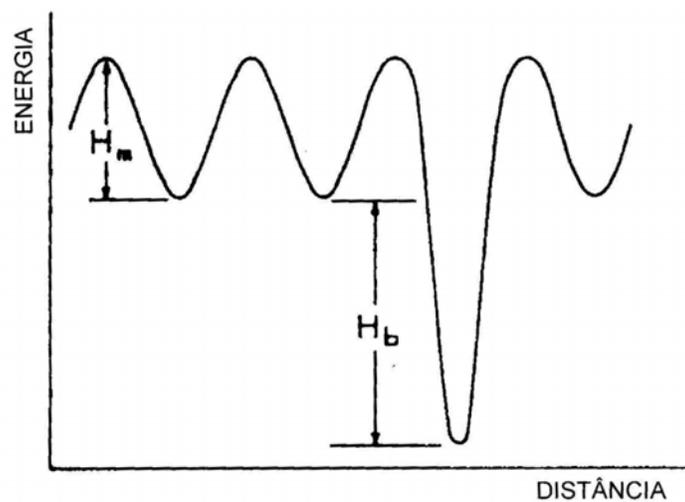


Figura 3.5 – Diagrama esquemático do nível de energia do hidrogênio no ferro mostrando a energia para difusão na rede cristalina H_m e a energia de ligação H_b (Shewmon, 1989)

Se a taxa de liberação do hidrogênio é proporcional a concentração de *traps*, ela pode ser representada pela equação (Wei e Tsuzaki, 2004):

$$dC_t/dt = -AC_t \exp.(-H_a/RT) \quad 3.14$$

Resolvendo essa equação em termos da fração transformada, Y , dada por:

$$y = \frac{(C_o - C_t)}{(C_o - C_\infty)} \quad 3.15$$

Na qual C_o é a concentração inicial de H, 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, 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, é expressa por

$$\frac{dy}{dt} = A.(1 - y)[\exp(-Ha/RT)] \quad 3.16$$

Na equação 3.16, H_a 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:

$$B' = A.\exp\left[-\frac{Ha}{RT}\right] \quad 3.17$$

$$\frac{dy}{dt} = (1 - y)[B'] \quad 3.18$$

De acordo com a equação 3.18:

$$\int \frac{dy}{(1 - y)} = B' \int dt \quad 3.19$$

Portanto:

$$-\ln(1 - y) = B' t \quad 3.20$$

Assim:

$$(1 - y) = \exp[-B't] \quad 3.21$$

E:

$$y = 1 - \exp[-B't] \quad 3.22$$

Segundo Shewmon (1989) e Wei e Tsuzaki (2004):

$$H_a = H_m + H_b \quad 3.23$$

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*.

Assim a variação da fração de hidrogênio liberado, Y , com o tempo e a temperatura é dada por:

$$y = 1 - \exp\left[-A \cdot \exp\left(\frac{-H_a}{RT}\right) \cdot t\right] \quad 3.24$$

Ou seja, em termos das concentrações de H C_0 , C_t e C_∞ definidas na equação 3.15:

$$C_t = C_\infty + (C_0 - C_\infty) \cdot \exp[-(A \cdot \exp(-H_a/RT)) \cdot t] \quad 3.25$$

É importante enfatizar que as equações 3.13 e 3.25 podem ser expressas como:

$$C_t = P1 + P2 \cdot \exp(P3 \cdot t) \quad 3.26$$

Em que $P1$, $P2$ e $P3$ são constantes com o tempo. Considerando a equação 3.13, $P1$ é igual a C_∞ , $P2$ é igual a $0.72 \cdot (C_0 - C_\infty)$ e $P3$ é igual a $-(22,2 \cdot D_e/d^2)$. D_e , o coeficiente de difusão efetivo é proporcional a $\exp(-H_a/RT)$, sendo H_a a energia de ativação para difusão do hidrogênio no aço na presença de *traps* (“bolhas” formadas em microporos ou *traps* saturáveis).

Considerando a equação 3.26, dessorção controlada por separação hidrogênio-*traps*, P1 é igual a C_{∞} , P2 é igual a $(C_0 - C_{\infty})$ e P3 é igual a $-A \cdot \exp(-H_a/RT)$ sendo H_a a energia de ativação para a dessorção controlada pela separação hidrogênio *traps* no caso de *traps* irreversíveis.

Assim, C_t apresenta a mesma forma de variação com o tempo e a temperatura, porém no caso de dessorção controlada por difusão com *traps* (equação 3.13), C_t depende da dimensão da amostra, no caso em estudo o diâmetro da barra, enquanto que para a dessorção controlada pela separação hidrogênio-*trap* irreversível (equação 3.25) a dimensão da amostra não influencia o valor de C_t , uma vez que o processo não é controlado por difusão. É importante também notar que o valor de $H_a = H_m + H_b$ nas equações 3.13 e 3.25 depende da natureza dos *traps*, isto é, do valor de H_b .

Nos aços o hidrogênio interage com os átomos de soluto substitucionais, deslocamentos, contornos de grão e partículas de segunda fase. Assim, o valor de H_b (figura 3.5) varia em uma ampla faixa, dependendo do tipo de *trap* predominante e principalmente se se trata de *traps* saturáveis ou irreversíveis. Segundo a literatura, H_a , pode variar desde valores tão baixos quanto $18,7 \text{ kJ/mol}^{-1}$ para interfaces Fe-Fe₃C (Lee *et al.*, 1984) e 20 kJ/mol^{-1} para *traps* como deslocamentos, (Kasuya *et al.*, 1999) ou $26,4 \text{ kJ/mol}^{-1}$ (Lee *et al.*, 1987), respectivamente, a 108 kJ/mol^{-1} (Tsuzaki *et al.*, 2004) para carbonetos de TiC incoerentes. Como a energia de ativação para a difusão hidrogênio no Fe igual a 8 kJ/mol^{-1} (Shewmon, 1989), H_b pode variar de $10,7 \text{ kJ/mol}^{-1}$ a 100 kJ/mol^{-1} .

3.4.3 Processo de fragilização pelo hidrogênio

O mecanismo de fragilização devido à presença do hidrogênio pode ser resumido pelas seguintes etapas:

- Presença do gás sulfúrico causando a dissolução anódica do ferro:



- Pela reação catódica: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, o hidrogênio atômico é formado aderindo à superfície;
- O hidrogênio atômico então será absorvido e se distribui para o interior da matriz do aço via difusão. O pequeno átomo de hidrogênio (10^{-10} m) também se fará presente como intersticial dentro e/ou pode também estar preso (trapado) na matriz;
- O hidrogênio atômico pode combinar novamente e formar o H_2 molecular preferencialmente nas interfaces de inclusões com a matriz do aço. Isto resultará na criação de uma pressão de gás interna. De fato, tensões elevadas podem se formar juntamente a inclusões grandes e alongadas do tipo sulfeto de ferro ou clusters de óxidos, causando tensões de tração na vizinhança de tais inclusões e eventualmente originando focos;
- A trinca induzida por hidrogênio é formada por um mecanismo de aglutinação destes vários focos e preferencialmente se concentrará junto aos constituintes frágeis dentro da microestrutura (Figura 3.6);

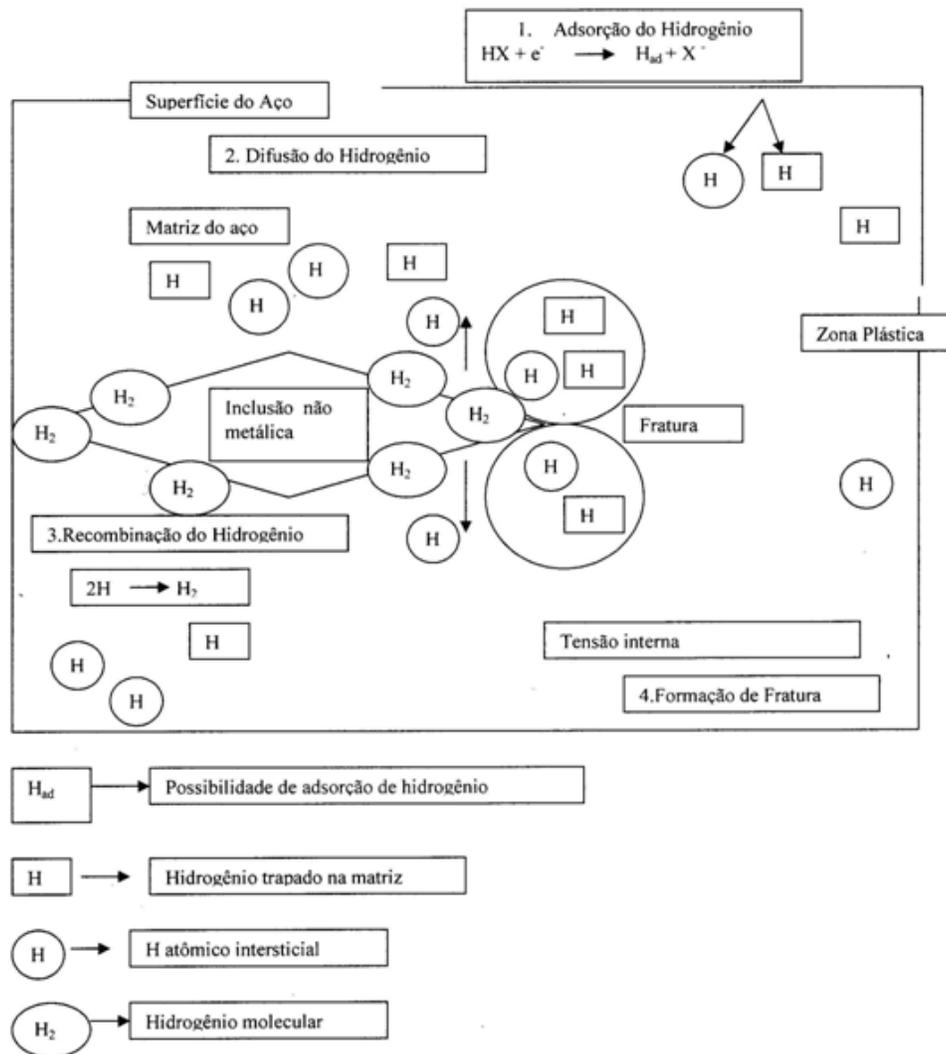


Figura 3.6 – Iniciação de uma trinca induzida por hidrogênio (Reed-Hill e Abaschian, 1992).

A resistência real do vidro é 100 vezes menor do que a sua resistência teórica. Esta discrepância conduziu Griffith a postular que a baixa resistência observada era devido à presença de pequenas trincas ou falhas no vidro. Devido às extremidades das trincas apresentarem capacidade para agir como intensificadores de tensão, Griffith assumiu que a tensão teórica para a ruptura era obtida no final da trinca, embora a tensão média estivesse bem abaixo da resistência teórica.

De acordo com este conceito, a fratura ocorre quando a tensão na ponta da trinca ultrapassa a tensão teórica. Quando isto ocorre, a trinca é capaz de propagar-se catastróficamente (Reed-Hill e Abaschian, 1992).

No cálculo da tensão média aplicada no momento em que a trinca vai se propagar, considera-se uma placa plana contendo uma trinca de seção transversal elíptica conforme mostrado na figura 3.7.

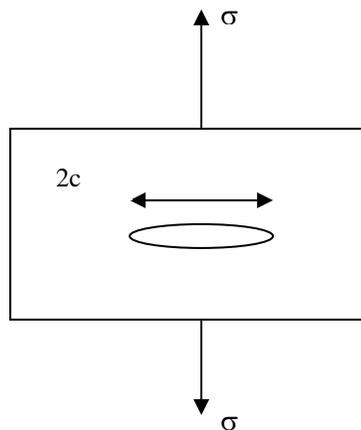


Figura 3.7 – Uma trinca de Griffith (Reed-Hill e Abaschian, 1992)

Pode-se observar que o comprimento da trinca é $2c$ e o eixo da tensão é perpendicular ao eixo maior da elipse.

Abaixo, tem-se a relação (versão de Orowan) para o critério de Griffith para a fratura frágil. Deve ser observado que à medida que o comprimento da trinca aumenta, a tensão que a mantém em movimento diminui. Isto significa que quando a trinca começa a se movimentar, é capaz de acelerar-se até altas velocidades.

$$\sigma = [(\gamma_s E) / 4c) (\rho / a)]^{1/2} \quad 3.7$$

- σ : Tensão média aplicada no momento em que a trinca vai se propagar;
- γ_s : Energia de superfície;
- E : Módulo de Young;

- $2c$: Comprimento da trinca;
- ρ : Raio de curvatura na ponta da trinca;
- a : Distância interatômica.

Considerando um conceito termodinâmico, Griffith (Reed-Hill e Abaschian, 1992, pp 646 – 647) notou que quando uma trinca é capaz de se propagar catastróficamente, o ganho de energia de superfície deve ser igual a perda de energia de deformação. Assim, considerando novamente uma fenda elíptica em uma placa plana e usando a relação de Inglis para a energia de deformação, tem-se que :

$$(2 \pi \sigma_f^2 c / E) = 4 \gamma_s \quad 3.8$$

Ou,

$$\sigma = [2 \gamma_s E / \pi c]^{1/2} \quad 3.9$$

Esta relação pode ser comparada com a equação que foi derivada a partir de considerações relativas à concentração de tensões na ponta da trinca.

$$\sigma = [(\gamma_s E) / 4c] (\rho / a)]^{1/2} \quad 3.10$$

Normalmente se considera que estas duas relações representam dois critérios diferentes para expansão instável de uma trinca, ambos devendo ser satisfeitos.

Os resultados de todos os cálculos geralmente confirmam a relação funcional que pode ser considerada como geral em relação à fratura frágil, a saber:

$$\sigma \approx (\gamma_s E / c)^{1/2} \quad 3.11$$

Ranganath (1998) e outros estudaram o processo de falha de um arame de aço alto carbono eutetóide. Durante o estágio de trefilação e subseqüentes operações de bobinamento e encordoamento, os arames de 4,0mm de diâmetro falharam devido ao “splitting” ao longo de planos longitudinais (figura 3.8). Exames microscópios por fractografia e testes mecânicos com monitoramento acústico concluíram que a falha foi devida à fragilização devido ao hidrogênio e o mecanismo proposto foi o modelo de

energia coesiva, onde o hidrogênio reduz a resistência das ligações e a resistência coesiva de uma trinca pré- existente.

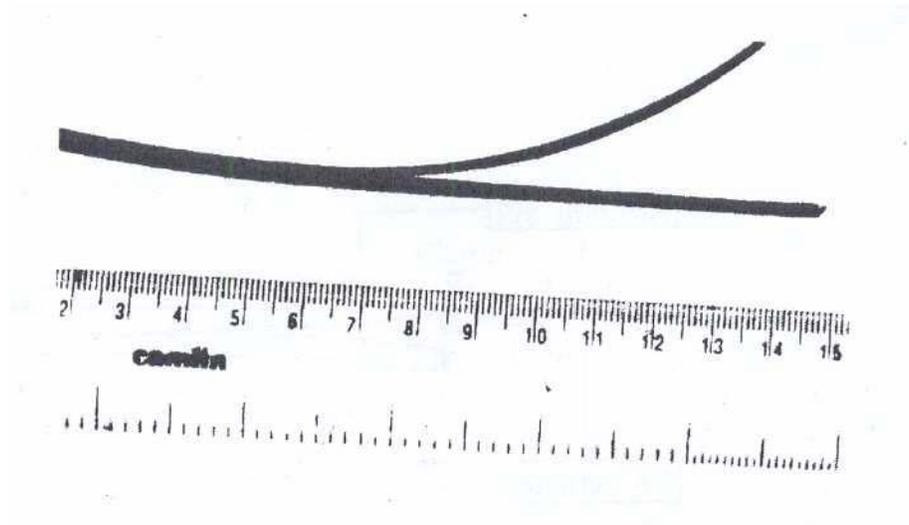


Figura 3.8 – Fio-máquina mostrando uma falha típica do tipo “split” (Ranganath, 1998).

Ranganath (1998) e outros enfatizam ainda que uma redução de área próxima a 80% na trefilação resulta em microestrutura perlítica fina e alongada com um nível de resistência que pode alcançar 2000MPa. Este tipo de material tem a tendência de absorver H e retê-lo nas interfaces da estrutura perlítica. O encruamento durante a operação de trefilação leva a um padrão de tensão residual onde altas tensões de tração são concentradas na região central. E, é bem conhecido que o hidrogênio tem uma tendência de se alojar em regiões de elevada tensão.

O hidrogênio envolvido durante as operações de decapagem, ($\text{Fe} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + [\text{H}]$) é adsorvido pelo fio-máquina. Na prática industrial, o uso de um inibidor próprio na solução de decapagem inibe a adsorção do hidrogênio, além do que o processo de secagem tende a remover algum traço de hidrogênio remanescente. Entretanto, se algum destes processos falha um teor de hidrogênio de 1ppm já seria suficiente para levar a fragilização do material. O modelo de decoesão fundamentado na teoria de Griffith foi o mecanismo considerado para explicar o fenômeno.

$$\sigma = [2 \gamma_s E / \pi c]^{1/2} \quad 3.12$$

σ é a tensão fratura necessária para causar a propagação de uma trinca elíptica de comprimento $2c$; E é o módulo de Young; γ_s é a energia de superfície. Quando o hidrogênio é absorvido, ele reduz a resistência de ligação e a energia de superfície. Como pode ser observada na equação 3.13, a resistência à fratura é reduzida apreciavelmente devido à redução da energia de superfície. Esta redução da resistência de fratura pode também ser expressa como função da concentração de H na raiz da trinca pré-existente.

$$\sigma_f - \sigma_H = \beta c^\lambda \quad 3.13$$

Onde σ_f é a resistência à fratura do material contendo H; c é a concentração de H ; β e λ são constantes apropriadas que podem ser determinadas por experimentos.

Na medida em que um material é fortemente encruado, um número de defeitos, tais como deslocações, interfaces, cementita de formato globular, poros, micro-trincas são geradas e estes defeitos são sítios potenciais no processo de aprisionamento do H. Na presença de qualquer tensão externa, a ponta da micro-trinca age de forma a elevar a tensão atraindo também o H de regiões vizinhas. Quando esta concentração de H alcança um limite crítico, a tensão de fratura é reduzida drasticamente e a trinca se propaga até a região limite onde se encontra o H acumulado. Novamente, o H difunde mais rapidamente para a ponta de uma nova trinca levando a sua propagação.

Dados obtidos via técnica de emissão acústica confirmam este mecanismo. Ou seja, as trincas se propagam sob tensão, abaixo da tensão de escoamento, na presença do H.

Dopler et al. (1996) menciona a existência de várias teorias que tentam explicar os principais aspectos da formação das trincas induzidas pelo hidrogênio tais como a teoria da pressão, teoria da deslocação e da decoesão.

Outro ponto importante ressaltado se refere ao teor crítico de hidrogênio suficiente para propiciar o processo de fragilização. Para aços com limite de resistência acima de 1000 N/mm^2 , um teor de hidrogênio de 0,9ppm já seria crítico, principalmente aços com alto teor de carbono que apresenta uma maior interface ferrita / cementita. Entretanto, este valor ainda não foi correlacionado com o valor correspondente a concentração crítica, a

qual é difícil de determinar pois depende da composição do metal, da microestrutura, nível de tensões, temperatura e do tipo de falha.

Kawabe e Murai (1999) mostra no seu trabalho o efeito do hidrogênio sobre a ductilidade e tenacidade no arame trefilado. A fragilidade resulta em fraturas por clivagem que podem ser observadas ao longo da estrutura de fibras ainda durante o ensaio de tração.

Este efeito pode ser observado, principalmente nos arames de aço alto carbono com estrutura perlítica e ferrita-perlítica usados como materiais de reforço estrutural (arame para concreto protendido) quando trefilado sob deformação verdadeira acima de 2,2 ($\epsilon = 2 \ln (d_o / d_f)$) e para teores de hidrogênio total entre 2 e 3ppm.

O mecanismo de fragilização proposto por Kawabe (1999) encontra-se fundamentado no fato que aços com teor de carbono de 0,80% apresentam uma maior área de interface com um espaçamento lamelar da perlita de $0,11 \mu\text{m}$. A interface da ferrita e cementita na perlita é inversamente proporcional ao espaçamento lamelar na perlita e a estrutura de fibras das lamelas de perlita e ferrita pro-eutetóide alinhadas no sentido do processo de trefilação é considerada um sítio potencial para o aprisionamento de hidrogênio, aliado a micro vazios, deslocamentos e contornos de grão .

Deformações consideradas pesadas induzem a uma forte estrutura de fibras aumentando a concentração de sítios para o aprisionamento do hidrogênio reduzindo a tenacidade e acarretando o aparecimento da fratura no material.

A fratura será intergranular se o hidrogênio se acumular em contorno de grão e transgranular se o hidrogênio acumular em defeitos presentes no interior dos grãos e pode ser descontínua caso o hidrogênio se acumule na região de máxima tensão (Panossian, 2006).

Hasym (2005), durante a realização do trabalho sobre o Desenvolvimento de Aços de Alta Resistência e Baixa Liga para aplicação em tubos para transporte de gás sulfuroso, estudou os mecanismos de fragilização devido ao hidrogênio. Na figura 3.9 ele apresenta uma foto micrografia destacando poros “blisters” em torno de inclusões e a decoesão da inclusão da matriz.

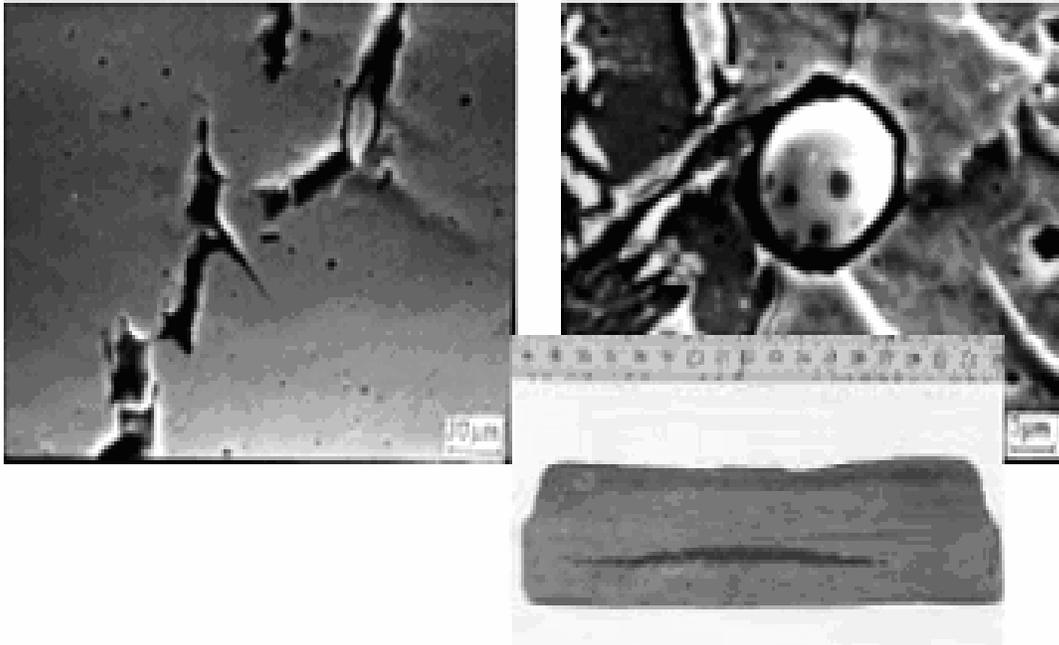


Figura 3.9 – Foto micrografia mostrando poros “blisters” em torno de inclusões e a decoesão da inclusão da matriz. (Hasym, 2005, Krakatau Steel)

Kim et al. (2001) estudou os efeitos das variáveis do processo de trefilação (velocidade, programa de reduções nas fieiras e o processo de alívio de tensão) sob a fragilização pelo hidrogênio em um arame de aço alto carbono perlítico para aplicação em concreto protendido.

Ele conclui que o arame para aplicação em concreto protendido se torna mais susceptível à fragilização pelo hidrogênio quando a resistência do arame é aumentada com o aumento da velocidade de trefilação (150 ~ 350m/s). Destaca ainda que o mais importante fator para controlar a fragilização é a quantidade de hidrogênio absorvido na rede cristalina, que é dependente de fatores ambientais e de trefilação. Salienta também que a solubilidade do hidrogênio no aço aumenta quando o teor de carbono no aço aumenta até 1,2%. Isto se deve ao aumento das partículas de cementita e a ampliação da área interfacial ferrita – cementita, que conduz ao aprisionamento do hidrogênio de forma mais extensiva. E ainda, conclui que deformações plásticas que aumentam as propriedades mecânicas tais como dureza e resistência do aço aumentam os defeitos na rede cristalina com o aumento no aprisionamento do hidrogênio.

3.4.4 Efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços

Ryall et al (1979) avaliou o efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas de um aço destinado a produção de trilhos da classe 192 kg/m, com composição química conforme mostrado na tabela III.4.

Tabela III.4– Composição química do aço para trilho (% em peso) (Ryall et al., 1979).

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	Nb
0,69	1,32	0,32	0,027	0,025	0,010	0,71	0,010	< 0,005	0,042

A Tabela III.5 mostra os resultados do ensaio de tração de amostras que tiveram um tratamento de desidrogenação, neste caso foram aquecidos a 100°C e mantidos nesta temperatura por um período de 24h, e amostras não tratadas.

Tabela III.5– Efeito do Tratamento de Difusão do Hidrogênio sobre as Propriedades Mecânicas (Ryall et. al., 1979).

Condições	LE (MPa)	LR (MPa)	Al(%)	RA (%)
Não Tratado	694	1124	3	2
Tratados	701	1157	13	14
	695	1140	12	15

Verifica-se que as amostras com tratamento de desidrogenação apresentaram valores de alongamento (Al) e redução de área na estrição (RA) bem superiores enquanto que a diferença no teor de hidrogênio não afetou o limite de escoamento (LE) e o limite de resistência (LR).

Ryall et al. (1979) estudou também o efeito do hidrogênio sobre chapas grossas de 40mm de espessura para aplicação estrutural resistente a corrosão atmosférica conforme composição química mostrada na tabela III.6.

Tabela III.6- Composição Química do Aço Resistente à Corrosão (% em peso) (Ryall et al.,1979).

Aço resistente à corrosão	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Al _(t)
A	0,16	1,36	0,66	0,027	0,007	0,24	0,54	0,29	0,080
B	0,15	1,20	0,59	0,027	0,006	0,24	0,45	0,31	0,070

Comparando com a situação anterior, o produto chapa grossa de 40mm apresenta um teor de carbono mais baixo, portanto um teor de hidrogênio até 2ppm pode ser tolerado sem que ocorram danos permanentes. Entretanto, mesmo neste patamar, foram observadas as presenças de flocos no teste de ultra - som.

A tabela III.7 mostra os resultados do ensaio de tração realizado no sentido da espessura da chapa de 40mm. Destaca-se o efeito do tratamento antiflocos a que foram submetidos as placas referentes ao aço B. Neste caso, as placas foram aquecidas a 650 °C e mantidas neste patamar de temperatura durante 117 horas.

Tabela III.7– Resultados do ensaio de tração (Ryall et al.,1979).

Aço	Redução de Área (%)
A - sem tratamento	10, 14
B- com tratamento para difusão do hidrogênio	51, 68, 69

A figura 3.10 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.

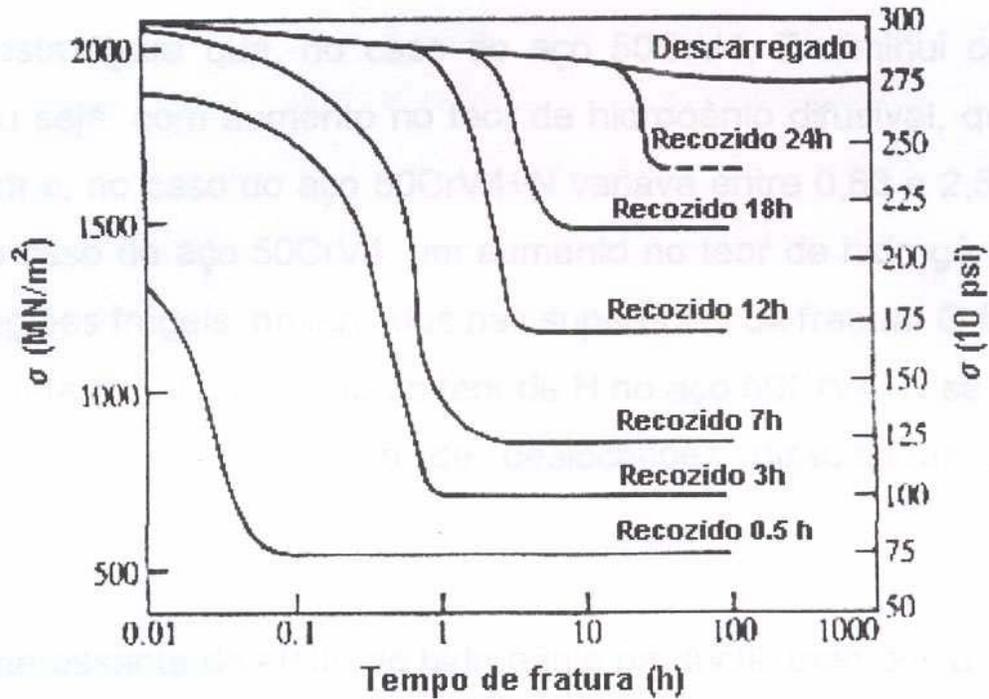


Figura 3.10 – Resistência à fadiga estática de um aço 4340 tratado para 1600MPa e fragilizado por hidrogênio por carregamento catódico. Cada curva corresponde a um determinado tempo de recozimento a 150°C (Morlett et al., 1958).

Marchi (2005) estudou a variação da redução de área na estrição em função do tempo de tratamento a 25°C para um fio-máquina de 14,3mm de diâmetro com teor de carbono igual a 0,55% (figura 3.11). O autor concluiu que a lei cinética e a energia de ativação determinadas para a variação da redução de área com o tempo de estocagem indicavam que, provavelmente, o mecanismo responsável é a dessorção de hidrogênio. Deve-se enfatizar, entretanto, que o teor de hidrogênio não foi medido nas diversas etapas do processo.

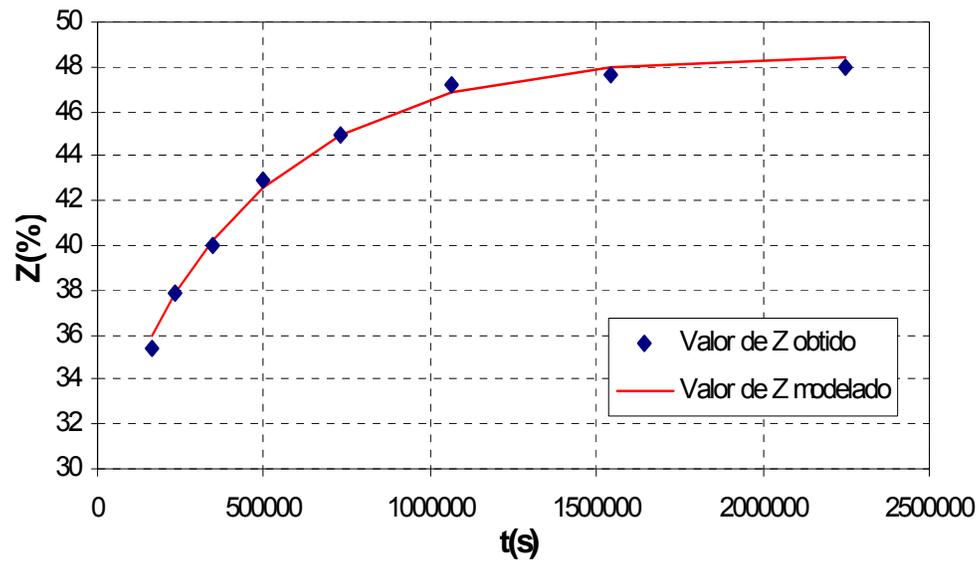


Figura 3.11 – Variação da redução de área na estricção em função do tempo de tratamento a 25°C (Marchi, 2005).

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

O aço estudado foi produzido em escala industrial. Foram feitas duas corridas sendo uma sem a utilização da desgaseificação a vácuo (sem RH) e a outra com a desgaseificação a vácuo (com RH). As composições obtidas são mostradas na tabela IV.1

Tabela IV.1 Composição das corridas do aço SWRH 82B-Cr sem RH e com RH (% em peso).

Corrida	C	Mn	Si	Cr	P	S	Al _(t)	N (ppm)
(sem RH)	0,82	0,77	0,21	0,18	0,018	0,004	0,002	40
(com RH)	0,82	0,68	0,19	0,20	0,015	0,005	0,002	35

4.2 Métodos

4.2.1 Processamento e Amostragem

Três tarugos de cada corrida foram laminados para fio-máquina na dimensão de 11 mm, com parâmetros de resfriamento adequados a este tipo de aço e diâmetro.

A amostragem foi feita da seguinte forma: 33 amostras de 400 mm de cada corrida foram retiradas na cabeça da bobina após o despoite de 5 espiras.

Essas amostras foram utilizadas para a análise da influência do tempo de permanência na temperatura ambiente na redução de área na estrição. Foram considerados os seguintes tempos de estocagem: 72h, 96h, 120h, 144h, 216h, 288h, 480h, 600h, 720h e 960h. Estes tempos foram definidos com base na figura 3.10 (Marchi, 2005).

4.2.2 Análise do Hidrogênio no Fio-máquina

A preparação e a análise do hidrogênio no fio-máquina foram feitas de acordo com o procedimento descrito a seguir :

4.2.2.1 Coleta das amostras

Foram coletadas 11 amostras de 200mm imediatamente após a laminação. Estas amostras foram imersas em um frasco criogênico com nitrogênio líquido, para cada uma das corridas produzidas, com e sem a utilização da desgaseificação a vácuo. Estas amostras foram utilizadas para análise do efeito do tempo de estocagem no teor de hidrogênio do fio-máquina.

4.2.2.2 Preparação do corpo de prova

Os corpos de prova foram cortados para uma dimensão de 5x5x5 mm e peso estimado de 1 grama utilizando uma cortadeira com disco adiamantado e intensa refrigeração durante o processo de corte.

A limpeza da superfície do corpo de prova, para remoção de óxidos e resíduos foi feita por lixamento executado de forma leve para evitar o aquecimento do mesmo e a consequente perda do hidrogênio por dessorção.

Após esse primeiro lixamento, a superfície do corpo de prova foi lixada novamente em uma politriz da marca Buehler refrigerada à água, utilizando lixa de 600 mesh. Nesta etapa o lixamento foi executado na direção perpendicular à direção referente ao processo anterior, até que os riscos fossem eliminados.

4.2.2.3 Análise do teor de hidrogênio nas amostras de fio-máquina

Foram realizadas 2 análises para cada um dos seguintes tempos: 0h, 72h, 120h, 144h, 216h, 288h, 480h, 600h, 720h e 960h. As amostras ficaram imersas no frasco criogênico contendo nitrogênio líquido imediatamente após o resfriamento no Stelmor[®] até o

momento em que foram recebidas no laboratório que realizou as análises, e então estocadas na temperatura ambiente neste mesmo laboratório nos diferentes tempos considerados. No tempo zero, todas as amostras foram retiradas do frasco criogênico, limpas com acetona, secadas e imediatamente analisadas.

4.2.2.4 Procedimento de análise do teor de hidrogênio no LECO RH 402

Cada amostra de 1g é colocada em um cadinho de grafite de alta condutividade elétrica. Em contato com esse cadinho existem 2 eletrodos que, energizados, proporcionam uma corrente elétrica de 1100 A. A amostra é fundida a uma temperatura de 3000°C e o hidrogênio é liberado como hidrogênio molecular (H_2) que, ao passar por um tubo de óxido de cobre aquecido (catalisador), o converte em vapor d'água. Em seguida, o gás vai para a célula de infravermelho para ser medido através de absorção infravermelha. Este procedimento é mostrado esquematicamente na figura 4.1

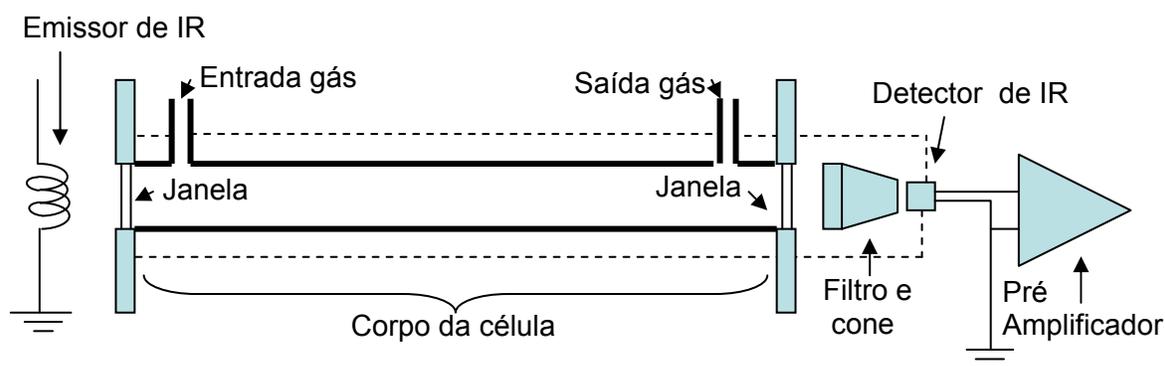


Figura 4.1 Célula de Infravermelho.

4.2.3 Caracterização do Comportamento Mecânico

O limite de resistência, LR, e a redução de área na estrição, Z, foram determinados através de ensaios de tração efetuados em uma Máquina Universal de Ensaios Shimadzu de 500 KN em amostras de 400 mm de comprimento usando-se, como base de medida, $L_0 = 10$ vezes o diâmetro da amostra e uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Foram realizados três testes para cada condição e os valores de LR e Z correspondem à média destes três ensaios.

4.2.4 Caracterização Microestrutural

Após laminação do fio-máquina, as amostras foram retiradas na seção transversal do mesmo e preparadas para análise metalográfica, visando verificar o nível de inclusões, grau de descarbonetação, percentual de perlita resolvida e eventual presença de martensita e/ou rede de cementita. Esta caracterização foi feita conforme procedimentos padronizados da empresa.

4.2.5 Caracterização das Superfícies de Fratura

As superfícies de fratura de amostras de fio-máquina produzido sem RH testadas em tração imediatamente após laminação e após 216h de estocagem foram analisadas através do estereoscópio marca WILD, modelo M5, e por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL JSM 840 A, para caracterização de seus aspectos macroscópicos e microscópicos, respectivamente, com o objetivo de identificar os mecanismos de fratura.

4.3 Acompanhamento do Processo de Dessorção do Hidrogênio

O processo de dessorção de hidrogênio em amostras de fio-máquina produzido sem a degaseificação a vácuo (sem RH) e em amostras do fio-máquina produzido utilizando a degaseificação a vácuo (RH) foi evidenciado, através da formação de bolhas, colocando os dois tipos de amostras em recipientes contendo glicerina, como mostra a figura 4.1. O escape de hidrogênio acarreta a formação de bolhas.



Figura 4.2- Amostras de fio-máquina produzidos sem degaseificação (SEM RH) e com degaseificação (RH) dentro de recipientes contendo glicerina.

Foi utilizada glicerina PA –ACS; $C_3H_8O_3$ com as seguintes características:

- Densidade: 1,2570 g/ml a 25°C
- Peso molecular : 92,10 g/mol

O escape de hidrogênio foi monitorado desde a colocação das amostras dentro dos recipientes com glicerina, logo após o resfriamento do fio-máquina. As amostras dentro dos fracos foram fotografadas com uma câmera digital em um intervalo de tempo variando de 0 a a 216 horas.

Decorrido o tempo de 216 horas, a glicerina foi trocada e as amostras foram limpas para a remoção das bolhas na superfície do fio-máquina e observadas por mais 168 horas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Material

5.1.1 Características Microestruturais do Fio-máquina

A análise, por microscopia ótica, da seção transversal do fio-máquina produzido sem RH, mostrou as seguintes características: microestrutura constituída basicamente de perlita, conforme pode-se observar na figura 5.1. Não foi observada a presença de fases indesejáveis tipo martensita e cementita no contorno de grão, bem como a presença de colônias de perlita resolvíveis.

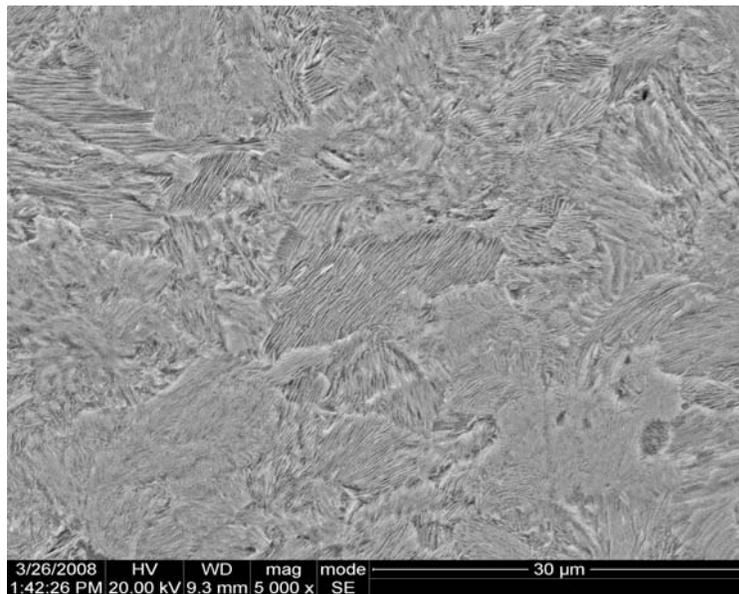


Figura 5.1 – Microestrutura da seção transversal do fio-máquina produzido sem RH. Ataque Nital 2%. Aumento 5000X.

A figura 5.2 mostra a microestrutura observada na seção transversal do fio-máquina produzido com RH. A microestrutura apresenta as mesmas características observadas para o fio-máquina produzido sem RH. O exame por microscopia eletrônica com um aumento de 5000X das duas amostras, sem RH e com RH, não permitiu detectar diferenças significativas entre as microestruturas.

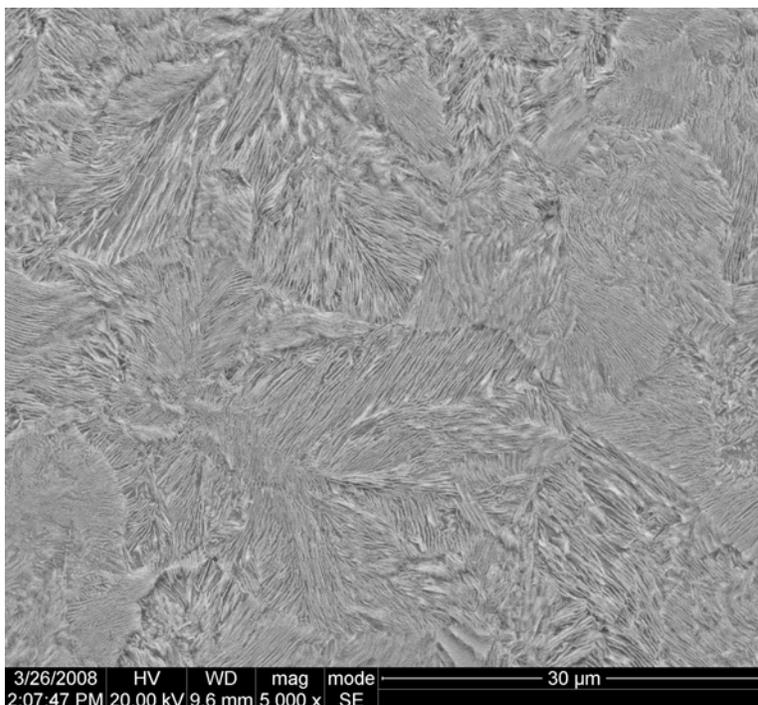


Figura 5.2 – Microestrutura da seção transversal do fio-máquina produzido com RH. Ataque Nital 2%. Aumento 5000X.

A análise de inclusões, conforme norma ASTM E 45, apresentou resultados dentro dos padrões considerados bons para este tipo de aço, conforme mostrado na tabela V.1.

Tabela V.1 – Resultados da análise de inclusões para o fio-máquina produzido sem RH.

Inclusões		Nível
Sulfeto	Série Fina	1
	Série Grossa	-
Alumina	Série Fina	-
	Série Grossa	-
Silicato	Série Fina	2
	Série Grossa	-
Oxido Globular	Série Fina	-
	Série Grossa	-

Os resultados da análise de inclusões para o fio-máquina produzido com RH são mostrados na tabela V.2 e são ligeiramente melhores que aqueles obtidos para o fio-máquina produzido sem RH, tabela V.1. Entretanto, ambos resultados atendem a especificação do cliente e a aplicação final do produto.

Tabela V.2 – Resultados da análise de inclusões para o fio-máquina produzido com RH.

Inclusões		Nível
Sulfeto	Série Fina	1
	Série Grossa	-
Alumina	Série Fina	-
	Série Grossa	-
Silicato	Série Fina	1
	Série Grossa	-
Oxido Globular	Série Fina	-
	Série Grossa	-

As figura 5.3 e 5.4 mostram as seções transversais, analisadas por microscopia ótica, do fio-máquina produzido sem RH e produzido com RH, respectivamente. Não foi observada a ocorrência de defeitos como trincas superficiais e dobras de laminação, provenientes do processo de produção em nenhuma das duas amostras.



Figura 5.3 – Seção transversal do fio-máquina produzido sem RH, polida e não atacada. Aumento 150X.



Figura 5.4 – Seção transversal do fio-máquina produzido com RH, polida e não atacada. Aumento 150X.

5.1.2 Propriedades Mecânicas

A tabela V.3 mostra os valores do limite de resistência e redução de área na estrição para o fio-máquina produzido sem e com a desgaseificação a vácuo, testado imediatamente após o resfriamento no Stelmor[®].

Tabela V.3 – Teor de hidrogênio, C_o , limite de resistência, LR e redução de área na estrição, Z, para os fios-máquina produzidos sem e com RH.

Condição de Processo	C_o (ppm)	LR (MPa)	Z (%)
Sem Desgaseificação	1,85	1192 ± 15	20 ± 2
Com Desgaseificação	0,95	1174 ± 18	29 ± 2
Especificação do cliente	-	1130 ~ 1230	≥ 30

Observa-se que o processo de desgaseificação reduz o teor de hidrogênio no fio-máquina a aproximadamente à metade do valor obtido quando o aço não é submetido a esta etapa do processamento. Considerando-se os desvios padrão das medidas de LR, pode-se afirmar que este parâmetro não varia com o teor de hidrogênio. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Wu e Kim (2003) em um estudo sobre a

influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas de um aço carbono. A redução de área na estricção, no entanto, aumenta com o decréscimo no teor de hidrogênio, confirmando os resultados obtidos por vários autores (Poltoratskii *et al.*, 1991; Carter e Cornissh, 2001; Wu e Kim, 2003, Rotnik *et al.*, 2004).

5.2 Variação da Redução de Área na Estricção e do Teor de Hidrogênio com o Tempo de Permanência em Estoque Após o Resfriamento no Stelmor[®]

5.2.1 Fio-Máquina Produzido Sem Desgaseificação a vácuo

A figura 5.5 mostra a variação da redução de área na estricção, Z , em função do tempo de estocagem na temperatura ambiente para as amostras retiradas de fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo. Observa-se que o valor Z aumenta com o tempo, mas dZ/dt diminui à medida que o tempo aumenta e Z tende para um valor constante de saturação entre 37% e 38 % a partir de um tempo igual a 216h.

O aumento da redução de área na estricção com o tempo de estocagem na temperatura ambiente já foi observado no caso de um aço médio-alto teor de carbono e atribuído ao decréscimo no teor de hidrogênio (Marchi *et al.*, 2006). Outros autores (Morlett *et al.*, 1958) relatam que a redução da ductilidade no caso de um aço médio-alto carbono para construção mecânica, devido ao efeito do hidrogênio, pode ser revertida pela remoção do hidrogênio através de um recozimento em baixa temperatura em uma atmosfera “seca” (dessorção). Poltorastskii *et al.* (1991) sugerem um recozimento entre 100 e 300°C para melhorar a ductilidade reduzida devido à presença de hidrogênio no forjamento de fio-máquina de um aço baixo carbono para parafuso.

Na figura 5.6 é apresentada a variação do teor de hidrogênio com o tempo de estocagem para as amostras retiradas de fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo. Observa-se que o teor de hidrogênio diminui com o tempo de estocagem e se estabiliza a partir de 216 horas, em um valor médio igual a 0,55ppm e 0,60ppm.

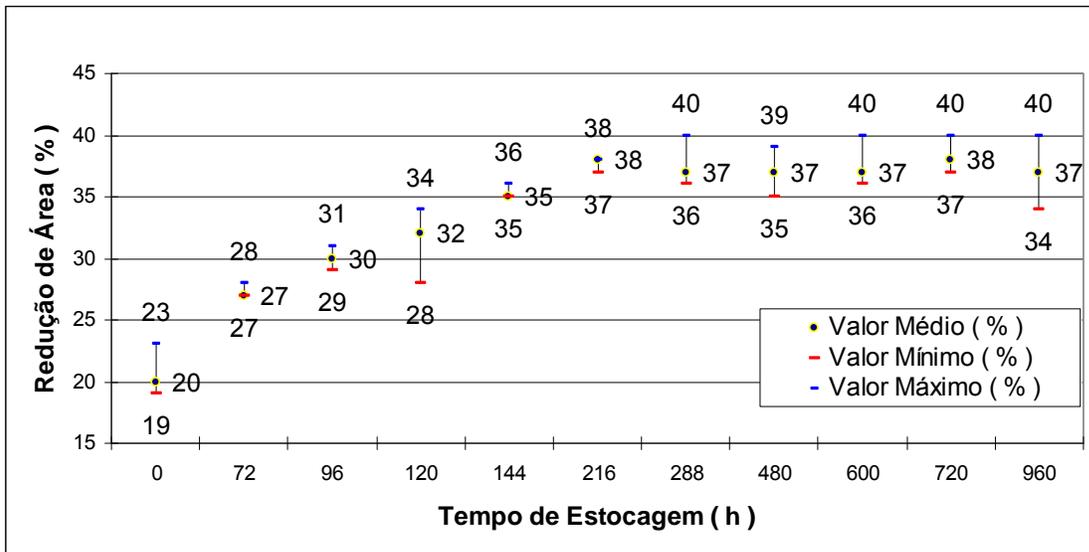


Figura 5.5 - Redução de área na estrição em função do tempo de estocagem para o fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.

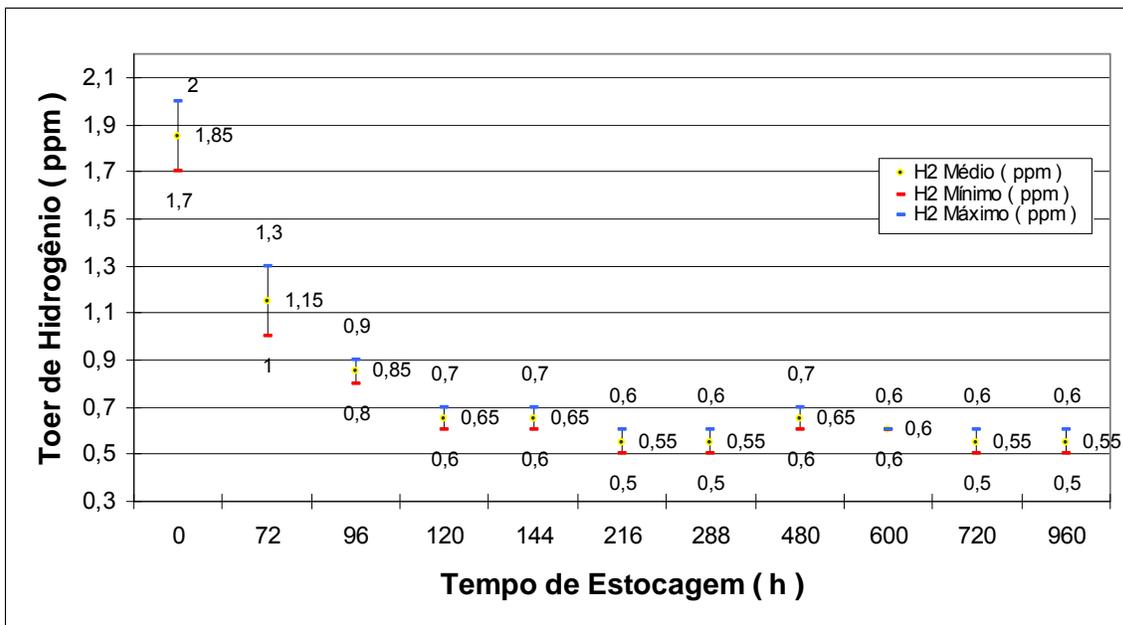


Figura 5.6 – Variação do teor de hidrogênio com o tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.

Comparando as figuras 5.5 e 5.6 constata-se que Z aumenta a medida que o teor de hidrogênio diminui e que a redução de área na estricção se estabiliza para o mesmo valor do tempo de estocagem a partir do qual a concentração de hidrogênio deixa de variar com o tempo. Esta observação sugere que o aumento de Z com o tempo de estocagem está relacionado ao escape de hidrogênio, em acordo com os resultados dos vários autores citados.

5.2.2 Fio-máquina Produzido Com Desgaseificação a vácuo

A figura 5.7 mostra a variação da redução de área na estricção em função do tempo de estocagem para as amostras retiradas de fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

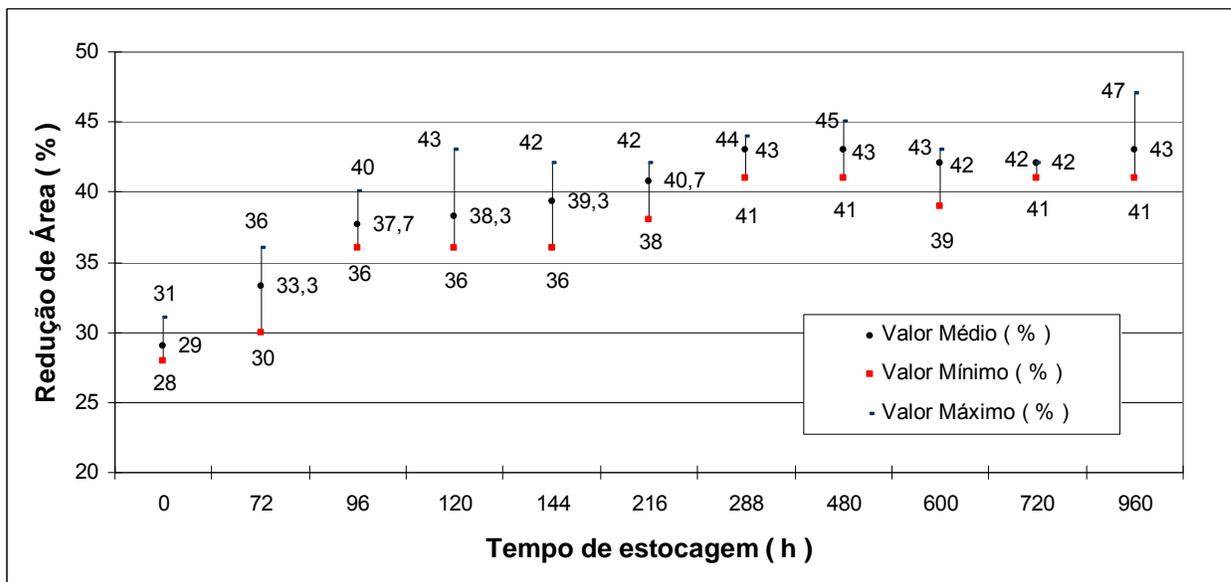


Figura 5.7- Variação da redução de área na estricção em função do tempo de estocagem para o fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

Observa-se que o valor da redução de área na estricção aumenta com o tempo, mas esta variação diminui à medida que o tempo aumenta e Z tende para um valor entre 42% e 43% a partir de um tempo igual a 288 horas.

A figura 5.8 mostra a variação do teor de hidrogênio, C_t com o tempo de estocagem, t , no caso das amostras retiradas de fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

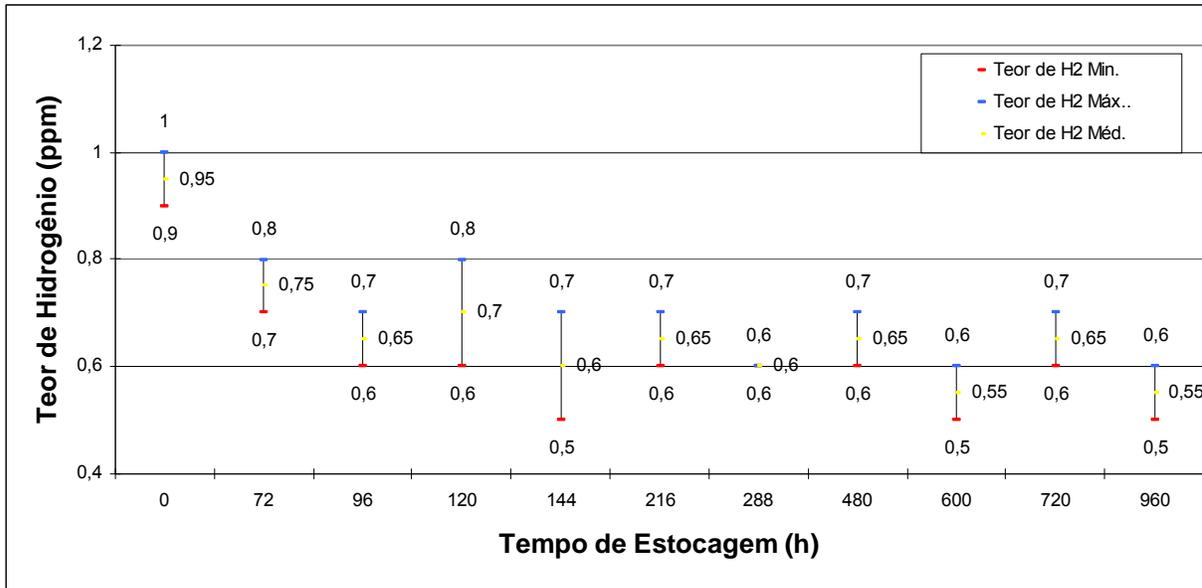


Figura 5.8 – Variação do teor de hidrogênio com o tempo de estocagem para amostras do fio- máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

Os resultados apresentados na figura 5.8 mostram que, da mesma forma que para o fio-máquina produzido sem desgaseificação, o teor de hidrogênio diminui com o tempo de permanência na temperatura ambiente, atingindo para 288 horas após resfriamento no Stelmor® um valor de saturação entre 0,55ppm e 0,65ppm.

Da mesma forma que no caso das amostras obtidas do fio-máquina-produzido sem desgaseificação a vácuo, verifica-se que Z aumenta à medida que o teor de hidrogênio diminui e que tanto Z como a concentração de hidrogênio tornam-se constantes para um mesmo valor do tempo de estocagem, 216 horas para o fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo e 288 horas para o fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo. No entanto, o valor de saturação de hidrogênio é muito próximo para os dois materiais, entre 0,55ppm e 0,60ppm para o fio-máquina sem desgaseificação e entre 0,55ppm e 0,65ppm, para o fio-máquina com desgaseificação.

A mesma discussão feita sobre a influência do tempo de estocagem e a relação entre o aumento na redução de área na estrição e o decréscimo no teor de hidrogênio para o fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo, ítem 5.2.1, é válida no caso do fio-máquina produzido com desgaseificação.

É importante enfatizar que o tempo de permanência em estoque na temperatura ambiente após o resfriamento no Stelmor[®] para o material produzido com desgaseificação a vácuo necessário para que o valor de Z atinja o valor especificado pelo cliente é de 72 horas, figura 5.7. Para o material produzido com desgaseificação a vácuo este tempo é igual a 144 horas, o que implica que é viável a fabricação do fio-máquina de aço alto carbono para aplicação em concreto protendido, produzido sem desgaseificação a vácuo, aumentando-se o tempo de estocagem na temperatura ambiente de 72h para 144h.

5.3 Cinética da Variação do Teor de Hidrogênio Com o Tempo de Permanência em Estoque Após o Resfriamento: Efeito na Redução de Área na Estrição

O ajuste dos valores da concentração de hidrogênio, C_t , com o tempo de estocagem na temperatura ambiente, t , para o aço produzido sem desgaseificação a vácuo, feito por regressão múltipla, conforme mostra a figura 5.9, resultou na equação:

$$C_t = P1 + P2 \cdot \exp(P3 \cdot t) \quad 5.1$$

Na qual P1, P2 e P3 são parâmetros de ajuste, independentes da suposição de qualquer modelo cinético de dessorção de hidrogênio. Observa-se, através do valor do coeficiente de correlação e dos valores dos desvios padrão nos parâmetros mostrados na figura 5.9, para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo, que o ajuste pode ser considerado muito bom.

A equação 5.1 é idêntica à equação 3.26, o que significa que a redução no teor de hidrogênio com o tempo de estocagem ocorre pela dessorção controlada por difusão do hidrogênio na presença de traps saturáveis ou pela separação hidrogênio-traps.

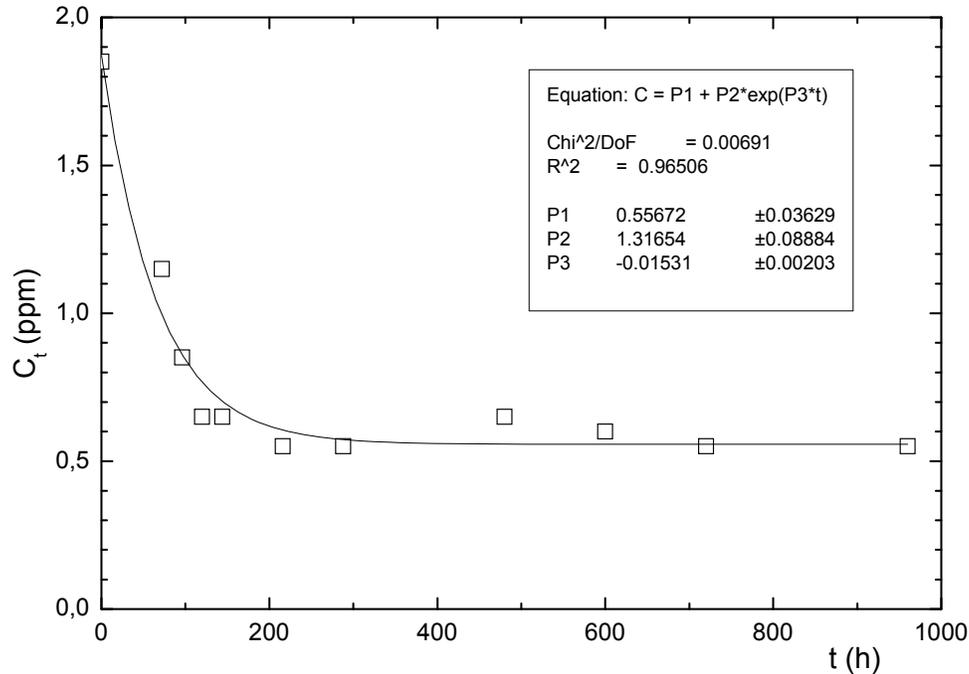


Figura 5.9 - Ajuste dos teores de hidrogênio em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.

Considerando que a dessorção do hidrogênio no fio-máquina é controlada por difusão com *traps*, comparando as equações 5.1 e 3.13:

$$C_t = C_\infty + 0.72 \cdot (C_0 - C_\infty) \cdot \exp(-22,2 \cdot D_e \cdot t/d^2) \quad 5.2$$

Utilizando o valor de ajuste de P1 encontrado, $P1 = C_\infty = 0,56\text{ppm}$, observa-se um ótimo acordo com o valor experimental de C_∞ , entre 0,55ppm e 0,60ppm. Por outro lado, P2 igual a 1,32ppm de acordo com o ajuste, seria igual a $0,72 \cdot (C_0 - C_\infty) = 0,72 \cdot (1,85 - 0,58)\text{ppm} = 0,91\text{ppm}$ usando os dados experimentais. Esta diferença certamente está relacionada ao fato de ter sido usado somente o primeiro termo da série na equação 3.7.

Comparando-se as equações 5.1 e 3.13 verifica-se que o parâmetro P3, cujo valor no ajuste é $-0,01531\text{h}^{-1}$ ($-4,25 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$) é igual a $-22,2 \cdot D_e/d^2$. Considerando-se que o diâmetro da barra é igual a 11mm, o valor de D_e , obtido com o valor de ajuste de P3 é igual a $2,3 \cdot 10^{-5}\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A equação para o coeficiente de difusão de um intersticial em uma matriz metálica é dada por (Reed-Hill, 1994):

$$D = D_o \cdot \exp[-(Q/RT)] \quad 5.3$$

Na qual Q é a energia de ativação para difusão do intersticial e R e T tem os significados anteriormente mencionados. Como discutido na seção 3.4.2, a equação 3.9 fornece o valor do coeficiente de difusão efetivo do hidrogênio quando os *traps* são “bolhas” formadas em microporos:

$$D_e = D_L / (1 + 2C_t/C_L) \quad 5.4$$

No caso de *traps* saturáveis se $\theta_t \ll 1$ a equação 3.10 expressa o coeficiente de difusão efetivo do hidrogênio:

$$D_e = D_L \cdot C_L / [C_L + C_t \cdot (1 - \theta_t)] \quad 5.5$$

Nesse caso, conforme a equação 3.12:

$$R \cdot \delta \ln D / \delta (1/T) = Q = H_m + H_b \quad 5.6$$

Comparando-se a equação 5.3 com as equações 5.4 e 5.5 (para o caso em que $\theta_t \ll 1$), pode-se fazer uma estimativa de H_a e, portanto, de H_b , a partir do valor de D_e , igual a $2,3 \cdot 10^{-5} \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, obtido a partir do parâmetro $P3 = -0,101531 \text{h}^{-1}$ ($-4,25 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$). De acordo com Easterling *et al.* (1982) para a difusão do hidrogênio no Fe_α , D_o é igual a $0,1 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Utilizando a equação 5.3, o valor de H_a estimado é igual a $21 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, e, considerando-se $H_m = 8,0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtem-se $13 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para H_b .

Considerando-se que o cálculo é aproximado, este valor é compatível com o valor de H_b para *traps* nas interfaces $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$, da ordem de $11 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Lee *et al.*, 1984).

Lee *et al.*, (1987), classificam como *traps* saturáveis aqueles para os quais o valor de H_a é inferior a $26,4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, de forma que a análise feita sugere que a dessorção de hidrogênio

no fio-máquina estudado é controlada pela difusão de hidrogênio na presença de traps e que estes traps provavelmente são interfaces Fe/Fe₃C.

De acordo com a cinética para a dessorção do hidrogênio aprisionado em traps irreversíveis a equação que relaciona a concentração de hidrogênio nesses traps, C_t e t é dada pela equação 3.25:

$$C_t = C_\infty + (C_0 - C_\infty) \cdot \exp[-(A \cdot \exp(-H_a/RT)) \cdot t] \quad 5.7$$

Que pode ser expressa como :

$$C_t = P1 + P2 \cdot \exp(P3 \cdot t) \quad 5.8$$

Neste caso, P1 deveria ser igual ao valor de C_∞, entre 0,55ppm e 0,60ppm, de acordo com os dados experimentais, e 0,56 conforme o ajuste mostrado na figura 5.8. Ainda de acordo com os dados experimentais, (C₀ - C_∞) é igual a (1,85 - 0,58)ppm, ou seja, 1,27ppm, em ótimo acordo com o valor de P2, 1,32ppm.

A análise dos dados C_t versus t sugere, portanto, que o decréscimo no teor de hidrogênio com o tempo de estocagem poderia também resultar da dessorção, controlada pela separação hidrogênio-traps, uma vez que a equação que relaciona C_t e t tem a mesma forma que a equação para a cinética de dessorção de hidrogênio aprisionado em traps, com um excelente acordo entre os parâmetros de ajuste, P1 e P2 e os valores experimentais. Nesse caso o parâmetro P3 seria, de acordo com a equação 3.25:

$$P3 = -A \cdot \exp\left(\frac{-H_a}{R \cdot T}\right) \quad 5.9$$

Usando o valor de A igual a 0,01s⁻¹ (Shewmon, 1989) e o valor de ajuste de P3, igual a -0,01531h⁻¹, (-4,25.10⁻⁵s⁻¹) e T igual a 298K, encontra-se um valor de H_a igual a 14kJ.mol⁻¹ e um valor de H_b igual a 6kJ.mol⁻¹. Este valor é incompatível com valores de energia de ligação hidrogênio-traps irreversíveis, o que reforça a sugestão de que a dessorção de hidrogênio no fio-máquina estudado é controlada pela difusão do hidrogênio na presença de traps saturáveis.

Supondo que a redução de área na estricção, Z , aumente de forma linear com decréscimo do teor de hidrogênio, pode-se propor uma equação que relacione Z com o tempo de estocagem. Neste caso a equação para Z seria:

$$Z = Z_0 + F*(C_0 - C_t) \quad 5.10$$

Nesta equação, Z_0 é a redução de área determinada logo após o resfriamento no Stelmor[®], F é uma constante e C_0 e C_t tem os significados definidos anteriormente.

Como $C_t = C_\infty + 0,72 (C_0 - C_\infty)*\exp(-Et)$, tem-se que:

$$Z = Z_0 + F*(C_0 - C_\infty)*[1-\exp(-Et)] \quad 5.11$$

Ou:

$$Z = Z_0 + G*[1-\exp(-Et)] \quad 5.12$$

Em que G é igual a uma constante expressa por:

$$G = F*(C_0 - C_\infty) \quad 5.9$$

Deve-se observar que $Z = Z_0$ se $t = 0$ e Z é igual ao valor de saturação se $t \rightarrow \infty$.

A figura 5.10 mostra o ajuste dos dados Z versus t para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.

A equação obtida é:

$$Z = P4 + P5*[1 - \exp(P3*t)] \quad 5.10$$

A figura 5.10 indica que o ajuste dos dados à equação proposta é muito bom, conforme pode-se inferir através do valor de R^2 , 0,96, e dos valores dos desvios padrão nos

parâmetros P4, P5 e P3. O valor de P4 é igual a 19,3%, em excelente acordo com o valor experimental de Z_0 igual a 20%. Para um tempo “infinito” (correspondente ao tempo para que Z não varie mais), o valor de Z, de acordo com a equação 5.10, é igual a soma dos parâmetros P4 e P5, 37,8%, também em excelente acordo com o valor experimental no qual Z se estabiliza, entre 37% e 38%.

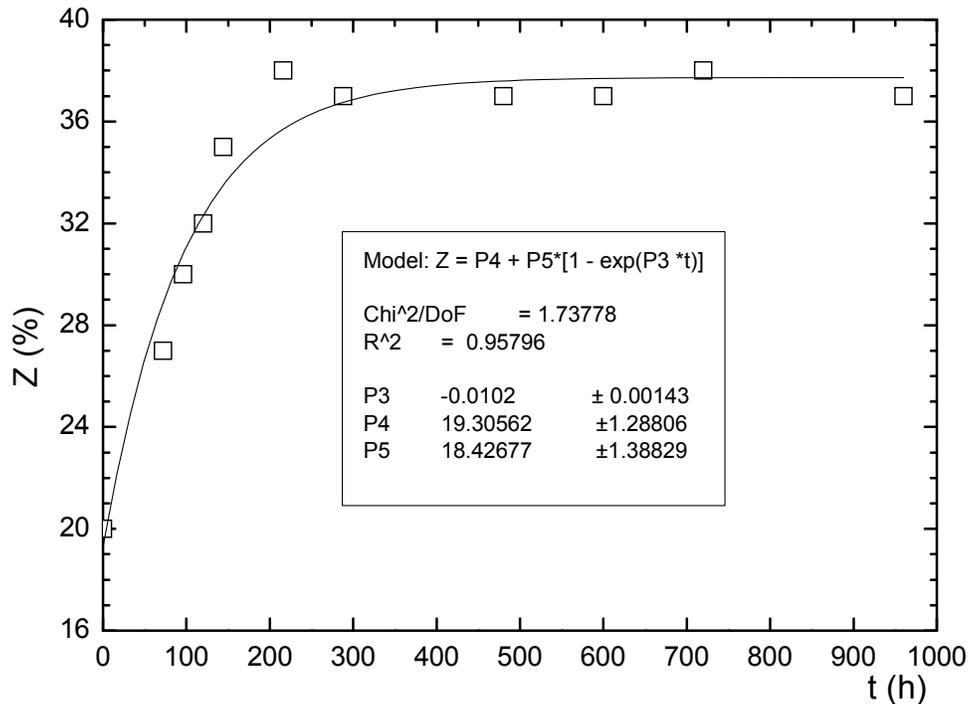


Figura 5.10 - Ajuste dos valores da redução de área na estrição em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo.

A análise das equações 5.5 e 5.10 indica que o parâmetro de ajuste P3 deve ser o mesmo para cada uma. De fato, considerando os desvios padrão determinados, os valores encontrados para cada uma das equações podem ser considerados iguais.

A figura 5.11 mostra os resultados do ajuste, feito por regressão múltipla, do teor de hidrogênio com o tempo de estocagem para amostras do fio-máquina fabricado com o aço produzido com desgaseificação a vácuo. Comparando com os resultados obtidos para o aço produzido sem desgaseificação a vácuo, consta-se, através do valor de R^2 , 0,87, que o ajuste não foi tão bom, o que pode ser atribuído aos maiores erros relativos nas medidas da concentração de hidrogênio, como se pode verificar comparando as figuras

5.5 e 5.7, para o material produzido sem desgaseificação a vácuo e com desgaseificação a vácuo, respectivamente.

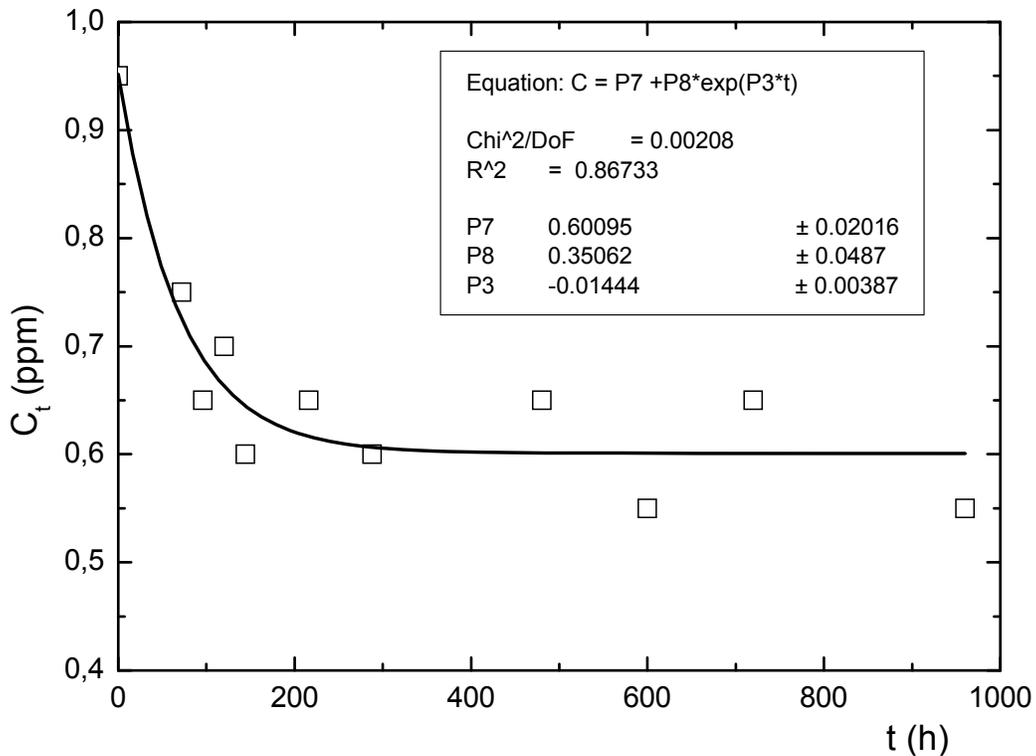


Figura 5.11 - Ajuste dos teores de hidrogênio em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

Embora o valor de R^2 seja $< 0,95$, pode-se considerar que o ajuste dos dados é suficientemente bom e a equação que relaciona C_t e t é :

$$C_t = P7 + P8 \cdot \exp(P3 \cdot t) \quad 5.11$$

Sendo $P7 = 0.60095$, $P8 = 0.35062$ e $P3 = -0.01444$. De acordo com a discussão relativa às amostras provenientes de fio-máquina fabricado com aço produzido sem desgaseificação, equações 5.1 a 5.5, os parâmetros de ajuste $P7$, $P8$ e $P3$ deveriam ser tais que: $P7 = C_\infty$, $P8 = 0,72 (C_0 - C_\infty)$ e $P3 = -22,2 D_0 / \pi d^2$, respectivamente.

Neste caso, P7 deveria ser igual ao valor no qual a concentração de hidrogênio se estabiliza, entre 0,55ppm e 0,65ppm, conforme os dados experimentais em ótimo acordo com o valor obtido a partir do ajuste, 0,60, figura 5.11.

Da mesma forma que na análise feita para as amostras provenientes de fio-máquina fabricado com aço produzido sem desgaseificação, equações 5.1 a 5.5, o parâmetro P8 deveria ser igual a $0,72(C_0 - C_\infty)$. De acordo com os dados experimentais $(C_0 - C_\infty)$ é igual a $(0,95 - 0,61)$ ppm, ou seja, 0,24ppm, sendo que o valor de P8 é 0,35ppm, figura 5.11. Esta diferença conforme discutido anteriormente está relacionada ao fato de se usar somente o primeiro termo na equação 3.7.

Supondo que a redução de área na estrição, Z, varie com o teor de hidrogênio, C_t , da mesma forma que para as amostras do fio-máquina produzido sem desgaseificação, a relação entre Z e t é dada pela equação 5.10.

A figura 5.12 mostra o ajuste dos dados Z *versus* t para amostras do fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

A análise desta figura indica que para estas amostras o ajuste segundo a equação 5.9 é muito bom ($R^2 = 0,96$). Para estas amostras P4 é igual a 29%, igual ao valor experimental de Z_0 , figura 5.7. Para um tempo “infinito” (tempo para que Z não varie mais com o tempo), o valor de Z, segundo a equação 5.10, igual a soma dos parâmetros P4 e P5, está dentro do intervalo dos valores experimentais em que Z se estabiliza, entre 42% e 43%.

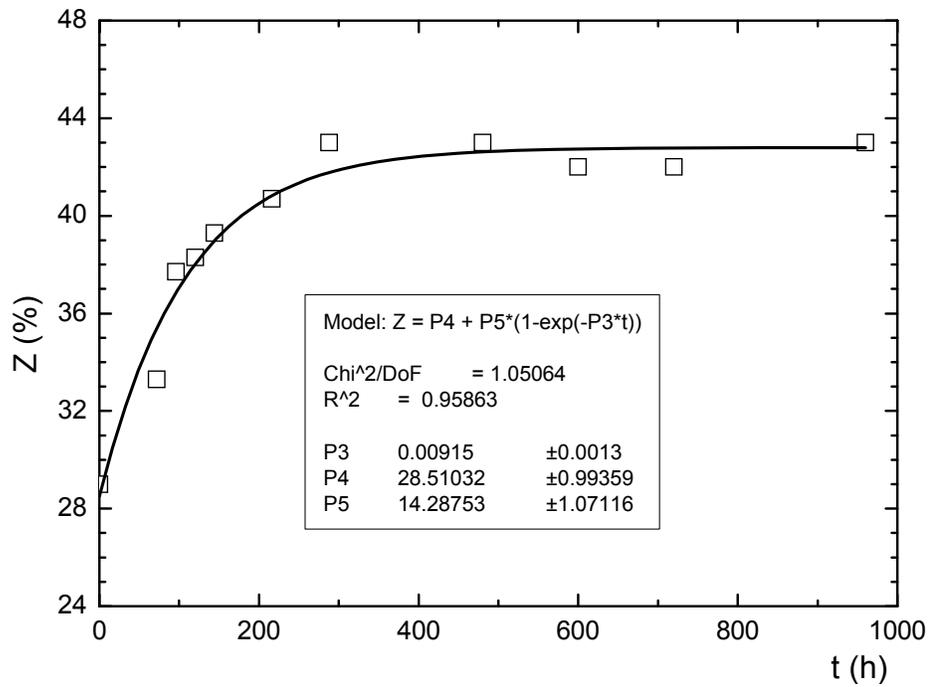


Figura 5.12 - Ajuste dos valores da redução de área na estricção em função do tempo de estocagem para amostras do fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo.

5.4 Evidência Visual da Dessorção do Hidrogênio

As figuras 5.13 a 5.22 mostram a evolução da formação de bolhas nas superfícies das amostras, obtidas a partir de fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo e sem desgaseificação a vácuo, para tempos de estocagem compreendidos entre 0 e 216 horas.



Figura 5.13 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero.



Figura 5.14 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero.



Figura 5.15 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas após 72h.



Figura 5.16 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas após 72h.



Figura 5.17 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas após 96h.



Figura 5.18 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas após 96h.



Figura 5.19 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem degaseificação a vácuo observadas após 168h.



Figura 5.20 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com degaseificação a vácuo observadas após 168h.

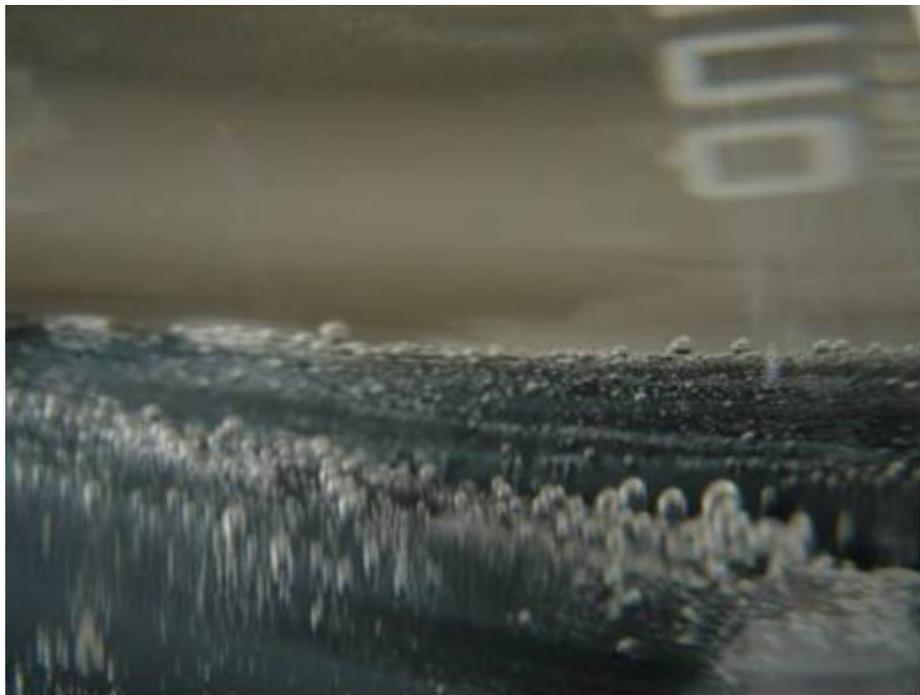


Figura 5.21 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem degaseificação a vácuo observadas após 216h.



Figura 5.22 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com degaseificação a vácuo observadas após 216h.

As figuras 5.23 e 5.24 mostram as superfícies das amostras observadas no tempo zero após a remoção das bolhas ao final de 216 horas, para o fio-máquina produzido sem desgaseificação a vácuo e com desgaseificação a vácuo, respectivamente.



Figura 5.23 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).



Figura 5.24 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas no tempo zero após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).

As figuras 5.25 e 5.26 mostram as superfícies das amostras observadas 168 horas após a remoção das bolhas ao final de 216 horas, para o fio-máquina produzido com desgaseificação a vácuo e sem desgaseificação a vácuo, respectivamente.

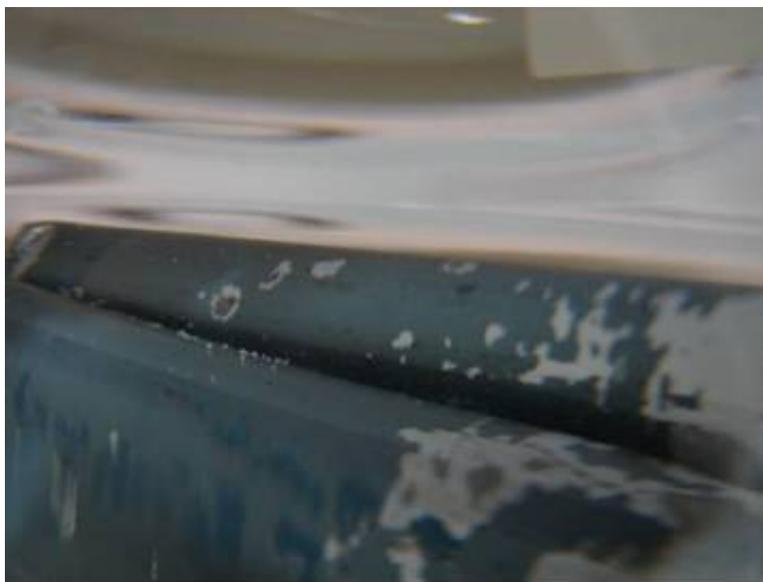


Figura 5.25 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos sem desgaseificação a vácuo observadas 168 horas após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).



Figura 5.26 - Superfícies das amostras de fio-máquina produzidos com desgaseificação a vácuo observadas 168 horas após a remoção das bolhas ao final de 216 horas (estabilização do processo).

A partir do exame das figuras 5.13 a 5.26 os seguintes pontos devem ser ressaltados:

- Na amostra de fio-máquina produzida com desgaseificação a vácuo a geração de bolhas na superfície do material foi mínima.
- A geração de bolhas de hidrogênio na superfície do fio-máquina de aço alto carbono produzido sem desgaseificação e a sua evolução ao longo do tempo corroboram os resultados obtidos para a redução de área e a redução do teor de hidrogênio discutidos nos itens 5.2 e 5.3, o que é confirmado pelo fato de não ter sido observada a ocorrência de bolhas na superfície do fio-máquina após a troca de glicerina e limpeza da superfície no tempo de 216 horas.

5.5 Aspectos das superfícies de fratura do fio-máquina fabricado sem desgaseificação a vácuo

As figuras 5.27e 5.28 mostram as características das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração de fio-máquina testado imediatamente após resfriamento no Stelmor[®] e após estocagem por 216 horas na temperatura ambiente, respectivamente.

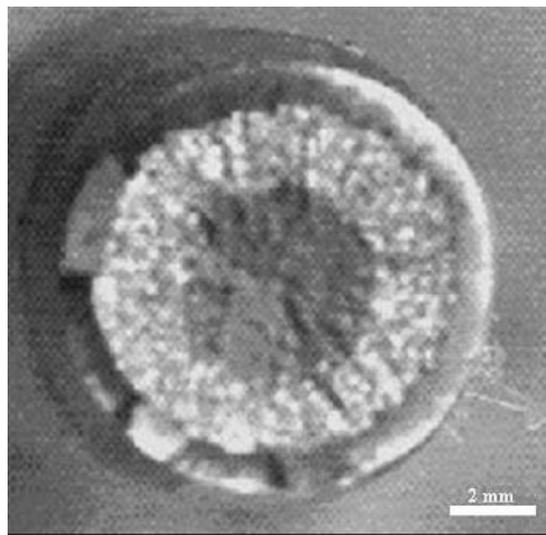


Figura 5.27 – Superfície de fratura de amostra de fio-máquina de testada imediatamente após resfriamento no Stelmor[®].

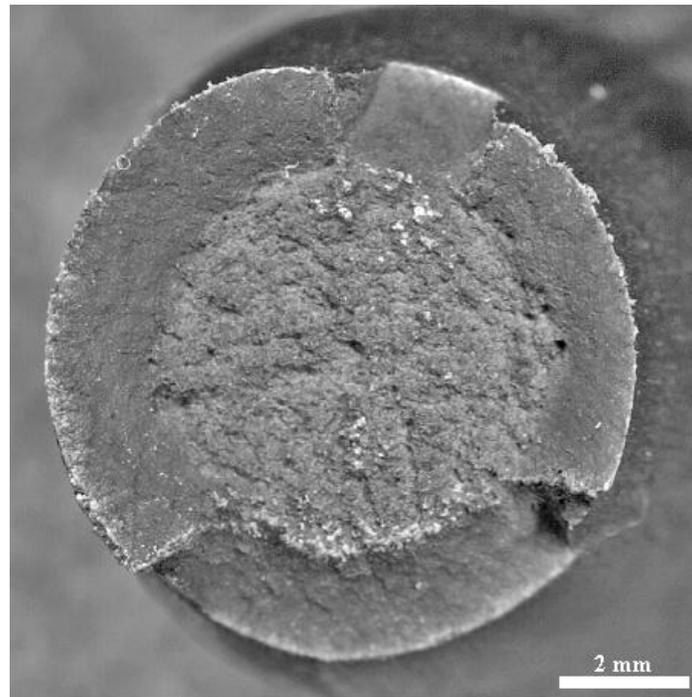


Figura 5.28 – Superfície de fratura de amostra de fio-máquina estocada por 216 horas na temperatura ambiente.

Estas figuras mostram, para os dois tipos de amostras, fratura tipo cone e cálice, aspecto típico de fratura dúctil. No caso da amostra testada imediatamente após o resfriamento no Stelmor[®] (figura 5.27), 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 5.28, são observadas apenas as zonas fibrosa e de cisalhamento, aspecto compatível com a maior redução de área na estrição apresentada por esta amostra.

Nas figuras 5.29 e 5.30 são apresentadas as características microscópicas da fratura mostrada na figura 5.27, observadas, no centro da amostra e a $\frac{1}{2}$ raio, respectivamente.

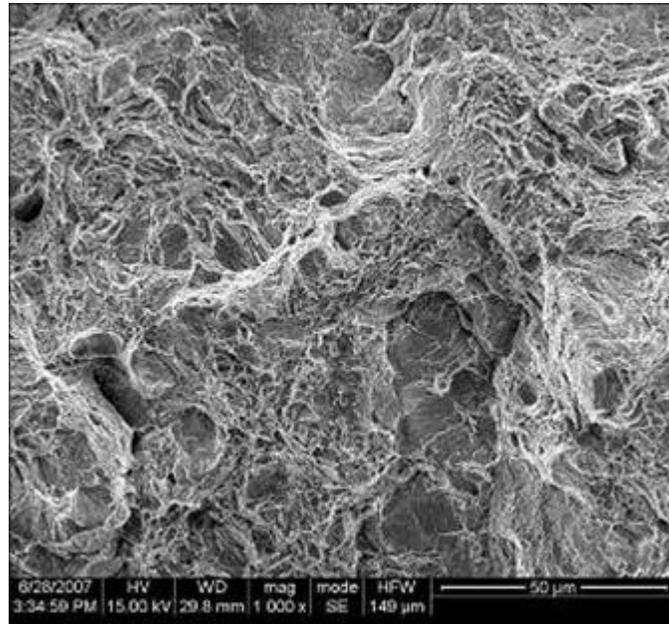


Figura 5.29 – Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina testado imediatamente após resfriamento no Stelmor®. 1000X (MEV).

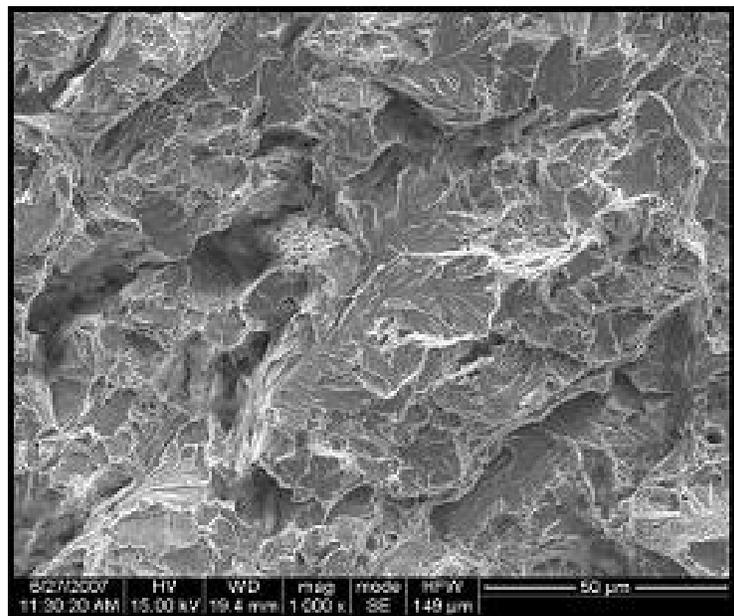


Figura 5.30 – Microfractografia da da superfície de fratura na região a 1/2 raio (zona radial) do fio-máquina testado imediatamente após resfriamento no Stelmor®. 1000X (MEV).

Os aspectos microfractográficos relativos à amostra testada imediatamente após resfriamento estão de acordo com o valor mais baixo de redução de área obtido. Observa-se a presença de microcavidades no centro da fratura, figura 5.27, como era de se esperar para a região fibrosa. As facetas de clivagem observadas na região a 1/2 raio, zona radial, 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, 20%.

No caso da amostra estocada por 216 horas na temperatura ambiente, a presença predominante de microcavidades, tanto no centro da fratura (zona fibrosa) quanto a 1/2 raio, figuras 5.31 e 5.32, respectivamente, está de acordo com o comportamento mais dúctil do material (Dieter,1986), expresso por um maior valor de redução de área na estrição, igual a 38%.

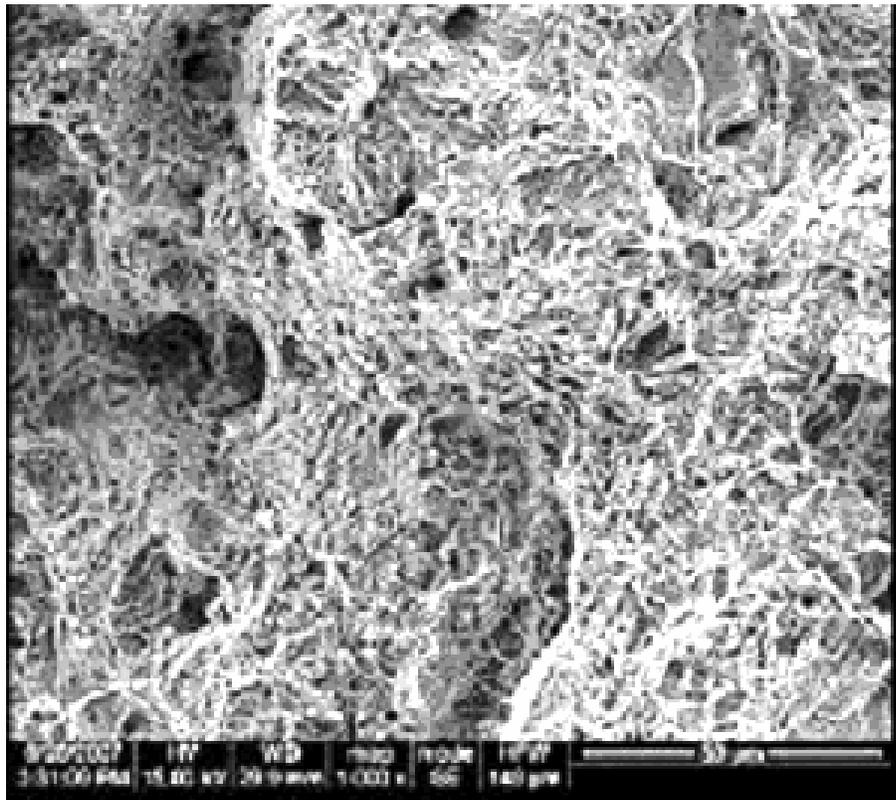


Figura 5.31 – Microfractografia da região central da superfície de fratura de fio-máquina testado após permanência de 216 horas na temperatura ambiente . 1000X (MEV).

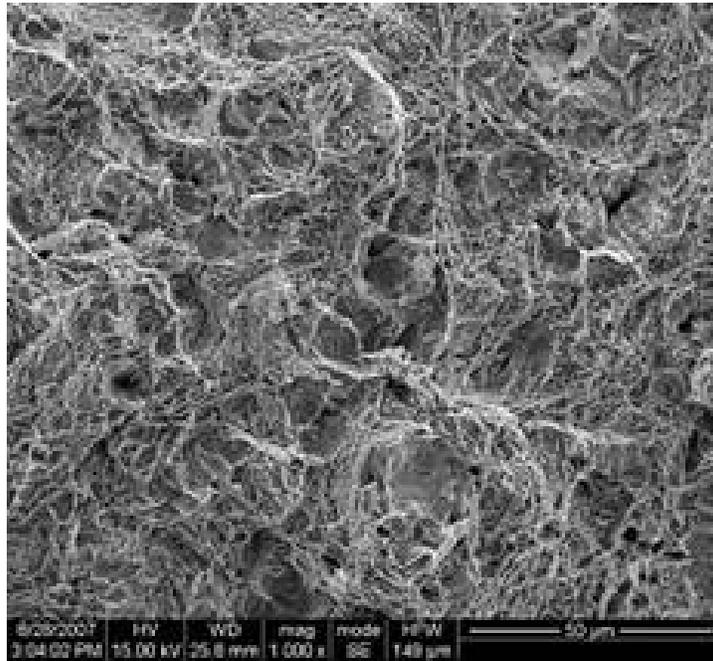


Figura 5.32– Microfractografia da superfície de fratura na região a $\frac{1}{2}$ raio de fio-máquina testado após permanência de 216 horas na temperatura ambiente. 1000X. (MEV).

Em resumo, as superfícies de fratura apresentam, na região situada a meio raio, características predominantemente frágeis (clivagem) ou dúcteis (microcavidades), na amostra analisada imediatamente após o processo de resfriamento no Stelmor[®] e estocada durante 216 horas, respectivamente. Estas observações estão de acordo com os resultados de redução de área na estrição apresentados no item 5.3, de 20% na amostra testada imediatamente após o processo de resfriamento no Stelmor[®] e 38 % na amostra estocada durante 216 horas e são mais uma evidência do efeito do hidrogênio na ductilidade do aço estudado.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho dão suporte às seguintes conclusões sobre o processo de variação da redução de área na estrição com o tempo, após o resfriamento no Stelmor[®], do fio-máquina alto carbono estudado:

- Os resultados mostraram a viabilidade de produção do fio-máquina de aço alto carbono para aplicação em concreto protendido, sem a utilização da desgaseificação a vácuo. Neste caso, o tempo de permanência do material no estoque deve passar de 72 para 144 horas após o processo de laminação para alcançar os valores de redução de área especificados;
- O valor da redução de área na estrição (Z) para o fio-máquina alto carbono na dimensão de 11 mm aumenta com o tempo, e tende para um valor constante de saturação entre 37% e 38 % a partir do tempo de 216 horas após o final de resfriamento, no caso do aço produzido sem desgaseificação e entre 42% e 43% após 288 horas no caso do aço produzido com desgaseificação;
- A concentração de hidrogênio se estabilizou a partir de 216 horas após o final do processo de resfriamento no Stelmor[®], com um resultado médio entre 0,55ppm e 0,60ppm para o aço produzido sem desgaseificação e entre 0,55ppm e 0,65ppm após 288h no caso do aço produzido com desgaseificação;
- Os resultados obtidos para a variação da redução de área e do teor de hidrogênio após o resfriamento no Stelmor[®] com o tempo de estocagem permitem concluir que o mecanismo responsável é a dessorção controlada pela difusão do hidrogênio na presença de *traps*, provavelmente interfaces Fe-Fe₃C;
- Os aspectos microfractográficos das superfícies de fratura em tração das amostras do fio-máquina alto carbono, não submetido a desgaseificação a vácuo, avaliadas imediatamente após o processo de resfriamento e após o tempo de estabilização da redução de área na estrição mostraram a aspecto característicos de fratura frágil com presença de facetas de clivagem e característicos de fratura dútil com presença de dimples. O comportamento frágil observado nas amostras analisadas

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os experimentos realizados permitiram eliminar a desgaseificação a vácuo da rota de produção do fio-máquina de aço alto carbono destinado à aplicação do arame como reforço do concreto. Este resultado é de grande relevância no processo de produção do aço na aciaria, pois se traduz em aumento de produtividade e redução de custo, além de abrir espaço para a produção de outros aços de alto valor agregado que necessitam de utilizar a desgaseificação á vácuo.

Outro ponto importante foi evidenciar que o mecanismo responsável pelo aumento da redução de área do fio-máquina alto carbono com o tempo de estocagem foi a dessorção de hidrogênio. Esta conclusão foi fundamentada pelas medições dos teores de hidrogênio para vários tempos de estocagem, bem como pelo acompanhamento do processo de dessorção do hidrogênio do fio-máquina produzido com e sem a utilização da desgaseificação a vácuo colocado em recipientes contendo glicerina.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o processo de redução de área com o tempo e medir o teor de hidrogênio para outros diâmetros do fio-máquina produzido com aço alto carbono que propiciaria a oportunidade de verificar a influência das variáveis de geometria e resfriamento na cinética de dessorção do hidrogênio.
- Estudar novamente a geração e evolução com o tempo, das bolhas de hidrogênio na superfície do fio-máquina, substituindo a glicerina pelo mercúrio, buscando dirimir dúvidas quanto ao volume de bolhas geradas com o tempo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

CRANK, J., Mathematics of Diffusion, 2nd. ed., Oxford Press, 1975, 414p.

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

DOPLER, T., NISTELBERGER, M., JEGLITSCH, F. and HAMPEJS ,G. Hydrogen-Induced Fracturing of Patented Steel Wire During Hot- Dip Galvanizing, Wire Manufacture, p.15-21, 1996.

HASYM, H. Development of High Strength Low Alloys Steels for Sour Gas Pipe Application, AT PT Krakatau Steel, 2005.

HIRTH JP, Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel, Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science v. 11, 6, p. 861-890, 1980.

JOHNSON, H. H., Hydrogen in Iron, Metallurgical Tansactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 19, 10, p. 2371-2387, 1988.

KASUYA, T and HASHIBA Y. Influence of Initial Conditions on Trap-Controlled Hydrogen Diffusion with Calculations of Effective Diffusion Coefficients, Nippon Steel Corporation, Welding and Joining Research Centre, July 1999.

KAWABE, N. and MURAI, T. Effect Of Hydrogen On Ductility And Toughness In Heavily Drawn Steel Wire. Wire Journal International, August 1999.

KIM, Y. S., JEONG, H. D and YOON, B. H. Effect of Drawing Conditions on the Hydrogen Embrittlement of PC Steel Wire, Journal of R&D, p.318 -327, September 2001.

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

LEE, J. L.; LEE, J.Y. A Trapping Theory of Hydrogen in Pure Iron, *Philosophical Magazine A*, v.36, p. 293-309, September 1987.

MANSUR, M.B. Comunicação Pessoal, 2008.

MARCHI, L., A. Variação da Redução de Área na Estricção com o Tempo, em Condições Isotérmicas, em um Aço Médio e Alto Teor de Carbono. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005. 65p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

MARCHI, L. A. ; GONZALEZ, B. M. ; MODENESI, P. J. ; BORATTO, F.; BORCHARDT, F. S., Variação da estricção com o tempo no aço alto carbono, In: 61^o. Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro - RJ. Anais do 61o. Congresso Anual da ABM. São Paulo - SP Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006. v. 1. p. 2731-2739.

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

PANOSSIAN, Z. Danificação de Metais e Ligas pelo Hidrogênio, Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

POLTORATSKII, L. M., GROMOV, V. E., CHINOKALOV, V. YA., TSELLERMAER, V.YA. Influence of Hydrogen on Ductility of Wire During Cold Upsetting, *Steel in the USSR*, v.21, p.184-186, April 1991.

PORTER, D. A. and EASTERLING, E., *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2nd Edition, Chapman & Hall, p.514, 1982.

RANGANATH, V., R. Hydrogen Embrittlement Failure of Hot Dip Galvanized High Tensile Wires, *Engineering Failure Analysis*, p.253-265, 1998.

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

ROTONIK, 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.

RYALL, J. E., BARRET, J. F. and DYER., L.P. The Effects of Hydrogen in Rolled Steel Products, Australian Iron & Steel Pty.Ltd., Port Kembla, N.S.W.2505, May 1979.

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

VERÌSSIMO, G., e César, K. Concreto Protendido, Fundamentos Básicos, Universidade Federal de Viçosa, 4ª edição, Novembro 1998.

WARREN, D. Hydrogen Effects on Steel. In: *Process Industries Corrosion*. Houston, TX, p.31, 1986.

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.