

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Envelhecimento Após Deformação em Fios Máquina de Aços Perlíticos:  
Efeito dos Teores de Boro e de Enxofre

Aluno: Getúlio Fonseca dos Santos  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Berenice Mendonça Gonzalez

Belo Horizonte  
2018

Getúlio Fonseca dos Santos

Envelhecimento Após Deformação em Fios Máquina de Aços Perlíticos:  
Efeito dos Teores de Boro e de Enxofre

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Berenice Mendonça Gonzalez.

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2018

S237e

Santos, Getúlio Fonseca dos.

Envelhecimento após deformação em fios máquina de aços perlíticos [manuscrito]: efeito dos teores de boro e de enxofre / Getúlio Fonseca dos Santos. - 2018.

xv, 67 f., enc.: il.

Orientadora: Berenice Mendonça Gonzalez.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: 58-67.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Aço - Deformação - Teses. 4. Boro - Teses. 5. Enxofre - Teses. I. Gonzalez, Berenice Mendonça. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai Antônio P. dos Santos, mãe Marlene T. F. Santos e irmão Thiago F. dos Santos por tudo. À minha namorada Tamires P. Araújo por tudo que ela representa na minha vida.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece primeiramente a Deus, por tudo que acontece em minha vida e a todas as pessoas que de alguma maneira colaboraram na realização deste trabalho, com destaque:

À minha orientadora Berenice Mendonça Gonzalez pelas conversas, conselhos, apoio, dedicação e responsabilidade na condução deste trabalho.

Ao Msc. Eng. Leandro A. Marchi pela amizade, suporte e pelas conversas que deram início a este trabalho.

Aos professores do PPGEM, Dagoberto Brandão S., Vicente T. L. Buono, Leandro de Arruda S. pelas suas valiosas sugestões.

Ao Msc. Guilherme C. S. pelas sugestões e auxílio na condução dos ensaios de tração.

A técnica Patrícia M. T. de A., pelas imagens de MFA, realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica – LABMEV localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.

Ao gerente Tarcísio R. de O. por permitir a utilização do espaço do Laboratório da Aperam South América para o tratamento de envelhecimento e ao Msc. José Rogério de O. Jr pela amizade e por ser a “conexão” entre este trabalho e a empresa Aperam.

Ao gerente Joaquim G. Costa N. pelo apoio ao trabalho e aos colaboradores da ArcelorMittal Unidade de João Monlevade Sebastião D'Ávila S., Marília Brum N. e ao eng. Marcus V. R. da Cunha pelas sugestões técnicas e realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica.

Aos colaboradores da Aperam South América Unidade Timóteo Hamlet D. e Mardlirio M., pela amizade, pelas sugestões técnicas e auxílio na realização do tratamento de envelhecimento.

Aos amigos que fiz neste período de mestrado Aislan E. P., Alice G. L., Anderson C. de J., Daniela G. R., Danielle S. M., Dimas de A. P., Fernanda G. L. M. B., Guilherme S. P., Isadora C. C., Luana A. B., Mário J. B. de S. F. e Pedro Henrique da R. S. pelas conversas descontraídas, incentivos e pela ajuda ao longo deste período.

A CAPES pelo suporte financeiro.

## Sumário:

<b>Capítulo 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Envelhecimento por Deformação .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2 Envelhecimento em Aços Perlíticos .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2.1 Aspectos do Envelhecimento .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2.2 Espaçamento interlamelar .....</b>	<b>9</b>
<b>3.2.3 Influência da pré-deformação por tração no envelhecimento após deformação .....</b>	<b>9</b>
<b>3.3 A Decomposição da Cementita .....</b>	<b>11</b>
<b>3.3.1 Efeito da deformação verdadeira e do espaçamento interlamelar na decomposição da cementita.....</b>	<b>12</b>
<b>3.3.2 Estrutura de decomposição da cementita .....</b>	<b>12</b>
<b>3.3.3 Segundo estágio do envelhecimento .....</b>	<b>13</b>
<b>3.4 Atuação dos Elementos de Liga no Envelhecimento.....</b>	<b>14</b>
<b>3.4.1 Efeito do nitrogênio .....</b>	<b>15</b>
<b>3.4.2 Efeito do boro .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5 Fratura dúctil e frágil .....</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo 4: MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>19</b>
<b>4.2 Procedimento Experimental .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2.1 Caracterização estrutural do aço 1080 .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2.2 Caracterização do comportamento mecânico.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2.3 Determinação da susceptibilidade ao envelhecimento após deformação.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2.4 Análise da Superfície de Fratura .....</b>	<b>21</b>
<b>4.3 Forno Tipo Mufla.....</b>	<b>22</b>
<b>Capítulo 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>5.1 Análise Microestrutural dos Aços Perlíticos .....</b>	<b>23</b>
<b>5.2 Aspectos da Análise do Envelhecimento .....</b>	<b>31</b>

<b>5.3 Resultados da Análise da Superfície de Fratura .....</b>	<b>43</b>
<b>Capítulo 6: CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>Capítulo 7: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>Capítulo 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>57</b>
<b>Capítulo 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>58</b>

## Lista de Figuras

Figura 3.1 – Representação esquemática das características do envelhecimento após deformação em arames com 0,8 % de carbono e envelhecidos por 5 minutos. (NAKAMURA <i>et al.</i> , 1976). .....	7
Figura 3.2 – Representação esquemática dos mecanismos de envelhecimento após deformação em aços alto carbono trefilados. (GONZALEZ <i>et al.</i> , 1999). .....	8
Figura 3.3 – Influência do teor de nitrogênio solúvel na variação percentual do limite de escoamento, P, e da estricção, Z, em aços perlíticos trefilados para 86 % de redução de área e envelhecidos por 5 minutos (GONZALEZ <i>et al.</i> , 1989) .....	16
Figura 5.1 – Imagens de microscopia ótica das seção transversal do conjunto de amostras A, como recebidas, com aumentos de 100 e 1000 vezes, respectivamente .....	23
Figura 5.2 – Imagens de microscopia ótica das seção transversal do conjunto de amostras B, como recebidas, com aumentos de 100 e 1000 vezes, respectivamente .....	23
Figura 5.3 – Imagens de microscopia ótica das seção transversal do conjunto de amostras C, como recebidas, com aumentos de 100 e 1000 vezes, respectivamente .....	24
Figura 5.4a – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra A, como recebido, 2D. ....	25
Figura 5.4b – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra A, como recebido, 3D. ....	25
Figura 5.5a – Imagem da seção transversal de MFA da amostra A, como recebido, 2D. ....	26



Figura 5.5b – Imagem da seção transversal de MFA da amostra A, como recebido, 3D. .....	26
Figura 5.6a – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra B, como recebido, 2D. .....	27
Figura 5.6b – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra B, como recebido, 3D. .....	27
Figura 5.7a – Imagem da seção transversal de MFA da amostra B, como recebido, 2D. .....	28
Figura 5.7b – Imagem da seção transversal de MFA da amostra B, como recebido, 3D. .....	28
Figura 5.8a – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra C, como recebido, 2D. .....	29
Figura 5.8b – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra C, como recebido, 3D. .....	29
Figura 5.9a – Imagem da seção transversal de MFA da amostra C, como recebido, 2D. .....	30
Figura 5.9b – Imagem da seção transversal de MFA da amostra C, como recebido, 3D. .....	30
Figura 5.10 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C de para o aço A. ....	33
Figura 5.11 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C de para o aço A. ....	33

Figura 5.12 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C de para o aço B. ....	34
Figura 5.13 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C de para o aço B. ....	35
Figura 5.14 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C de para o aço C. ....	36
Figura 5.15 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C de para o aço C. ....	36
Figura 5.16a – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e B.....	37
Figura 5.16b – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e B.....	38
Figura 5.17a – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e C. ....	39
Figura 5.17b – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e C. ....	39
Figura 5.18a – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e B. ....	40
Figura 5.18b – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e B. ....	41
Figura 5.19a – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e C. ....	42

Figura 5.19b – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e C. ....	42
Figura 5.20a – Aspecto macroscópico da região central da superfície de fratura do aço A como recebido. ....	44
Figura 5.20b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço A como recebido. ....	44
Figura 5.21a – Aspecto macroscópico da região central da superfície de fratura do aço B como recebido. ....	45
Figura 5.21b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço B como recebido. ....	45
Figura 5.22a – Aspecto macroscópico da região central da superfície de fratura do aço C como recebido. ....	46
Figura 5.22b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço C como recebido. ....	46
Figura 5.23a - Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s. ....	48
Figura 5.23b - Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s. ....	48
Figura 5.24a - Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s. ....	49
Figura 5.24b - Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s. ....	49

Figura 5.25a - Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.....	50
Figura 5.25b - Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s. ....	50
Figura 5.26a - Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s. ....	51
Figura 5.26b - Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s. ....	51
Figura 5.27a - Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.....	52
Figura 5.27b - Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s. ....	52
Figura 5.28a - Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.....	53
Figura 5.28b - Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s. ....	53

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Composição química (% em peso) .....	19
Tabela 5.1: Espaçamento Interlamelar. ....	31
Tabela 5.2: Propriedades mecânicas das amostras como recebido. ....	32

## Lista de Notações

MFA - Microscopia de Força Atômica;

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

C - Carbono;

N - Nitrogênio;

Fe - Ferro;

Mn - Manganês;

Ni - Níquel;

Co - Cobalto;

V - Vanádio;

Mo - Molibdênio;

Si - Silício;

Cr - Cromo;

B - Boro;

S - Enxofre;

P - Fósforo;

Al - Alumínio;

Ti - Titânio;

$\varepsilon$  - Deformação verdadeira;

$\sigma_e$  - Limite de escoamento da perlita;

ppm - partes por milhão;

s - Segundos;

mm - Milímetro;

nm - Nanómetro;

$\mu\text{m}$  - Micrometro.

## Resumo

A ocorrência de envelhecimento após deformação em aços perlíticos é caracterizada, em termos das propriedades mecânicas, por um acréscimo no limite de resistência, de escoamento e uma queda na ductilidade. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a susceptibilidade ao envelhecimento após deformação em fios-máquina de três aços perlíticos, com diferentes teores de boro e enxofre, via aplicação de tensão para pré-deformação de 1,5 %, posterior tratamento de envelhecimento em um forno do tipo Mufla por temperaturas de 100 e 175 °C pelos tempos de 480, 900, 1800, 6000, 8100, 13320 e 14.400 s, e ensaios de tração. A análise da microestrutura perlítica foi realizada através de microscopia ótica e o espaçamento interlamelar foi mensurado por microscopia de força atômica. A análise das propriedades mecânicas pós-tratamento de envelhecimento foram realizadas através da média de três amostras por conjunto em termos de variação na intensidade no limite de escoamento, representado pelo parâmetro P, e limite de resistência. Os resultados da caracterização mostraram uma microestrutura perlítica e um espaçamento interlamelar análogos para os três tipos de aço. Os resultados a 100° C mostraram que os três tipos de aço apresentaram um valor entre 3 % e 7 % para o parâmetro P e o aspecto do tipo de fratura dúctil para a superfície de fratura. Para o segundo estágio, a 175 °C, os três tipos de aço apresentaram valores máximos do parâmetro P da ordem de 15 %, que foi associado à decomposição da cementita. Neste estágio, as superfícies de fratura investigadas mostraram aspectos típicos de fratura dúctil com presença de pontos de clivagem característicos do tipo de fratura frágil. Para os aços com teores de S diferentes, tanto a 100 °C quanto a 175 °C, o limite de resistência se mostrou semelhante, já para o aço com adição de B foram encontrados maiores valores para esta propriedade. Os resultados obtidos sugerem que o elemento S não exerce influência na intensidade ou duração do envelhecimento após deformação. Já para o aço com a adição de B em sua composição, este elemento se mostrou eficaz ao diminuir a intensidade do envelhecimento após deformação no primeiro estágio por ser um formador de nitretos.

Palavras Chaves: Envelhecimento Após Deformação; Boro; Enxofre; Pré Deformação.

## Abstract

The occurrence of strain aging in pearlitic steels is characterized, in terms of mechanical properties, by an increase in the ultimate tensile strength, yield strength and a drop in ductility. The objective of this work was to characterize the susceptibility to strain aging in wire rods of three pearlite steels, with different boron and sulfur contents, through application of tension for prestraining of 1,5 %, after aging treatment in a furnace of the type Mufle at temperatures of 100 and 175 °C for the times of 480, 900, 1800, 6000, 8100, 13320 and 14,400 s, and tensile tests. The analysis of the pearlite microstructure was performed by optical microscopy and the pearlitic interlamellar spacing was measured by atomic force microscopy. The analysis of post-treatment mechanical properties of aging was performed through the average of three samples per set in terms of variation in intensity at the yield limit, represented by parameter P, and ultimate tensile strength. The results of the characterization showed an analogous pearlite and an interlamellar spacing for the three types of steel. The results at 100 °C showed that the three types of steel presented a value between 3 % and 7 % for the parameter P and the aspect of the type of ductile fracture for the fracture surface. For the second stage, at 175 °C, the three types of steel presented maximum values of the parameter P of the order of 15 %, which was associated to the decomposition of the cementite. At this stage, the fracture surfaces investigated showed typical aspects of ductile fracture with the presence of cleavage points characteristic of the brittle fracture type. For steel with different S contents at both 100 °C and 175 °C, the ultimate tensile strength was similar, whereas for steel with B addition, higher values were found for this property. The results suggest that the element S has no influence on the intensity or duration of strain aging. As for steel with the addition of B in its composition, this element proved to be effective in decreasing the intensity of strain aging in the first stage because it is a nitride former.

Keywords: Strain Aging; Boron; Sulfur; Prestraining.



## Capítulo 1: INTRODUÇÃO

Aço para fio-máquina de composição eutetóide e microestrutura perlítica é amplamente utilizado em produtos que exigem elevada redução em trefilação, tais como: cabos, cordoalhas para pneus e molas. Com base no crescimento da tecnologia utilizada nos equipamentos dos processos de trefilação e a forte demanda das empresas por redução de custo, cada vez mais tem aumentado as exigências de qualidade dos materiais, principalmente em referencia à produção de fio-máquina. Assim, o controle da composição e da microestrutura do material aliados ao conhecimento técnico e ao controle dos padrões do processo de trefilação viabilizam a minimização de efeitos indesejáveis do envelhecimento.

O envelhecimento por deformação pode ocorrer durante ou após a trefilação. Quando o envelhecimento ocorre durante o processo de deformação, ele é denominado envelhecimento dinâmico e quando ocorre após este processo, ele é conhecido como envelhecimento após deformação, por exemplo, entre uma fieira e outra na situação da trefilação. As alterações nas propriedades mecânicas dos aços alto carbono, relacionadas ao envelhecimento por deformação, estão associadas ao ancoramento das deslocções por átomos de C e N presentes em solução sólida no aço. O ancoramento resulta da interação entre os campos de tensão produzidos pelas deslocções e os campos de tensão formados por de átomos intersticiais na rede cristalina. O outro mecanismo evidenciado nos aços perlíticos é a decomposição da cementita, que se apresenta em temperaturas elevadas, acima de 100 °C em média, e se caracteriza por variações mais acentuadas na ductilidade e resistência do que as observadas nas condições em que o envelhecimento por deformação é devido ao C e N intersticiais.

Na trefilação, o envelhecimento após deformação ocorre após a deformação plástica em decorrência do aquecimento do fio a temperaturas da ordem de 80 a 200°C ocasionado pelo atrito metal-fieira. Se não houver controle desse fenômeno pode haver alteração nas propriedades mecânicas do aço. As alterações ocorrem mais drasticamente entre as em temperaturas superiores a 100 °C, assim, muitos trabalhos sobre envelhecimento

após deformação de arame de alto carbono têm sido direcionados para intervalos de temperatura onde os efeitos são mais relevantes.

Uma maneira de se evitar a frequência de N em solução sólida no aço é a adição de elementos de liga que tenham afinidade com estes átomos intersticiais, como B, que possui grande afinidade com o N. O B adicionado ao aço irá reagir com o N e formar nitreto de boro (BN). Este composto diminui a quantidade de N em solução sólida, minimizando os efeitos do envelhecimento.

Elementos em solução sólida substitucional como Cr, Mn, Al, B ou S também podem, em princípio, influenciar a intensidade do envelhecimento por deformação em aços perlíticos através de seu efeito na decomposição da cementita.

O objetivo deste trabalho é comparar a susceptibilidade ao envelhecimento após deformação de fios-máquina de três aços perlíticos com diferentes teores de B e S, no envelhecimento após deformação.

## Capítulo 2: OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é caracterizar a susceptibilidade ao envelhecimento após deformação em fios-máquina de três aços perlíticos com diferentes teores de B e S. Os objetivos específicos são:

- Determinar a intensidade do envelhecimento após deformação, em termos da variação no limite de escoamento e limite de resistência, nos fios-máquina dos três aços nas temperaturas de 100 °C e 175 °C.
- Identificar os efeitos do B e do S no envelhecimento após deformação dos fios-máquina dos três aços considerados.
- Correlacionar os tipos de fratura em tração com os efeitos de envelhecimento após deformação nos três aços estudados.

## **Capítulo 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Envelhecimento por Deformação**

Por definição, o envelhecimento por deformação caracteriza-se por variações nas características de um metal, sendo elas, um acréscimo na resistência e uma queda na ductilidade sob algumas circunstâncias de temperatura e operação. Os responsáveis por esta variação são a relação entre os átomos de soluto e as deslocções que podem ocorrer durante ou após a deformação plástica. (OLIVEIRA, 2003). Estas variações provem de átomos intersticiais de C ou N ancorados devido à interação entre os campos de tensão das deslocções e os campos de tensão gerados pela presença destes átomos na ferrita. O potencial de interação é atrativo e provoca a difusão dos intersticiais para as deslocções, formando as chamadas "atmosferas de Cottrell" (LESLIE, 1981 apud OLIVEIRA, 2003, p. 21).

O envelhecimento por deformação é utilizado também de maneira benéfica na indústria, como por exemplo, nas indústrias do ramo automobilístico que comumente controlam o envelhecimento para obter um aumento na resistência. Este aumento provém de um controle da constituição química e de padrões do tratamento de secagem de pintura (DEHGHANI E JONAS, 2000).

Borchers *et al.*, (2016) buscaram discutir e mostrar a evolução das propriedades e avanços através dos tópicos que circundam o fio-máquina de composição eutetóide, como a decomposição da cementita, por exemplo. A indústria siderúrgica tem um controle rígido do envelhecimento, pois o descuido com o parâmetro aquecimento do fio, por exemplo, pode acarretar o aparecimento de trincas e um desgaste do maquinário. O controle é feito através da adição de pequenas quantidades de elementos químicos formadores de carbonetos e nitretos ou pela diminuição da taxa de resfriamento após a laminação do fio-máquina. (OLIVEIRA, 2003).

### **3.2 Envelhecimento em Aços Perlíticos**

Algumas das consequências do envelhecimento após deformação em aços perlíticos no processo trefilação são o possível surgimento de fraturas ou a indução a delaminação. (VAN RAEMDONCK *et al.*, 1994). Tendo em vista um maior controle deste fenômeno, vários pesquisadores vêm ao longo dos anos estudando os mecanismos do envelhecimento após deformação em aços de microestrutura perlítica para trefilação e as alterações em suas propriedades mecânicas (Yamada, 1976; Kemp *et al.*, 1990; Watté *et al.*, 1995; Delrue *et al.*, 1997; Languillaume *et al.*, 1997A; Buono *et al.*, 1998; Castro 1998; Gonzalez *et al.*, 1999; Su e Shemenski, 2000; Hinchliffe e Smith, 2001; Takahashi, 2012; Lamontagne, 2016; Serajzadeh 2016; Drew 2017). Estes pesquisadores estabeleceram em seus trabalhos que o segundo estágio do envelhecimento após deformação pode ocorrer dependendo da temperatura utilizada, sendo este estágio caracterizado por variações na resistência e ductilidade.

### 3.2.1 Aspectos do Envelhecimento

Buono (1995) e Takahashi *et al.*, (2012) conseguiram identificar os mecanismos relacionados ao envelhecimento após deformação em aços perlíticos trefilados. Estes autores assumiram que a dissolução da cementita ocorre durante o envelhecimento após deformação. Mais recentemente Lamontagne *et al.*, (2014) teve como objetivo o estudo da decomposição da cementita e os mecanismos de retorno da microestrutura desestabilizada a um estado mais estável. Os resultados de Lamontagne *et al.*, (2014) pareceram contradizer os resultados de Takahashi *et al.*, (2012) e esta contradição pode ser associada aos seguintes fatores:

- A falta de homogeneidade da microestrutura perlítica;
- A natureza extremamente local da análise realizada por Tomografia por Sonda Atômica ou MET;
- Composição química das amostras.

O processo de envelhecimento após deformação ocorre em três estágios, associados a determinadas condições de tempo e temperatura de envelhecimento e caracterizados por diferentes variações nas propriedades físicas e mecânicas. (OLIVEIRA, 2003).

O processo de envelhecimento para pré-deformação por trefilação pode ser descrito:

- O primeiro estágio ocorre entre 20 e 120 °C e é caracterizado por um pequeno aumento no limite de escoamento com o tempo de envelhecimento, pela diminuição da resistividade elétrica e da amplitude dos picos de Snoek associados aos átomos de C e N nos espectros de relaxação mecânica. As variações das propriedades neste estágio são semelhantes às aquelas observadas nos aços de baixo teor de carbono. O mecanismo que controla o processo é o ancoramento das deslocações, distribuídas nas paredes de células nas interfaces ferrita/cementita, por átomos de N e C em solução sólida na ferrita. A energia de ativação para este estágio é igual à energia de ativação para difusão do N e do C na ferrita, entre 76 kJ/mol e 85 kJ/mol. (YAMADA *et al.*, 1983; BUONO, 1995; OLIVEIRA, 2003; REIS, 2009)

Outros autores como Borchers *et al.*, (2009) e Min *et al.*, (2010) encontraram uma energia de ativação muito baixa (30 kJ/mol) e sugeriram que o primeiro estágio poderia ser a formação de pares de lacunas-interciais que poderiam se dissociar a altas temperaturas.

- O segundo estágio não é observado em aços com baixo teor de carbono, ocorre entre 120 e 180 °C e é associado a um aumento acentuado no limite de escoamento com o tempo de envelhecimento. Observa-se um aumento da resistividade elétrica e uma diminuição acentuada do ruído de fundo nos espectros de relaxação mecânica com o tempo de envelhecimento. Este estágio é controlado pelo ancoramento das deslocações, distribuídas em células nas interfaces ferrita/cementita, por átomos de C provenientes da decomposição da cementita. (YAMADA *et al.*, 1983; BUONO, 1995; OLIVEIRA, 2003; REIS, 2009)

- No terceiro estágio de envelhecimento, que ocorre para temperaturas superiores a 180 °C ocorre uma queda no limite de escoamento e na resistividade elétrica, e não são observadas variações significativas nos espectros de relaxação mecânica. Este estágio está associado à recuperação da ferrita. (YAMADA *et al.*, 1983; BUONO, 1995; OLIVEIRA, 2003; REIS, 2009)

A Figura 3.1 adaptada de Nakamura *et al.*, (1976) mostra a relação do limite de resistência e da resistividade elétrica com os estágios do envelhecimento após deformação em arames envelhecidos por 5 minutos. No primeiro estágio podemos observar uma queda na resistividade elétrica seguido de um aumento contínuo até o pico no fim do segundo e início do terceiro estágio. Ao observar o limite de resistência há um crescimento gradativo no primeiro estágio seguido de um aumento acentuado no segundo estágio, causado pela diminuição do espaçamento interlamelar, e a queda deste parâmetro até o fim do terceiro estágio.

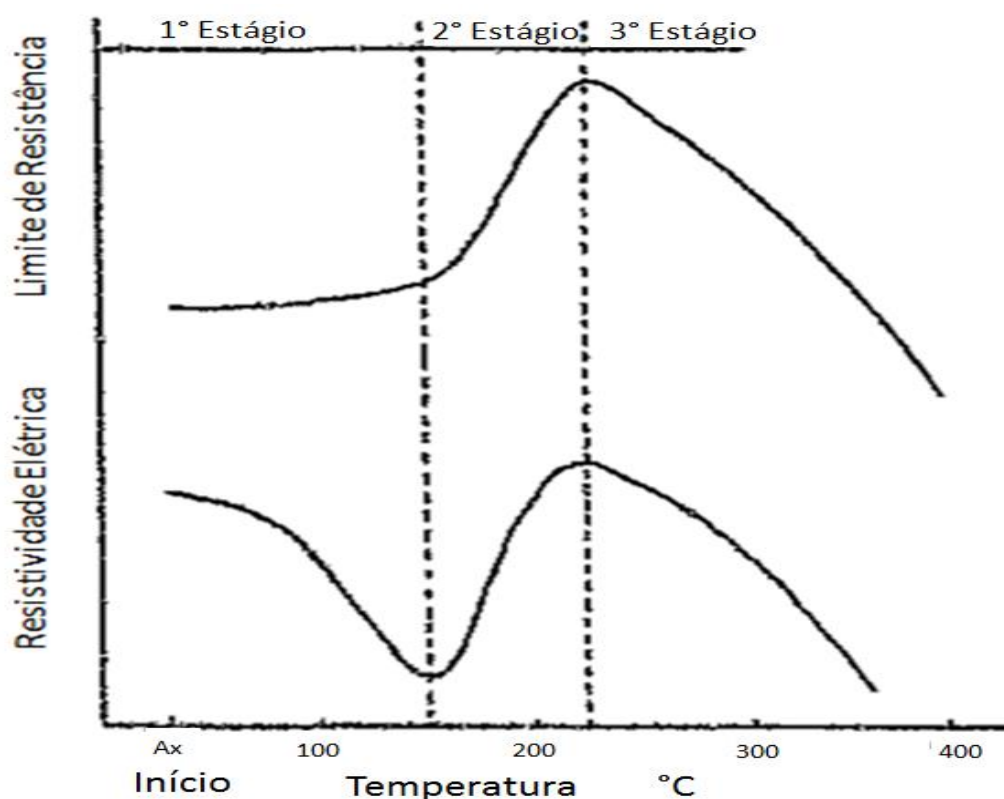


Figura 3.1 – Representação esquemática das características do envelhecimento após deformação em arames com 0,8 % de C e envelhecidos por 5 minutos. (NAKAMURA *et al.*, 1976).

A Figura 3.2 de Gonzalez *et al.*, (1999) mostra os mecanismos relacionados ao primeiro e segundo estágios de envelhecimento após deformação.

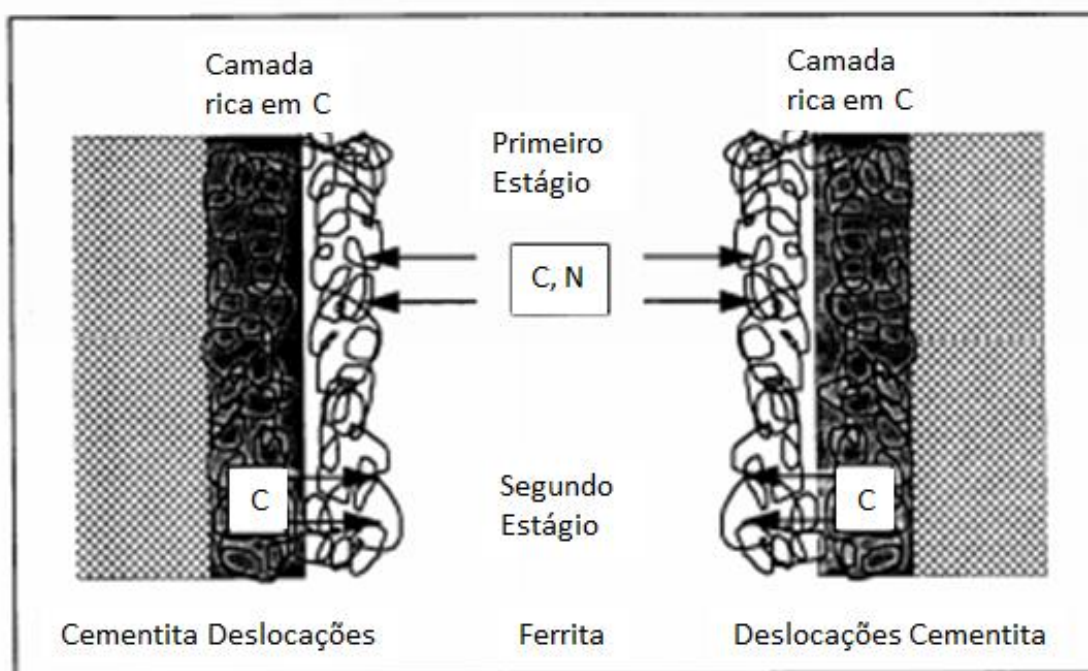


Figura 3.2 – Representação esquemática dos mecanismos de envelhecimento após deformação em aços alto carbono trefilados. (GONZALEZ *et al.*, 1999).

Lamontagne *et al.*, (2016) observou a evolução da distribuição de C e as propriedades mecânicas durante o envelhecimento após deformação de arames trefilados. A principal diferença entre os resultados do estudo de Lamontagne *et al.*, (2016) e os de Buono *et al.*, (1998) diz respeito à origem dos átomos de C envolvidos na segunda fase de envelhecimento, de acordo com os resultados do seu trabalho, estes átomos vêm da decomposição da cementita induzida por deformação que ocorre durante a trefilação, enquanto Buono *et al.*, (1998) sugerem que são originários da decomposição da cementita termicamente ativados durante o envelhecimento.

Segundo Lamontagne *et al.*, (2016) a segunda fase de envelhecimento foi associada com uma energia de ativação no intervalo [100-115] kJ/mol e foi interpretada como sendo devida a uma precipitação de carbonetos intermediários, essa precipitação foi detectada por meio de APT. No entanto, os dados recolhidos não podem fornecer provas claras de precipitação porque a mesma ocorre mais provavelmente em regiões ricas em C, onde uma alta densidade de aglomerados nanométricos de cementita fragmentada já existe



antes de envelhecimento. Além disso, sugere-se que tais carbonetos intermediários poderiam inibir fontes de luxação interfacial e causar endurecimento adicional do aço.

Segundo Lamontagne *et al.*, (2016), a terceira fase de envelhecimento pode ser associada com uma energia de ativação de 190 kJ/mol e foi atribuída ao crescimento e transformação dos carbonetos intermediários em cementita, levando a diminuição na resistência à tração do aço.

### 3.2.2 Espaçamento interlamelar

Embury e Fisher (1966) relacionaram a alta resistência à deformação com a diminuição do espaçamento das lamelas de perlita e assumiram que a cementita age como uma barreira contra o deslizamento das deslocações, como fazem os contornos de grão no ferro poli cristalino. Eles então desenvolveram a Equação 3.1 que associa o limite de escoamento da perlita, com a deformação verdadeira e o espaçamento interlamelar inicial. Segundo Embury e Fisher (1966) e Zelin (2002) esta equação é uma boa aproximação da evolução da deformação plástica com o acréscimo da tensão de trefilação.

$$\sigma_e = \sigma_a + \frac{k_1}{\sqrt{2S_{p(0)}}} \exp(\varepsilon/4) \quad (3.1)$$

Na qual:

$\sigma_a$  é a tensão de atrito da ferrita;

$k_1$  é a constante derivada de Hall-Petch

Kemp *et al.*, (1990) provaram após estudar a atuação do espaçamento interlamelar da perlita no envelhecimento em aços de microestrutura perlítica que a saturação da primeira etapa e o começo da segunda ocorrem em certo tempo e temperatura exatas. Pode-se concluir que o espaçamento interlamelar da perlita e a pré-deformação ajudam a determinar a temperatura de transição entre o primeiro e o segundo estágio.

### 3.2.3 Influência da pré-deformação por tração no envelhecimento após deformação

Na década de 60 já era objeto de pesquisa a influência da pré-deformação por meio de tração no envelhecimento após deformação (Nishino *et al.*, 1962). Ao longo dos anos vários pesquisadores como Yamada, 1976; Kemp *et al.*, 1990; Castro *et al.*, 1998 estudaram este parâmetro com base em diferentes percentuais de alongamento (1,2 a 6 %) em aços perlíticos.

Os estudos de Nishino *et al.*, (1962, apud BUONO, 1995, p.60) mostraram evidências maiores de envelhecimento no período de temperatura de 150 a 350 °C para amostras laminadas a frio do que no material deformado a tração com 6 % de alongamento. Yamada (1976) obteve resultados no segundo estágio de envelhecimento para alongamentos de 2,7 % que não mostram alterações significativas nas propriedades mecânicas e resistividade elétrica, já o oposto foi observado por Kemp *et al.*, (1990) que utilizou amostras deformadas a tração com 1,2 % de alongamento e constatou um aumento de quatro vezes no limite de escoamento a 0,1 % de deformação em relação a amostras trefiladas. Estas divergências talvez possam ser explicadas por diferenças nas execuções de ensaios e condições de controle de envelhecimento natural (à temperatura ambiente).

Segundo Castro *et al.*, (1998) amostras deformadas a tração com 1,2 % de alongamento tiveram poucas alterações no limite de escoamento para temperaturas abaixo de 100 °C, já para temperaturas entre 100 e 165 °C, intervalo este que é caracterizado o segundo estágio de envelhecimento após deformação, os resultados foram similares aos observados por Kemp *et al.*, (1990).

Segundo Buono (1995), a pré-deformação tem forte influência no espaçamento interlamelar da perlita deformada, assim é de se esperar que interfira no comportamento dos aços perlíticos.

Dentre os estudos citados neste tópico, Kemp *et al.*, (1990) demonstraram que no caso da pré-deformação por meio de tração abaixo de 100 °C, ocorre o ancoramento das deslocções por átomos intersticiais de C e N e a decomposição da cementita acontece entre 100 °C e 180 °C sendo o mecanismo principal.

### 3.3 A Decomposição da Cementita

Durante o processo de deformação associado à trefilação em aços ocorre a decomposição incompleta da cementita. Ela foi evidenciada pela primeira vez por Belous *et al.*, (1961, apud GAVRILJUK, 2002, p.82) e sua fração de cementita decomposta chegou a ser estimada por Microscopia de Campo Iônico Sonda Atômica (Gavriljuk, 2002), Espectroscopia Mössbauer (Gridnev *et al.*, 1972; Nam *et al.*, 2000; Gavriljuk, 2002; Chakraborty, 2013), Espectroscopia de Relaxação Mecânica (Yamada, 1976; Buono *et al.*, 1998), Espectroscopia de Resistividade Elétrica (Yamada, 1976; Buono *et al.*, 1998; Lamontagne *et al.*, 2016), MET (Languillaume *et al.*, 1997; Hono *et al.*, 2001; Sauvage *et al.*, 2002; Fang *et al.*, 2014), Tomografia por Microsonda Atômica (Hong *et al.*, 1999; Sauvage *et al.*, 2002; Balak, 2007; Min *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014) e por Simulação (“DFT”) (Nematollahi, 2013).

Segundo Lamontagne *et al.*, (2014) várias hipóteses foram levantadas, mas nenhum consenso foi alcançado sobre o mecanismo de início da decomposição da cementita, como por exemplo, a hipótese de Gridnev *et al.*, (1982) de que para o início da decomposição da cementita uma forte energia de interação entre os átomos de C e luxações envolvem uma energia de ligação mais elevada do que entre os átomos de C e os átomos de Fe na cementita.

Sauvage *et al.*, (2002) descobriram por meio de um estudo realizado com MET e Tomografia por Microsonda Atômica, que a adição de 0,7 % Cu promove a decomposição completa da cementita.

Estudos de Zhang *et al.*, (2011) e Park *et al.*, (2011) mostraram que este fenômeno de decomposição influencia nas propriedades mecânicas. Li *et al.*, (2011) observou por Microscopia de Campo Iônico Sonda Atômica que o C presente na ferrita após a deformação não parece ser distribuído de forma homogênea e os autores explicam isso pela interação entre deslocações e átomos de C da ferrita. De fato, além das deslocações armazenadas nas interfaces, os autores sugerem a formação de paredes de deslocações

na ferrita sobre as quais os átomos de C da decomposição da cementite podem segregar. Segundo Li *et al.*, (2014) a cementita é completamente decomposta em uma estrutura de subgrão de ferrita para deformação verdadeira acima de 4.

O estudo de Chakraborty *et al.*, (2013) utilizou difração de raios X, Espectroscopia Mössbauer e MET. Os autores propuseram um mecanismo de dissolução semelhante a Li *et al.*, (2011), baseado na captura de átomos de C por deslocções localizadas nas interfaces, sendo o parâmetro de malha da ferrita muito pouco modificado pela dissolução da cementita.

Nematollahi *et al.*, (2013) através de simulação “*DFT*” (teoria da funcional da densidade) mostrou que o estresse aplicado durante a deformação por trefilação pode induzir um aumento na solubilidade do C na ferrita e favorece a decomposição da cementita. As variáveis que influenciam a decomposição da cementita e a sua relação com o segundo estágio de envelhecimento estático serão abordados a seguir.

### **3.3.1 Efeito da deformação verdadeira e do espaçamento interlamelar na decomposição da cementita**

Estudos realizados por Read *et al.*, (1997), Sauvage *et al.*, (2000) e Nam *et al.*, (2000) indicam que, para deformação verdadeira entre 2 e 5, a decomposição da cementita varia de 20 a 50 % do seu valor inicial. A fração de cementita se eleva com a deformação em função inversa ao espaçamento interlamelar e assim ocorre um aumento da área de interface ferrita/cementita, neste local as deslocções estão em contato com a cementita. (OLIVEIRA, 2003)

### **3.3.2 Estrutura de decomposição da cementita**

São dois os mecanismos utilizados para demonstrar a decomposição da cementita. O primeiro mecanismo (Gridnev *et al.*, 1976; Gavriljuk *et al.*, 1978; Gavriljuk *et al.*, 1981; Araújo *et al.*, 1993; Tarui *et al.*, 1996; Nam *et al.*, 2000; Tarui *et al.*, 2005; Sauvage *et al.*, 2007) é baseado em:

-Entalpia de ligação entre átomos de C e deslocações (COCHARDT *et al.*, 1955 apud OLIVEIRA, 2003, p.31), maior que a entalpia de entre átomos de C e Fe (SWARTZ, 1967, apud OLIVEIRA, 2003, p.31);

- Enquanto ocorre à deformação plástica as deslocações acumulam nas paredes de células nas interfaces ferrita/cementita cortando as lamelas de cementita à medida que a deformação continua (EMBURY E HIRTH, 1994 apud OLIVEIRA, 2003, p.31).

-Formação de uma fina camada de alta concentração de C nas paredes das células de deslocações. (OLIVEIRA, 2003)

O segundo mecanismo se baseia em uma desestabilização decorrente de um acréscimo na energia livre que vem do declínio da espessura das lamelas de cementita (Languillaume *et al.*, 1997B; Sauvage *et al.*, 2000):

-A densidade de deslocações da ferrita na perlita deformada é ignorável, pois os autores levam em consideração uma maior densidade por conta das deslocações situadas na interface ferrita-cementita;

-A energia na interface aumenta devido a um declínio na espessura das lamelas levando a dissociação de átomos de C para o interior da ferrita pelo efeito Gibbs-Thomson;

-A difusão de C controla a cinética de dissolução.

Segundo Takahashi *et al.*, (2012), a decomposição da cementita acontece durante o envelhecimento após a trefilação. O mecanismo de decomposição da cementita tem sido bastante discutido sem chegar a um consenso, tal como a posição do C depois da decomposição da cementita como os estudos de Goto *et al.*, (2007) e Borchers *et al.*, (2009).

### **3.3.3 Segundo estágio do envelhecimento**

O modelo que é fundamentado na margem de entalpia de ligação entre C-deslocação e C-cementita se mostrou mais correto para delinear o mecanismo de decomposição da cementita. (ARAÚJO *et al.*, 1993). Segundo Castro (1998) para temperaturas mais altas (150 a 250 °C) ocorre o mecanismo de decomposição da cementita, que fornece átomos de C para o ancoramento das deslocações situadas nas interfaces ferrita-cementita.

No fim da deformação, as deslocções localizadas próximas às lamelas de cementita estão fixadas (ancoradas) por átomos de C, já as deslocções que se localizam longe destas condições estão livres. Vale a pena salientar que, o número de átomos de C que são necessários para o ancoramento das deslocções a certa distância das lamelas de cementita corresponde ao número de átomos necessário para a saturação menos o número de átomos de N e C já envolvidos no primeiro estágio. (OLIVEIRA, 2003).

### 3.4 Atuação dos Elementos de Liga no Envelhecimento

Alguns estudos como os de Gridnev *et al.*, (1980); Gridnev e Gavriljuk, (1982); Araújo *et al.*, (1992); Buono, (1995); Gavriljuk, (2002); Oliveira (2003) indicaram como Mn, Ni, Co, Cr, V e Mo influenciam na decomposição da cementita através de análises por Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Relaxação Mecânica e técnica de Sonda Atômica.

As pesquisas realizadas por Gridnev *et al.*, (1980) com a utilização de ligas com 1 % de Cr ou Mn mostraram que os efeitos destes elementos aumentam as energias de ligação C-deslocação e C-cementita, sendo mais notável o aumento de energia de ligação C-deslocação. O autor desconsiderou o aumento para a energia de ligação C-cementita e constatou que estes elementos são desestabilizantes da cementita.

Araújo *et al.*, (1992) utilizaram de Espectroscopia Mössbauer e não observaram em sua pesquisa com ligas acrescentadas de 0,4 % de Mn, os resultados comentados por Gridnev *et al.*, (1980). Segundo Araújo *et al.*, (1992), um acréscimo no teor de Mn não afeta o mecanismo de decomposição durante a deformação e quando ocorre um aumento de 0,34 % no teor de Mn, isto traz uma declínio na sua composição eutetóide.

Buono (1995) utilizou em sua pesquisa um aumento de 0,25 % de Mn e encontrou resultados semelhantes a Araújo *et al.*, (1992) como uma não interferência do Mn no segundo estágio.

Segundo Gridnev e Gavriljuk, (1982) a presença destes elementos citados acima, exceto Mo, modificam as energias de ligação C- deslocação e C-cementita. Para estas energias citadas no estudo de Gridnev e Gavriljuk, (1982) os resultados para ligas com 0,5 % de Ni ou Co resultaram em uma queda considerável na energia C-deslocações, já para energia de ligação C-cementita esta queda foi considerada pelos autores como trivial. Os autores chegaram à conclusão de que a adição de Ni ou Co estabilizam a cementita, reduzindo assim a quantidade de cementita decomposta durante a deformação plástica.

Segundo Gavriljuk, (2002) átomos de Co, Ni, Si, V diminuem a interação de átomos de C e N com deslocações, enquanto Mn, Mo e Cr agem fazendo o oposto. O autor atribuiu o efeito do Si a uma diminuição quase equivalente da interação C-deslocações na ferrita e de ligações atômicas na cementita. Para o Mn e Mo o autor atribuiu os seus efeitos de aumento da dureza da cementita a substituição parcial dos átomos de Fe na rede de cementita. A estabilização da cementita pelo V é explicada pela diminuição da interação C-deslocações e ligações reforçadas na rede de cementita.

Oliveira (2003) demonstrou o efeito do Cr no envelhecimento após deformação. A presença de Cr favorece a diminuição do espaçamento interlamelar da perlita e que para o valor estudado por ele, 0,25 %, não ocorreu à desestabilização da cementita. Nos próximos subtópicos serão analisados os efeitos de dois elementos: B e N.

### **3.4.1 Efeito do nitrogênio**

A Figura 3.3 de Gonzalez *et al.*, (1989) mostra a influência do N em solução sólida e da temperatura na evolução da variação percentual do limite de escoamento, P, e a estrição, Z, em dois aços perlíticos com diferentes teores de N e envelhecidos por 5 minutos.

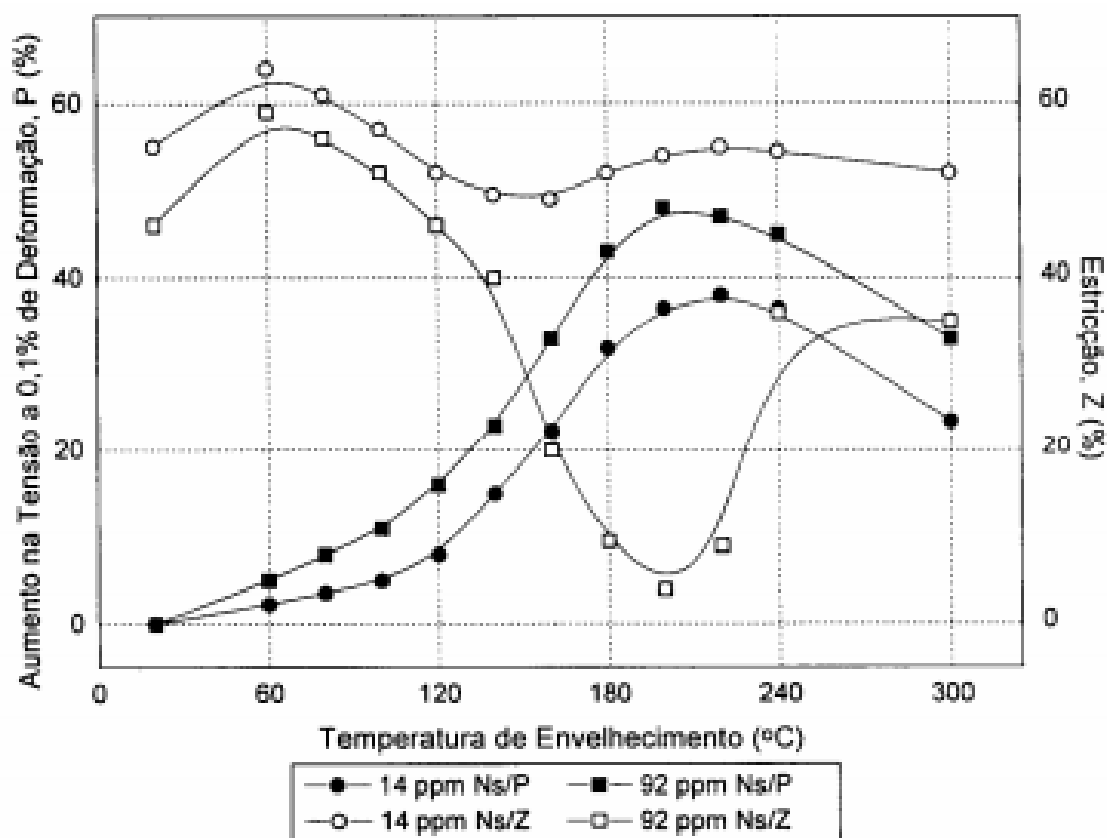


Figura 3.3 – Influência do teor de nitrogênio solúvel na variação percentual do limite de escoamento, P, e da estricção, Z, em aço perlíticos trefilados para 86 % de redução de área e envelhecidos por 5 minutos (GONZALEZ *et al.*, 1989).

Pode-se observar na figura que o N atua na variação no limite de escoamento e em estricção nas zonas em que o segundo estágio é mais marcante no processo, resultados como estes foram observados por Yamada (1976).

Segundo Buono (1995), a influência do N solúvel no segundo estágio de envelhecimento é devido a uma imposição das resultantes do primeiro no segundo estágio.

### 3.4.2 Efeito do boro

Segundo Reis (2009) o movimento do N livre na matriz de aço é uma das principais causas de envelhecimento no mesmo. Na produção de aço faz-se necessário estabilizar ou eliminar este efeito.



Segundo Coe *et al.*, (2006), o efeito do envelhecimento é reduzido ou eliminado quando o teor de N no aço é preferencialmente abaixo de 50 ppm. Na indústria uma das maneiras de atingir metas próximas a este valor de 50 ppm é através da adição de elementos de liga formadores de nitretos, dentre eles estão o B, Ti, Al, V e Ni.

Dentre estes elementos de liga destaca-se o B. O B tem uma maior tendência a formar nitretos que óxidos ou carbonetos. Segundo Coe *et al.*, (2006), existem numerosas vantagens na formação de nitretos a partir do B do que na utilização de outros elementos de liga. Segundo Reis (2009) as vantagens são o seu baixo custo e outra e a eficiência estequiométrica, já que é necessário um mol de B para reagir com um mol de N. Já segundo Davies (1987) outra vantagem da utilização de B como um elemento estabilizador é que ele é um soluto intersticial, que pode difundir-se rapidamente a baixas temperaturas e, portanto, precipitar o azoto sob a maioria das condições de arrefecimento.

Boratto *et al.*, (1993, apud CHOWN *et al.*, 2008) apresentam valores para uma relação necessária para remover todo o N de solução sólida com a utilização de B, sendo esta relação B: N de 0,8.

### **3.5 Fratura dúctil e frágil**

O estudo da fratura se faz de grande importância para identificar e descrever os aspectos microestruturais presentes nas amostras. Este estudo pode ser realizado MEV ou por MET. A compreensão de como ocorre à fratura nos metais é fundamental para prevenir falhas em projetos de engenharia (DEREK, 1999, apud Ranieri 2010).

Segundo Dieter (1981), a fratura frágil é caracterizada por possuir uma inclinação máxima de 45° e sua superfície é geralmente plana e perpendicular em aços. Segundo Oliveira (2003) a ocorrência do tipo frágil de fratura demonstra uma queda de ductilidade correlacionada com o aumento da severidade do envelhecimento.

A fratura dúctil tem como características a coalescência de microvazios e a formação de trincas devido à deformação plástica. A superfície deste tipo de fratura é fibrosa, fosca ou com uma textura de granulação fina. (RANIERI, 2010)

Segundo Davies (1987) a alta redução de área pode causar a ruptura ou fragmentação prematura da cementita. Segundo Li *et al.*, (2006) quando se realiza um ensaio de tração em um aço alto carbono, a cementita que é uma fase dura e frágil fratura primeiro sob uma carga mais alta e conforme esta carga vai aumentando as lamelas são levadas a fratura até o ponto que a fratura ocorra na amostra.

Zhao *et al.*, (2016) avaliou as características das fraturas por tração e torção em aços perlíticos com resultados que mostraram uma grande ocorrência de “*dimples*”, fissuras e “*dimples*” alongados. A ocorrência destes tipos de fraturas foi atribuída a pré-deformação e ao tamanho das colônias de perlita.

## Capítulo 4: MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os aços 1080-A e 1080-B modificados em relação à quantidade de S e o aço 1080-C modificado em relação à adição de B, todos de procedência comercial foram fornecidos na forma de fio máquina com 5,5 mm de diâmetro e comprimento de 150 mm. A faixa da composição química dos três aços está especificada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química (% em peso).

Amostras	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Cu	%Ni	%S	%P	%Mo	%Al	%B	%N
1080 - A	0,8	0,51	0,20	0,022	0,022	0,014	0,008	0,007	0,0043	0,0015	-	0,0010
1080 - B	0,8	0,55	0,23	0,023	0,018	0,014	0,004	0,007	0,0049	0,0016	-	0,0011
1080 - C	0,8	0,55	0,25	0,053	0,023	0,018	0,009	0,011	0,0045	0,0034	0,002	0,0035

### 4.2 Procedimento Experimental

As amostras dos aços de composição eutetóide de microestrutura perlítica foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal. Amostras dos três aços foram submetidas à caracterização estrutural do comportamento mecânico e foi realizada a determinação da susceptibilidade ao envelhecimento após deformação de cada um dos aços. Estas etapas foram realizadas nos laboratórios da UFMG, do Centro de Pesquisa da Aperam e nos laboratórios da Empresa ArcelorMittal Monlevade.

#### 4.2.1 Caracterização estrutural do aço 1080

Foram preparadas secções transversais das amostras A, B e C para análise em microscopia ótica. As amostras foram seccionadas em uma cortadeira metalográfica com refrigeração embutida, embutidas a frio em baquelite, lixadas de maneira convencional e polidas com pasta de diamante de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram atacadas com nital a 2 % e analisadas para caracterização da microestrutura perlítica.

Para o MFA foram preparadas seções transversais e longitudinais dos três aços. As amostras foram seccionadas em uma cortadeira metalográfica com refrigeração embutida, embutidas à quente em baquelite, lixadas de maneira convencional e polidas com pasta de diamante de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram atacadas com nital a 2 %. O espaçamento interlamelar de cada um dos três aços foi determinado de acordo com a metodologia utilizada e descrita por Buono *et al.*, (1997). Esta metodologia consiste em selecionar as imagens das colônias de perlita aparentemente perpendiculares ao plano de corte. Após esta seleção foi utilizada uma linha teste perpendicular criada no “*software*” de análise para indicar o número de lamelas de cementita. O “*software*” fornece um perfil de topografia da microestrutura ao longo desta linha teste representada no “*software*” pelas lamelas de cementita (“picos”) e ferrita (“vale”). De posse deste perfil foi mensurado as distancias entre as marcas aplicadas sobre as lamelas de cementita no perfil a partir da divisão de número de lamelas “cortadas” por esta linha pelo comprimento da linha. Para cada seção longitudinal e transversal dos aços foram geradas vinte e cinco imagens e traçadas cinco linhas teste sobre cada conjunto de dez lamelas de cementita. Isto resultou em 125 medidas por cada seção.

#### **4.2.2 Caracterização do comportamento mecânico**

Foram feitos ensaios de tração em três amostras de cada aço, como recebido, na temperatura ambiente com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , com o objetivo de se determinar o limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), alongamento uniforme (Au) e alongamento total (At). Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios INSTRON modelo 5582 automatizada com softwares para controle, aquisição e tratamento de dados, que está localizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFMG no departamento de Engenharia Metalúrgica. Foi utilizado um extensômetro longitudinal de base 50 mm com a finalidade de se obter os valores do limite de escoamento.

#### **4.2.3 Determinação da susceptibilidade ao envelhecimento após deformação**

Três amostras de fio máquina de cada aço foram submetidas à pré-deformação de 1,5 % em tração com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e com auxílio do mesmo extensômetro utilizado na caracterização do comportamento mecânico foi medida a tensão correspondente à deformação de 1,5 %. As amostras foram banhadas em óleo de silicone e armazenadas em freezer há  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  para evitar o envelhecimento à temperatura ambiente.

Após a pré-deformação as amostras foram limpas e submetidas ao tratamento de envelhecimento em um forno, tipo mufla, com as temperaturas de 94 e 169  $^\circ\text{C}$ , temperaturas estas que simulam 100 e 175  $^\circ\text{C}$ . Estas temperaturas foram escolhidas por estarem contidas respectivamente nos intervalos do primeiro (100-120  $^\circ\text{C}$ ) e do segundo (120-180  $^\circ\text{C}$ ) estágios do envelhecimento (Buono, 1995; Lamontagne, 2016). Os tempos de tratamento que foram utilizados neste trabalho foram de 480, 900, 1800, 6000, 8100, 13320 e 14.400 s (Castro, 1998). Logo que retiradas do forno as amostras foram resfriadas em água com gelo e novamente armazenadas no freezer.

Posterior ao tratamento de envelhecimento as amostras submetidas à ruptura por tração sendo medido o limite de escoamento (LE), o limite de resistência (LR), o alongamento uniforme ( $A_u$ ) e o alongamento total ( $A_R$ ).

A intensidade das variações do escoamento foi determinada através do parâmetro P, definido para um limite de escoamento a 0,2 %, em um determinado tempo e temperatura. Este parâmetro P é definido por (Equação 4.1):

$$P = \frac{\sigma_t - \sigma_{1,5\%}}{\sigma_{1,5\%}} \quad (4.1)$$

Onde  $\sigma_t$  é o limite de escoamento após pré-deformação de 1,5 % e tratamento de envelhecimento em um tempo t,  $\sigma_{1,5\%}$  é a tensão de fluxo a pré-deformação de 1,5 %.

#### 4.2.4 Análise da Superfície de Fratura

Após o ensaio de tração as regiões de fratura das amostras foram separadas e limpas em banho ultrassom por cinco minutos cada. As fraturas foram analisadas macroscopicamente e separadas de acordo com o seu aspecto e comportamento durante o ensaio de tração, após essa etapa macroscópica, as superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

### **4.3 Forno Tipo Mufla**

Após a pré-deformação os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em um forno, tipo mufla, modelo AN1221 com controle de temperatura PED e termopar posicionado no canto superior esquerdo do forno a uma distancia de 8,5 cm das amostras.

Para monitorar as variações de temperatura do forno foram utilizadas nove amostras, sendo que três destas nove amostras continham termopares fixados por solda ponto no centro das amostras há cerca de 75 mm da base do fio máquina. As amostras foram posicionadas sobre um porta amostras confeccionado em aço com o objetivo de evitar o contato direto das amostras com a soleira do forno, este porta amostras suporta nove amostras ao todo. Os dados deste experimento foram coletados pelo equipamento de aquisição de dados da marca YOKOGAWA, modelo MV100.

O experimento para determinar os parâmetros de funcionamento do forno possibilitou a determinação do tempo de encharque do forno através da análise das curvas de aquecimento fornecidas pelo equipamento de aquisição de dados. Este tempo de encharque é o tempo que o forno leva para aquecer novamente após a abertura da porta e neste caso o tempo gasto foi de 30 minutos. Este experimento também demonstrou que a variação de temperatura do forno é de + 6 °C sob as temperaturas inseridas no equipamento, o que possibilitou um controle de  $\pm 1$  °C na temperatura final de tratamento. As temperaturas inseridas no forno que possibilitaram atingir as temperaturas do tratamento foram 94 °C e 169 °C.

## Capítulo 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Microestrutural dos Aços Perlíticos

As imagens de microscopia ótica das seções transversais das amostras dos aços A, B e C como recebidos estão apresentadas nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente. A análise destas imagens mostra uma estrutura perlítica característica a um aço com 0,8 % de C, tendo como destaque algumas colônias de perlita “resolvida” (perlita visível ao microscópio ótico), regiões mais claras na imagem. Não foi observada nenhuma heterogeneidade como regiões com bainita, martensita ou a presença de nódulos de perlita, que se dá conforme Buono (1995) pelo crescimento atípico do grão austenítico.

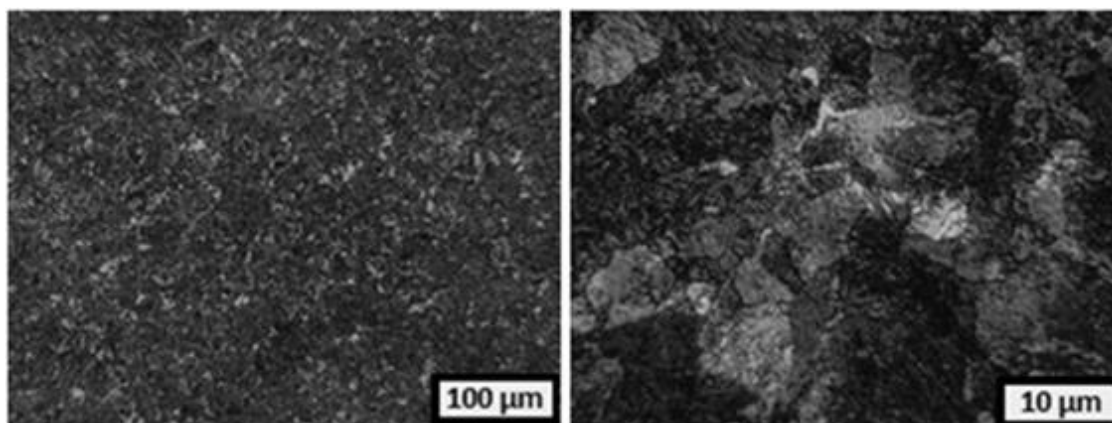


Figura 5.1– Imagens de microscopia ótica da seção transversal do conjunto de amostras A, como recebidas, com aumentos de 100 e 1000 vezes, respectivamente.

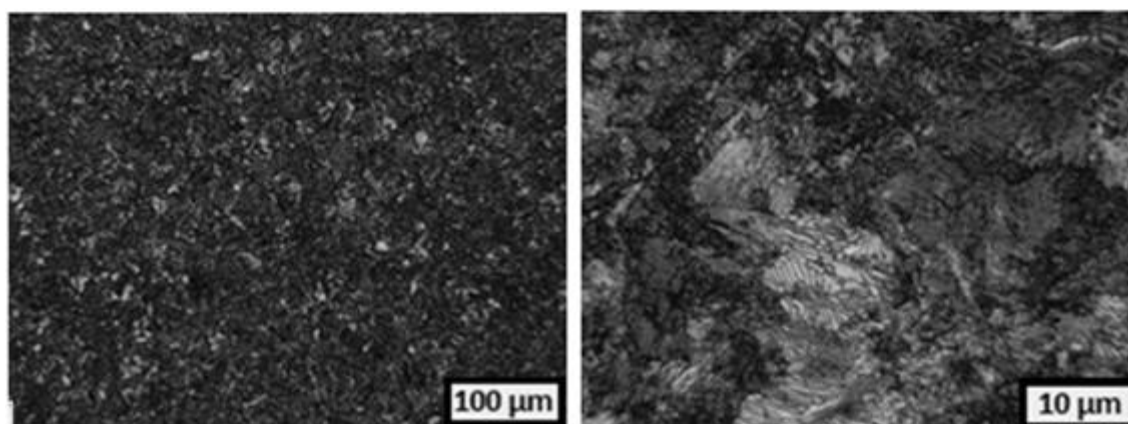


Figura 5.2 – Imagens de microscopia ótica da seção transversal do conjunto de amostras B, como recebidas, com aumentos de 100 e 1000 vezes, respectivamente.

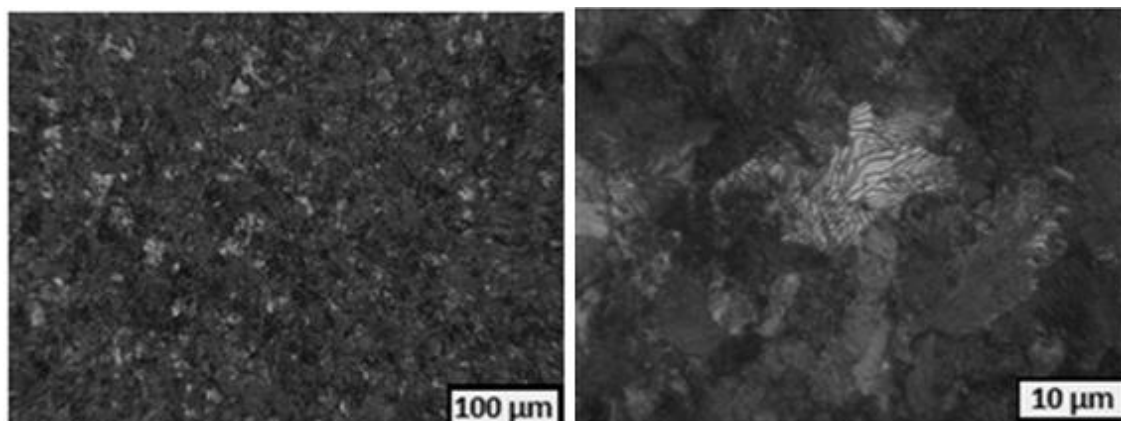


Figura 5.3 – Imagens de microscopia ótica da seção transversal do conjunto de amostras C, como recebidas, com aumentos de 100 e 1000 vezes, respectivamente.

As Figuras 5.4a, 5.4b, 5.6a, 5.6b, 5.7a, 5.7b, 5.8a, 5.8b, 5.9a, e 5.9b revelam as imagens de seções longitudinais e transversais feitas por MFA, das amostras A, B e C, respectivamente. A medida dos espaçamentos interlamelares da perlita nos três aços foram realizadas nas seções transversais e longitudinais das suas respectivas amostras.



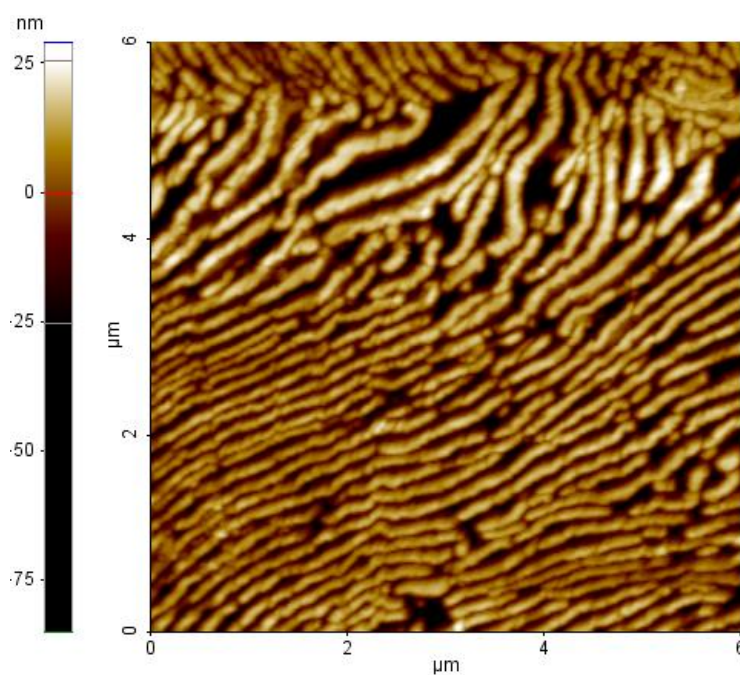


Figura 5.4a – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra A, como recebido, 2D.

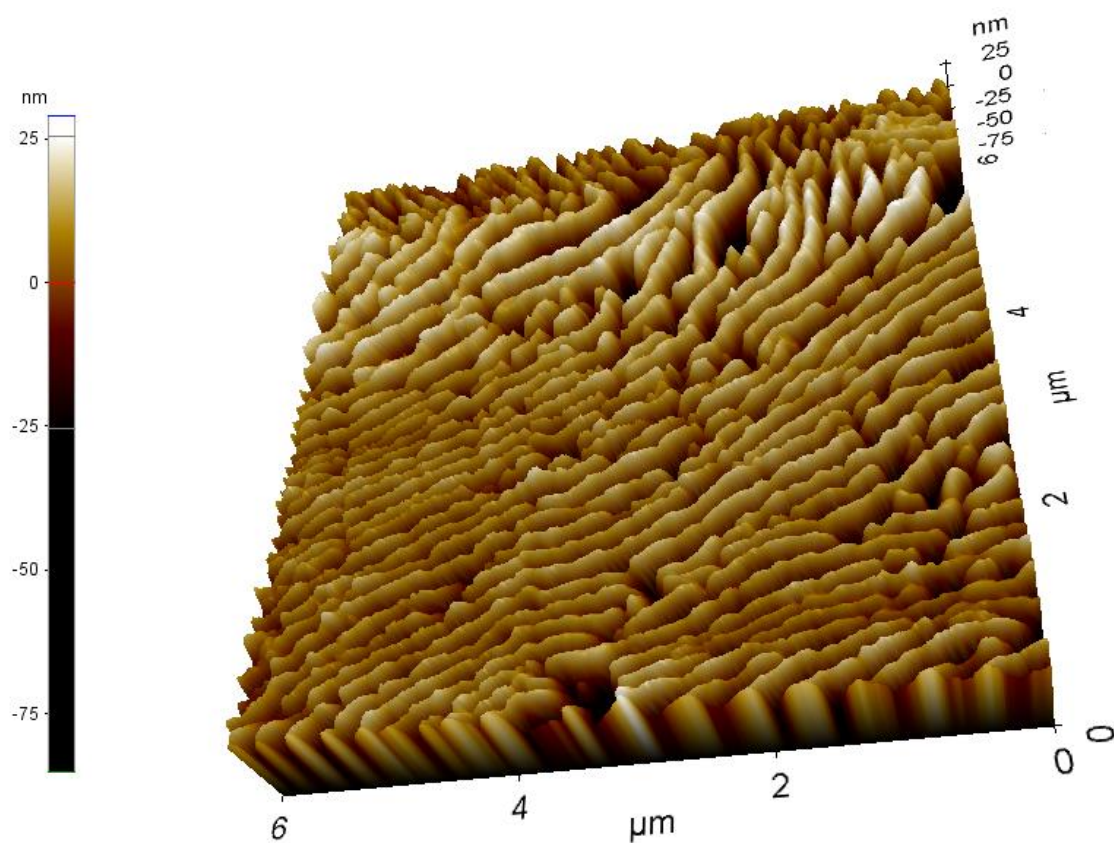


Figura 5.4b – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra A, como recebido, 3D.

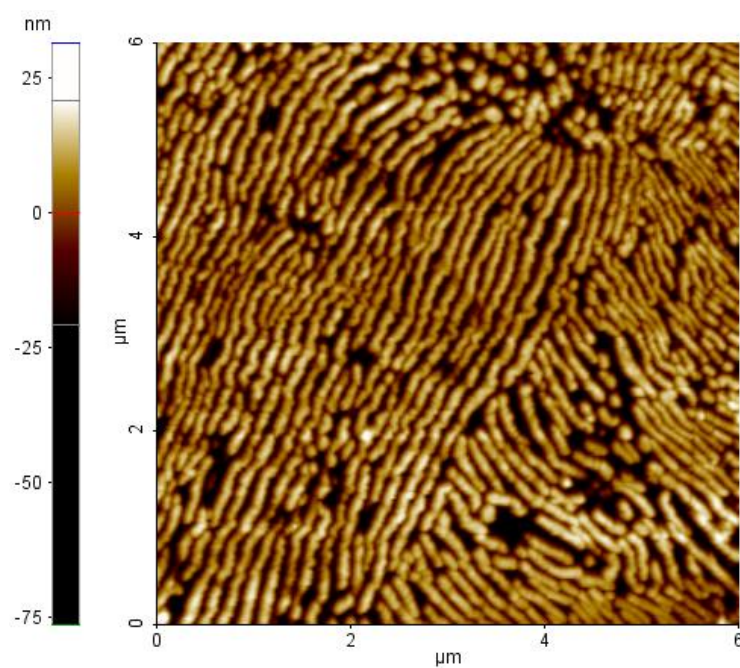


Figura 5.5a – Imagem da seção transversal de MFA da amostra A, como recebido, 2D.

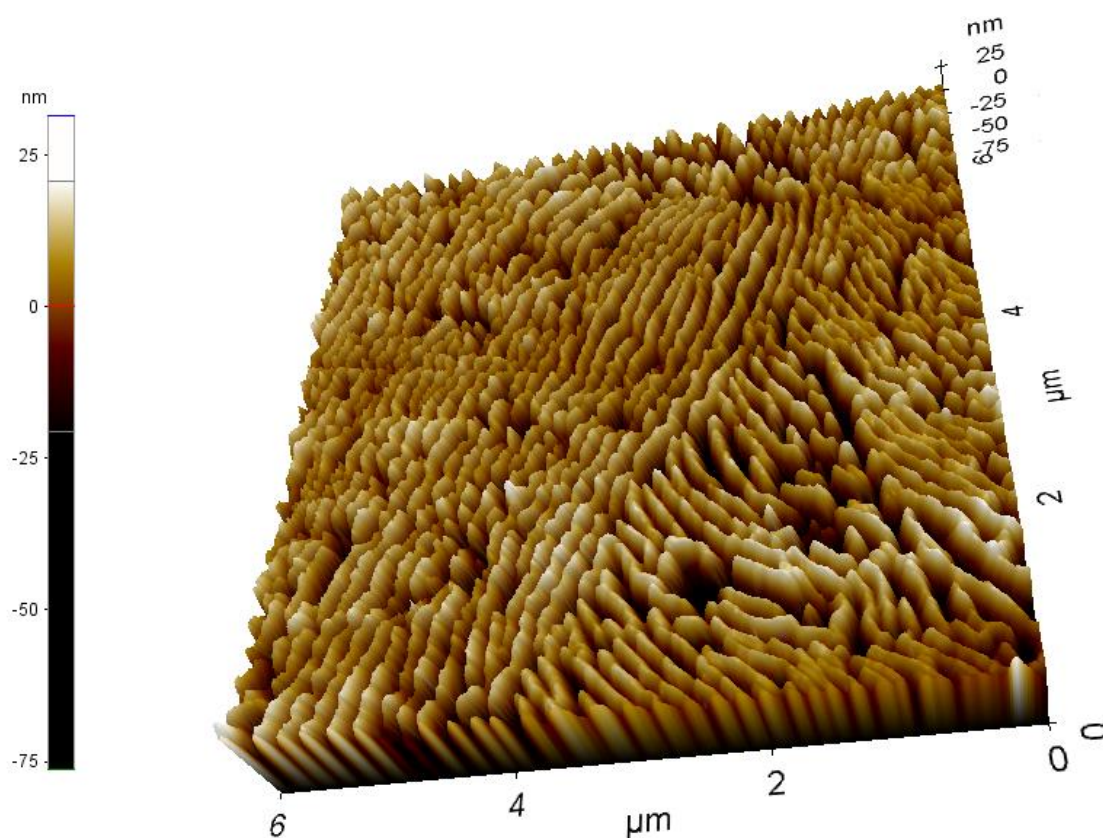


Figura 5.5b – Imagem da seção transversal de MFA da amostra A, como recebido, 3D.



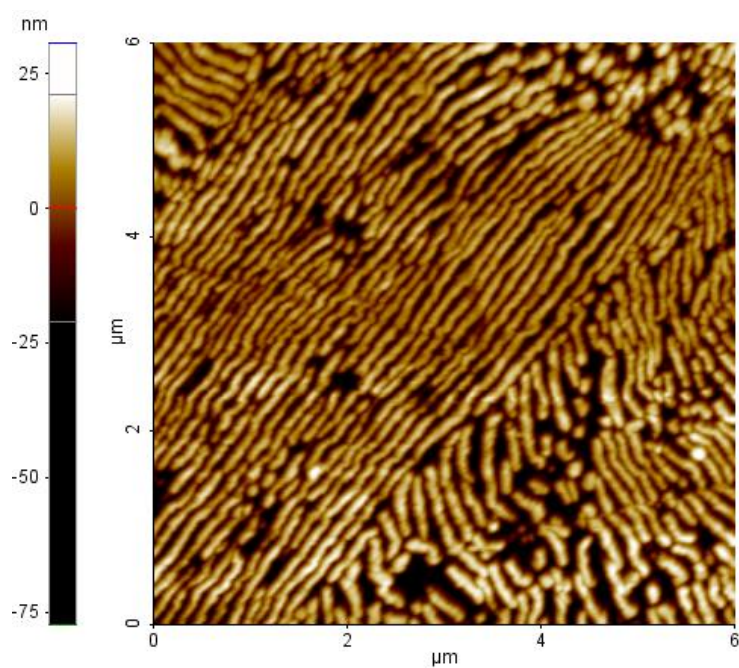


Figura 5.6a – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra B, como recebido, 2D.

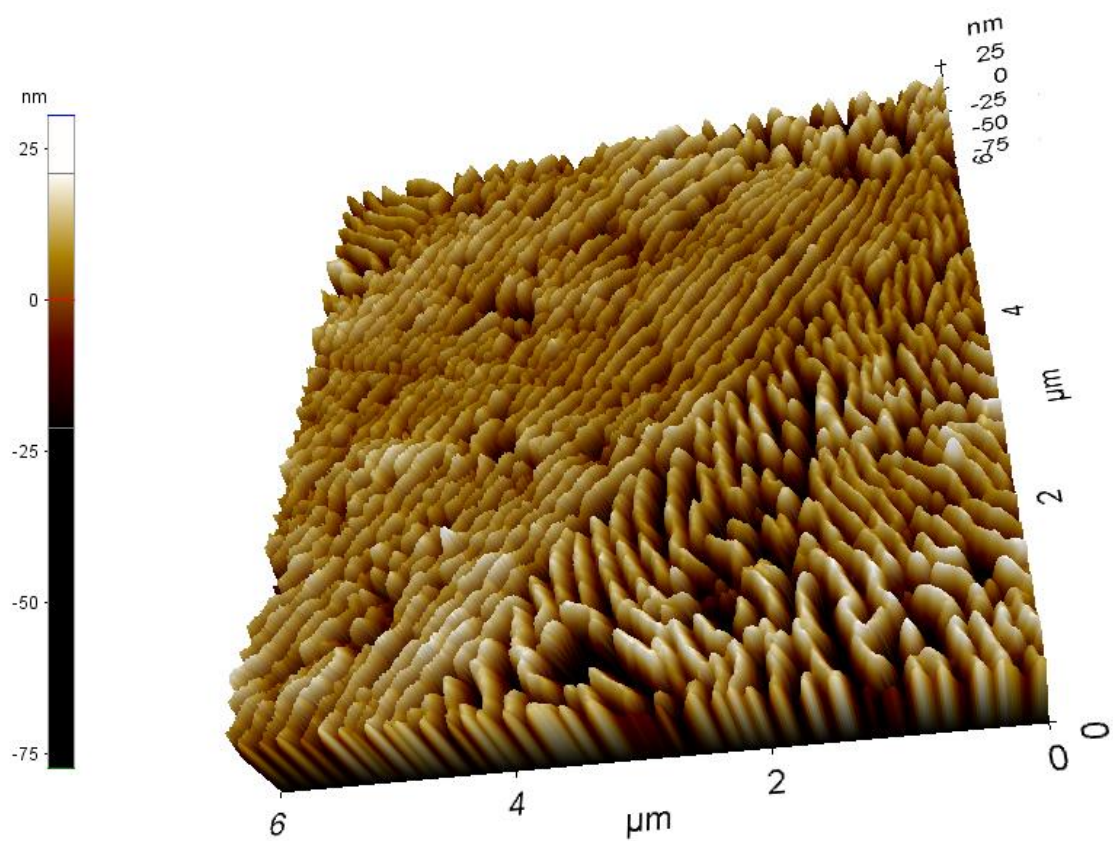


Figura 5.6b – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra B, como recebido, 3D.

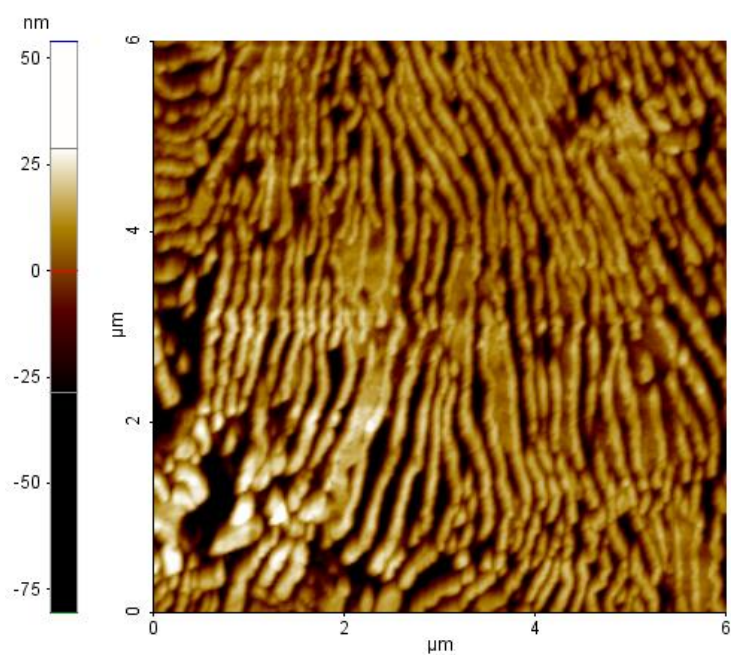


Figura 5.7a – Imagem da seção transversal de MFA da amostra B, como recebido, 2D.

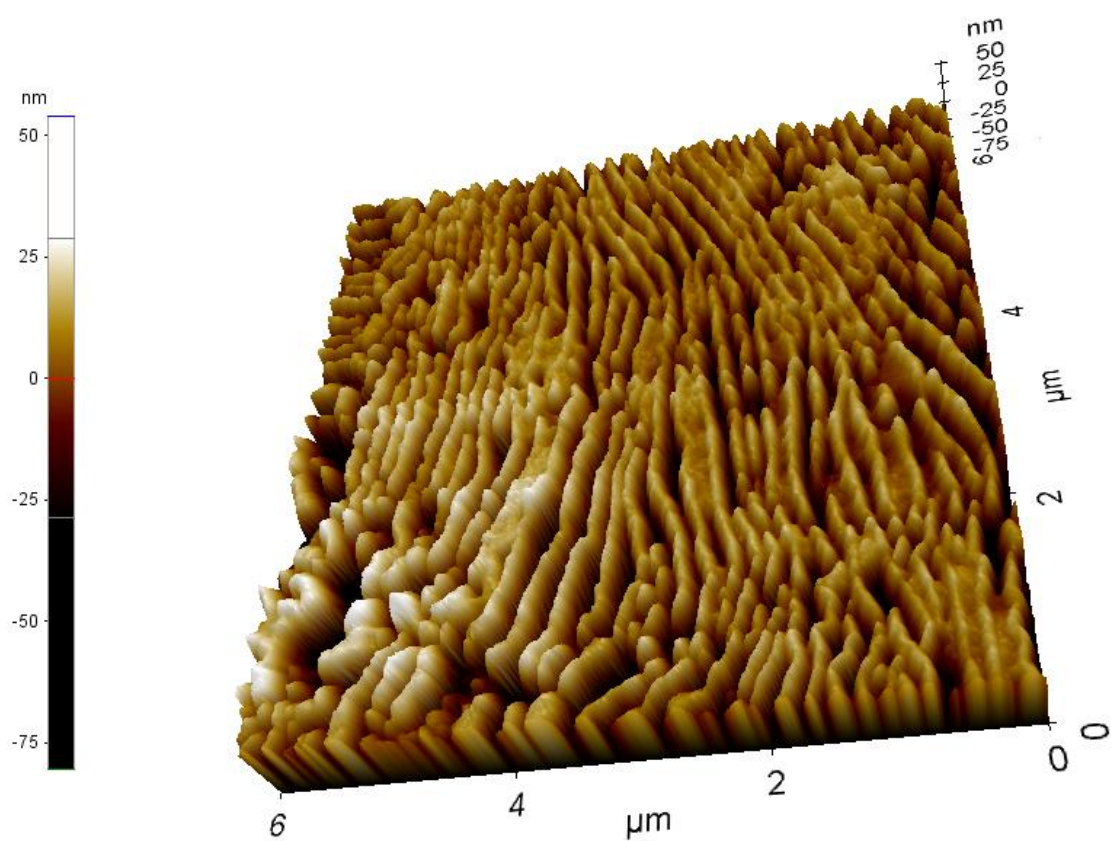


Figura 5.7b – Imagem da seção transversal de MFA da amostra B, como recebido, 3D.



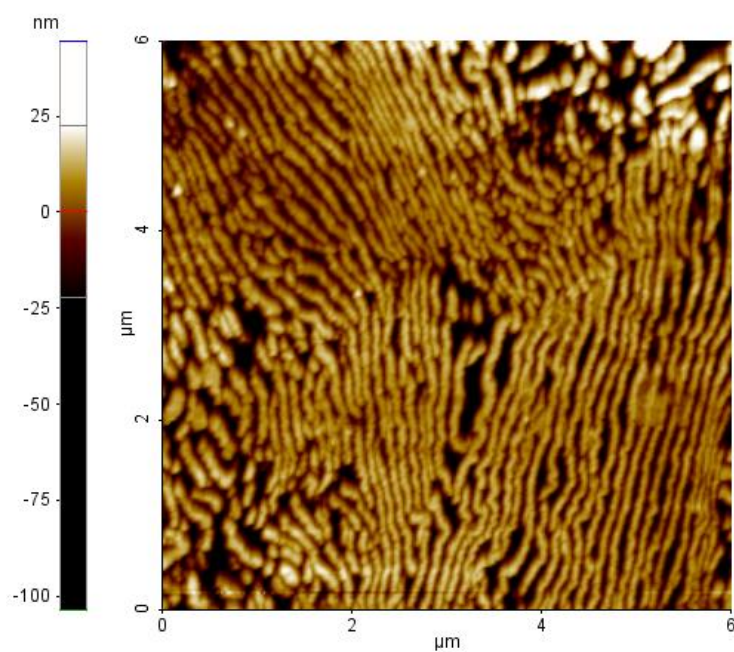


Figura 5.8a – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra C, como recebido, 2D.

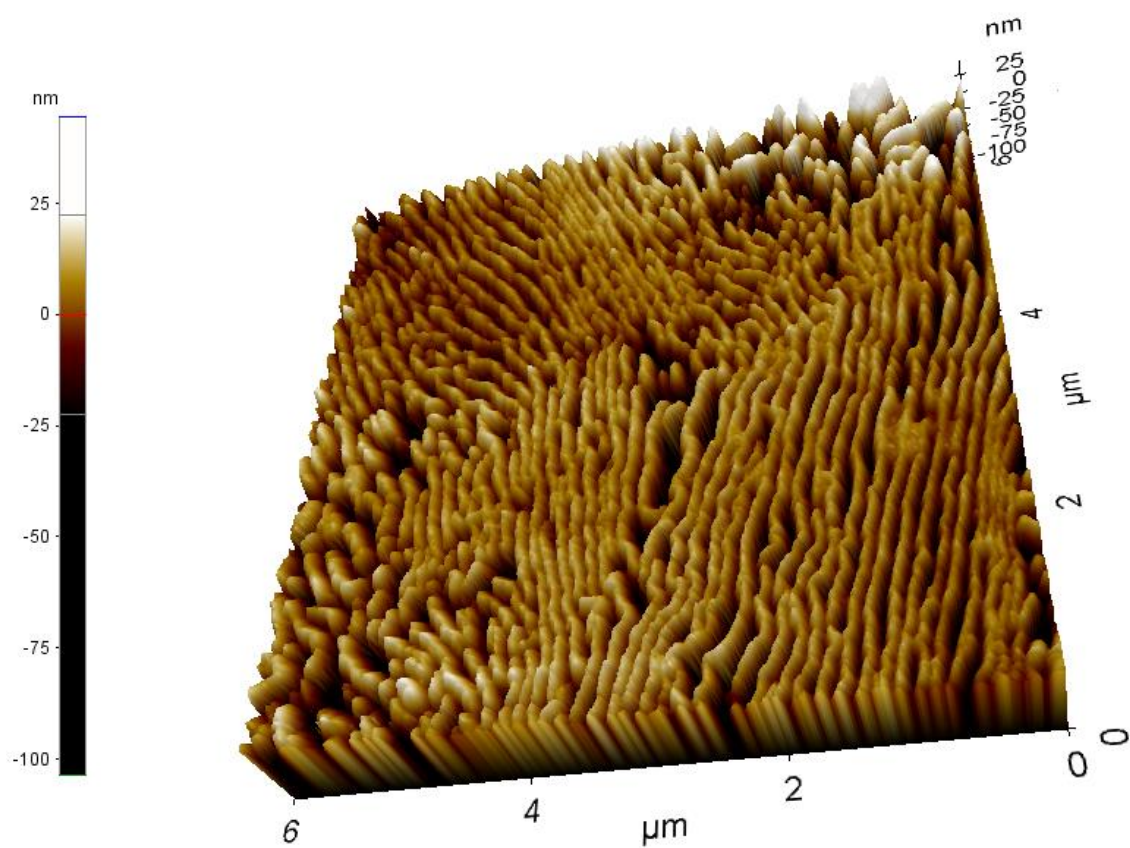


Figura 5.8b – Imagem da seção longitudinal de MFA da amostra C, como recebido, 3D.

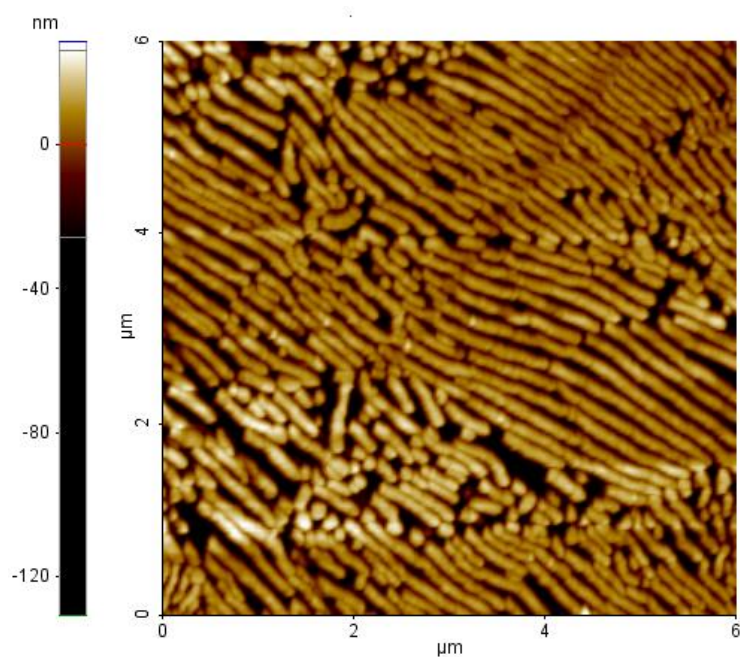


Figura 5.9a – Imagem da seção transversal de MFA da amostra C, como recebido, 2D.

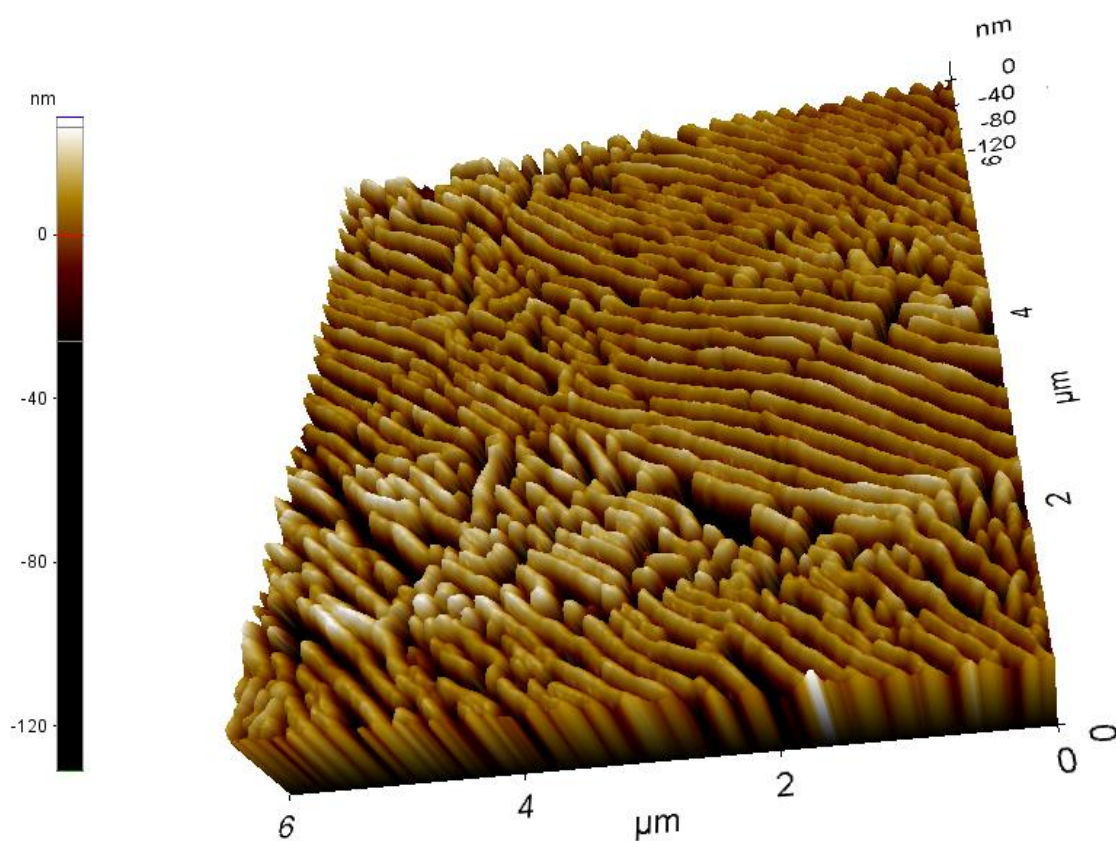


Figura 5.9b – Imagem da seção transversal de MFA da amostra C, como recebido, 3D.

Os valores do espaçamento interlamelar da perlita estão mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Espaçamento Interlamelar

Amostras	Espaçamento Interlamelar (nm)	
	Transversal	Longitudinal
1080 - A	156 ± 4	156 ± 3
1080 - B	158 ± 4	156 ± 5
1080 - C	155 ± 3	152 ± 4

Os valores de espaçamento interlamelar dos três aços apresentados na tabela 5.1 não mostraram uma diferença significativa entre eles. O cálculo do erro padrão é efetuado através da Equação 5.1 para um intervalo de confiança de 95 %:

$$\Delta S_0 = (t/\sqrt{n}) \Delta S_p \quad (5.1)$$

Onde o  $\Delta S_0$  é o desvio padrão,  $n$  é o número de medidas e  $t$  é o coeficiente da distribuição de “Student” correspondente a um  $n$  para 95 % de confiança (Chatfield, 1983). De acordo com Oliveira (2003) o Cr promove um refinamento na estrutura perlítica, mas apesar de existir uma diferença na composição de Cr, na casa de 0,023 %, entre a amostra C quando comparada com as amostras A e B, não foi observado efeito no espaçamento da perlita.

## 5.2 Aspectos da Análise do Envelhecimento

Os valores de LE e LR com erros médios relativos inferiores a 5 %, At, Au e estrição (Z) correspondentes à média de três ensaios para os três tipos de aços, como recebido, estão representados na Tabela 5.2:

Tabela 5.2: Propriedades mecânicas das amostras como recebido.

Amostras	LE (MPa)	LR (MPa)	Au (%)	At (%)	Z (%)
1080 - A	687 ± 15	1093 ± 9	9,6 ± 0,5	13,5 ± 0,52	44 ± 1
1080 - B	683 ± 31	1077 ± 9	8,1 ± 0,4	11,1 ± 1,31	41 ± 2
1080 - C	701 ± 7	1109 ± 17	8,5 ± 0,9	12,2 ± 1,03	43 ± 1

A análise da Tabela 5.2 mostra valores próximos, em relação às propriedades analisadas, para os tipos de aço A, B e C em condição como recebido (pré-tratamento). Este fato pode ser explicado devido aos resultados referentes às propriedades mecânicas estarem próximos devido a suas margens de erro e por possuírem espaçamento interlamelar e estrutura perlitica análogos.

As curvas de variação de P com o tempo de envelhecimento foram traçadas para as temperaturas de 100 °C e 175 °C. Os pontos foram determinados a partir de valores de  $\sigma_t$  e  $\sigma_{1,5\%}$  que correspondem à média dos três ensaios, com erro médio relativo inferior a 5 %.

A Figura 5.10, mostra a variação de P para o aço A com o tempo de envelhecimento a 100 °C. O parâmetro P permanece constante com o tempo até 6000 s em um valor de aproximadamente 2 % sendo que após este tempo aumenta acentuadamente. Esta variação indica, de acordo com dados da literatura (Fang *et al.*, 2014) que o primeiro estágio de envelhecimento se estende até o tempo de 6000 s a partir do qual se inicia o segundo estágio com o possível ponto de saturação, de acordo com a Figura 5.11, por volta de 16 % a 1800 s na temperatura de 175 °C. Nesta temperatura, a partir de 6000 s ocorre o terceiro estágio de envelhecimento.



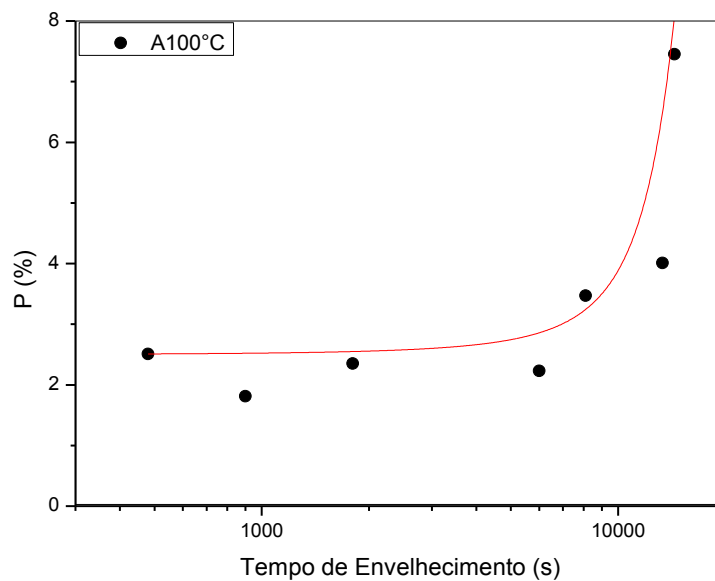


Figura 5.10 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C de para o aço A.

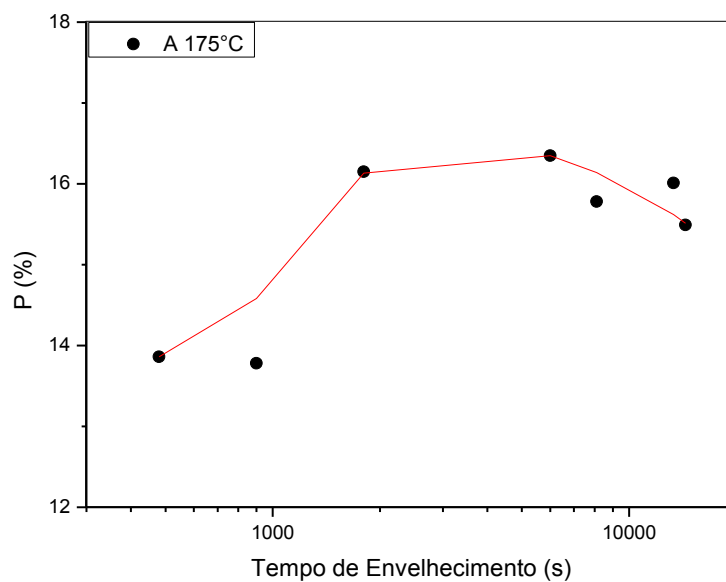


Figura 5.11 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C de para o aço A.

A Figura 5.12 mostra a variação de P para o aço B. O primeiro estágio se manifesta até 6000 s com o valor de 3 % e a partir desse ponto ocorre o início do segundo estágio. O

seu valor máximo de 6 % é próximo ao valor de 5 % encontrado por Castro (1998) para a mesma temperatura. O segundo estágio, de acordo com a Figura 5.13, tem um possível ponto de saturação por volta de 1800 s a uma temperatura de 175 °C e para esta mesma temperatura o terceiro estágio começa a 6000 s. O valor máximo de P, igual a 17 % para o aço B é próximo ao valor de 18 % encontrado por Castro (1998) e metade do valor de 35 % encontrado por Kemp *et al.*, (1990) para o segundo estágio, sendo que estes dois últimos utilizaram 1,2 % de pré-deformação total em seus trabalhos.

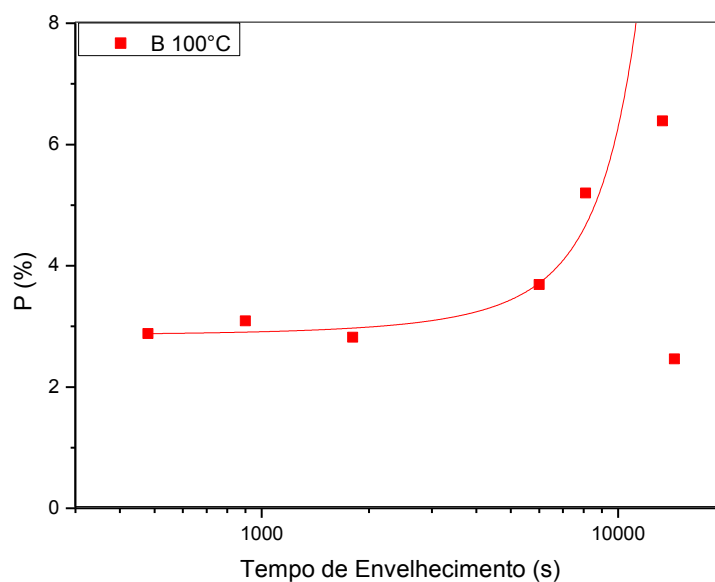


Figura 5.12 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C de para o aço B.

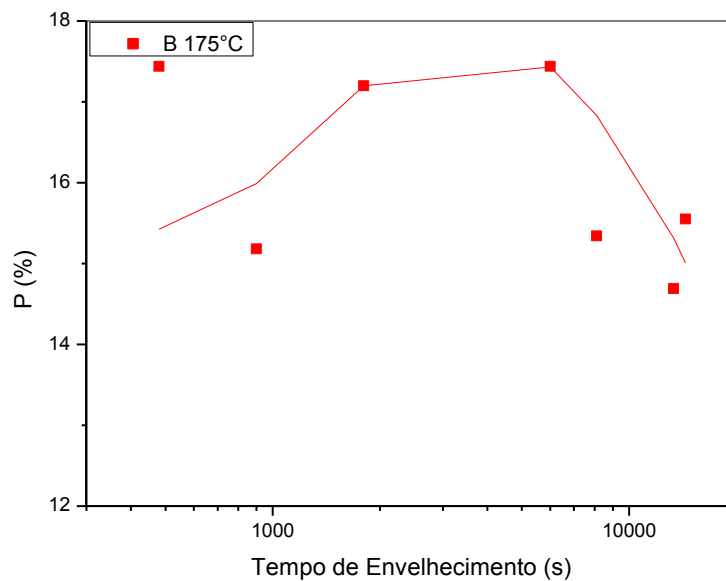


Figura 5.13 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C de para o aço B.

A variação de P com o tempo de envelhecimento pode ser observada na Figura 5.14. Diferentemente dos aços A e B nota-se que o aço C não sofre a passagem do primeiro para o segundo estágio na temperatura de 100 °C, pois este parâmetro se mostra constante em um valor de aproximadamente 2,5 %. Esta transição deve ocorrer em uma temperatura maior que 100 °C e menor que 175 °C, pois como mostra a Figura 5.15, o segundo estágio deste conjunto está presente a 175 °C até o tempo de 1800 s com o valor de 15 % e o terceiro estágio começa a 6000 s para esta mesma temperatura.

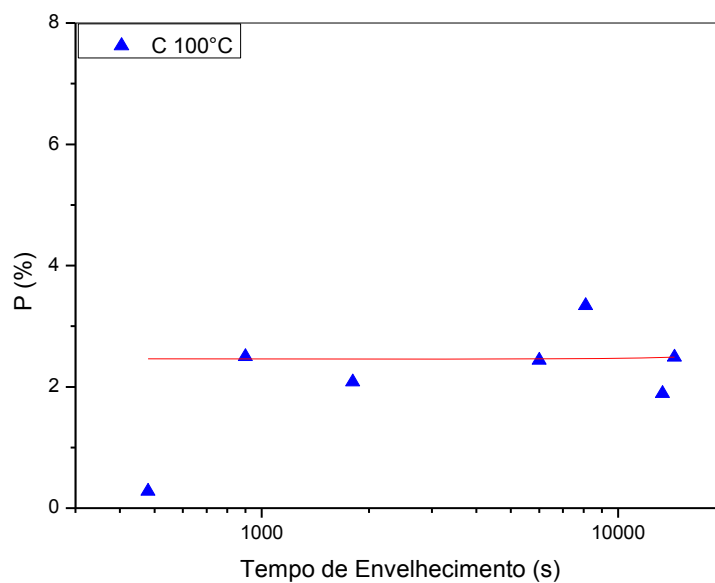


Figura 5.14 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C de para o aço C.

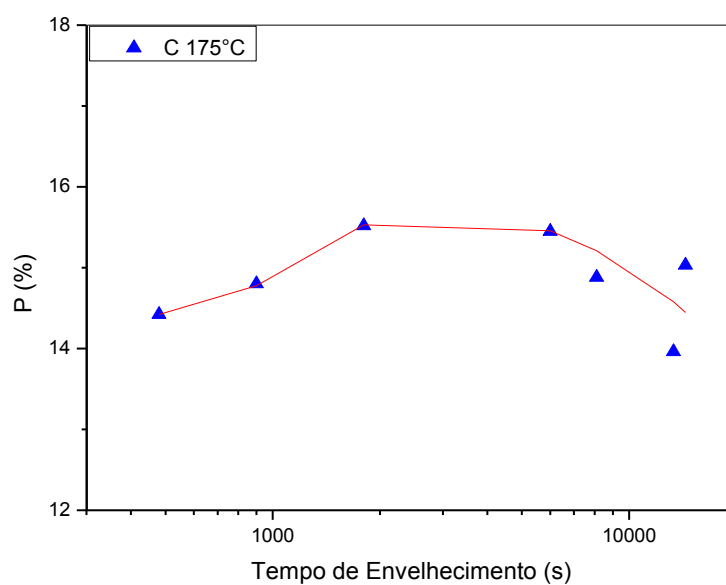


Figura 5.15 – Variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C de para o aço C.

A análise do comportamento deste parâmetro mostrou que o primeiro estágio ocorreu em 100 °C com baixa variação de P e baixo tempo de envelhecimento para as amostras

A e B corroborando os resultados de Dias (1988), Buono (1995) e Castro (1998). Os resultados do primeiro estágio para os aços A e B foram atribuídos ao ancoramento das deslocções por átomos de C e N em solução sólida na ferrita. No caso do aço C que mostra saturação do primeiro estágio a 100 °C, os átomos de B reagiram com os átomos de N em solução sólida e formaram BN (nitreto de boro) atenuando assim os efeitos do primeiro estágio confirmando os resultados de Coe *et al.*,(2006) e Reis (2009). Comparando-se o comportamento do parâmetro P com o tempo e a temperatura para os aços A e B pode-se sugerir que a diferença no teor de S não teve influência na intensidade ou duração dos estágios de envelhecimento. Não se encontrou relatos na literatura sobre um possível efeito do S no envelhecimento após deformação de aços perlíticos.

As Figuras 5.16a e 5.16b, mostram a comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento entre o aço A e o aço B a 100 °C e a 175 °C, respectivamente.

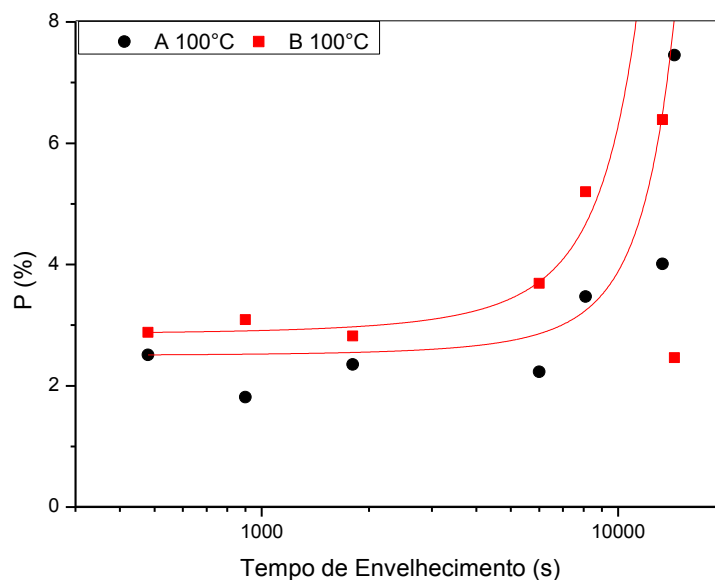


Figura 5.16a – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e B.

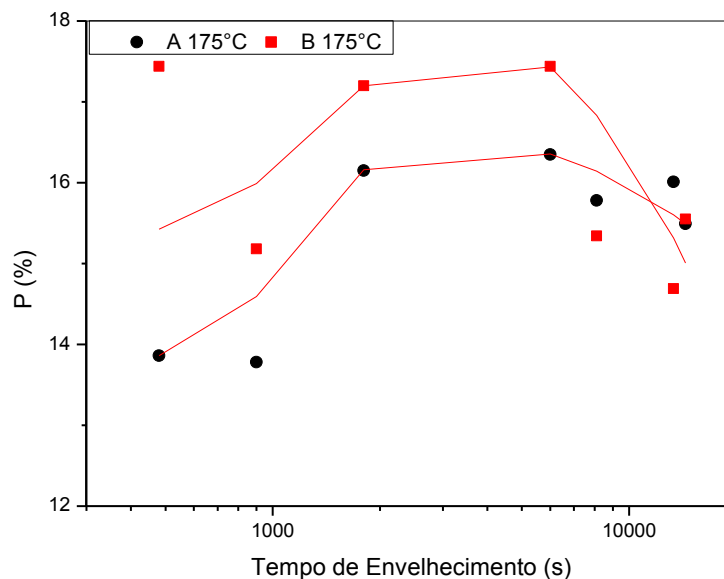


Figura 5.16b – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e B.

Nota-se que para estes dois aços os valores de P são ligeiramente maiores para o aço B do que para o aço A, nas duas temperaturas consideradas. Esta diferença, entretanto é muito pequena, da ordem de 1 % a 2 %, dependendo do tempo e da temperatura. O aumento acentuado de P ocorre para o mesmo tempo, 6000 s, para os dois aços. Segundo Yamada (1976), Kagaya (2000), Takahshi (2012), Fang *et al.*, (2014) e Lamontagne (2015), o aumento acentuado do parâmetro P nos aços perlíticos por volta de 7000 s a 100 °C pode ser explicado pelo início da decomposição da cementita. Como a principal diferença na composição destes dois aços é o teor de S e o espaçamento interlamelar é o mesmo, a comparação da variação de P com o tempo e a temperatura reforça a sugestão de que este elemento não tem efeito significativo na intensidade dos dois estágios e nem no tempo de transição entre eles.

As Figuras 5.17a e 5.17b apresentam a comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento entre o aço A e o aço C a 100 °C e a 175 °C, respectivamente.

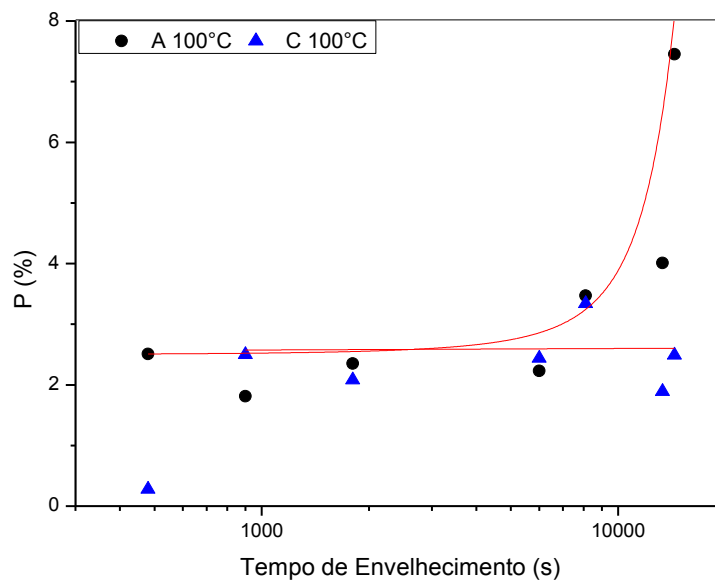


Figura 5.17a – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e C.

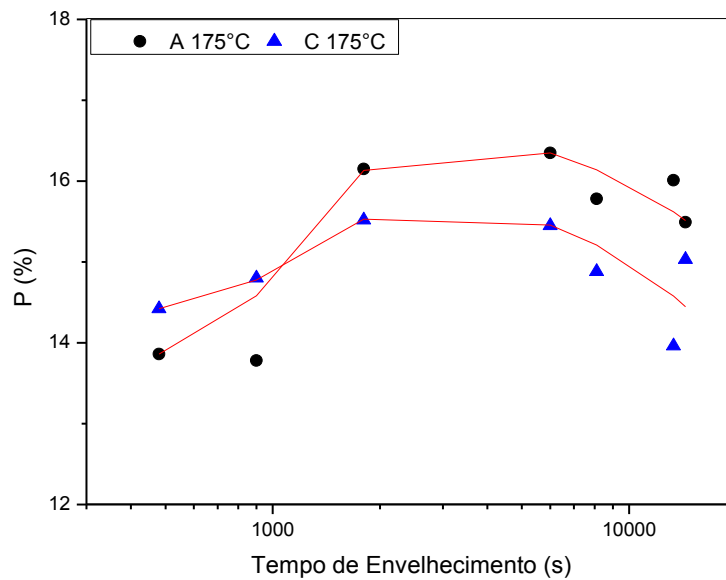


Figura 5.17b – Comparação da variação do parâmetro P com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e C.

Observa-se que o valor de P até 8100 s a 100 °C, primeiro estágio, para aos dois aços é o mesmo. O aço C, com mais N, deveria apresentar um maior valor de P, porém este aço contém B e um maior teor de alumínio, elementos que formam nitretos, o que contrabalança o maior teor de N.

O aço C não apresenta a transição do primeiro para o segundo estágio a 100 °C para tempos até superiores a 8100 s.

Os aços A e C mostram uma variação semelhante de P com o tempo a 175 °C, sendo este valor ligeiramente inferior no caso do aço C. O maior tempo para a transição entre o primeiro e o segundo estágio e o menor valor de P no segundo estágio no caso do aço C sugerem que teores residuais de Al, B e Cr em solução sólida neste aço estabilizam a decomposição da cementita.

As Figuras 5.18a e 5.18b mostram a variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 100 °C e 175 °C para os aços A e B, respectivamente.

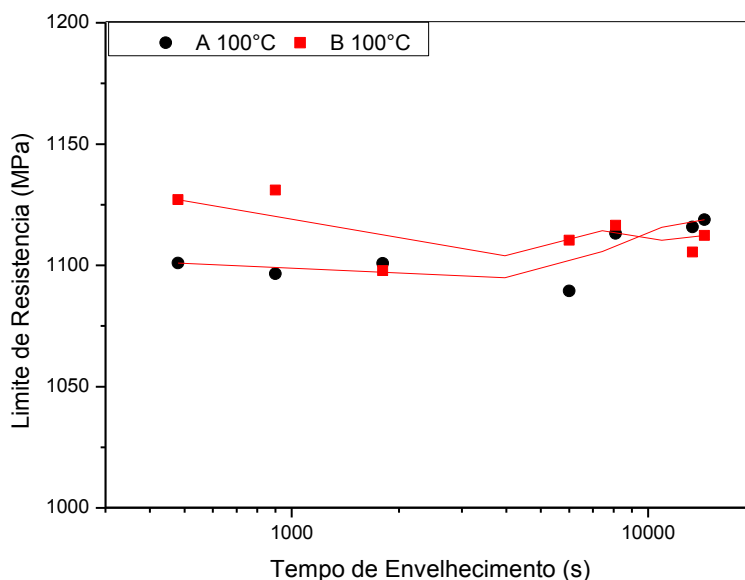


Figura 5.18a – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e B.



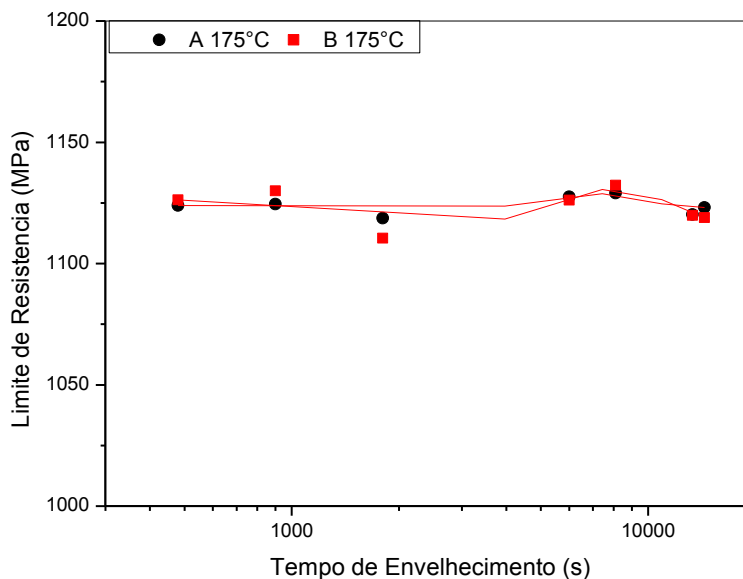


Figura 5.18b – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e B.

Seguindo a mesma tendência que a variação do parâmetro P, não há praticamente diferença no efeito do envelhecimento no limite de resistência para os dois aços, o que é razoável considerando que a única diferença na composição dos mesmos é o teor de S, que, conforme já discutido não influencia a intensidade dos efeitos de envelhecimento.

As Figuras 5.19a e 5.19b mostram a comparação da evolução do limite de resistência com o tempo entre os aços A e C a 100 °C e 175 °C, respectivamente.

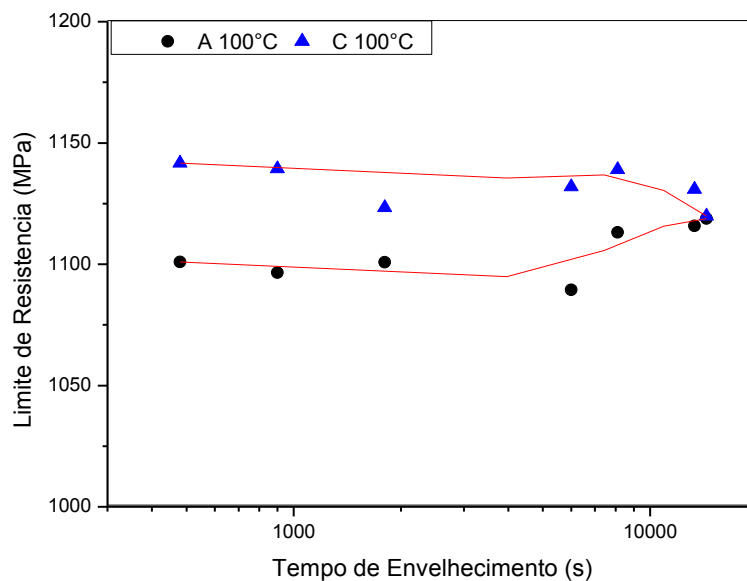


Figura 5.19a – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 100 °C para os aços A e C.

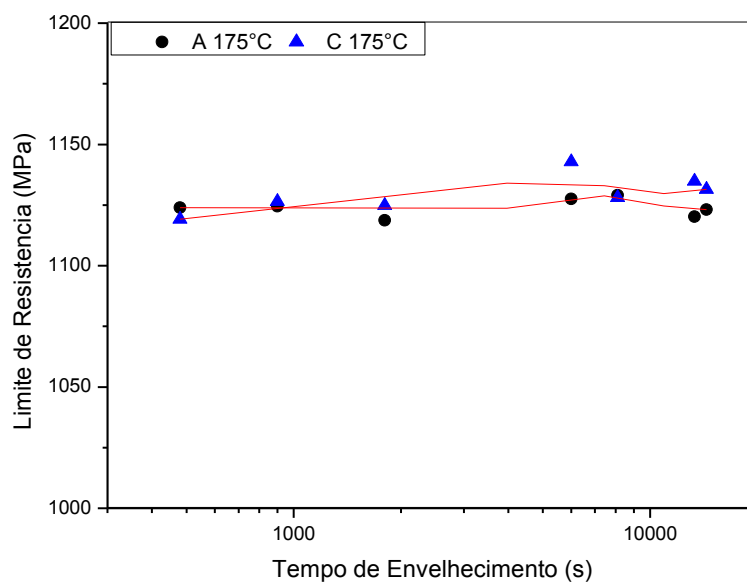


Figura 5.19b – Comparação da variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento a 175 °C para os aços A e C.

A comparação da variação do limite de resistência com o tempo a 100 °C, no caso dos dois aços A e C, mostra que o aço C tem um maior limite de resistência que o aço A. Esta propriedade se mantém constante para o aço C e apresenta, no caso do aço A um aumento que reflete, como para o parâmetro P, a transição do primeiro para o segundo estágio. O maior valor do limite de resistência apresentado pelo aço C, certamente está associado a teores residuais de Al, Cr e B em solução sólida.

Como a 175 °C, segundo estágio, o envelhecimento é mais intenso no aço A, como se pode observar na figura 5.17b, o efeito do mesmo acarreta um aumento no limite de resistência, tornando este parâmetro aproximadamente o mesmo que para o aço C.

### **5.3 Resultados da Análise da Superfície de Fratura**

As superfícies de fratura dos aços A, B e C foram analisadas para alguns tempos de envelhecimento, no primeiro e no segundo estágio, e os mecanismos de fratura identificados. As Figuras 5.20a, 5.20b, 5.21a, 5.21b, 5.22a e 5.22b mostram os aspectos macroscópicos e microscópicos das fraturas dos aços A, B e C, respectivamente, como recebidos. O aspecto macroscópico das superfícies de fratura dos três aços apresenta uma região fibrosa no centro e uma região de cisalhamento radial, características típicas de fratura dúctil em tração. Quanto ao aspecto microscópico das superfícies de fratura dos três aços, observa-se a presença de “*dimples*”, compatível com fratura do tipo dúctil. (DIETER, 1986).

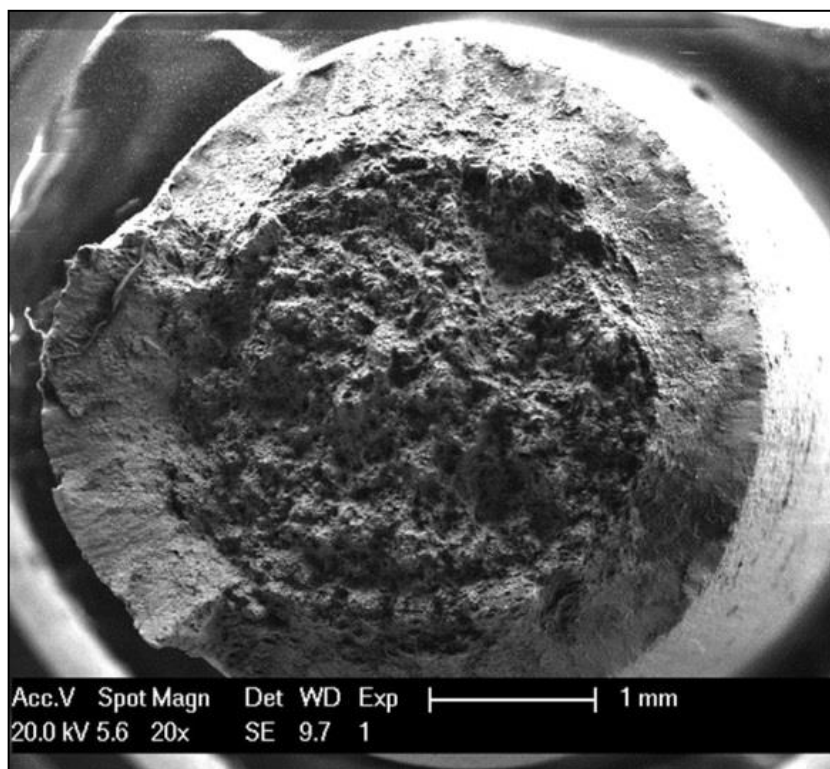


Figura 5.20a – Aspecto macroscópico da região central da superfície de fratura do aço A como recebido.

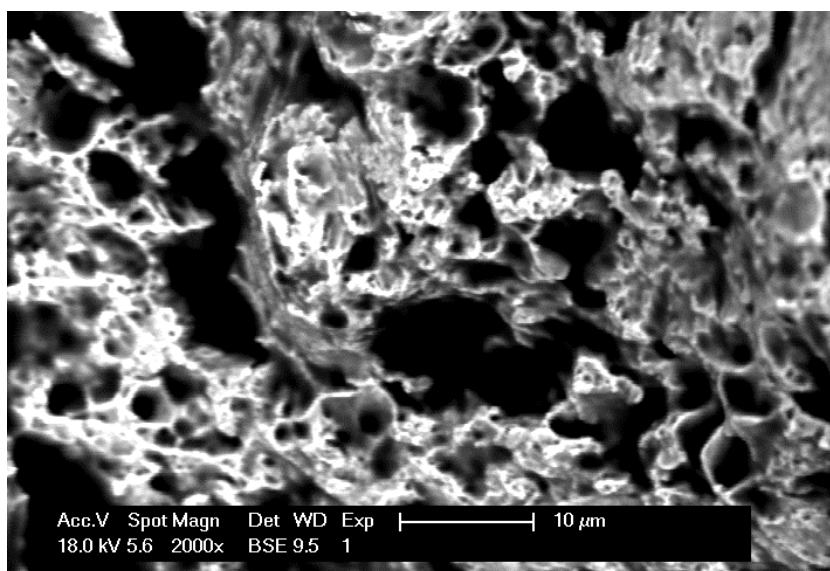


Figura 5.20b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço A como recebido.

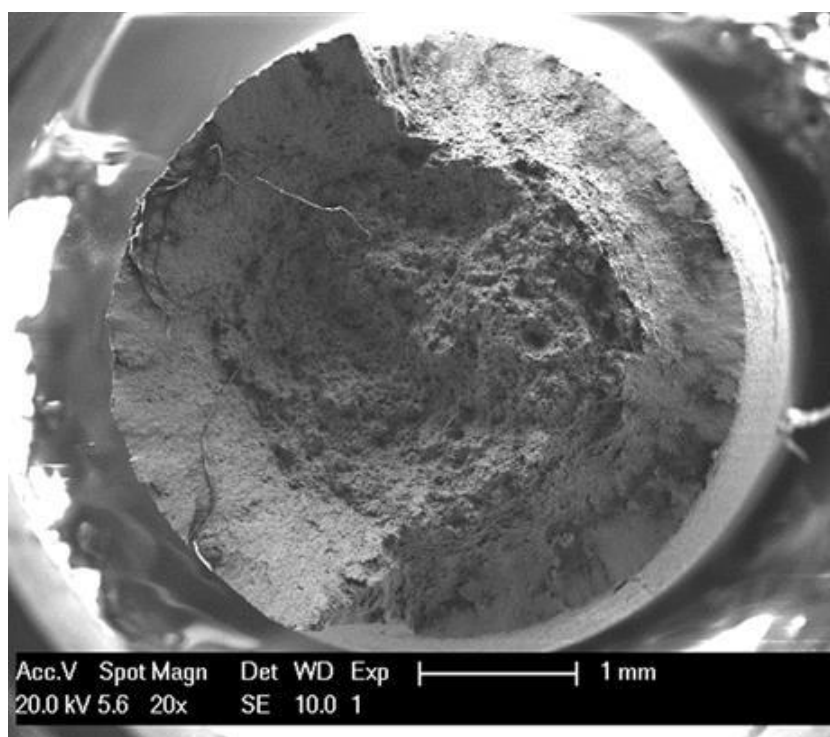


Figura 5.21a – Aspecto macroscópico da região central da superfície de fratura do aço B como recebido.

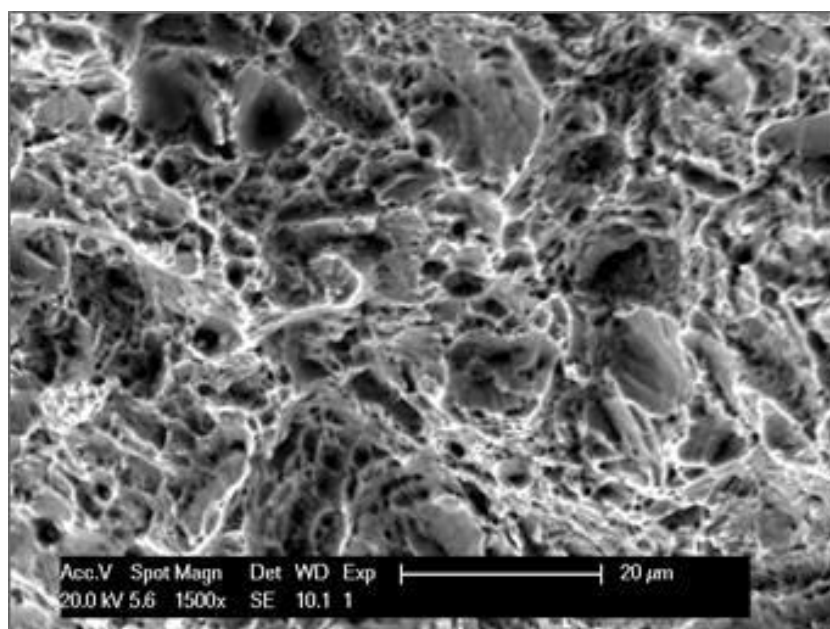


Figura 5.21b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço B como recebido.

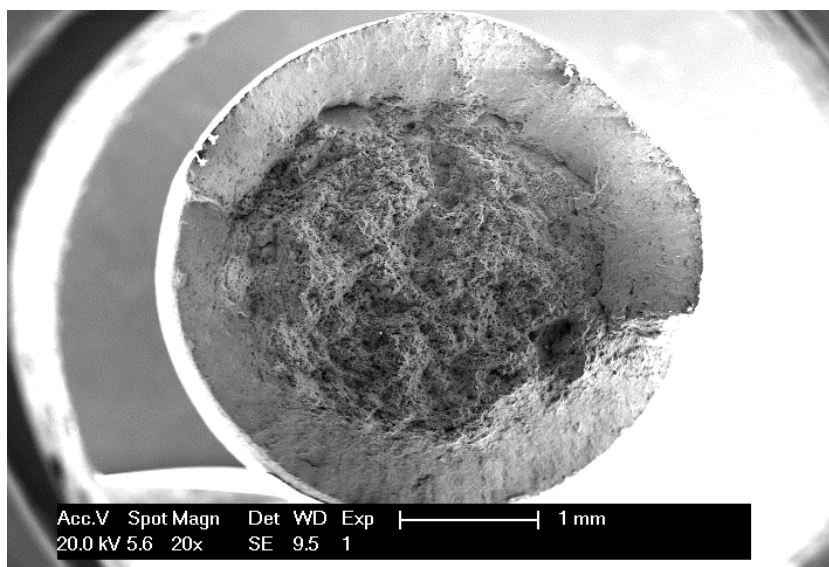


Figura 5.22a – Aspecto macroscópico da região central da superfície de fratura do aço C como recebido.

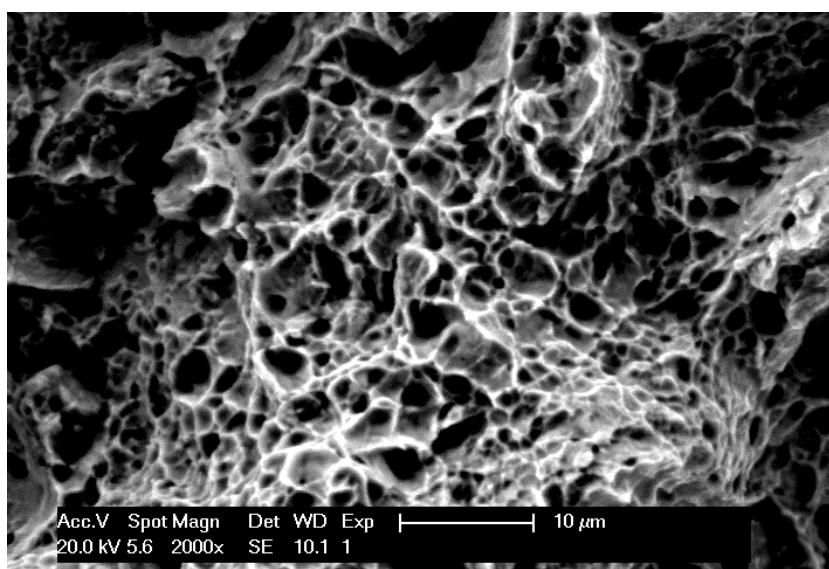


Figura 5.22b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço C como recebido.

As Figuras 5.23a, 5.23b, 5.24a, 5.24b, 5.25a e 5.25b, para a temperatura de 100 °C e tempo de 1800 s mostram que as superfícies de fratura dos três aços pré-deformados e envelhecidos no primeiro estágio apresentam no que concerne aos aspectos macroscópicos, uma região central fibrosa e uma região radial de cisalhamento e no que se referem os aspectos microscópicos a presença de “*dimples*”, características de fratura dúctil do tipo cone cálice, em acordo com outros estudos sobre envelhecimento após deformação em aços perlíticos (DIAS, 1987; RODRIGUES, 1989).

Segundo Zhao *et al.*, (2016) a predominância de fraturas do tipo dúctil, com formação de “*dimples*”, ocorre sob baixas taxas de pré-deformações. A característica deste aspecto é a formação de um cone com bordas maiores que 45°, o mecanismo apresentado por estes conjuntos foi o crescimento e coalescência de microvazios (DIETER, 1981). Segundo Dieter (1981) estes microvazios coalescidos são chamados de “*dimples*”. Estes “*dimples*” observados para 100 °C estavam menores em comparação aos “*dimples*” das amostras como recebido, este fato ocorre pelas amostras terem sofrido uma deformação por tração.

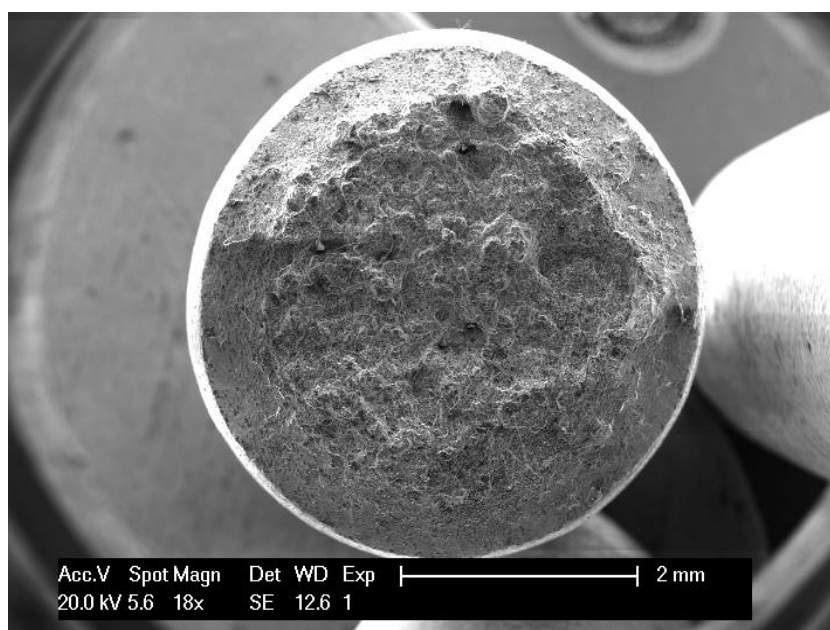


Figura 5.23a – Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.

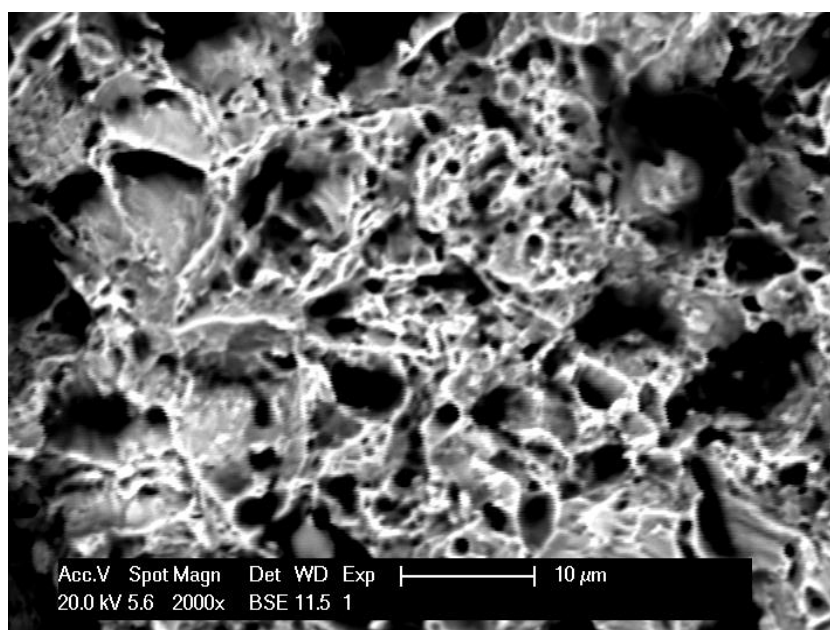


Figura 5.23b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.



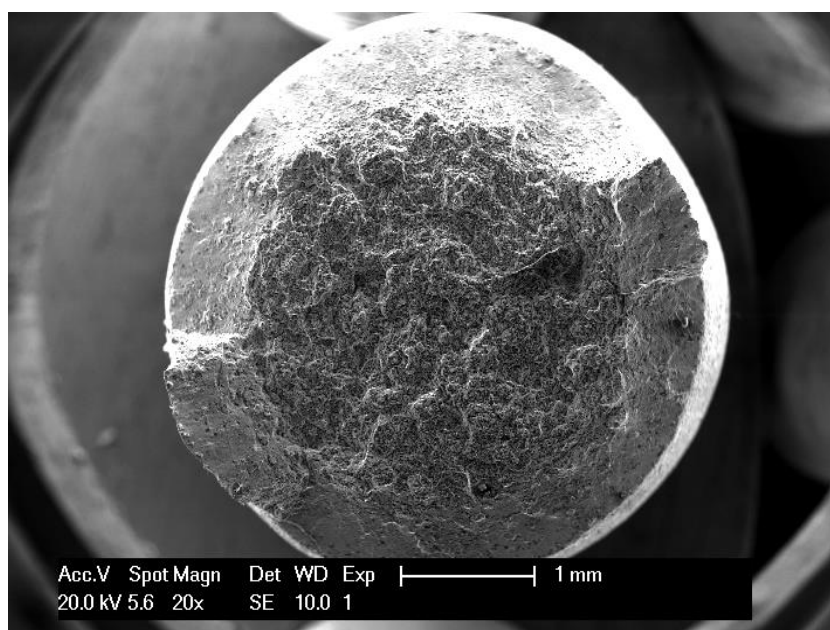


Figura 5.24a – Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.

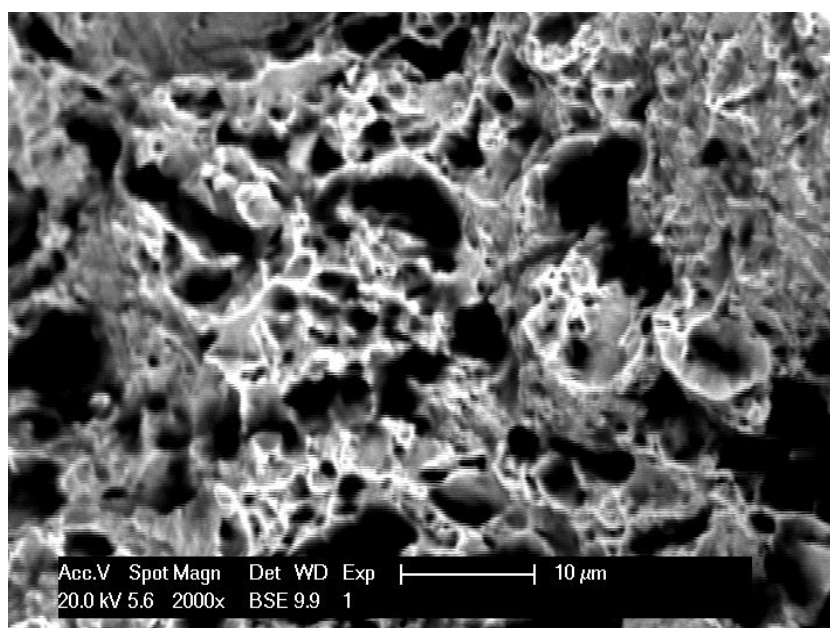


Figura 5.24b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.



Figura 5.25a – Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.

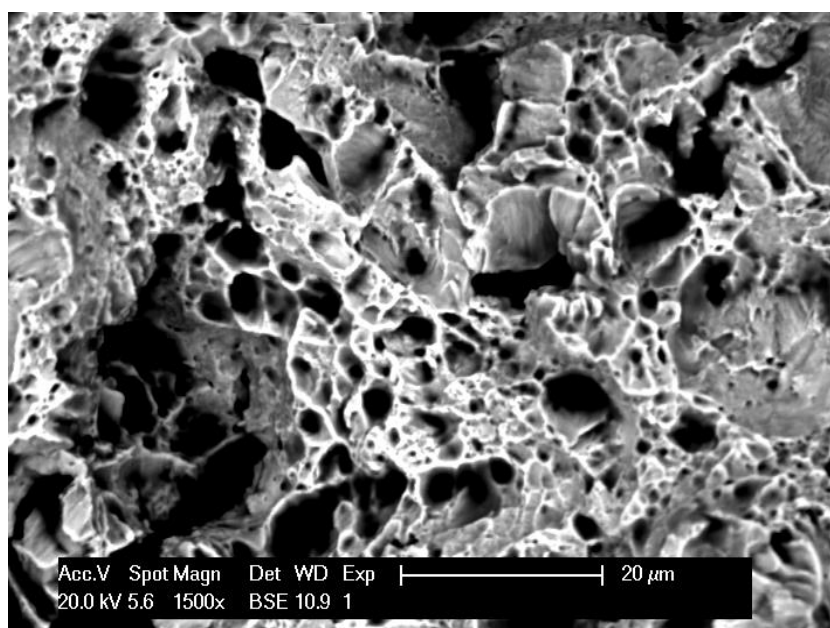


Figura 5.25b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 100 °C por 1800 s.

As Figuras 5.26a, 5.26b, 5.27a, 5.27b, 5.28a e 5.28b mostram os aspectos macroscópicos e microscópicos na região central das superfícies de fratura dos aços A, B e C, respectivamente.

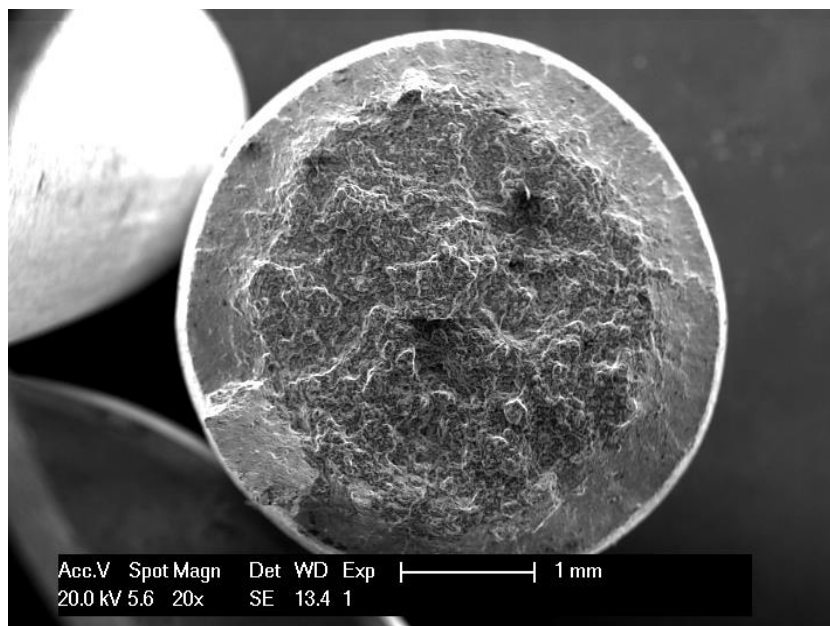


Figura 5.26a – Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.

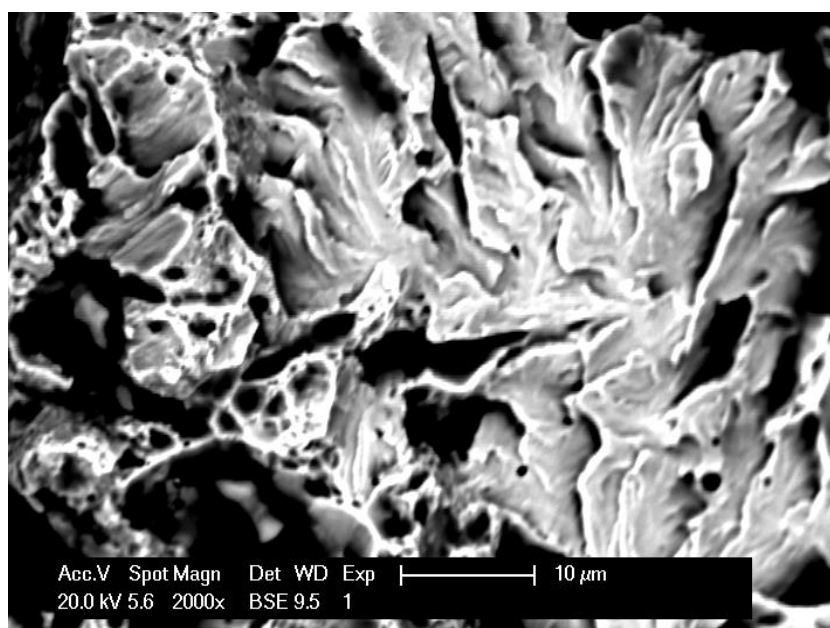


Figura 5.26b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço A, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.

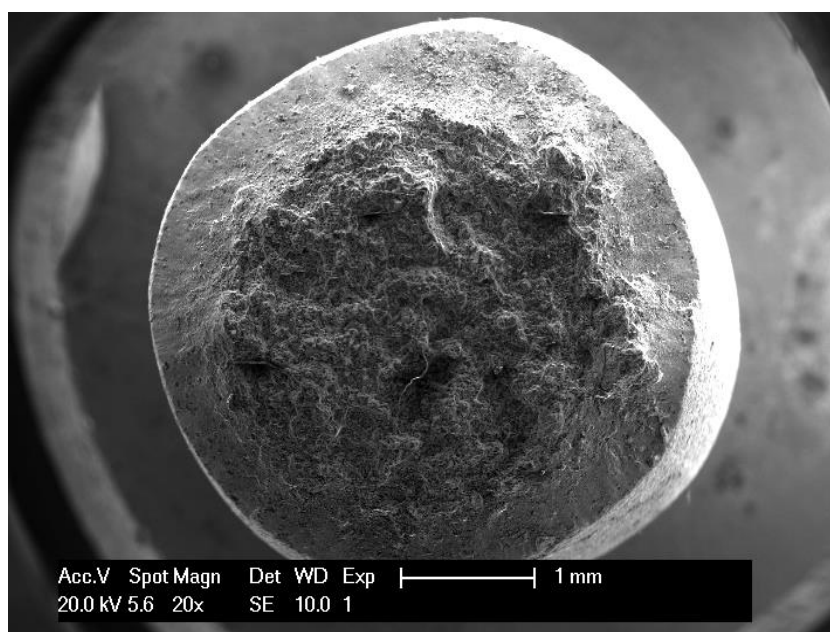


Figura 5.27a – Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.

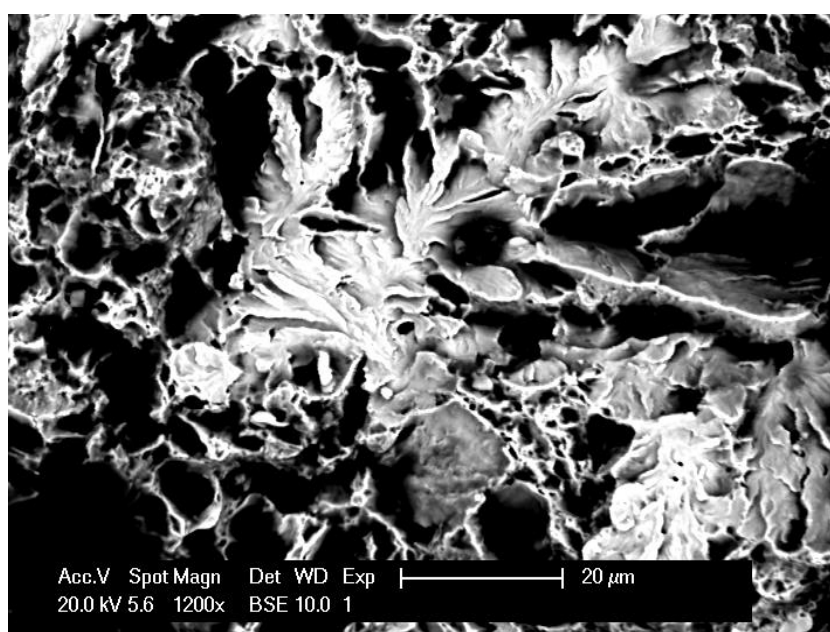


Figura 5.27b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço B, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.

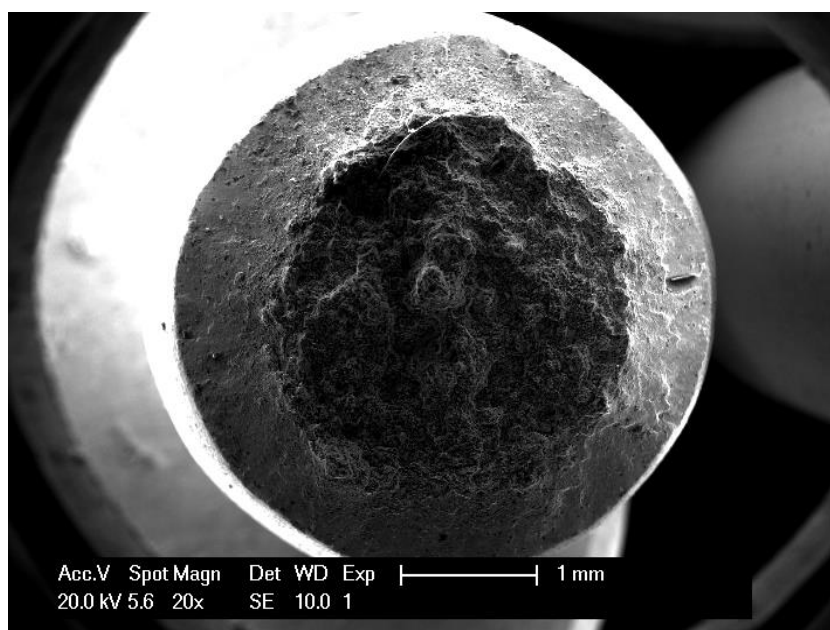


Figura 5.28a – Aspecto macroscópico da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.

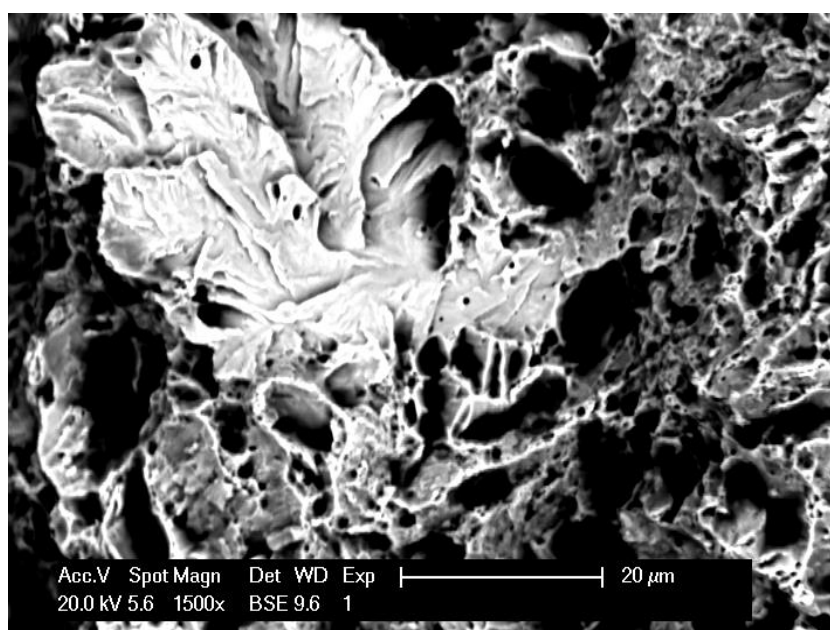


Figura 5.28b – Aspecto microscópico da região central da superfície de fratura do aço C, pré-deformado e envelhecido a 175 °C por 1800 s.

Podem-se observar nestas figuras, relativas às superfícies de fratura dos aços A, B e C envelhecidos em condições do segundo estágio, que as características macroscópicas

das fraturas são semelhantes: observa-se uma região central de aspecto granular e uma região radial correspondente ao estágio final da fratura.

A análise da fratura para os aços A, B e C envelhecidos a 175 °C por 1800 s indica um aspecto “quasi frágil” nas superfícies, que é caracterizado pelo misto de fraturas dúctil e frágil. A área correspondente à fratura frágil teve um aumento se comparada às áreas observadas para 100 °C, ela corresponde às regiões mais claras nas imagens de elétrons retro espalhados, a sua aparência é de “folha de repolho” contando com clivagens ao longo destas folhas. Os ângulos menores que 45° provocados na região próxima à borda da amostra são característicos e correspondem a este tipo de fratura. A ocorrência desta fratura do tipo frágil demonstra uma queda de ductilidade verificada pelo aumento da severidade do envelhecimento nestas condições. Estes resultados são compatíveis com aqueles observados por Dias (1987) e Rodrigues (1989) em trabalhos sobre aços perlíticos envelhecidos no segundo estágio.

## Capítulo 6: CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitem concluir que:

Não foram encontradas diferenças nas estruturas perlíticas observadas por microscopia ótica e também nas medidas dos espaçamentos interlamelares efetuadas por microscopia de força atômica para os três aços considerados.

Após a realização da análise do limite de escoamento, através do parâmetro P, os aços sem B manifestaram o primeiro e o segundo estágios a 100 °C, enquanto o aço com B não apresentou o segundo estágio a esta temperatura.

Com base na literatura, o primeiro estágio foi atribuído ao mecanismo de ancoramento das deslocções por átomos de N e C em solução sólida na ferrita. Já o mecanismo responsável pelo segundo estágio é a decomposição da cementita. O parâmetro P a 175 °C mostrou o segundo e terceiro estágios para os três aços.

Não há diferença no efeito do envelhecimento no limite de resistência entre os aços sem B; o aço com B mostrou maiores valores desta propriedade, o que provavelmente está associado à presença de elementos em solução sólida, como o B, Al e Cr.

Após a comparação do comportamento do parâmetro P com o tempo e a temperatura para os aços sem B pode-se sugerir que a diferença no teor de S não teve influência na intensidade ou duração dos estágios de envelhecimento. A análise do mesmo parâmetro para os aços com B e sem B e mesmos teores de S sugere que a adição de B diminuiu a intensidade do envelhecimento a 100 °C por ser um elemento formador de nitretos.

A análise da superfície de fratura indicou a presença do tipo de fratura dúctil para os para os três aços no primeiro e segundo estágios nos tempos de ensaio tanto a 100 °C quanto a 175 °C. O tipo de fratura frágil se manifestou nas superfícies dos aços sem B no segundo estágio a 100 °C a partir do tempo de 8100 s, já para o aço contendo B esta manifestação ocorreu no segundo estágio à temperatura de 175 °C.

## **Capítulo 7: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

Os resultados deste trabalho permitem constatar que:

Os aços de composição eutetóide de microestrutura perlítica apresentam três estágios de envelhecimento após deformação.

O elemento S não demonstrou influência na intensidade ou na duração dos estágios de envelhecimento após deformação.

A adição dos elementos formadores de nitreto, como B e Al, diminuiu a intensidade do envelhecimento no primeiro estágio.



## **Capítulo 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

-Analisar quanto ao envelhecimento após deformação à influência de outros elementos químicos em aço para fio-máquina de composição eutetóide de microestrutura perlítica.

-Realizar a caracterização do estudo cinético dos três tipos de aço para fio-máquina de composição eutetóide de microestrutura perlítica utilizados neste trabalho.

-Analisar os três aços deste trabalho pós-tratamento de envelhecimento após deformação via microscopia eletrônica de transmissão.

## Capítulo 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, F. G., GONZALEZ, B. M., CETLIN, P. R., COELHO, A. R., MANSUR, R. A. The Effects of Manganese Content on the Mechanical Properties of Drawn Pearlitic Steel Wires. *Wire Journal International*, v.25, n.12, p.57-61, 1992.

ARAÚJO, F. G. S., GONZALEZ, B. M., CETLIN, P. R., COELHO, A. R. Z., MANSUR, R. A. Cementite Decomposition and the second stage static strain aging of pearlitic steel wires. *Wire Journal International*, v. 26, p.191-194, 1993.

BALAK J., SAUVAGE X., LEE D., LEE C., PAREIGE P. Cementite Decomposition of Pearlitic Steels During Cold Drawing. *Trans Tech Publications. Ed., Advanced Materials Research*, v.26-28, p.45-50, 2007.

BELOUS, M.V., CHEREPIN, V.T. Changes in the Carbide Phase of Steel under the Effect of Cold Plastic Deformation. *Phys. Met. Metall*, v.12, p.685, 1961.

BORATTO, F., WEIDIG, C., RODRIGUES, P. C. M., GONZALEZ, B. M. Characterization and Control of Strain Aging in Low Carbon Steel Wire Rods. *Wire Journal International*, v. 26, n.5, p.86-89, USA, 1993.

BORCHERS, C., AL-KASSAB, T., GOTO, S., KIRCHHEIM, R. Partially Amorphous Nano composite Obtained from Heavily Deformed Pearlitic Steel. *Materials Science Engineering A*, v. 502, n.25, p.131–138, 2009.

BORCHERS, C., KIRCHHEIM, R. Cold-Drawn Pearlitic Steel Wires. *Materials Science*, v.82, p.405–444, 2016.

BUONO, V. T. L. Tese de Doutorado. Estudo Da Cinética De Envelhecimento Após Deformação em Aços Perlíticos Trefilados Através de Propriedades Físicas e Mecânicas. CPGEM-UFMG, 251p, Belo Horizonte, Minas Gerais, 1995.

BUONO, V. T. L., GONZALEZ, B. M., LIMA, T. M., ANDRADE, M. S. Measurement of Fine Pearlite Interlamellar Spacing by Atomic Force Microscopy. *Journal of Materials Science*, v.32, p.1005-1008, 1997.

BUONO, V. T. L., ANDRADE, M. S., GONZALEZ, B. M. Kinetics of Strain Aging In Drawn Pearlitic Steels. *Metallurgical and Materials Transactions.A, Physical Metallurgy and Materials Science*, v.29, n.5, p.1415-1423, USA, 1998.

CASTRO, C. S. B., BUONO, V. T. L., GONZALEZ, B. M., ANDRADE, M. S. Envelhecimento Após Deformação em Fio Máquina de Aço Perlítico. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais, 80p, Belo Horizonte, Minas Gerais, 1998.

CHAKRABORTY, J., GHOSH, M., RANJAN, R., DAS G., DAS D., CHANDRA, S. X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Studies of Cementite Dissolution in Cold-Drawn Pearlitic Steel. *Philosophical Magazine*, v.93, p.1-19, 2013.

CHATFIELD, C. *Statistics for Technology*. Chapman and Hall, 3ed. 351p, London, 1983.

CHOWN, L.H., CORNISH, L.A. Investigation of Hot Ductility in Al-Killed Boron Steels. *Materials Science and Engineering A*, p.263–275, 2008.

COE, C. L., GORDON, A. T. Method for Making Strain Aging Resistant Steel. Patent: US2006/0124208. EUA, June, 2006.

COCHARDT, A. W., SCHOEK, G., WIEDERSICH, H. Interaction between Dislocations and Interstitial Atoms in Body-Centered Cubic Metals. *Acta Metallurgica*, v.3, p.533-537, 1955.

DAVIES, N. P. W. Strain Ageing in Ultra-High Strength Drawn Pearlitic Steels. Dissertação submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade de Witwatersrand.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de Witwatersrand, 292p, April, Johannesburg, 1987.

DEHGHANI, K., JONAS, J. J. Dynamic Bake Hardening of Interstitial-Free Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, v.31, p.1375- 1384, 2000.

DELRUE, H., HUMBEECK, J. V., AERNOUDT, E., LEFEVER, I., RAEMDONCK, W. V. A Study of Aging of Hard-Drawn Pearlitic Steel Wire by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermoelectric Power (TEP). Wire Journal International, v.30, p.74- 80, 1997.

DEREK, H., Fractography: Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography. Cambridge University, 450p, October, 1999.

DIAS, J. F. Estudo do Envelhecimento após Deformação em Fios de Aço Alto Carbono Trefilados. Dissertação de Mestrado. CPGEM-UFMG, Belo Horizonte, MG, 131p, 1988.

DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy. MCGRAW - HILL BOOK COMPANY, New York, Toronto, London, 616p, 1981.

DIETER, G. E. Mechanical metallurgy. Materials Science and Engineering Series. University of Michigan, ed.3, McGraw-Hill, 751p, 1986.

DREW, E. The Effect of Strain Ageing on Plastic Deformation in High Strength Steel. McMaster University, Hamilton, August, 2017.

EMBURY, J. D., FISCHER, R. M. The Structure and Properties of Drawn Pearlite. Acta Metall, v.14, p.147-159, 1966.

EMBURY, J. D. E., HIRTH, J. P. On Dislocation Storage and the Mechanical Response of Fine Scale Microstructures. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.42, p.2051-2056, 1994.

FANG, F., ZHAO, Y., LIU, P., ZHOU, L., HU, X., ZHOU, X., XIE, Z. Deformation of Cementite in Cold Drawn Pearlitic Steel Wire. *Materials Science & Engineering A*, v.608, p.11–15, 2014.

GAVRILJUK, V. G. Nuclear Gamma Resonance Investigation of the State of Cementite in Cold-Deformed Steel. *Phys. Met. Metallogr.*, v.45 n.5, p.59-69, 1978.

GAVRILJUK, V.G., PROKOPENKO, V. G., RAZUMOV O. N. Mössbauer Study of the Effect of Alloying Elements on the Carbide Phase in Cold-Worked Steel. *Phys. Stat. Sol.*, v.53, n.1, p.147–154, 1979.

GAVRILJUK V.G., GERTSRICKEN D. S., POLUSHKIN, Y.U. The Mechanism of Cementite Decomposition During the Plastic Deformation of Steel. *Phys. Metals Metallogr.*, v.51, n.1, p.125-129, 1981.

GAVRILJUK, V. G. Comment on “Cementite Decomposition in Heavily Drawn Pearlite Steel Wire”. *Scripta Materialia*, v.46, p.175-177, 2002.

GONZALEZ, B. M., DIAS, J. F., COELHO, A. R. Z., CETLIN, P. R. Influência do Teor de Nitrogênio em Solução Sólida no Envelhecimento Após Deformação de Aços Eutetoides Patenteados e Trefilados. In: 44° Congresso Anual da ABM, 1989, São Paulo-SP. *Anais do 44° Congresso Anual da ABM*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, v.1, p.337-346, 1989.

GONZALEZ, B. M., RODRIGUES, P. C. M., COELHO, A. R. Z., CETLIN, P. R. Strain Aging Kinetics of a Drawn Eutectoid Steel. In: 7o Congresso Nacional de Ciência e Tecnologia Metalurgica, 1990, Madrid. *7o Congresso Nacional de Ciência e Tecnologia Metalúrgicas: Actas*. Madrid: Editora Tecnológica, p.39-45, 1990.

GONZALEZ, B. M., ANDRADE, M. S., BUONO, V. T. L. Envelhecimento de Aços Perlíticos na Trefilação. *Metalurgia e Materiais*, v.55, n.491, p.462-463, São Paulo, 1999.

GOTO, S., KIRCHHEIM, R., AL-KASSAB, T., BORCHERS, C. Application of Cold Drawn Lamellar Microstructure for Developing Ultra-High Strength Wires. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, p.17-1129, 2007.

GRIDNEV V. N., GAVRILJUK V. G., DEKHTYAR IYA, M. Y., PROKOPENKO, V. G. Investigation of Carbide Phase in Strained Steel by the Method of Nuclear Gamma Resonance. *Phis. Stat. Sol*, v.14, p.689-694, 1972.

GRIDNEV, V. G., KUSHNAREVA, N. P., PROKOPENKO, V. G. Influence of Alloying on the Mobility of Dislocations in Alpha-Fe. *Phys. Metals Metallogr*, v.42, n.6, p.141-146, 1976.

GRIDNEV, V. G., PROKOPENKO, V. G., RAZUMOV, O. N. Mössbauer Study of The Effect of Alloying Elements on the Carbide Phase in Cold-Worked Steel. *Phys. Status Solid*, v.53, p.147-154, 1979.

GRIDNEV, V., GAVRILYUK, V., NADUTOV, V., POLUSHKIN, Y. Redistribution of Carbon and Alloying Elements During Plastic Deformation and Subsequent Heating of Steel. *Physics of Metals and Metallography*, v.50, p.110-116, 1980.

GRIDNEV, V. N., GAVRILYUK, V. G. Cementite Decomposition During Plastic Deformation of Steel. *A Review Metallofizika*, v.4, n.3, p.74-87, 1982.

HINCHLIFFE, C. E. E SMITH, G. D. W. Strain Aging of Pearlitic Steel Wire During Postdrawing Heat Treatments. *Materials Science and Technology*, v.17, p.148-154, 2001.

HONG, M., REYNOLDS, W., TARUI, T., HONO, K. Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire. *Metall. Mater. Trans. A*, v.30, p.717–727, 1999.

HONO, K., OHNUMA, M., MURAYAMA, M., NISHIDA, S., YOSHIE, A., TAKAHASHI, T. Cementite Decomposition In Heavily Drawn Pearlite Steel Wire. *Scr. Mater.*, v.44, n.6, p.977-983, April, 2001.

KAGAYA, C., YAMADA, Y. Fine Particle Bombarding Technology and Functional Development of Metal Surface. *The Shot Peener Magazine*, 16p, 2000.

KEMP, I. P., POLLARD, G., BRAMLEY, A. N. Static Strain Aging in High Carbon Steel Wire. *Materials Science and Technology*, v.6, p.331-336, 1990.

LAMONTAGNE, A., KLEBER, X., MASSARDIER-JOURDAN, V., MARI, D. Identification of the Mechanisms Responsible for Static Strain Ageing in Heavily Drawn Pearlitic Steel Wires. *Philos. Mag. Lett*, v.94, p.495–502, 2014.

LAMONTAGNE, A., MASSARDIER, V., SAUVAGE, X., KLÉBER, X., MARI, D. Evolution of Carbon Distribution and Mechanical Properties During the Static Strain Ageing of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wires. *Materials Science & Engineering A*, v.667, p.115–124, 2016.

LANGUILLAUME, J., KAPELSKI, G. E BAUDELET, B. Evolution of the Tensile Strength in Heavily Cold Drawn and Annealed Pearlitic Steel Wires. *Materials Letters*, v.33, p.241-245, 1997.

LANGUILLAUME, J., KAPELSKI, G. AND BAUDELET, B. Cementite Dissolution in Heavily Cold Drawn Pearlitic Steel Wires. *Acta Materialia*, v.45, n.3, p.1201-1212, 1997.

- LESLIE, W.C. *The Physical Metallurgy of Steels*. McGraw-Hill, 79p, New York, 1981.
- LI, F., HUANG, H. Analysis on The Deformation and Fracture Behavior of Carbon Steel by in Situ Tensile Test. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v.13, p.504 – 507, 2006.
- LI, Y., CHOI, P., BORCHERS, C., WESTERKAMP, S., GOTO, S., RAABE, D., KIRCHHEIM, R. Atomic-Scale Mechanisms of Deformation-Induced Cementite Decomposition in Pearlite. *Acta Mater*, v.59, p.3965–3977, 2011.
- LI, Y. J, RAABE, D., HERBIG, M., CHOI, P., GOTO, S., KOSTKA, A. Segregation Stabilizes Nanocrystalline Bulk Steel with near Theoretical Strength. *Phys. Rev. Lett*, 2014.
- MIN, N., LI, W., LI, H., JIN, X. Atom Probe and Mössbauer Spectroscopy Investigations of Cementite Dissolution in a Cold Drawn Eutectoid Steel. *Journal of Materials Science & Technology*, v.26, n.9, p.776-782, 2010.
- NAM, W. J., BAE, C. M., OH, S. J., KWON, S.-J. Effect of Interlamellar Spacing on Cementite Dissolution During Wire Drawing Of Pearlitic Steel Wires. *Scr. Mater.*, v.42, p.457, 2000.
- NAKAMURA, Y., FUGITA, T., KAWAKAMI, H., YAMADDA, Y. New Cooling System for High Speed Wire Drawing. *Wire Journal.*, v.9, n.7, p.59-68, 1976.
- NEMATOLLAHI G. A., VON PEZOLD J., NEUGEBAUER J., RAABE D. Thermodynamics of Carbon Solubility in Ferrite and Vacancy Formation in Cementite in Strained Pearlite. *Acta Materialia*, v.61, p.1773-1784, 2013.
- NISHINO, K., TAKAHASHI, K. Strain Age Hardening in the Range 150~350 °C of Carbon Steel. *Trans.JIM*, v.3, p.57-63, 1962.



OLIVEIRA, W. C. Influência Do Cromo No Envelhecimento Após Deformação em Fios de Aço Perlítico Trefilados. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia da UFMG, 79p, Belo Horizonte, Minas Gerias 2003.

PARK, J., KIM, S-D., HONG, S. -P., BAIK, S.-I., KO, D.-S., LEE, C. Y., LEE, D.-L., KIM, Y.-W. Quantitative Measurement of Cementite Dissociation in Drawn Pearlitic Steel. *Materials Science and Engineering A*, v.528 n.15, p.4947-4952, 2011.

PERREIRA, A. A., BOEHS, L. Revisão: A Influência das Inclusões de Sulfeto de Manganês na Usinabilidade. 15° POSMEC. FEMEC/UFU, 11p, Uberlândia, Minas Gerais, 2005.

RANIERI, A. Caracterização Mecânica e Microestrutural de um Aço 4340 com Estruturas Multifásicas e Tratamento de Nitrocarbonetação a Plasma. Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia. UEP, 181p, Guaratinguetá, São Paulo, 2010.

REIS, L. C. Estudo do Efeito do Boro e das Condições de Trefilação na Delaminação de Aços Perlíticos. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia da UFMG, 81p, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2009.

RODRIGUES, P. C. M., GONZALEZ, B. M., COELHO, A. R. Z., CETLIN, P. R. Efeito de Envelhecimentos Intermediários nas Propriedades Mecânicas de Fios de Aços Perlíticos Trefilados. In: 44° Congresso Anual da ABM, 1989, São Paulo-SP. Anais do 44° Congresso Anual da ABM. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais, v.1, p.75-87, 1989.

SAUVAGE, X., COPREAUX, J., DANOIX, F. E., BLAVETTE, D. Atomic-Scale Observation and Modelling Of Cementite Dissolution in Heavily Deformed Pearlitic Steels. *Philosophical Magazine A*, v.80, n.4, p.781-796, 2000.

SAUVAGE, X., GUELTON, N., BLAVETTE, D. Microstructure Evolutions During Drawing of a Pearlitic Steel Containing 0.7 % Copper. *Scripta Mater.*, v.46, n.6, p.459-464, 2002.

SAUVAGE, X., IVANISENKO, Y. The Role of Carbon Segregation on Nanocrystallisation of Pearlitic Steels Processed by Severe Plastic Deformation. *Journal of Material Science*, v.42, p.16-15, 2007.

SERAJZADEH, S. Aging: Static Strain. Cornell University. p.147-158, September, 2016.

SU, Y. Y., E SHEMENSKI, R. M. Torsion Test: In-Depth Characterization and Microscopic Analysis. *Wire Journal International*, v.33, p.128-139, 2000.

SWARTZ, J. C. The Solubility of Cementite Precipitates in Alpha Iron. *Trans. Met. Soc. AIME*, v.239, p.68-75, 1967.

TAKAHASHI, J., KOSAKA, M., KAWAKAMI, K., TARUI, T. Change in Carbon State by Low-Temperature Aging in Heavily Drawn Pearlitic Steel Wires. *Acta. Mater.*, v.60, p.387–395, 2012.

TARUI, T., TAKAHASHI, T., TASHIRO, H., NISHIDA, S. Processing and Applications of Metal Wires. H. G. Paris and D. K. Kim ed. TMS, v.87, Warrendale, PA, 1996.

TARUI, T., MARUYAMA, N., TAKAHASHI, J., NISHIDA, S., TASHIRO, H. Microstructure Control and Strengthening of High-Carbon Steel Wires. *Nippon Steel Tech Rep*, p.1- 56, 2005.

VAN RAEMDONCK, W., LEFEVER, I., DAHENE, U. Torsion Tests as a Tool for High Strength Wire Evaluation. *Wire Journal International*, v.27, p.68-75, 1994.

WATTÉ, P., HUMBEECK, J. V., AERNOUDT, E. E LEFEVER I. Strain Aging in Heavily Drawn Eutectoil Steel Wires. *Scripta Materialia*, v.34, p.89-94, 1996.

YAMADA, Y. Static Strain Aging of Eutectoid Carbon Steel Wires, *Tetsu to Hagane*, v.60, n.12, p.1624-1638, 1974 (in Japanese) or *Transaction of The Iron and Steel Institute of Japan*, v.16, p.417-426, 1976 (In English).

ZHANG, X., GODFREY, A., HUANG, X., HANSEN, N., LIU, G. Microstructure and Strengthening Mechanisms in Cold-Drawn Pearlitic Steel Wire. *Acta Materialia*, v.59, n.9, p.3422–3430, 2011.

ZHAO, T., ZHANG, G., ZHANG, S., ZHANG, L. Fracture Characteristics of Fully Pearlitic Steel Wire in Tension and Torsion. *Journal of Iron and Steel Research International*, v.23, n.11, p.1206-1212, 2016.

ZELIN, M. Microstructure Evolution in Pearlitic Steels During Wire Drawing. *Acta Mater.*, v.50, n.17, p.4431-4447, 2002.