**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

JOÃO PAULO GOMES ANTUNES COSTA

Produção e caracterização de barras laminadas do aço DIN 39MnCrB6-2

Lorena

2014

JOÃO PAULO GOMES ANTUNES COSTA

Produção e caracterização de barras laminadas do aço DIN 39MnCrB6-2

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa da Pós-Graduação em Engenharias de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena

Fevereiro, 2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Costa, João Paulo Gomes Antunes

Produção e caracterização de barras laminadas do aço DIN 39MnCrB6-2/João Paulo Gomes Antunes Costa. –ed. Reimpr., corr. -- 2014
93 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2014
Orientador: Carlos Ângelo Nunes.

1. Aço ao boro 2. Borocarboneto 3. Temperabilidade I.
Título.

CDU 669.018

*Dedico este trabalho a minha família por
todo suporte durante toda minha vida.*

AGRADECIMENTOS

No desenvolvimento deste trabalho, o autor contou com muito apoio que não pode passar despercebido.

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar todos os caminhos que escolhi.

Agradeço aos colegas de trabalho Nicolau de Almeida Santos, Denise Correa de Oliveira, João Moreira da Motta e Marcos Vinícios Garcia Neves pelo suporte na realização dos experimentos, preparação e caracterização das amostras e discussões teóricas extremamente relevantes para o desenvolvimento do escopo do trabalho.

Aos gestores, Joel Jochelavicius e Sérgio Domingos Júnior, pela oportunidade de desenvolvimento deste projeto.

A meu orientador Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes pelas discussões teóricas que permitiram a realização do trabalho.

A todos os amigos que fizeram e fazem parte da minha história acadêmica e profissional, contribuindo direta ou indiretamente para a realização do presente trabalho.

O autor considera uma imensa honra ter conhecido e ter podido compartilhar trabalhos com todos os citados acima.

“Uma teoria é algo que ninguém acredita, exceto a pessoa que a formulou, enquanto que um resultado experimental é algo que todos acreditam, exceto a pessoa que o obteve”.

Albert Einstein

RESUMO

ANTUNES, J.P.G. **Produção e caracterização de barras laminadas do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2**. 2013. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Os aços com adição de boro temperados e revenidos têm sido utilizados em diversas aplicações que exigem um compromisso entre boas propriedades mecânicas e baixo custo. Por sua grande utilização e demanda crescente em novas aplicações com exigências mais severas de propriedades mecânicas, a influência dos parâmetros do processo e do tratamento térmico subsequente no comportamento mecânico deve ser mais bem estudada. Com o objetivo principal de caracterizar o aço ao boro DIN 39MnCrB6-2, construiu-se o diagrama de fases metaestável através de simulação, a curva de ductilidade a quente e avaliou-se a influência da temperatura de revenimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto. Para isso, utilizou-se amostras de barras laminadas cedidas pela GERDAU – Aços Especiais Brasil de Pindamonhangaba – SP. O montante de amostras utilizadas pôde ser dividido em duas bitolas distintas: quadrada de 155 mm (grupo G1) e redonda de 34,93 mm (grupo G2). Estas amostras foram submetidas a tratamento de têmpera e revenimento e tiveram as propriedades mecânicas de tração, resistência ao impacto e dureza analisadas. Estas amostras foram caracterizadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As amostras de seção transversal quadrada de 155 mm foram utilizadas para análises químicas para identificação de segregação e para a construção das curvas de ductilidade a quente. Nas amostras do grupo G1, observou-se segregação inversa de carbono e bons resultados de ductilidade a quente. As amostras de seção transversal redonda apresentaram diferenças significativas em propriedades de tração (Limite de Resistência e Tensão de Escoamento) e dureza mas não apresentaram diferença significativa em resistência ao impacto em baixas temperaturas (-40°C) em função da temperatura de revenimento. A região de fratura do corpo de prova ensaiado e foram encontrados borocarbonetos de menor dimensão. Foram obtidos bons resultados de resistência ao impacto em temperatura ambiente nas amostras temperadas e revenidas que se mantiveram mesmo com a normalização anterior ao tratamento térmico. Conclui-se que a formação de borocarbonetos é inerente aos aços ao boro e o seu crescimento deve ser evitado a fim de diminuir os pontos de fragilização na microestrutura.

Palavras-chave: Aço ao boro. Borocarboneto. Temperabilidade.

ABSTRACT

ANTUNES, J.P.G. **Production and characterization of rolled DIN 39MnCrB6-2 boron steel**. 2013. 93 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Boron added steels in quenched and tempered condition have been used in a large number of applications with mechanical properties and low cost requirements, i.e., automotive, petrochemical and O&G industries. For its great use and increasing demand for new applications with more severe requirements for mechanical properties, it is important to study the influence of process parameters and subsequent heat treatment on the mechanical behavior. In order to characterize the boron steel DIN 39MnCrB6-2, the metastable phase diagram and the hot ductility curve were built. The influence of tempering temperature on the microstructure and mechanical properties of tensile and impact strength was studied. For this study, DIN 39MnCrB6-2 rolled steel bars samples were used. They were provided by Gerdau - Specialty Steel Brazil Pindamonhangaba - SP. The samples could be divided into two different diameters and cross sections: square 155 mm (G1) and round 34.93 mm (G2), from sequential steps of manufacturing process. These samples were quenched and tempered and the tensile mechanical properties, impact resistance (Charpy V-notch) and hardness were analyzed. These samples were also characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy. Samples from the first step of rolling mill (square 155 mm) were used for chemical analysis to identify the segregation pattern and also to hot ductility tests. In samples G1 it was observed inverse segregation of carbon and no abnormal ductility loss in hot ductility test. Impact resistance results showed low absorbed energy for all tempering temperatures. Microscopy observation showed coarse borocarbides. Samples G2 showed significant differences in tensile properties and hardness related to tempering temperature. However, no significant differences in impact resistance (CVN) at low test temperatures (-40 ° C) were observed. Microscopy observation showed thin borocarbides. It was concluded that the formation of borocarbides is inherent in boron steels and their coarse morphology should be avoided in order to reduce embrittlement. Borocarbide morphology control is more effective to improve impact resistance than reduction ratio.

Keywords: Boron steel. Borocarbide. Hardenability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático da solidificação de uma liga binária com equilíbrio na interface sólido-líquido. (a) Diagrama de fases. (b) Perfil de composição na interface sólido-líquido. T_L , T^* , C_S^* e C_L^* e C_0 representam a temperatura <i>liquidus</i> da liga; uma temperatura hipotética entre a temperatura <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> da liga; composição do sólido na temperatura T^* ; composição do líquido na temperatura T^* ; e composição nominal da liga, respectivamente. Adaptado de ^[5]	23
Figura 2 – Diagrama esquemático de zonas de morfologias cristalinas em uma seção solidificada de um aço. São mostrados a zona coquilhada, zona colunar e a zona equiaxial. ^[5]	25
Figura 3 – Esquema de solidificação dendrítica. O líquido mais escuro representa maiores concentrações de átomos de soluto rejeitados do sólido. ^[5]	25
Figura 4 – Macroestrutura e macrosegregação de carbono em seção longitudinal de um lingote de aço de 65 toneladas. ^[6]	26
Figura 5 – Efeito previsto estatisticamente de boro na temperabilidade para vários níveis de titânio e nitrogênio. ^[6; 9]	28
Figura 6 – Produtos de solubilidade em função da temperatura para vários compostos presentes na austenita.	28
Figura 7 – Energia absorvida em ensaio de impacto realizado em -40°C em função da relação Ti/N. ^[10]	30
Figura 8- Influência do teor de boro solúvel na temperabilidade de aços baixo carbono e baixa liga. ^[3]	30
Figura 9 – Diagrama Fe-B de 0 a 100% Fe. ^[13]	31
Figura 10 – Solubilidade de boro em α e γ . ^[14]	31
Figura 11 – Seção $B_{0.005}Fe_{99.995}-B_{0.005}C_{10.652}Fe_{89.343}$ do sistema Fe-B-C. ^[19]	32
Figura 12 – Seção $B_{0.015}Fe_{99.995}-B_{0.014}C_{10.651}Fe_{89.335}$ do diagrama Fe-B-C. ^[19]	33
Figura 13 – (a) Projeção <i>Liquidus</i> ; e seções isotérmicas a (b) 1000°C; (c) 900°C e (d) 700°C para o sistema Fe-B-C. ^[19]	34
Figura 14 – Micrografia de pequena amostra de aço 0,43%C-1,59%Mn-0,0035%B aquecida a 1093°C (2000°F) e temperada em solução de hidróxido de sódio e gelo. Aumento de 500 X. Ataque: Picral-4%. ^[29]	37

Figura 15 – (a) Padrão de difração de elétrons de precipitados ao longo do contorno de grão do aço 0,15%C-1,04%Mn-0,0004%B; (b) Imagem Bright-Field (BF) do precipitado em aço com 50 ppm de boro e o padrão de difração. ^[30; 31]	37
Figura 16 – Estado do boro em função da temperatura de têmpera e produto de solubilidade (B) (C). ^[3; 20]	38
Figura 17 – Efeito da taxa de resfriamento na quantidade relativa de borocarbonetos precipitados intergranulares na ZTA do aço SAE 10B20. ^[35]	39
Figura 18 – Diagrama esquemático mostrando a influência da adição de boro na curva TTT de um aço. ^[9]	40
Figura 19 – Diagrama esquemático para a nucleação e crescimento de ferrita primária nucleada na interface $Fe_{23}(B,C)_6$ /austenita. ^[9; 40]	43
Figura 20 – Efeito do boro na temperabilidade para vários teores de carbono, no aço SAE 8600. ^[43]	44
Figura 21 - Amostra de dimensões 12x12x55 mm de aço com baixo teor de carbono (AISI 4010), temperado e revenido (950°C-30min, têmpera em óleo + revenimentos 625°C-60min). a- Variação da tensão de escoamento (Re) e tensão limite de resistência a tração (Rm) como função do teor de boro. b- Variação da temperatura de transição (ensaio de resistência ao impacto Charpy com entalhe em V). Com adição de 0,085% de vanádio. ^[26]	46
Figura 22 – Amostra de dimensões 12x12x55 mm de aço com baixo teor de carbono (AISI 4010), temperado e revenido (950°C-30min, têmpera em óleo + revenimentos 625°C-60min). a- Variação da tensão de escoamento (Re) e tensão de resistência a tração (Rm) como função do teor de boro. b- Variação da temperatura de transição (ensaio de resistência ao impacto Charpy com entalhe em V). Com adição de 0,085% de vanádio. ^[26]	46
Figura 23 – Efeito do boro solúvel no limite de resistência do aço SAE 8620. ^[43]	46
Figura 24 – Efeito do boro solúvel na resistência ao impacto (a) do aço SAE 8620 (43); (b) em metal de solda com 0,2% de carbono. ^[36]	47
Figura 25 – Tensão de escoamento e tensão limite de resistência a tração nas temperaturas de austenitização de 870, 1050 e 1200°C. ^[1]	48
Figura 26 – Propriedades mecânicas do aço de composição 0,28%C-0,30%Mn-0,08%Si-1%Cr-0,97%Mo-0,016%Ti-16ppmB em função da temperatura de revenimento: (a) Limite de resistência e tensão de escoamento; (b) resistência ao impacto Charpy @20°C. ^[34]	50
Figura 27 – Etapas do processamento de produção e respectivos produtos.	51
Figura 28 – Simulador Termomecânico Gleeble 3500.	52
Figura 29 - Esquema das perfurações para análise química.	53

Figura 30 – Diagrama esquemático da posição dos blanks removidos da amostra do grupo G1.	54
Figura 31 – Fluxo de tratamento térmico das amostras do grupo G1 com normalização em alguns casos.	54
Figura 32 – Dimensões finais de corpo de prova de ensaio de resistência ao impacto Charpy, com entalhe em V.	54
Figura 33 – Corpo de prova para teste de temperabilidade Jominy.	55
Figura 34 - Fluxo de tratamento térmico das amostras do grupo G2 com normalização em alguns casos.	55
Figura 35 - Diagrama esquemático da posição dos blanks removidos da amostra do grupo G2.	56
Figura 36 – Dimensões usinadas de corpos de prova de tração, conforme ASTM A370.	57
Figura 37 – Perfil de concentração de carbono e boro, medido linearmente da superfície (A1) para o núcleo (D2).	59
Figura 38 – Macrografia de seção transversal de amostra do grupo G1. É identificado o chamado <i>ingot pattern</i> ou padrão de lingote. A lateral do quadrado tem 155 mm.	60
Figura 39 – Resultado da simulação computacional para o teor de carbono encontrado na amostra A1.	61
Figura 40 - Resultado da simulação computacional para o teor de carbono encontrado na amostra A1 sem a presença de boro.	61
Figura 41 - Fração volumétrica percentual da fase M_2B em função da temperatura.	62
Figura 42 - Resultado da simulação computacional. A fase M_2B foi configurada como “dormente”.	63
Figura 43 – Fração volumétrica percentual da fase $M_{23}C_6$ em função da temperatura.	64
Figura 44 – Seção longitudinal de amostra do grupo G1. Defeito destacado foi analisado por microscopia óptica.	64
Figura 45 – Micrografia para análise microinclusão. Ampliação de 100X.	65
Figura 46 – Varredura total da região analisada por microscopia eletrônica. As regiões <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> serão ampliadas para melhor visualização. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.	65
Figura 47 – Ampliação das regiões <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> mostradas na Figura 46. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.	65
Figura 48 – Análise da composição química qualitativa do composto (Spectrum 1) via EDS. A imagem foi produzida por elétrons retroespalhados. Ampliação: 4000X.	66

Figura 49 – Micrografia da região segregada mostrando os precipitados de tonalidade mais escura. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.	67
Figura 50 – Análise composicional qualitativa em linha em um segmento de reta que parte da matriz e passa pelo precipitado de ferro, carbono e boro.	67
Figura 51 – Curva de ductilidade a quente – Tensão Limite de Resistência em função da temperatura do ensaio.	69
Figura 52 – Curvas de ductilidade a quente – Alongamento e Redução de Área em função da temperatura do ensaio.	69
Figura 53 – Resultados de resistência ao impacto das amostras não-normalizadas em função da temperatura de revenimento. A amostragem utilizada foi Superfície (S), Meio-raio (1/2R) e Núcleo (N).	70
Figura 54 - Resultados de resistência ao impacto das amostras normalizadas e não normalizada submetidas a austenitização (880°C) e revenimento (520°C). A amostragem utilizada foi Superfície (S), Meio-raio (1/2R) e Núcleo (N).	71
Figura 55 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 e revenida a 540 °C. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 300X.	72
Figura 56 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 e revenida a 540 °C. É possível identificar regiões de fratura frágil e micromecanismos de deformação plástica. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 300X.	73
Figura 57 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 revenida a 540 °C. É possível identificar precipitados de sulfetos de manganês e carbonetos e uma trinca que se propagou nas interfaces carboneto/matriz. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.	74
Figura 58 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 2000X.	74
Figura 59 - Análise composicional qualitativa em linha em um segmento de reta que parte da matriz e passa pelo precipitado de ferro, carbono e boro.	75
Figura 60 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 submetida a normalização a 930°C seguida de resfriamento forçado. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.	76

Figura 61 – Curva de resfriamento contínuo para as amostras do grupo G1.	77
Figura 62 – Resultados do teste de temperabilidade Jominy.....	78
Figura 63 – Micrografia da microestrutura distante 1,5 mm da extremidade resfriada. A microestrutura é martensítica. Ataque: Nital. Ampliação: 500X.	79
Figura 64 – Micrografia da microestrutura distante 50 mm da extremidade resfriada. A microestrutura encontrada é martensítica. Ataque: Nital. Ampliação: 500X.....	79
Figura 65 – Região de transição microestrutural de martensita para ferrita e perlita. Ataque: Nital. Ampliação 200X.....	80
Figura 66 – Compilação dos resultados dos testes mecânicos e tração e resistência ao impacto das amostras do grupo G2.....	82
Figura 67 – Micrografias ópticas das amostras utilizadas para ensaio de resistência ao impacto Charpy revenidas em (a) 500°C; (b) 540°C; (c) 560°C; (d) 580°C e (e) 600°C. Ataque Nital. Aumento 500X.....	83
Figura 68 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G2. É possível observar as regiões de fratura predominantemente frágil e regiões de fratura dúctil. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 600X.....	84
Figura 69 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G2 revenida a 520°C. Foi possível identificar que sulfeto de manganês na superfície de fratura do corpo de prova. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 1500X.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão de partição em equilíbrio para alguns elementos comuns nos aços. ^[5]	24
Tabela 2 – Principais estados da ocorrência de boro em aços. ^[20]	35
Tabela 3 – Ocorrência de boro nos aços ^[21]	35
Tabela 4 – Classificação dos boretos e borocarbonetos. ^[3]	35
Tabela 5 – Dados cristalográficos de alguns compostos existentes no sistema Fe-B-C	36
Tabela 6 – Comparação das variáveis analisadas em relação à temperatura de austenitização. ^[1]	49
Tabela 7 – Composição típica para o aço DIN 39MnCrB6-2	51
Tabela 8 – Resumo dos ciclos de tratamentos térmicos propostos neste trabalho	56
Tabela 9 - Resultados de análise química dos cavacos retirados das posições descritas na Figura 29, mostrado em percentual em peso.	58
Tabela 10 – Resultados do ensaio de resistência ao impacto em temperatura ambiente.	70
Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração das amostras do grupo G2.	80
Tabela 12 - Resultados do ensaio de dureza e do teste de resistência a impacto Charpy das amostras do grupo G2.	81
Tabela 13 – Resultados obtidos de resistência ao impacto. Comparação entre amostras do grupo G1 e grupo G2.	86

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Composição nominal da liga
T_L	Temperatura de início de solidificação de liga com composição C_0
T^*	Temperatura abaixo da temperatura <i>solidus</i>
C_S^*	Composição do sólido formado na temperatura T^*
C_L^*	Composição do líquido formado na temperatura T^*
C_S	Concentração de soluto no sólido
C_L	Concentração de soluto no líquido
k	Razão de partição
B_{Sol}	Concentração de boro solúvel
B_{Tot}	Concentração de boro total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Aços Especiais	21
1.2	Justificativa e Objetivos	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Aços.....	23
2.1.1	Solidificação de aços.....	23
2.2	Aços ao boro	26
2.3	Sistema Fe-B-C	30
2.3.1	Borocarbonetos	36
2.4	Temperabilidade do aço ao boro	40
2.4.1	Mecanismo de aumento da temperabilidade	40
2.4.2	Efeitos composicionais.....	43
2.5	Efeito nas propriedades mecânicas do aço	45
2.5.1	Adição de boro	45
2.5.2	Temperatura de austenitização e revenimento	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	Materiais utilizados	51
3.2	Amostragem e Análises.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1.1	Amostras do grupo G1	58
4.1.2	Amostras do grupo G2	78
5	CONCLUSÃO	87
	REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aços Especiais

O processo de fabricação dos aços especiais demanda um rígido controle de seus parâmetros a fim de obter propriedades específicas para aplicações de alto desempenho. As propriedades mecânicas finais são intimamente ligadas à microestrutura que é função de transformações regidas por princípios termodinâmicos e cinéticos que devem ser projetados e analisados para representarem, ao mesmo tempo, condições industrialmente factíveis e resultarem em boas propriedades mecânicas. A avaliação e adequação da microestrutura são essenciais para as aplicações dos aços especiais.

Componentes fabricados de aços especiais são geralmente submetidos a altas solicitações mecânicas, sejam elas durante a conformação ou uso. Conforme a aplicação, esses componentes têm restrições de características como composição química, propriedades mecânicas e dimensionais, por exemplo.

Dentre os fatores que podem influenciar a resposta destes componentes a solicitações exigidas em serviço, pode-se destacar composição química e tratamento térmico.

Assim, a produção dos aços para estes componentes requer não só o estudo dos requisitos de aplicação mas também o estudo dos processos necessários para garantir que as especificações sejam atendidas, considerando limitações de processo, de equipamentos e de custo.

Com baixo ou médio teor de carbono e com adições de boro, aços ao boro temperados e revenidos têm sido utilizados para diferentes aplicações, como indústria automotiva, de construção, de petróleo, de agricultura, de transportes e na fabricação de plataformas marítimas e tubulações.^[1; 2]

Aços com adição de boro foram estudados desde meados de 1907. Desde então, o boro tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de aços que utilizavam elementos de liga de custo mais elevado, principalmente níquel e molibdênio, com finalidade de obter aumento de temperabilidade.^[3]

Depois de vários estudos, foi reconhecido que a adição de pequenas quantidades de boro era suficiente para produzir um efeito significativo nas propriedades destes aços, combinando boa dureza e ductilidade com aumento de propriedades mecânicas quando submetida a tratamentos térmicos.^[3; 4]

1.2 Justificativa e Objetivos

O estudo de aços especiais com adição de boro tem grande aplicabilidade na produção de componentes para aplicações estruturais que exijam alta resistência mecânica e tenacidade. A justificativa do presente estudo reside na possibilidade de substituição de aços especiais com maior adição de elementos de liga por um aço com adição de boro, de menor custo.

Assim, neste trabalho avaliou-se o comportamento mecânico do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2 em função dos parâmetros de processo (grau de redução, condições de tratamento térmico).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços

2.1.1 Solidificação de aços

2.1.1.1 Microsegregação

O aço é uma liga à base de ferro e carbono (adições abaixo de 2% em peso) que admite adições de diversos elementos, entre eles: silício, manganês, níquel, cromo, cobre, alumínio, nióbio, titânio e boro.

Quando o aço líquido solidifica dois fenômenos distintos ocorrem: nucleação/crescimento dos cristais; e a consequente partição de elementos químicos entre o sólido e o líquido. A Figura 1 mostra esquematicamente a porção do diagrama de fases onde o líquido se transforma em sólido e o desenho esquemático da interface sólido-líquido com as correspondentes mudanças composicionais. ^[5]

Figura 1 – Diagrama esquemático da solidificação de uma liga binária com equilíbrio na interface sólido-líquido. (a) Diagrama de fases. (b) Perfil de composição na interface sólido-líquido. T_L , T^* , C_S^* e C_L^* e C_0 representam a temperatura *liquidus* da liga; uma temperatura hipotética entre a temperatura *liquidus* e *solidus* da liga; composição do sólido na temperatura T^* ; composição do líquido na temperatura T^* ; e composição nominal da liga, respectivamente. Adaptado de ^[5]

A composição nominal da liga (C_0) traça as modificações de fase desenvolvidas com o resfriamento. As linhas cheias representam as linhas *solidus* e *liquidus* para o sistema desta liga hipotética e marcam as mudanças na composição com a diminuição da temperatura. ^[5]

A solidificação da liga de composição C_0 começa na temperatura T_L e a intersecção da linha horizontal com a *solidus* marca a composição do primeiro sólido a se formar. O primeiro sólido tem menor concentração de elementos de liga do que o líquido. Nesta observação é

baseada a hipótese de que o sólido formado em temperatura mais alta (primeiro sólido formado a partir do líquido) sempre tem menor teor de elementos de liga ou elementos de impureza. ^[5]

Com o resfriamento, as composições do sólido e líquido acompanham as linhas *solidus* e *liquidus*, respectivamente. Em T^* , as composições do sólido e do líquido, respectivamente, são dadas por C_S^* e C_L^* e a descontinuidade nas composições na interface sólido/líquido é mostrada no esquema da Figura 1 b. A diferença na composição se intensifica com o resfriamento e, se não existir difusão suficiente para homogeneizar a fase sólida, o líquido final se solidifica com uma concentração maior de soluto do que o sólido formado em altas temperaturas. ^[5]

A redistribuição de átomos do soluto, ou partição química, durante a solidificação é mensurada pela razão de partição, k , que é definida como a razão entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e no líquido (C_L) a uma dada temperatura, como mostrado na equação abaixo. ^[5]

$$k = C_S / C_L$$

A Tabela 1 lista os valores de k , assumidos como independentes da temperatura, para alguns elementos de liga presentes nos aços. Os elementos do soluto com o menor valor de k , como o fósforo, têm maior tendência a segregar. Porém, o teor destes elementos também é um fator muito importante. O elemento manganês, por possuir concentrações muito maiores que as do fósforo nos aços comerciais, tem maior efeito absoluto em segregação e bandejamento, mesmo possuindo maior valor de razão de partição. ^[5]

Tabela 1 – Razão de partição em equilíbrio para alguns elementos comuns nos aços. ^[5]

<i>Elemento</i>	<i>k</i>
Fósforo	0,14
Nióbio	0,23
Cromo	0,33
Manganês	0,71
Níquel	0,83

Em uma microestrutura bruta de fusão, a morfologia típica desenvolvida na seção transversal é mostrada na Figura 2. A zona da superfície é chamada de zona *coquilhada* e é formada devido a uma taxa severa de resfriamento que produz uma alta taxa de nucleação de

finos grãos equiaxiais aleatoriamente orientados no líquido super-resfriado, adjacente à parede do molde.^[5]

A segunda zona que se desenvolve pelo crescimento de grãos alongados é chamada de zona *colunar*. Estes cristais colunares crescem em direções cristalográficas preferenciais, $\langle 100 \rangle$ para o caso de α e γ , promovendo o superesfriamento constitucional para regiões interdendríticas.^[5]

A região central corresponde em uma porção de cristais *equiaxiais* produzidos pela nucleação no líquido altamente superesfriado e pela ruptura de alguns cristais da região colunar pela convecção do líquido. A Figura 3 ilustra a solidificação dendrítica.^[5]

Figura 2 – Diagrama esquemático de zonas de morfologias cristalinas em uma seção solidificada de um aço. São mostrados a zona coquilhada, zona colunar e a zona equiaxial.^[5]

Figura 3 – Esquema de solidificação dendrítica. O líquido mais escuro representa maiores concentrações de átomos de soluto rejeitados do sólido.^[5]

2.1.1.2 Macrosegregação

Além do mecanismo de segregação interdendrítico, conhecido como microsegregação, existem outros mecanismos responsáveis por segregação em grandes lingotes, promovendo a diferença de concentração de soluto tanto na direção radial quanto na direção longitudinal. A segregação causada por estes fenômenos é denominada macrosegregação.

A Figura 4 ilustra os diferentes tipos de segregação que podem ocorrer em grandes lingotes. A figura também mostra o padrão esquemático de distribuição da estrutura de grãos: zona colunar próxima à superfície; zona de grãos equiaxiais globulares na região central, desde a base até por volta de 75% da altura do lingote; e zona de grãos equiaxiais dendríticos

no topo do lingote. A zona colunar tem uma composição química homogênea, que difere pouco da composição nominal da liga. ^[6]

Figura 4 – Macroestrutura e macrosegregação de carbono em seção longitudinal de um lingote de aço de 65 toneladas. ^[6]

O teor de carbono da base do lingote é menor do que o nominal, formando uma região chamada de “cone de segregação negativa”. Esta região ocupa mais de 50% da altura da região central do lingote. O fenômeno principal que origina esta segregação é a sedimentação de cristais equiaxiais nucleados para a base do lingote, em sua região central. Este sólido sedimentado, nucleado em uma temperatura maior, possui menor teor de carbono do que os grãos colunares adjacentes, gerando o padrão macroscópico de segregação negativa. ^[6]

O topo do lingote corresponde a uma região com intensa segregação positiva a qual é sobreposta a regiões de segregação intermediária. ^[6]

2.2 Aços ao boro

O boro é um elemento químico muito utilizado para aumentar a temperabilidade dos aços com baixo custo e, por isso, é considerado um elemento de liga potencial desde meados de 1907. Desde então, a adição de boro tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de aços tratados termicamente. ^[7; 8]

A ocorrência da Segunda Guerra Mundial e a escassez de muitos dos elementos convencionais para aumento de temperabilidade de alto custo (como níquel e cromo) criaram

um incentivo adicional para o uso de boro como uma alternativa para materiais estratégicos. [3]

Quando presente em pequenas concentrações, tipicamente entre 5 e 30 ppm, o boro pode retardar a decomposição da austenita e este efeito benéfico na temperabilidade é resultado da segregação deste elemento para o contorno de grão. Para maximizar este efeito é necessário controlar a precipitação, dependente dos elementos de liga e parâmetros de processo, como temperatura de austenitização e taxa de resfriamento. [4; 7; 8]

O efeito das interações entre boro, nitrogênio, alumínio e titânio ou zircônio na temperabilidade de aços baixo carbono e baixa liga foram estudados por Kapadia e colaboradores. [2; 8]

Como o boro é um elemento muito reativo, reage com oxigênio, formando óxido de boro (B_2O_3) e com nitrogênio, formando nitreto de boro (BN). Esta fração de boro é denominada boro insolúvel ou boro ineficiente. [9]

O primeiro problema na produção de aços ao boro que requerem boa temperabilidade é o controle necessário para assegurar a ótima concentração de boro solúvel no produto final. Como práticas de aciaria, a perda de efetividade do boro pela formação de B_2O_3 é prevenida realizando a adição de boro depois da adição dos desoxidantes (usualmente manganês, silício e alumínio) e utilizando procedimentos de panela e/ou molde para evitar reoxidação durante o vazamento do aço. Já a perda de efetividade do boro pela formação de BN é prevenida através da combinação de nitrogênio com fortes formadores de nitretos (Ti e Zr, por exemplo) como mostrado na Figura 5. [9]

Como o nitreto de titânio é mais estável que o nitreto de boro, a formação de TiN é favorável, comprovando a eficiência da adição de titânio na proteção do boro da associação com nitrogênio. Os produtos de solubilidade do TiN e BN em função da temperatura, mostrado na Figura 6, indicam que o nitreto de titânio é mais estável que o nitreto de boro para a faixa temperatura de 900°C a 1400°C. [5; 10]

O estudo de Kapadia e colaboradores [11] introduziu o parâmetro B_{Sol} que representa o boro “solúvel”. O boro solúvel está relacionado com os teores de nitrogênio, titânio e zircônio de acordo com a equação empírica mostrada. [3]

$$B_{Sol} = B_{Tot} - \left[(N - 0,002) - \frac{Ti}{5} - \frac{Zr}{15} \right]$$

Figura 5 – Efeito previsto estatisticamente de boro na temperabilidade para vários níveis de titânio e nitrogênio.
[6; 9]

Figura 6 – Produtos de solubilidade em função da temperatura para vários compostos presentes na austenita.

O valor de 0,0020% de nitrogênio é tomado como parte do nitrogênio que sempre está ligado com alumínio e silício. ^[9]

Desde que seja adicionado titânio suficiente para se ligar ao nitrogênio restante, pode-se dizer que todo o boro adicionado está na forma solúvel, ou seja, $B_{Sol} = B_{Tot}$. Para o cálculo da quantidade de titânio que deve ser adicionada e admitindo que não haja adição de zircônio, a equação pode ser reescrita como mostrado a seguir. Industrialmente, estudos indicam que a relação média Ti/N de aproximadamente 3,4 é o suficiente para proteção do boro. ^[9; 10]

$$Ti = 5(N - 0,002)$$

Mesmo quando o titânio é efetivo em proteger o boro, grandes partículas de TiN foram reportadas como pontos de nucleação de fratura frágil em aços ferríticos e martensíticos. Se a partícula coalescida de TiN tem um efeito deletério na tenacidade, o teor de titânio adicionado nos aços ao boro deve ser limitado aos níveis necessários para garantir o efeito do boro na temperabilidade. ^[10]

Como mostrado na Figura 7, geralmente, existe uma tendência de diminuição de tenacidade ao impacto em temperatura de -40°C em função do aumento da relação Ti/N em aços com menor teor de nitrogênio demonstram maior resistência ao impacto com mesma relação Ti/N.

Parte da redução de energia absorvida com o aumento da relação Ti/N pode ser explicada pelo aumento da fração volumétrica de partículas de TiN grosseiras. Consequentemente, em aços com alto teor de nitrogênio, é observada maior energia absorvida no teste de resistência ao impacto em aços com baixa relação Ti/N. Por outro lado, a diminuição do teor de nitrogênio em aços com alta relação Ti/N melhora a tenacidade do aço porque produz menor quantidade de nitretos precipitados. ^[10]

A curva de diâmetro ideal (função da temperabilidade) por boro solúvel possui um máximo, decrescendo para teores maiores de boro, conforme Figura 8. Diâmetro ideal é o diâmetro, em polegadas, de uma barra cilíndrica infinita no qual é possível obter 50% de martensita em seu centro em condições ideais de têmpera. ^[3; 12]

Outros fatores que influenciam a efetividade de boro nos aços de forma direta e indireta são temperatura e tempo de austenitização. A influência indireta destes fatores é relacionada ao efeito destes parâmetros de tratamento térmico na dissolução e precipitação de borocarbonetos no interior ou nos contornos de grão. ^[3; 12]

Figura 7 – Energia absorvida em ensaio de impacto realizado em -40°C em função da relação Ti/N . ^[10]

Figura 8- Influência do teor de boro solúvel na temperabilidade de aços baixo carbono e baixa liga. ^[3]

2.3 Sistema Fe-B-C

Para o estudo da influência dos elementos químicos no comportamento de uma liga, é necessário o conhecimento das fases existentes, inicialmente em equilíbrio, para o sistema de interesse. Para tanto, serão apresentados os diagramas que embasarão o estudo qualitativo do equilíbrio de aços ao boro.

O diagrama de fases do sistema Fe-B, apresentado na Figura 9, demonstra os componentes existentes em equilíbrio para toda a faixa de composição de Fe de 0% a 100%. No caso de aços comerciais, como o teor de boro é muito pequeno, uma ampliação do lado rico em Fe se faz necessária, visando reações que podem ocorrer próximo de 100% de ferro, como mostrado na Figura 10.

Figura 9 – Diagrama Fe-B de 0 a 100% Fe. ^[13]

Figura 10 – Solubilidade de boro em α e γ . ^[14]

Para o campo rico em Fe, o diagrama de fases ampliado da Figura 10 mostra as curvas *Solvus* (ou limites de solubilidade) para a fase γ e α .

Com o auxílio do diagrama de fases e das ampliações do sistema binário Fe-B, observa-se que a solubilidade do boro nas fases α ou γ é baixa, o que explica a alta propensão do boro segregar-se nas interfaces α/γ e contornos de grãos, sua tendência de formar partículas (se combinando com outros elementos) e sua forte interação com imperfeições da rede cristalina. [3; 15-18]

O diagrama de fases é modificado com a adição de outros elementos de liga ao sistema. Para o caso do sistema Fe-B-C, duas possíveis seções dos diagramas são mostradas nas Figura 11 e Figura 12. Os dois diagramas, indicam a existência das fases α / δ , γ , $\text{Fe}_3(\text{B,C})$, $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ e Fe_2B , representadas por $(\text{Fe})_{rt}$, $(\text{Fe})_{ht}$, $\text{Fe}_3\text{C m}$, $\text{Fe}_{23}\text{B}_3\text{C}_3$ e Fe_2B , respectivamente.

Figura 11 – Seção $\text{B}_{0.005}\text{Fe}_{99.995}\text{-B}_{0.005}\text{C}_{10.652}\text{Fe}_{89.343}$ do sistema Fe-B-C. [19]

Figura 12 – Seção $B_{0.015}Fe_{99.995}-B_{0.014}C_{10.651}Fe_{89.335}$ do diagrama Fe-B-C. ^[19]

A comparação entre as seções dos diagramas para os sistemas $B_{0.005}Fe_{99.995}-B_{0.005}C_{10.652}Fe_{89.343}$ e $B_{0.015}Fe_{99.995}-B_{0.014}C_{10.651}Fe_{89.335}$ mostrados nas Figura 11 e Figura 12, respectivamente, indica que o aumento do teor de boro modifica significativamente a estabilidade de algumas fases. O aumento do teor de boro diminui, por exemplo, a estabilidade das fases γ e δ e aumenta a estabilidade das fases Fe_2B , Fe_3C e líquido.

A Figura 13 mostra a projeção *Liquidus* e seções isotérmicas (1000°C, 900°C e 700°C) do sistema ternário Fe-B-C, sistema principal dos aços ao boro. É possível observar que a fase $Fe_{23}(C,B)_6$ somente é prevista abaixo de 1000°C, mostrando que, para este sistema ternário, austenitização em temperatura de 900°C não é capaz de dissolver completamente este tipo de precipitado.

Figura 13 – (a) Projeção *Liquidus*; e seções isotérmicas a (b) 1000°C; (c) 900°C e (d) 700°C para o sistema Fe-B-C. ^[19]

A adição de boro nos aços promove a formação de compostos distintos que podem ser provenientes da solubilidade de boro nos carbonetos existentes em aços comuns (formando borocarbonetos) ou da formação de boretos, nitretos ou óxidos. Usualmente, como a quantidade adicionada de boro em aços comerciais é pequena, outros compostos ocorrem em menor quantidade do quando comparado aos borocarbonetos. A Tabela 2 e a Tabela 3 mostram os principais estados da ocorrência de boro em aços e os aspectos desta ocorrência em três corridas hipotéticas (com e sem elementos de proteção), respectivamente. A Tabela 4 mostra os possíveis elementos presentes e as estruturas dos principais precipitados detectados em aços contendo boro.

Tabela 2 – Principais estados da ocorrência de boro em aços.^[20]

<i>Denominação</i>	<i>Descrição</i>
Livre ou dissolvido	Boro atômico na rede cristalina do ferro ou aprisionado nas interfaces e/ou contornos de grão
Óxido	Na forma de Fe_3BO_6
Nitreto	Na forma BN
Borocarboneto	$\text{M}_3(\text{B,C})$ ou $\text{M}_{23}(\text{B,C})_6$, com M=Fe, Cr, Ti, Mn

Tabela 3 – Ocorrência de boro nos aços^[21]

Composição	0,003% B		0,003% B, 0,04% Al		0,003% B, 0,04% Al, 0,04% Ti	
Condição do aço após solidificação	Solução sólida		Solução sólida		TiN + Solução Sólida	
Taxa de resfriamento	Baixa	Alta	Baixa	Alta	Baixa	Alta
Precipitação de: TiN AlN BN	-	-	-	-	Alta	Baixa
	-	-	Alta	Baixa	Baixa	Alta
	Alta	Baixa	Média	Ligeiramente alto	Mínima	Mínima
Boro remanescente em solução, %	Baixo (<0,0005)	Mais alto (0,0005 - 0,0010)	Médio (0,0006)	Levemente alto (0,0010)	Alto (0,0030)	Alto (0,0030)
Efeito do aquecimento do recozimento	Não há mudanças	Diminuição do boro solúvel	Não há mudanças	Diminuição do boro solúvel	Não há mudanças	Não há mudanças

Tabela 4 – Classificação dos boretos e borocarbonetos. Adaptado de^[3]

<i>Boreto e estrutura</i>	<i>Composição</i>					
	Fe	Mn	Ti	Mo	Nb	V
M_4B ortorrômbico	$\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$	Mn_4B	-	-	-	-
M_3B ortorrômbico	$\text{Fe}_3(\text{B,C})$	-	-	-	-	-
M_2B tetragonal	Fe_2B	Mn_2B	Ti_2B	Mo_2B	-	-
M_3B_2 tetragonal	Fe_3B_2	-	-	Mo_3B_2	Nb_3B_2	V_3B_2
MB ortorrômbico	FeB	MnB	TiB	MoB	NbB	VB

De uma maneira geral, o teor de boro solúvel corresponde a quantidade de boro como soluto na matriz (livre ou dissolvido), na forma de borocarbonetos do tipo $M_{23}(B,C)_6$ ou $Fe_3(B,C)$, descritos na Tabela 2. O boro insolúvel corresponde ao teor de boro na forma de nitreto de boro, óxidos e algumas inclusões não metálicas. [20]

2.3.1 Borocarbonetos

Borocarbonetos são compostos que diferem de carbonetos por admitir solução sólida de boro nos sítios ocupados pelo carbono. Os dados cristalográficos de dois possíveis borocarbonetos presentes em aços ao boro são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados cristalográficos de alguns compostos existentes no sistema Fe-B-C.

Título da Fase	Fórmula	Protótipo	Símbolo Pearson	Densidade (Mg/m^3)	Parâmetros de Célula Unitária		Ref.
			Grupo Espacial	Volume (nm^3)	Parâmetro de Rede (nm)	Ângulo ($^\circ$)	
$Fe_{23}B_3C_3$	$Fe_{23}B_{2,4}C_{3,6}$	$Cr_{23}C_6$	cF116	7,55	a=1,06	$\alpha=\beta=\gamma$	[22]
$\Theta, \tau, Fe_{23}(B,C)_6$			Fm-3m	1,191			
Fe_3C m	$Fe_3B_{0,6}C_{0,4}$	Fe_3C	oP16	7,49	a=0,533	$\alpha=\beta=\gamma$	[23]
$Fe_3(C,B)$			Pnma	0,1587	b=0,666 c=0,447		

Os borocarbonetos de ferro, que atuam diretamente no aumento da temperabilidade, possuem estrutura cristalina semelhante aos compostos $M_{23}C_6$, existentes no sistema Fe-Cr-C. [24]

Reportados pela primeira vez em 1954, os borocarbonetos de ferro $Fe_{23}(B,C)_6$, predominantes nos aços ao boro, são compostos complexos que possuem estrutura CFC com parâmetro de rede aproximadamente igual a 10,6 Å. A ocorrência do borocarboneto $M_{23}(B,C)_6$ é a característica microestrutural mais marcante em aços baixa-liga com adição de boro. [20; 25; 26]

A nucleação de precipitados $M_{23}(B,C)_6$ ocorre preferencialmente em discordâncias e em interfaces incoerentes (contorno de grão austenítico). A morfologia do precipitado segue a relação de orientação com a matriz conforme descrito a seguir. [27; 28]

$$\{100\}_\gamma \parallel \{100\}_{M_{23}C_6}$$

A precipitação de borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ em contornos de grão já foi observada tanto em microscopia óptica quanto em microscopia de transmissão, como mostrado nas Figura 14 e Figura 15, respectivamente.

Figura 14 – Micrografia de pequena amostra de aço 0,43%C-1,59%Mn-0,0035%B aquecida a 1093°C (2000°F) e temperada em solução de hidróxido de sódio e gelo. Aumento de 500 X. Ataque: Picral-4%. [29]

Figura 15 – (a) Padrão de difração de elétrons de precipitados ao longo do contorno de grão do aço 0,15%C-1,04%Mn-0,0004%B; (b) Imagem Bright-Field (BF) do precipitado em aço com 50 ppm de boro e o padrão de difração. [30; 31]

A presença de boro afeta de várias maneiras a precipitação dos compostos $M_{23}C_6$. A quantidade dos precipitados $M_{23}(B,C)_6$ aumenta com o aumento do teor de boro no aço. Outros autores atribuíram o efeito de refino destes precipitados à adição de boro em aços temperados e revenidos, reportando que os precipitados nos contornos de grão do aço inoxidável 316 com adição de boro são mais finos quando comparados ao aço sem adição de boro. Este efeito ocorre porque a adição de boro diminui a cinética de coalescimento dos precipitados $M_{23}C_6$. [3, 32]

A completa dissolução dos precipitados $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ é reportada para temperaturas acima de 1100°C e acima de 950°C para aços contendo 0,2% e 0,6% em peso de carbono, respectivamente. [4; 33; 34]

Experimentos conduzidos via microscopia de campo iônico demonstram que, para baixas temperaturas de austenitização (menores que 1000°C), alguns precipitados contendo boro não são dissolvidos. Para melhor explicar este fenômeno, foi proposto um diagrama que estima as condições de segregação ou precipitação do boro, para uma dada composição e temperatura de austenitização. A Figura 16 mostra o estado da adição de boro em função da temperatura de austenitização e produto de solubilidade (B) (C). [3]

Figura 16 – Estado do boro em função da temperatura de têmpera e produto de solubilidade (B) (C). [3; 20]

Estudos realizados em regiões soldadas e Zona Termicamente Afetada do aço SAE 10B20 mostraram que existe grande influência da taxa de resfriamento na precipitação de borocarbonetos $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$. De maneira geral, baixas taxas de resfriamento promovem grande precipitação enquanto altas taxas de resfriamento tendem a retardar a precipitação de borocarbonetos. [35; 36]

A ocorrência massiva de borocarbonetos foi observada no aço SAE 10B22 austenitizado a 1000°C e resfriado em taxas de $0,5^\circ\text{C/s}$ e 5°C/s . Não foi possível identificar estes precipitados nas amostras submetidas a taxas de resfriamento acima de 10°C/s , indicando que a temperatura de 1000°C foi suficiente para dissolver os borocarbonetos que precipitaram durante o resfriamento. [20]

A Figura 17 mostra o efeito da taxa de resfriamento na quantidade relativa de borocarbonetos precipitados em contornos de grão.^[35]

Figura 17 – Efeito da taxa de resfriamento na quantidade relativa de borocarbonetos precipitados intergranulares na ZTA do aço SAE 10B20.^[35]

Para taxas de resfriamento acima de 3,7°F/s (aproximadamente 2,1°C/s), como resposta da redução do número de núcleos promovida pela alta taxa de resfriamento, a quantidade relativa de borocarbonetos precipitados em contorno decresce, chegando a níveis não detectáveis para taxas acima de 140°F/s (aproximadamente 77,8°C/s). Para taxas de resfriamento abaixo de 3,7°F/s (aproximadamente 2,1°C/s), o crescimento dos precipitados ocorre e a quantidade relativa de borocarbonetos precipitados em contorno também decresce.^[35]

Além das técnicas de medição direta usadas para estudar os precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ no contorno de grão, o teste de temperabilidade Jominy pode ser usado para estudar, indiretamente, este processo de precipitação.^[4]

2.4 Temperabilidade do aço ao boro

A Figura 18 mostra, de uma maneira geral, o efeito da adição de boro na curva de transformação isotérmica de aços. Alguns mecanismos propostos para o aumento de temperabilidade serão dispostos a seguir.

Figura 18 – Diagrama esquemático mostrando a influência da adição de boro na curva TTT de um aço.^[9]

2.4.1 Mecanismo de aumento da temperabilidade

Dos diversos mecanismos de aumento de temperabilidade propostos que sobreviveram até os dias atuais, todos assumem que o boro influencia a temperabilidade retardando a nucleação de ferrita, sem apresentar alteração significativa nas propriedades termodinâmicas da austenita ou ferrita. As hipóteses são baseadas no grande efeito de pequenos teores de boro e em observações experimentais que mostram que a adição deste elemento não influencia significativamente a taxa de crescimento da ferrita ou taxa de nucleação de martensita.^[37]

Sabendo que a ferrita geralmente é nucleada em contornos de grão de austenita porque é uma região de grande energia interfacial, todos os mecanismos focam em mudanças que podem ocorrer nestes contornos durante austenitização e tratamentos de decomposição da austenita.^[37]

Com a solubilidade típica de boro de aproximadamente 10 ppm em peso, existe somente 1 átomo de boro para cada 20.000 átomos de ferro, tornando os efeitos sobre o bulk não significantes. Por outro lado, para tamanhos de grão maiores que 30 μm , existem mais de um átomo de boro para cada átomo de ferro existente no contorno de grão. Com a possibilidade da concentração de boro atingir níveis significativos nos contornos, mecanismos para retardar a nucleação de ferrita puderam ser considerados.^[37]

2.4.1.1 Redução da energia do contorno de grão austenítico

Um dos primeiros mecanismos de aumento de temperabilidade proposto foi a difusão de boro para o contorno de grão austenítico, causando diminuição da energia interfacial do contorno e, conseqüentemente, tornando-os menos favoráveis a nucleação de ferrita. A maior objeção a esta teoria é a de que a redução de energia, estimada como menos de 1%, é muito pequena para que o seu efeito seja significativo. ^[38]

Por outro lado, trabalhos ^[39] mostraram que a magnitude do efeito depende da forma do núcleo de ferrita e que, em condições próprias de morfologia de núcleos e energia superficial, mesmo 1% de mudança na energia interfacial pode variar a taxa de nucleação em um fator de 10, valor grande o suficiente para explicar as diferenças na temperabilidade. ^[37]

2.4.1.2 Redução da difusividade

Existe evidência de que o boro diminui a autodifusão do ferro nos contornos de grão de austenita. Isto pode explicar porque o boro retarda a nucleação de ferrita em ligas sem carbono, desde que a taxa de nucleação seja proporcional à difusividade do ferro. Por outro lado, em aços, usualmente assume-se que é a difusividade de carbono que controla a taxa de transformação. Embora seja possível que o boro também reduza a difusividade do carbono através de bloqueio de sítios intersticiais ou aumentando o módulo do contorno de grão, essas possibilidades não foram verificadas experimentalmente. ^[37]

2.4.1.3 Redução do número de sítios

O primeiro mecanismo, que trata da redução da energia de contorno de grão, assume que o contorno de grão da austenita pode ser tratado como um contínuo com nucleação possível em qualquer sítio do contorno. Por outro lado, se a natureza cristalográfica do contorno de grão for considerada, observa-se que mesmo em contornos de alto ângulo (onde a nucleação é favorável), existem regiões de alta e baixa densidade atômica. Se as regiões de baixa densidade atômica são favoráveis para nucleação de ferrita, é possível que o boro diminua esta nucleação preenchendo os sítios vazios segregando nestes locais ou precipitando borocarbonetos. ^[37]

Se o boro contamina metade dos sítios, a curva de formação da ferrita no diagrama TTT será deslocada por um fator de dois. Se todos os sítios forem contaminados, a ferrita será nucleada em outro sítio com uma taxa de nucleação reduzida. Uma das características

atrativas deste mecanismo é que não existe limite de deslocamento da curva de formação de ferrita no diagrama TTT e que, em princípio, pode existir boro suficiente para saturar este volume vazio. Por essas características, este mecanismo explica porque pequena quantidade de boro tem um efeito significativo. ^[37]

2.4.1.4 Nucleação de ferrita em borocarbonetos

Foi observado que os precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ podem ser precursores de formação de ferrita. Segundo as teorias da redução da energia do contorno de grão, da redução da difusividade e da competição de sítios vazios, a precipitação e coalescimento destes compostos remove boro do contorno de grão e diminui o efeito da inibição. Eles sugerem que os borocarbonetos precipitados bloqueiam a nucleação de ferrita somente quando têm pequena dimensão mas favorecem a nucleação em suas próprias interfaces quando são grandes. A inibição da nucleação de ferrita por pequenas partículas precipitadas e a nucleação de ferrita assistida por grandes partículas pode ser explicada pelo aumento de energia interfacial decorrente da perda de coerência ocorrida durante o crescimento. ^[37]

A observação da influência da precipitação de borocarbonetos não difere dos outros mecanismos mas insere um novo mecanismo de temperabilidade. Segundo o mecanismo proposto, mesmo que haja uma redução na taxa de crescimento da ferrita, este efeito não é o que rege a temperabilidade de aços ao boro. ^[37]

A interface entre o precipitado $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$, formados no resfriamento partindo de grandes temperaturas, e o contorno de grão tem sua energia reduzida significativamente quando comparada à energia do contorno de grão sem modificação. Como resultado, é esperado que a nucleação de ferrita seja inibida deste lado do contorno. ^[9]

A Figura 19 mostra um diagrama esquemático da nucleação e crescimento de ferrita na interface $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ /austenita. Devido a coerência com o grão γ_1 (Figura 19a), ferrita primária irá nuclear somente na interface γ_2 , que não possui coerência (Figura 19b). Neste caso, ferrita primária vai crescer dentro do grão γ_2 (Figura 19c) e envolverá completamente o precipitado (Figura 19d), resultando em uma forma assimétrica. ^[9]

Se o diâmetro médio do precipitado for pequeno o suficiente para não gerar regiões de contornos incoerentes significantes, o resultado é a inibição da nucleação de ferrita na grande maioria dos grãos. A existência de grandes precipitado $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ é a causa da diminuição da temperabilidade com o aumento do teor de boro, mostrado na Figura 8. ^[9; 41]

Figura 19 – Diagrama esquemático para a nucleação e crescimento de ferrita primária nucleada na interface $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6/\text{austenita}$.^[9; 40]

2.4.2 Efeitos composicionais

2.4.2.1 Efeito do carbono

Mesmo quando o teor ótimo de boro efetivo está presente no aço, o efeito do boro na temperabilidade pode variar significativamente com a composição química do aço, principalmente com o teor de carbono. Em um dos primeiros estudos sobre os aços ao boro, Rahrer e Armstrong^[42] investigaram o efeito do boro em uma grande variedade de aços comerciais produzidos com teores de carbono variando de 0,1 a 1,0% e baixo teor de elementos de liga. De uma análise de seus próprios dados, os autores calcularam que o fator de temperabilidade do boro, F_β , diminui com o aumento do teor de carbono, em muitos aços, de acordo com a seguinte equação.^[9]

$$F_\beta = 1 + 1,5 \cdot (0,9 - \%C)$$

O fator de temperabilidade do boro é definido como a relação entre o diâmetro ideal medido do teste de temperabilidade Jominy e o diâmetro ideal calculado com base na composição química (excluindo o boro) e tamanho de grão.^[9]

De acordo com a equação de fator de temperabilidade, a adição de boro é muito efetiva no aumento de temperabilidade de aços baixo carbono mas é ineficiente em aços que contêm

mais de 0,9% de carbono. A diminuição do fator de temperabilidade do boro, indicativo de que a liga com adição de boro difere menos da liga sem adição de boro, com o aumento do teor de carbono em aços hipoeutetóides pode ser explicada com base no fato de que o carbono, assim como o boro, retarda a reação de formação de ferrita proeutetóide. ^[9]

O degrau presente no resultado do fator de temperabilidade do boro associado a uma concentração particular de carbono indica que o efeito do boro na temperabilidade nos aços de variadas composições não pode ser explicado com uma simples correlação com o teor de carbono. A força do efeito do boro parece ser dependente da transformação global de austenita mais do que qualquer outra variável composicional. ^[9]

O efeito do carbono na temperabilidade de aços ao boro é ilustrado na Figura 20. O conceito de temperabilidade que foi adotado é o que envolve a distância Jominy que coincide com a diminuição de dureza de 50, 100 e 125 HV abaixo da obtida no final do corpo de prova temperado (H_{max}). ^[43]

É mostrado que o carbono tem um efeito importante na temperabilidade de aços sem adição de boro. Entretanto, em aços temperados com adição de boro, o aumento do teor de carbono acima de 0,6% não tem efeito significativo na temperabilidade. ^[43]

Figura 20 – Efeito do boro na temperabilidade para vários teores de carbono, no aço SAE 8600. ^[43]

2.4.2.2 Efeitos de outros elementos de liga

É notável que exista um efeito sinérgico na adição de molibdênio em aços ao boro. Já foi observado que o aumento do teor de molibdênio reduz o coalescimento do borocarboneto $M_{23}(C,B)_6$ em contornos de grão. Este efeito é atribuído ao comportamento do molibdênio de

dificultar a difusão de carbono. A diminuição da taxa de difusão, por sua vez, contribui no aumento de boro em solução sólida e tende a gerar precipitados menores. [30, 44]

2.5 Efeito nas propriedades mecânicas do aço

2.5.1 Adição de boro

O uso principal de aços ao boro é na condição temperado e revenido e a literatura apresenta alguns resultados divergentes da influência da adição de boro nas propriedades de aços nesta condição. Os dois conjuntos de dados resumidos nas Figura 21 e Figura 22 correspondem a condições típicas encontradas em aços com baixo teor de carbono e médio teor de carbono, respectivamente. [26]

Na Figura 21, fica claro observar que a adição de 15 a 25 ppm de boro aumenta tanto a resistência a tração (tensão de escoamento e tensão limite de resistência a tração) quanto a resistência ao impacto (mensurada a partir da temperatura de transição dúctil-frágil 50%) para um aço com 0,10% de carbono. Por outro lado, maior teor de boro ainda aumenta a resistência a tração mas diminui a tenacidade. [26]

O efeito na resistência a tração também pode ser visto na Figura 23 que mostra o limite de resistência do aço SAE 8620 em função do teor de boro solúvel. Pode ser observado que tensão limite de resistência aumenta rapidamente de 1000 N/mm², em aços sem adição de boro, para aproximadamente 1390 N/mm², para teores de boro de 0,001%. Maiores adições promovem uma redução significativa nesta propriedade. [43]

O aumento de resistência é explicado pela transformação completa da estrutura do corpo de prova em martensita (processo assistido pela adição de boro) e a diminuição da tenacidade está provavelmente relacionada ao aumento da ocorrência de grandes precipitados. [26]

Por outro lado, o efeito da adição de boro não aparece na Figura 22, onde o corpo de prova é pequeno o suficiente para ser temperado totalmente mesmo com teores de 0,25% de carbono. É possível que o maior teor de boro fragilize a estrutura martensítica pela nucleação de trincas em borocarbonetos de grandes dimensões (fragilização de contornos de grão por borocarbonetos precipitados). [26]

Figura 21 - Amostra de dimensões 12x12x55 mm de aço com baixo teor de carbono (AISI 4010), temperado e revenido ($950^{\circ}C$ -30min, têmpera em óleo + revenimentos $625^{\circ}C$ -60min). a- Variação da tensão de escoamento (R_e) e tensão limite de resistência a tração (R_m) como função do teor de boro. b- Variação da temperatura de transição (ensaio de resistência ao impacto Charpy com entalhe em V). Com adição de 0,085% de vanádio.^[26]

Figura 22 - Amostra de dimensões 12x12x55 mm de aço com baixo teor de carbono (AISI 4010), temperado e revenido ($950^{\circ}C$ -30min, têmpera em óleo + revenimentos $625^{\circ}C$ -60min). a- Variação da tensão de escoamento (R_e) e tensão de resistência a tração (R_m) como função do teor de boro. b- Variação da temperatura de transição (ensaio de resistência ao impacto Charpy com entalhe em V). Com adição de 0,085% de vanádio.^[26]

Figura 23 - Efeito do boro solúvel no limite de resistência do aço SAE 8620.^[43]

Em barras com diâmetros relativamente maiores, onde o boro pode ser ineficiente em promover um aumento de resistência, os aços ao boro apresentam baixa resistência ao

impacto. Entretanto, este efeito particular não parece estar relacionado à temperabilidade, mas sim ao diâmetro da barra e à taxa de resfriamento. O efeito pode ser relacionado à precipitação ou uma segregação mais severa de boro para os contornos de grão em baixas taxas de resfriamento. [43]

As propriedades de resistência ao impacto de barras com 28,5 mm de diâmetro de aço da série SAE 8600 temperados em óleo a partir de uma austenitização a 900°C e revenidos a 180°C por 60 minutos são mostrados na Figura 24a, que deve ser considerada em conjunto com os dados de resistência a tração, mostrados na Figura 23. [43]

A adição de pequenas quantidades de boro, que produz um aumento significativo no limite de resistência a tração, também produz uma queda considerável na tenacidade. Com o aumento do boro solúvel até 10 ppm, existe uma recuperação, mas maiores adições voltam a produzir declínio na resistência ao impacto, conforme mostrado na Figura 24a. Comercialmente, as práticas inibem a adição de boro acima de 0,0025% e, portanto, visam inibir este efeito deletério. Este efeito também é observado no estudo de soldas de aço ao boro (SAE 10B20), mostrado na Figura 24b. O aumento do teor de boro solúvel acima do valor ótimo promove a diminuição da resistência ao impacto, causada pela precipitação de borocarbonetos de grandes dimensões. [36, 43]

Figura 24 – Efeito do boro solúvel na resistência ao impacto (a) do aço SAE 8620 (43); (b) em metal de solda com 0,2% de carbono. [36]

2.5.2 Temperatura de austenitização e revenimento

Estudos sobre influência da temperatura de austenitização (três níveis) na precipitação dos carbonetos existentes em um aço com baixo teor de liga e com adição de boro foram realizados por Suski e Oliveira. [1]

A presença de borocarbonetos, $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$, e cementita, Fe_3C , nas três condições de austenitização estudadas (870°C, 1050°C e 1200°C) e a variação de tamanho médio destas fases precipitadas, indicam que os borocarbonetos têm a tendência de coalescer na temperatura de austenitização de 870°C. Nas duas outras temperaturas de austenitização, estas fases são solubilizadas e reprecipitadas.^[1]

A temperatura de austenitização de 870°C é abaixo da temperatura de solubilização de $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$, o que causa um aumento no tamanho dos precipitados, atingindo 55 ± 3 nm. Em 1050°C e 1200°C, a temperatura de solubilização dos borocarbonetos é atingida, criando precipitados de tamanho médio de 15 ± 2 nm.^[1]

Outro fator importante é que o aumento da temperatura de austenitização favorece o crescimento de grão austenítico. O crescimento de grão diminui a área de contorno, aumentando a concentração de boro no contorno e favorecendo a precipitação de borocarbonetos maiores na austenitização em temperatura de 1200 °C.^[1]

No trabalho de Suski e Oliveira^[1], foram obtidos resultados de teste de tensão uniaxial de amostras temperadas à partir das temperaturas de austenitização 870 °C, 1050 °C e 1200 °C, mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Tensão de escoamento e tensão limite de resistência a tração nas temperaturas de austenitização de 870, 1050 e 1200°C.^[1]

A pequena variação na tensão de escoamento de 870 para 1050 °C pode ser explicado por dois efeitos concorrentes: o tamanho de grão austenítico, que aumenta com a temperatura de austenitização; e o aumento do percentual de martensita, que aumenta a tensão de escoamento.^[1]

A variação da tensão limite de resistência com o aumento da temperatura de austenitização de 870 °C para 1050 °C é explicada pela variação do teor de martensita. Os borocarbonetos sem coerência no aço tratado a 870°C, e a grande precipitação de

borocarbonetos aliado a diminuição do teor de martensita por supersaturação da matriz, no aço tratado a 1200 °C reduzem a tensão limite de resistência. ^[1]

Como comparação, o resumo dos resultados obtidos no trabalho de Suski e Oliveira ^[1] são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação das variáveis analisadas em relação à temperatura de austenitização. ^[1]

	<i>870°C</i>	<i>1050°C</i>	<i>1200°C</i>
$\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$	Grosseiro	Fino em pequena quantidade	Fino em grande quantidade
Fe_3C	Presente	Presente	Presente
Martensita	↓	↑	↓
Bainita	↑	↓	↑
Tensão de escoamento	↑	=↓	↓
Tensão limite de resistência	↓	↑	↓
Temperabilidade	↓	↑	↓

(↓) Redução da variável observada;

(↑) Aumento da variável observada;

(=↓) Aproximadamente igual ou pequena redução.

Estudos com aço com baixo teor de carbono e adição de boro temperados e revenidos mostram a influência da temperatura de revenimento nas propriedades mecânicas de tração e impacto (Figura 26). ^[34]

No aço 0,28%C-0,30%Mn-0,08%Si-1%Cr-0,97%Mo-0,016%Ti-16ppmB, foi verificado que o revenimento em temperaturas superiores a 600°C promove a precipitação de cementita em contorno de grão. Este efeito é provavelmente o responsável pela fragilização não usual encontrada para temperaturas de revenimento acima de 600°C. ^[34]

Figura 26 – Propriedades mecânicas do aço de composição 0,28%C-0,30%Mn-0,08%Si-1%Cr-0,97%Mo-0,016%Ti-16ppmB em função da temperatura de revenimento: (a) Limite de resistência e tensão de escoamento; (b) resistência ao impacto Charpy @20°C.^[34]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho, produziu-se e analisou-se barras laminadas do aço especial DIN 39MnCrB6-2 obtido da linha de produção da empresa Gerdau S.A. – Aços Especiais Brasil, unidade Pindamonhangaba. A composição típica deste aço é mostrada na Tabela 7.

As barras laminadas foram produzidas seguindo as etapas de fusão e refino, lingotamento convencional, laminação de desbaste e laminação final. O fluxo de produção e os respectivos produtos são mostrados na Figura 27. O elemento químico boro é adicionado durante a etapa de refino secundário na forma de ferro-liga em pó no interior de um invólucro de inox.

Tabela 7 – Especificação média de composição para o aço DIN 39MnCrB6-2.

<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>B</i>
% em peso	0,39	≤0,40	1,55	0,025 máx	0,035 máx	0,45	-	-	0,0029

Figura 27 – Etapas do processamento de produção e respectivos produtos.

Todas as amostras analisadas foram provenientes de uma mesma corrida, apresentando mesmas condições de processamento na preparação do aço líquido.

3.2 Amostragem e Análises

Realizou-se uma amostragem em barras laminadas com bitola quadrada de 155 mm, provenientes do processo de laminação de desbaste. As amostras tinham dimensões de 155 mm x 155 mm de seção transversal com comprimentos que variam de 20 a 200 mm. Este grupo de amostras foi denominado G1, conforme Figura 27.

Seguindo o sentido de laminação das barras, foram retirados 30 corpos de prova de regiões próximas das superfícies das barras para realização de ensaio de tração à quente nas temperaturas de 850, 900, 950, 1000, 1025, 1050, 1100, 1150, 1175, 1200, 1250 e 1300°C. O ensaio de tração a quente tem como principais finalidades obter a curva de plasticidade em

função da temperatura e mapear se ocorre algum fenômeno de fragilização dentro desta faixa de temperatura.

Seguindo o sentido de laminação da barra, foram retiradas mais 30 amostras de regiões próximas das superfícies das barras para realização de ensaio termomecânico e obtenção da curva de transformação por resfriamento contínuo (CCT). A informação disponibilizada nesta curva ajuda a prever microestruturas e auxilia a modelagem de tratamentos térmicos para este aço.

Os ensaios de tração a quente e os ensaios termomecânicos para obtenção da CCT foram realizadas no Simulador Termomecânico Gleeble 3500 instalado no laboratório metalúrgico da Gerdau S.A. – Aços Especiais Brasil, unidade Charqueadas. O simulador é mostrado na Figura 28.

Figura 28 – Simulador Termomecânico Gleeble 3500.

Na seção transversal de uma das amostras do grupo G1, foram realizados oito furos de 2,5 mm de diâmetro distribuídos linearmente do centro até a superfície, conforme Figura 29. Os cavacos removidos destas perfurações foram utilizados para análise química, através de emissão óptica. As análises químicas foram realizadas no laboratório da Gerdau, unidade Pindamonhangaba.

Com os resultados da análise química, foi possível mapear a variação de composição química em função da distância até o centro, identificar os padrões de segregação e simular as fases estáveis para cada composição.

A simulação foi realizada através do software ThermoCalc® com base de dados TCFE6. Para todas as simulações, a fase *grafite* foi configurada como “dormente”, permitindo a formação de Fe_3C e caracterizando os diagramas como metaestáveis. Todas as simulações

foram obtidas considerando que o aumento do teor de carbono diminuiria somente o teor de ferro, mantendo constante a concentração dos outros elementos de liga.

Figura 29 - Esquema das perfurações para análise química de amostra do grupo G1.

Foram realizadas análises por microscopia óptica e eletrônica de varredura das seções longitudinais de amostras do grupo G1. As análises por microscopia óptica tinham como objetivo a identificação dos microconstituintes e microinclusões presentes. A análise de microscopia óptica de microinclusões exigiu têmpera prévia da amostra partindo de uma temperatura de austenitização de 860°C com finalidade de evitar descolamento de partículas.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas mesmas amostras preparadas para microscopia óptica, para avaliação de possível segregação. A presença de determinados elementos químicos foi identificada qualitativamente por EDS. As análises de microscopia óptica foram realizadas no laboratório metalúrgico da Gerdau, unidade Pindamonhangaba, e as análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no equipamento TM3000-Tabletop-Microscope da HITACHI, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais - EEL-USP.

As amostras submetidas aos tratamentos térmicos representam metade da seção da barra de origem, conforme região destacada na Figura 30. Novas amostras, chamados *blanks*, com dimensões aproximadas de 15 mm x 15 mm x 120 mm, foram retiradas das amostras tratadas do grupo G1. Como as amostras do grupo G1 possuem grande seção, foi possível distinguir os *blanks* provenientes da superfície, meio-raio e núcleo. A Figura 30 mostra o diagrama esquemático de retirada dos *blanks*.

Figura 30 – Diagrama esquemático da posição dos blanks removidos da amostra do grupo G1.

Os tratamentos térmicos foram constituídos de normalização (em alguns casos) seguida de austenitização e revenimento. Os *blanks* que sofreram normalização foram aquecidos até as temperaturas de 930°C e 1200°C por 60 minutos, e foram resfriados ao ar forçado. A austenitização ocorreu em temperatura de 880°C por 120 minutos, seguido de têmpera em óleo e revenimento em temperaturas entre 520 e 560°C por 240 minutos. Após revenimento, os *blanks* foram resfriados em ar calmo. O fluxo de tratamentos térmicos realizados nas amostras do grupo G1 é mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Fluxo de tratamento térmico das amostras do grupo G1 com normalização em alguns casos.

Após o tratamento, os *blanks* foram, então, cortados, fresados e retificados, constituindo um corpo de prova de teste de impacto Charpy Tipo A e atingindo as dimensões previstas na norma ASTM E23 Tipo A, conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32 – Dimensões finais de corpo de prova de ensaio de resistência ao impacto Charpy, com entalhe em V.

Os corpos de prova testados em temperatura ambiente tiveram suas superfícies de fratura e suas seções transversais avaliadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Também foram retiradas amostras de barras provenientes da laminação final, com bitola redonda de diâmetro 34,93 mm. Este grupo de amostras foi denominado G2.

Neste grupo de amostras, houve a caracterização da temperabilidade Jominy seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM A255. O tratamento térmico para este teste foi composto de normalização e a austenitização para a têmpera na barra original (bitola 34,93 mm) em temperaturas de 870 e 845°C, respectivamente. O *blank* foi usinado até atingir as dimensões mostradas na Figura 33. O ensaio da temperabilidade foi realizado no laboratório metalúrgico da Gerdau, unidade Pindamonhangaba.

Figura 33 – Corpo de prova para teste de temperabilidade Jominy.

Os *blanks* foram tratados termicamente em tratamentos compostos de normalização em 930°C por 60 minutos (em alguns casos) seguida de austenitização a 880°C por 60 minutos, têmpera em óleo e revenimento nas temperaturas entre 500 e 600°C por 120 minutos. Após revenimento, os *blanks* foram resfriados ao ar calmo. O fluxo de tratamentos térmicos realizados nas amostras do grupo G2 é mostrado na Figura 34.

Figura 34 - Fluxo de tratamento térmico das amostras do grupo G2 com normalização em alguns casos.

Foram retiradas amostras (“*blanks*”), de aproximadamente 30 mm x 30 mm x 300 mm de amostras do grupo G2 após tratamento térmico. Como as barras laminadas pertencentes ao grupo G2 possuem pequeno diâmetro, a retirada dos *blanks* foi realizada somente no meio-

raio. O diagrama esquemático de retirada dos *blanks* de amostras do grupo G2 é mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Diagrama esquemático da posição dos blanks removidos da amostra do grupo G2.

O resumo dos ciclos de tratamentos térmicos realizados é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resumo dos ciclos de tratamentos térmicos propostos neste trabalho.

	<i>Normalização</i>	<i>Austenitização</i>	<i>Meio de Têmpera</i>	<i>Revenimento</i>	<i>Resfriamento</i>
<i>Grupo de amostras</i>	<i>Temperatura - tempo (°C-min)</i>	<i>Temperatura - tempo (°C-min)</i>		<i>Temperatura - tempo (°C-min)</i>	
G1	930 - 60	880 - 120	Óleo	520 - 240	Ar calmo
	1200 - 60			520 - 240	
	Sem normalização			520 a 560 - 240	
G2	930 - 60	880 - 60	Óleo	500 - 120	Ar calmo
	Sem normalização			500 a 600 - 120	

Após o tratamento, os *blanks* do grupo G2 foram então preparados para ensaio de resistência ao impacto e resistência a tração. A preparação dos corpos de prova de resistência ao impacto Charpy Tipo A envolveu corte, fresamento e retífica, atingindo as dimensões previstas na norma ASTM E23 Tipo A, conforme mostrado na Figura 32. A preparação do corpo de prova de tração envolveu usinagem para as dimensões previstas na norma ASTM E370, mostradas na

Figura 36.

Dimensões do Corpo de Prova Padrão (mm)

Diâmetro Nominal	12,5
G – Comprimento útil no teste	$50,0 \pm 0,10$
D – Diâmetro	$12,5 \pm 0,25$
R – Raio de curvatura	10
A – Comprimento com seção reduzida	60

Figura 36 – Dimensões usinadas de corpos de prova de tração, conforme ASTM A370.

Os testes de resistência ao impacto do grupo G2 foram realizados em temperatura de -40°C e temperatura ambiente, no laboratório metalúrgico da Gerdau, unidade Pindamonhangaba.

Os corpos de prova testados em ensaio de resistência ao impacto tiveram suas seções transversais avaliadas por microscopia óptica para identificação dos microconstituintes presentes e foram submetidos à medição de dureza Rockwell C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Amostras do grupo G1

4.1.1.1 Análise química

Os resultados de análise química por espectrometria de emissão óptica obtidos dos cavacos removidos da amostra do grupo G1 conforme Figura 29, são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de análise química dos cavacos retirados das posições descritas na Figura 29, mostrado em percentual em peso.

Amostra	A		B		C		D		Média	Erro total
	1	2	1	2	1	2	1	2		
C	0,381	0,373	0,368	0,364	0,360	0,358	0,355	0,347	0,363	0,003
Mn	1,57	1,57	1,56	1,55	1,57	1,57	1,56	1,53	1,56	0,022
Cr	0,59	0,58	0,59	0,58	0,58	0,60	0,60	0,59	0,59	0,012
Mo	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,004
B	0,0022	0,0022	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,0020	0,0021	0,0021	0,0002
B_{solúvel}	0,0018	0,0018	0,0017	0,0018	0,0017	0,0018	0,0016	0,0017	0,0017	0,0002

Na Tabela 9 cada valor de composição química mostrado é resultado da média de três análises. O erro de cada elemento é resultante da combinação do desvio padrão das três análises em cada ponto e da incerteza de medição, obtida no manual de calibração do equipamento.

Os resultados listados na Tabela 9 evidenciam a existência de pequenas diferenças composicionais nos cavacos analisados. As diferenças entre os resultados das análises de composição química nos cavacos mostram o efeito da macrossegregação presente no lingote original.

A análise dos dados obtidos mostra que o carbono apresenta maior segregação, caracterizando-se como o único elemento que possui variação composicional significativa ao longo da seção transversal. O teor de carbono é maior em regiões superficiais do lingote quando comparado regiões centrais, evidenciando a ocorrência de segregação negativa. É possível inferir que a amostra escolhida para a realização das análises químicas provém da região da base do tarugo de origem.

Embora a concentração de boro varie em função da distância ao centro da amostra, estas variações são pequenas e comparáveis ao erro total. Do mesmo modo, o método de análise utilizado para as análises não tem precisão suficiente para mostrar variação

significativa na composição dos outros elementos analisados em função da distância ao centro do tarugo.

A fim de exemplificar melhor a segregação encontrada ao longo da amostra e analisar as concentrações dos elementos formadores do boro carboneto $M_{23}(B,C)_6$, foram construídos perfis de composição para os elementos carbono e boro, mostrados na Figura 37.

Figura 37 – Perfil de concentração de carbono e boro, medido linearmente da superfície (A1) para o núcleo (D2).

A relação entre os elementos titânio e nitrogênio, Ti/N, tem média 4,63 entre os pontos analisados. Esta relação Ti/N aliada ao valor obtido de boro efetivo nas análises químicas, comprova que a adição de titânio foi eficiente na proteção do boro da associação com o nitrogênio.

Na macrografia da seção longitudinal de uma amostra do grupo G1, mostrado na Figura 38 é possível identificar o chamado *ingot pattern*, ou padrão de lingote, que demonstra o padrão de solidificação do lingote que originou a barra laminada. Este padrão denota a região visivelmente mais segregada (direta ou indiretamente). Em função da redução empregada na laminação, não é possível identificar a estrutura bruta de fusão.

Figura 38 – Macrografia de seção transversal de amostra do grupo G1. É identificado o chamado *ingot pattern* ou padrão de lingote. A dimensão da aresta da seção quadrada desta amostra é 155 mm.

4.1.1.2 Simulação computacional

Os resultados de simulação termodinâmica computacional mostrados a seguir foram obtidos através do software ThermoCalc® utilizando base de dados TCFE6.

Com exceção do carbono, que apresentou variação significativa de composição química da superfície para o núcleo, as composições de cromo, níquel, silício, boro (efetivo), manganês e molibdênio utilizadas para a simulação são referentes às médias dos resultados obtidos nas análises químicas, mostrados na Tabela 9.

O diagrama de fases em função do teor de carbono mostrado na Figura 39 é semelhante ao diagrama de fases previsto na literatura (Figura 11 e Figura 12). O campo de estabilidade de austenita é diminuído com a presença dos elementos de liga adicionados na simulação. Conforme previsto na simulação, a adição de boro tem o efeito de diminuir o campo austenítico, aumentando a estabilidade do líquido, do boreto M_2B e do borocarboneto $M_3(B,C)$, que é mostrado na Figura 39 como Fe_3C . Para efeito comparativo, a Figura 40 mostra a simulação termodinâmica da liga sem adição de boro. É possível verificar que a estabilidade dos borocarbonetos é diminuída quando o boro é removido da simulação, aumentando a estabilidade da solução sólida austenítica.

Na liga simulada, a presença de cromo aumenta a estabilidade do borocarboneto $M_{23}(B,C)_6$ (mostrado na Figura 39 como $M_{23}C_6$), que compete com a estabilidade do borocarboneto $M_3(B,C)$. Como resultado, no diagrama de fases simulado observa-se a

formação de um campo de estabilidade de $M_{23}(B,C)_6$ que divide o campo de estabilidade de $M_3(B,C)$.

Figura 39 – Resultado da simulação computacional para o teor de carbono encontrado na amostra A1.

Figura 40 - Resultado da simulação computacional para o teor de carbono encontrado na amostra A1 sem adição de boro.

Segundo o resultado da simulação, os borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$, responsáveis pelo aumento de temperabilidade, são solubilizados acima da temperatura aproximada de 760°C , dando lugar ao boreto M_2B com estrutura tetragonal. Este boreto é estável até aproximadamente 1060°C que marca o ponto de austenitização completa do aço com 0,38% em peso de carbono. A simulação da fração volumétrica estável do composto M_2B na faixa de temperatura de sua estabilidade é mostrada na Figura 41.

Figura 41 - Fração volumétrica percentual da fase M_2B em função da temperatura.

Com base na pequena fração volumétrica do M_2B obtida pela simulação (chegando a um máximo de 0,024% em 700°C) e na inexistência de informações na literatura acerca do aparecimento deste composto em aços ao boro, realizou-se uma nova simulação com a fase M_2B configurada como “dormente”. Este artifício é utilizado para fases previstas termodinamicamente que não são observadas por fatores cinéticos que, portanto, não são considerados pelo software de simulação. O resultado é mostrado na Figura 42.

Comparando a Figura 39 e a Figura 42, fica evidente que a ausência do boreto M_2B aumenta o campo de estabilidade das fases Fe_3C , $M_{23}C_6$ e γ . A fase $M_{23}(B,C)_6$ só é solubilizada acima da temperatura aproximada de 900°C , dando lugar ao borocarboneto $M_3(B,C)$.

Para o teor de carbono analisado, 0,381% em peso para a superfície e 0,347% em peso para o núcleo, o composto $M_{23}(B,C)_6$ é previsto abaixo de aproximadamente 910°C e 877°C , respectivamente.

Figura 42 - Resultado da simulação computacional. A fase M_2B foi configurada como “dormente”.

Conforme já discutido, a simulação pelo software *ThermoCalc*® envolve cálculo termodinâmico e as temperaturas previstas por este método para dissolução/precipitação de compostos não envolvem parâmetros cinéticos. Em casos práticos, pode ser observado um aumento na temperatura de dissolução durante aquecimento e uma diminuição da temperatura de precipitação durante resfriamento.

Nesta condição de cálculo, a análise da fração volumétrica dos borocarbonetos $M_{23}C_6$ é mostrada na Figura 43.

A formação de $M_{23}C_6$ é prevista abaixo de aproximadamente 1110°C com fração volumétrica de 0,048%, conforme simulação mostrada na Figura 43. Com o resfriamento, a fração volumétrica deste borocarboneto pode chegar a aproximadamente 0,118% em uma temperatura de 700°C . A temperatura de austenitização de 880°C , utilizada nos tratamentos térmicos deste trabalho, não é suficiente para solubilizar os carbonetos $M_{23}(B,C)_6$, sendo prevista a fração volumétrica de aproximadamente 0,09% nesta temperatura.

O tratamento térmico com austenitização a 880°C não é capaz de modificar a morfologia e distribuição dos precipitados borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ formados ao passo que todas as etapas do processo de produção anteriores ao tratamento térmico atingem

temperaturas suficientes para promover a solubilização e precipitação do composto $M_{23}(B,C)_6$.

Figura 43 – Fração volumétrica percentual da fase $M_{23}C_6$ em função da temperatura.

4.1.1.3 Análise da região de segregação

A seção longitudinal de uma amostra do grupo G1 é mostrada na Figura 44. A região destacada foi analisada por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Figura 44 – Seção longitudinal de amostra do grupo G1. Defeito destacado foi analisado por microscopia óptica.

Na Figura 44, é possível observar que a amostra longitudinal cortada para a realização das análises apresenta defeitos que se alinham com o sentido de laminação. Os defeitos estão mais concentrados na região que compreende a partir de aproximadamente $\frac{1}{4}$ da espessura (chamado de meio-raio se a amostra tivesse seção redonda) até o centro.

A análise de microinclusão da região destacada na Figura 44 mostrou a presença de sulfetos concentrados, conforme Figura 45.

Figura 45 – Micrografia para análise microinclusão. Ampliação de 100X.

A amostra, que contém a região segregada, analisada por microscopia óptica foi submetida a uma nova preparação metalográfica (lixamento e polimento) e foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados estão dispostos nas Figuras 46 e 47.

Figura 46 – Varredura total da região analisada por microscopia eletrônica. As regiões *a*, *b* e *c* serão ampliadas para melhor visualização. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.

Figura 47 – Ampliação das regiões *a*, *b* e *c* mostradas na Figura 46. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X

A varredura da região segregada, mostrada na Figura 46 e ampliada na Figura 47, mostrou alguns aspectos incomuns ao restante da amostra analisada.

A caracterização composicional qualitativa, por EDS, mostrou que o alinhamento obtido como resultado da microscopia óptica da região segregada da amostra corresponde a sulfetos de manganês, conforme mostrado na Figura 48.

Figura 48 – Análise da composição química qualitativa do composto (Spectrum 1) via EDS. A imagem foi produzida por elétrons retroespalhados. Ampliação: 4000X.

Dentre os compostos observados na região segregada, existe também a ocorrência de pequenos compostos de cor mais escura nas imagens por EDS, o que define os elementos químicos que os compõe como mais leves do que os elementos presentes na matriz. Os precipitados de tonalidade mais escura mencionados são mostrados na Figura 49.

Figura 49 – Micrografia da região segregada mostrando os precipitados de tonalidade mais escura. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.

Os precipitados mostrados na Figura 49 são circundados de regiões mais baixas, com presença de microcavidades que podem ter sido originadas na preparação da amostra, quando a lixa ou pano de polimento arrastou o precipitado na matriz. O precipitado, com maior dureza e resistência, promoveu a deformação plástica encontrada.

A caracterização composicional qualitativa destes precipitados, composta por mapeamento composicional, análise composicional pontual e análise composicional em linha, mostrou a existência de ferro, carbono e boro, caracterizando-os como borocarbonetos. A análise química em linha de uma região que contem precipitados de escura é mostrada na Figura 50.

Figura 50 – Análise composicional qualitativa em linha em um segmento de reta que parte da matriz e passa pelo precipitado de ferro, carbono e boro.

Segundo a Tabela 2, dentre os compostos comumente encontrados nos aços, somente os borocarbonetos $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ e $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ são previstos com solubilidade parcial de carbono e boro, podendo apresentar os dois elementos simultaneamente em sua composição química. Como a literatura encontrada não observa a fase $\text{M}_3(\text{B,C})$ em aços com adição de boro e as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de austenitização em temperatura de campo bifásico ($\gamma + \text{M}_{23}(\text{B,C})_6$) seguida de resfriamento rápido, os precipitados encontrados são do tipo $\text{M}_{23}(\text{B,C})_6$.

A existência de precipitados $\text{M}_{23}(\text{B,C})_6$ com grandes dimensões (visíveis em microscopia eletrônica de varredura) não é desejada porque estes precipitados já não possuem coerência com a matriz e não inibem a formação de ferrita e, portanto, não são efetivos no aumento da temperabilidade. Os pontos de nucleação de ferrita possíveis diminuem as propriedades de resistência a tração (limite de resistência e limite de escoamento) do material como um todo.

Em adição, a existência de precipitados incoerentes com a matriz caracteriza uma interface com maior energia que age como caminho preferencial de propagação de trincas, diminuindo a tolerância ao dano do *bulk*. Como consequência, é esperado menor valor de energia absorvida em testes de resistência ao impacto em aços com maiores precipitados.

A caracterização dos borocarbonetos como precipitados com maior dureza e maior resistência do que a matriz martensítica indica que processos termomecânicos, como laminação a quente, não são eficientes para promover a cominuição desta fase e a diminuição do tamanho médio destes precipitados deve se basear na dissolução e precipitação.

4.1.1.4 Ductilidade a quente

As curvas de ductilidade a quente (tração a quente) consistem nas curvas de *tensão limite de resistência x temperatura*; *alongamento x temperatura* e *redução de área x temperatura*.

As curvas de *Tensão Limite de Resistência x Temperatura* e *Alongamento/Redução de Área x Temperatura* resultante do ensaio são mostradas na Figura 51 e Figura 52, respectivamente.

Figura 51 – Curva de ductilidade a quente – Tensão Limite de Resistência em função da temperatura do ensaio.

Figura 52 – Curvas de ductilidade a quente – Alongamento e Redução de Área em função da temperatura do ensaio.

Os resultados dos testes de ductilidade a quente revelam que as amostras do grupo G1 seguem o comportamento típico dos aços, evidenciando uma diminuição da *Tensão Limite de Resistência* e um incremento no *Alongamento* e na *Redução de Área*.

Os resultados comprovam que há um aumento na ductilidade com o aumento da temperatura de ensaio das amostras, evidenciando a inexistência de fenômenos que pudessem

causar fragilização na faixa de temperatura ensaiada, como, por exemplo, fusão de contornos de grão. A temperatura de fusão de contornos poderia ser identificada nas curvas mostradas na Figura 52 porque representariam uma perda significativa da tolerância ao dano em tração do *bulk* e atingiria resultados de *alongamento* e *redução de área* sensivelmente inferiores aos obtidos em temperaturas mais baixas.

4.1.1.5 Resistência ao Impacto

Os resultados do ensaio de resistência ao impacto Charpy em temperatura ambiente das amostras do grupo G1 são mostrados na Tabela 10. A amostra revenida a 520 °C foi triplicada para análise da possível influência de um tratamento térmico de normalização anterior à têmpera e revenimento.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de resistência ao impacto em temperatura ambiente.

Normalização •C	Austenitização •C	Revenimento •C	Impacto (desvio padrão) <i>J</i>		
			Superfície	Meio-Raio	Núcleo
-	880	520	25,5 (1,2)	24,5 (1,5)	23,5 (1,6)
930	880	520	51,0 (2,0)	50,0 (2,0)	51,0 (4,9)
1200	880	520	22,0 (1,2)	19,0 (2,1)	15,0 (2,0)
-	880	540	29,4 (2,0)	19,6 (2,0)	17,7 (1,2)
-	880	560	29,5 (1,2)	19,6 (1,9)	19,6 (2,1)

Dentre as amostras sem normalização, os resultados mostram diferenças significativas entre a amostra revenida a 520°C e as amostras revenidas em 540 e 560°C, conforme mostrado na Figura 53.

Figura 53 – Resultados de resistência ao impacto das amostras não-normalizadas em função da temperatura de revenimento. A amostragem utilizada foi Superfície (S), Meio-raio (1/2R) e Núcleo (N).

Todas as amostras analisadas nestes testes mostraram tendência de queda da energia absorvida no teste de resistência ao impacto com a proximidade da região de amostragem do núcleo.

Este efeito pode ser explicado com base em uma análise do processo de precipitação de borocarbonetos e deformação da matriz.

Durante o processo de laminação a quente, mesmo que a temperatura do tarugo esteja homogênea no início do processo, a região do núcleo sofre menor deformação. Em consequência, a estrutura bruta de fusão, não desejável por conter defeitos maiores, pode não ser completamente eliminada e levar a uma queda significativa na energia absorvida no teste de resistência ao impacto.

Somado a este efeito, o gradiente térmico gerado pelo resfriamento ao ar e o contato da superfície da barra com os cilindros refrigerados faz com que a superfície seja submetida a uma taxa de resfriamento maior que o núcleo. A menor taxa de resfriamento pode gerar precipitados maiores do que os gerados na superfície, prejudicando a capacidade de absorver energia.

Com o intuito de avaliar o efeito da solubilização dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$, realizou-se testes de resistência ao impacto com mais duas amostras submetidas aos tratamentos de normalização antes da austenitização, têmpera e revenimento.

Os resultados do teste de impacto das amostras normalizadas, austenitizadas e revenidas a 520°C foi comparado ao resultado das amostra austenitizada e revenida a 520°C, como mostrado na Figura 54.

Figura 54 - Resultados de resistência ao impacto das amostras normalizadas e não normalizada submetidas a austenitização (880°C) e revenimento (520°C). A amostragem utilizada foi Superfície (S), Meio-raio (1/2R) e Núcleo (N).

A adição do tratamento térmico de normalização na temperatura de 1200°C reduziu a resistência ao impacto das amostras. O tratamento térmico de normalização anterior à têmpera e revenimento, que tinha objetivo de promover a solubilização dos precipitados ainda existentes em 880°C, em temperaturas muito elevada pode ter promovido o aumento do grão austenítico. O aumento do tamanho de grão é deletério às propriedades mecânicas como um todo mas, principalmente, à resistência ao impacto.

Por outro lado, a normalização em temperatura mais baixa, 930°C, foi capaz de aumentar significativamente a resistência ao impacto. Esta temperatura é alta o suficiente para promover maior solubilização dos borocarbonetos $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ mas, ao mesmo tempo, baixa o suficiente para não promover o crescimento excessivo dos grãos. Como resultado, a morfologia da estrutura formada tem maior capacidade de absorver energia em testes de resistência ao impacto.

A análise por microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova não mostrou diferenças significativas entre as amostras revenidas a 520, 540 e 560°C. A Figura 55 mostra a superfície de fratura do corpo de prova de resistência ao impacto da amostra tratada a 540°C. Todas as amostras demonstraram fraturas predominantemente frágeis embora também apresentem micromecanismos de deformação plástica, conforme mostrado na Figura 56.

Figura 55 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 e revenida a 540 °C. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 300X.

Figura 56 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 e revenida a 540 °C. É possível identificar regiões de fratura frágil e micromecanismos de deformação plástica. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 300X.

Na superfície de fratura é possível observar, qualitativamente, uma grande quantidade de precipitados que foram caracterizados como sulfetos de manganês e carbonetos, mostrados na Figura 57.

Na Figura 57 também é possível verificar a existência de uma trinca contornada por carbonetos. Esta observação comprova que a existência de carbonetos grosseiros pode diminuir a resistência ao impacto do *bulk* ao iniciar trincas na fratura dos próprios borocarbonetos e conter interfaces com maior energia que servem de caminho preferencial para propagação.

A Figura 58 mostra uma região da superfície de fratura com borocarbonetos precipitados de até, aproximadamente, 15 μm de diâmetro.

Figura 57 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 revenida a 540 °C. É possível identificar precipitados de sulfetos de manganês e carbonetos e uma trinca que se propagou nas interfaces carboneto/matriz. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.

Figura 58 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 2000X.

A caracterização composicional qualitativa linear por EDS dos carbonetos precipitados mostrados na Figura 58 é mostrada na Figura 59. Foi possível detectar a presença dos elementos carbono, boro e ferro. Estes elementos foram detectados nos carbonetos de mesma morfologia, presentes nas superfícies das fraturas das amostras revenidas a 520, 540 e 560°C.

Figura 59 - Análise composicional qualitativa em linha em um segmento de reta que parte da matriz e passa pelo precipitado de ferro, carbono e boro.

A ocorrência dos carbonetos nas superfícies das fraturas é coerente com a ocorrência dos carbonetos $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ encontrados na região de segregação analisada nas Figura 49 a 50. Mesmo que, na região segregada, tenha sido verificada a ocorrência de borocarbonetos de maiores dimensões, os borocarbonetos encontrados nas superfícies das fraturas são grosseiros o suficiente para promover a fragilização.

A Figura 60 mostra a fratura do corpo de prova proveniente do *blank* normalizado, austenitizado e revenido em temperaturas de 930, 880 e 520°C, respectivamente. Não foi possível detectar carbonetos nesta seção de fratura, mostrando um forte indício de que a normalização em 930°C por 60 minutos foi suficiente para promover a solubilização de boa parte dos borocarbonetos que foram finamente precipitados pelo resfriamento rápido posterior à normalização. Este conjunto de parâmetros explica o grande incremento de energia absorvida nos testes de impacto.

EEL-USP

HL D8.5 x500 200 um

Amostra580C

Figura 60 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G1 submetida a normalização a 930°C seguida de resfriamento forçado. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 500X.

4.1.1.6 Curva de resfriamento contínuo – CCT

A curva de resfriamento contínuo, resultante de teste termomecânico das amostras do grupo G1 é mostrada na Figura 61.

Nota-se que a adição de boro desloca as curvas de formação de ferrita (*ferrita* e *perlita* no diagrama) para a direita, efeito previsto na literatura, conforme previsto na literatura e ilustrado na Figura 18. Em função do mecanismo proposto de aumento de temperabilidade pela adição de boro (inibição de nucleação em contorno de grão), o campo bainítico não é alterado com a mesma intensidade do campo ferrítico/perlítico.

Figura 61 – Curva de resfriamento contínuo para as amostras do grupo G1.

Nota-se também, que as temperaturas de transformação observadas no aquecimento até 880 °C (739 e 785 °C) correspondem à temperaturas de transformação de fases próximas a temperaturas de transformações observadas no diagrama obtido por simulação mostrado na Figura 42. Para a composição de aproximadamente 0,36% de carbono (em peso), a possível transformação ocorrida em 780 °C é $\alpha + \gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$ e a possível transformação ocorrida em 735 °C é $\alpha + \gamma + Fe_3C + M_{23}C_6 \rightarrow \alpha + \gamma + M_{23}C_6$. Estas transformações previstas pela simulação termodinâmica ocorrem em aproximadamente 775 °C e 730 °C, respectivamente.

As temperaturas obtidas no teste prático são ligeiramente maiores do que as temperaturas obtidas por simulação e pode ser explicada pelo efeito da cinética na transformação, levando a valores de temperaturas de transformação mais altas quando a amostra está submetida a aquecimento e mais baixas quando a amostra está submetida a resfriamento.

4.1.2 Amostras do grupo G2

4.1.2.1 Temperabilidade Jominy

Os resultados do ensaio de temperabilidade Jominy são mostrados na Figura 62.

<i>Distância do topo resfriado (mm)</i>	<i>Dureza (HRC)</i>
1,5	55,7
3,0	55,3
5,0	54,5
7,0	54,1
9,0	53,9
10,0	53,9
11,0	53,8
13,0	53,8
15,0	53,7
20,0	53,6
25,0	53,5
30,0	53,4
35,0	53,3
40,0	53,1
45,0	53,0
50,0	52,8

Figura 62 – Resultados do teste de temperabilidade Jominy.

O resultado do teste de temperabilidade Jominy mostra a curva típica de temperabilidade para um aço com médio teor de carbono e com adição de boro. O ponto mais próximo da extremidade resfriada apresentou valor de dureza de 55,7 HRC. O valor de dureza encontrado para um ponto distante 50,0 mm da extremidade resfriada foi 52,8 HRC.

Por efeito da diminuição da taxa de resfriamento local com o aumento da distância da extremidade resfriada, o tempo para que o resfriamento ocorra pode ser grande o suficiente para que a austenita supersaturada sofra difusão dos átomos de soluto (majoritariamente, carbono) para fora de sítios intersticiais de sua rede cristalina antes que a temperatura de início de transformação martensítica (M_s) seja atingida. Como efeito prático, é observada uma leve diminuição de dureza da martensita pela diminuição da tensão elástica residual armazenada em sua estrutura.

Outro fenômeno possível em baixas taxas de resfriamento é a transformação de parte ou toda a austenita em microconstituintes como perlita e bainita antes de atingirem o início de transformação martensítica (M_s). Se isto ocorresse, a curva de temperabilidade mostraria uma queda mais significativa de dureza.

A microestrutura obtida para os pontos distantes 1,5 mm e 50 mm da extremidade resfriada são mostradas nas Figura 63 e Figura 64, respectivamente.

Figura 63 – Micrografia da microestrutura distante 1,5 mm da extremidade resfriada. A microestrutura é martensítica. Ataque: Nital. Ampliação: 500X.

Figura 64 – Micrografia da microestrutura distante 50 mm da extremidade resfriada. A microestrutura encontrada é martensítica. Ataque: Nital. Ampliação: 500X.

Dentro das limitações de análise da microscopia óptica, é possível observar a presença de estrutura martensítica ao longo de toda a região do corpo de prova cuja dureza foi medida. Em regiões mais próximas à extremidade resfriada (Figura 63), é desenvolvida uma microestrutura mais refinada do que em regiões mais distantes (Figura 64).

Como a temperabilidade dos aços ao boro é função principalmente da efetivação do boro (boro efetivo ou solúvel) e da morfologia final dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$, um bom resultado de temperabilidade, conforme o obtido, indica que a adição de boro foi efetiva, criando borocarbonetos pequenos o suficiente para permitir que os mecanismos de aumento de temperabilidade propostos de fato ocorressem.

Também é possível correlacionar os valores de dureza obtidos neste ensaio com as durezas obtidas nos corpos de prova utilizados para a elaboração da curva de resfriamento contínuo, mostrada na Figura 61.

Ao final do corpo de prova, existe uma região de transição entre a microestrutura martensítica e a microestrutura de ferrita e perlita. A região de transição microestrutural no corpo de prova de temperabilidade é mostrada na Figura 65.

Figura 65 – Região de transição microestrutural de martensita para ferrita e perlita. Ataque: Nital. Ampliação 200X.

4.1.2.2 Resistência a tração, resistência ao impacto Charpy e dureza

Os valores de limite de resistência e tensão de escoamento obtidos dos ensaios de tração das amostras do grupo G2 são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração das amostras do grupo G2.

Temperatura de Revenimento °C	Limite de Resistência MPa	Tensão de Escoamento MPa
500	1202	1126
540	1125	1043
560	1085	999
580	1051	959
600	1022	935

Os valores obtidos de limite de resistência a tração e limite de escoamento diminuem com o aumento da temperatura de revenimento. Esta tendência, principalmente relacionada ao limite de escoamento e comumente observada em aços, é a resposta mecânica do aumento de atividade difusional ocorrida em temperaturas mais elevadas, tendendo a estrutura a um estado mais estável.

O aumento da atividade difusional promove a migração de átomos de carbono para fora dos interstícios da rede cristalina para a formação de carbonetos, causando diminuição da tensão elástica armazenada na estrutura da martensita gerada na têmpera. Esta transformação deveria formar uma estrutura mais dúctil.

Em altas temperaturas de revenimento, a difusão é ainda mais acentuada, podendo gerar a transformação da estrutura metaestável tetragonal de corpo centrado da martensita em cúbico de corpo centrado da ferrita. Esta transformação seria acompanhada de uma queda

significativa e acentuada no limite de resistência e limite de escoamento. Nos resultados obtidos, não foi observado este comportamento, indicando que a faixa de temperatura utilizada para o revenimento não foi suficiente para promover a transformação de martensita em ferrita e cementita.

Os resultados obtidos no ensaio de dureza Rockwell C e no teste de impacto Charpy na temperatura de -40°C das amostras do grupo G2 são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de dureza e do teste de resistência a impacto Charpy das amostras do grupo G2.

Temperatura de Revenimento °C	Dureza (desvio padrão) HRC	Resistência a Impacto em -40°C (desvio padrão) J
500	34,1 (0,07)	21,5 (0,20)
540	33,0 (0,14)	20,1 (0,71)
560	31,2 (0,35)	20,9 (0,52)
580	28,8 (0,35)	19,9 (0,58)
600	28,0 (-)	20,9 (0,57)

Os resultados obtidos de dureza HRC das amostras do grupo G2 indicam um comportamento semelhante às propriedades mecânicas de tração, mostrando leve e gradual queda com o aumento da temperatura de revenimento. A diminuição da dureza, assim como o limite de escoamento, também é função da diminuição tensão armazenada na rede cristalina com o aumento da temperatura de revenido.

Por outro lado, os resultados de resistência ao impacto (Charpy em -40°C) não mostram o comportamento típico esperado. Não foi possível observar variações significativas de energia absorvida no teste de impacto dentro da faixa de temperatura de revenimento testadas. Quando há diminuição nas respostas mecânicas de limite de escoamento e dureza, é esperada uma estrutura mais dúctil que favoreceria o aumento de resistência também nos testes de resistência ao impacto.

Como o revenimento afeta, essencialmente, a tensão residual da estrutura martensítica, os resultados de resistência ao impacto obtidos para as temperaturas de revenimento testadas não são significativamente afetados pela fragilidade da matriz. A fragilidade generalizada pode ter sua origem em pontos de fragilização existentes no material como, por exemplo, nitretos e borocarbonetos precipitados.

Após normalização, não foi possível verificar alteração significativa nos resultados de resistência ao impacto em -40°C . A compilação dos resultados dos ensaios mecânicos de tração, resistência ao impacto e dureza das amostras do grupo G2 é mostrada na Figura 66.

Figura 66 – Compilação dos resultados dos testes mecânicos e tração e resistência ao impacto das amostras do grupo G2.

As micrografias ópticas da seção transversal das amostras utilizadas para ensaio de resistência ao impacto são mostradas na Figura 67.

As micrografias ópticas realizadas mostram a presença de martensita revenida em todas as amostras tratadas. Não foi caracterizada a presença significativa de ferrita e/ou cementita em nenhuma das amostras, comprovando que, para este aço, mesmo a temperatura de revenimento de 600°C não é suficiente para promover a decomposição perceptível em microscopia óptica da matriz.

Os corpos de prova do grupo G2 tiveram suas fraturas analisadas por microscopia eletrônica de varredura e não demonstraram diferenças significativas entre si. As micrografias do corpo de prova da amostra revenida a 540°C mostraram a presença de regiões de fratura dúctil, em pequenas quantidades, e predominância de fratura frágil, conforme mostrado na Figura 68.

Figura 67 – Micrografias ópticas das amostras utilizadas para ensaio de resistência ao impacto Charpy revenidas em (a) 500°C; (b) 540°C; (c) 560°C; (d) 580°C e (e) 600°C. Ataque Nital. Aumento 500X.

Figura 68 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G2. É possível observar as regiões de fratura predominantemente frágil e regiões de fratura dúctil. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 600X.

A análise mais minuciosa da fratura não revelou borocarbonetos até as ampliações praticadas nas análises das amostras do grupo G1. Os precipitados revelados foram identificados como sulfetos de manganês, conforme mostrado na Figura 69. A inexistência de borocarbonetos detectáveis em microscopia eletrônica na superfície de fratura indica que o processamento de laminação adicional (laminação de final) promoveu a mudança da morfologia dos borocarbonetos precipitados.

Esta mudança foi resultante de dois fenômenos: O aquecimento das barras de maior diâmetro para a laminação final, que foi suficiente para dissolver borocarbonetos presentes na estrutura oriunda da laminação de desbaste; e a maior taxa de resfriamento imposta nesta barra com menor diâmetro em comparação às barras da laminação de desbaste, que formou vários núcleos de precipitação. Esta mudança morfológica ocasionou um aumento expressivo na resistência ao impacto das barras do grupo G2 em comparação às barras do grupo G1.

Figura 69 - Micrografia da fratura do corpo de prova de resistência ao impacto (Charpy) da amostra proveniente do grupo G2 revenida a 520°C. Foi possível identificar que sulfeto de manganês na superfície de fratura do corpo de prova. Imagem obtida utilizando elétrons retroespalhados. Ampliação: 1500X.

Como mostrado na Figura 60, a amostra do grupo G1 submetida a normalização em temperatura de 930°C seguida de resfriamento forçado apresentou borocarbonetos com morfologia muito similar aos encontrados nas barras do grupo G2. Este é um forte indício de que o resfriamento é mais influente que o grau de redução no refino de borocarbonetos e, por sua vez, no consequente aumento de energia absorvida nos testes de impacto.

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto, corpos de prova do grupo G2 foram submetidos a testes de impacto em temperatura ambiente. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Foi possível observar que os resultados de energia absorvida dos corpos de prova do grupo G1 submetidos a normalização em 930°C seguida de resfriamento forçado possui resultado comparável ao resultado obtido no ensaio de resistência ao impacto da amostra do grupo G2, que teve grau de redução muito maior. É mais uma evidência de que, para este aço nestas condições de processamento, a fragilização em resistência ao impacto é causada pela

presença de borocarbonetos grosseiros. O crescimento destes precipitados pode ser evitado impondo taxas de resfriamento suficientemente altas na região de nucleação/precipitação.

Tabela 13 – Resultados obtidos de resistência ao impacto. Comparação entre amostras do grupo G1 e grupo G2.

Grupo de amostras	Bitola (mm)	Normalização (°C)	Revenimento (°C)	Temperatura de ensaio (°C)	Média de energia absorvida (J)
G1	qd. 155	Não houve	520	Ambiente	24,5
G1	qd. 155	930	520	Ambiente	50,5
G2	rd. 34,93	Não houve	540	Ambiente	53,0
G2	rd. 34,93	Não houve	540	-40	20,1

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo fundamental a caracterização de barras laminadas do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, foi possível verificar que a macrosegregação majoritária é referente ao carbono e não existe perda significativa de ductilidade a quente neste aço. O resultado da análise de boro solúvel, a curva CCT e o resultado de temperabilidade Jominy mostram que a adição de boro foi eficiente para o aumento de temperabilidade.

Foi possível confirmar que a adição de pequenas quantidades de boro altera significativamente a estabilidade das fases, permitindo a existência do borocarboneto $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ que atua como inibidor de nucleação da ferrita e aumenta a temperabilidade. Foram encontrados borocarbonetos de ferro na microestrutura das amostras laminadas. Segundo resultados da simulação termodinâmica, os borocarbonetos não são dissolvidos a 880°C e podem permanecer com a morfologia desenvolvida no processo de produção.

Os resultados obtidos de propriedades mecânicas das amostras de menor bitola (G2) mostraram que existe grande efeito da temperatura de revenimento nas propriedades de tração e dureza. Não foi observado efeito significativo do revenimento na tenacidade ao impacto em baixa temperatura (-40°C).

Em comparação às amostras do grupo G1, as amostras do grupo G2 apresentaram melhora significativa da propriedade de impacto e apresentaram borocarbonetos de menores dimensões. A melhora de propriedade e diminuição das dimensões dos borocarbonetos foi reproduzida nas amostras do grupo G1 quando a normalização a 930°C foi inserida antes da austenitização, indicando que grande parte do aumento de tenacidade não é relacionada ao grau de redução mas sim às dimensões dos borocarbonetos precipitados. Os resultados obtidos foram reproduzidos em outras corridas.

REFERÊNCIAS

1. SUSKI, C.A.; OLIVEIRA, C.A.S. Effect of austenitizing temperature on the precipitation of carbides in quenched low carbon boron steels. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. 2013.
2. LOPEZ-CHIPRES, E., et al. Hot ductility behaviour of boron microalloyed steels. **Materials and Science Engineering A.**, v. 460-461, p 464-470, 2007.
3. DJAHAZI, M. **Influence of boron distribution on precipitation and recrystallization in hot worked austenite**. 1989 Tese (Doutorado): Department of Mining and Metallurgical Engineering - McGill University, Montreal, 1989.
4. GARLIPP, W.; CILENSE, M.; NOVAES GOMES, S.I. Austenite decomposition of C-Mn steel containing boron by continuous cooling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 114, p. 71-74, 2011.
5. KRAUSS, G. Steels - processing, structure, and performance. s.l. : ASM International, 2005.
6. LESOULT, G. Macrosegregation in steel strands and ingots: characterisation, formation and consequences. **Materials Science and Engineering A.**, p. 19-29, 2005
7. TAYLOR, K.A. Grain-boundary segregation and precipitation of boron in 0.2 percent carbon steels. **Metallurgical Transactions A.**, v. 23A, p. 107-119, 1992.
8. MUN, D.J.; SHIN, E.J.; KOO, Y.M. A study of the behaviour of boron distribution in low carbon steel by particle tracking autoradiography. **Nuclear Engineering and Technology**, v.43, 1, p. 1-6, 2011.
9. MAVROPOULOS, L.T. **The synergistic effect of niobium and boron on recrystallization in hot worked austenite**. 1986. Tese (Doutorado). Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 1986.
10. SHEN, Y.; HANSEN, S. Effect of the Ti/N ratio on the hardenability and mechanical properties of a quenched-and-tempered C-Mn-B steel. **Metallurgical and Materials Transactions A.**, p. 2027-2035, 1997.
11. KAPADIA, B.M.; BROWN, R.M.; MURPHY, W.J. The Influence of Nitrogen, Titanium and Zirconium on the Boron Hardenability Effect in Constructional Alloy Steels. **Transaction of the Metallurgical Society of AIME**, v. 242, p. 1689-1694, 1968.

12. SIMCOE, C.R., ELSEA, A.R.; MANNING, G.K. Study of the effect of boron on the decomposition of austenite. **Transaction of the Metallurgical Society of AIME.**, v. 203, p. 193-200, 1955.
13. HALLMANS, B.; WOLLANTS, P.; ROOS, J.R. Thermodynamic Reassessment and Calculation of the Fe-B Phase Diagram. **Z. Metallkd.**, v. 85, p. 676-682, 1998.
14. BROWN, A.; GARNISH, J.D.; HONEYCOMBE, R.W.K. Distribution of boron in pure iron. **Metal Science**, v. 8, p. 317-324, 1974.
15. HE, X.L.; CHU, Y.Y.; JONAS, J.J. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling. **Acta Metallurgica.**, p. 147-161, 1989.
16. GOLDSCHMIDT, H.J. Effect of boron additions to austenitic stainless steels - Part I: Effect of boron additions to 20%Cr, 25%Ni austenitic steel with and without Nb, Mn and Si. **Journal of Iron and Steel Institute**, v. 209, 11, p. 900-909, 1971.
17. GOLDSCHMIDT, H.J. Effect of boron additions to austenitic stainless steels - Part II: Solubility of boron in 18%Cr, 15%Ni austenitic steel. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 209, 11, p. 910-911, 1971.
18. POLANSCHÜTZ, W. On distribution of boron in carbon steels. **Scripta Metallurgica.**, v.19, p. 159-163, 1985.
19. RAGHAVAN, V. The B-C-Fe (Boron-Carbon-Iron) System. Phase Diagrams Ternary **Iron Alloys, Indian Institute of Metallurgy**, v. 6A, p. 287-296, 1992.
20. CASARIN, S. J. **Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatometria e curvas de transformações de fases por resfriamento contínuo.** 1986. Tese (Doutorado). EESC, São Carlos, 1996.
21. GRANGE, R.A. **Boron, Calcium, Columbium, and Zirconium in Iron and Steel.** 1957.
22. BURDESE, A.; PRADELLI, G.; GIANOGLIO, C. Struttura parzialmente ordinata di fasi complesse del tipo Cr_{23}C_6 . **Metallurgia Italiana**, v. 69, p. 487-492, 1977.
23. ZHANG, Y.D. et al. NMR studies in orthorhombic $\text{Fe}_3\text{B}_{1-x}\text{C}_x$ ($0,1 < x < 0,4$). **Journal of Applied Physics**, v. 61, p. 4358-4360, 1987.
24. KUO, K.H.; JIA, C.L. Crystallography of M_{23}C_6 and M_6C precipitated in a low alloy steel. **Acta Metallurgica**, p. 991-996, 1985.
25. CARROLL, K.G. et al. A new iron boro-carbide. **Nature**, v. 174, p. 978-979, 1954.

26. MAITREPIERRE, P.; ROFES-VERNIS, J.; THIVELLIER, D. Structure- properties relationships in boron steels. Trecho de livro. S.K. BANERJI and J.E. MORRAL. **Boron in steel**. s.l. : The Metallurgical Society of AIME, 1979.
27. BECKITT, F.R.; CLARK, B.R. The shape and mechanism of formation of $M_{23}C_6$ carbide in austenite. **Acta Metallurgica**, v. 15, p. 113-129, 1967.
28. SINGHAL, L.A.; MARTIN, J.W. The growth of $M_{23}C_6$ carbide in incoherent twin boundaries in austenite. **Acta Metallurgica**, v. 15, p. 1603-1610, 1967.
29. DIGGES, T.G.; IRISH, R.C.; CARWILE, N.L. Effect of boron on the hardenability of high purity alloys and commercial steels. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, p. 545-574, 1948
30. ASAHI, H. Effects of Mo addition and austenitizing temperature on hardenability of low alloy B-added steels. **Iron Steel Institute Japan**, v. 42, 10, p. 1150-1155, 2002.
31. SEOL, J.B. et al. Atom probe tomography and nano secondary ion mass spectroscopy investigation of the segregation of boron at austenite grain boundaries in 0.5 wt.% carbon steels. **Metals and Materials International**, p. 413-416, 2011.
32. *Boron: Type IV Cracking*. ABE, F., et al. Cambridge : s.n., 2013. Congresso: Adventures in the Physical Metallurgy of Steels, Cambridge, UK, 2013.
33. LANIER, L.; METAUER, G.; MOUKASSI, M. Microprecipitation in boron-containing high-carbon steels. **Mikrochim. Acta**, , p. 353-361, 1994.
34. THOMAS, G.; CHEN, Y.L. Structure and mechanical properties of Fe-Cr-Mo-C alloys with and without boron. **Metallurgical Transactions A**, v. 12A, pp. 933-950, 1981.
35. DEVLETIAN, J.H. Borocarbide precipitation in the HAZ of boron steel welds. **Welding Research Supplement**, p. 5s-12s, 1976.
36. DEVLETIAN, J.H.; HEINE, R.W. Effect of boron content on carbon steel welds. **Welding Research Supplement**, p. 45s-53s, 1975.
37. MORRAL, J.E. ; CAMERON, T.B. Boron hardenability mechanisms. Trecho de livro. BANERJI, S.K.; MORRAL, J.E.. **Boron in Steel**. 1979.
38. SHARMA, R.R.; PURDY, G.R. Nucleation limitation and hardenability. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 939-947, 1974.
39. MORRAL, J.E.; CAMERON, T.B. A model for ferrite nucleation applied to boron hardenability. **Metallurgical Transactions A**, v. 8A, p. 1817-1819, 1977.

40. YAMANAKA, K.; OHMORI, Y. Effect of boron on transformation of low-carbon low-alloy steels. **Transactions - International Steel Institute Japan**, 1977.
41. MELLOY, G.F.; SLIMMON, P.R.; PODGURSKY, P.P. Optimizing the boron effect. **Metallurgical Transactions**, v. 4, p. 2279-2289, 1973.
42. RAHRER, C.D.; ARMSTRONG, C.D. Effect of C-content on hardenability of boron steels. **Transactions ASM**, v. 40, p. 1099, 1948.
43. LLEWELLYN, D.T.; COOK, W.T. Metallurgy of boron-treated low-alloy steels. **Metals Technology**, p. 517-529, 1974
44. HWANG, B.; SUH, D.W.; KIM, S.J. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron. **Scripta Materialia**, v. 64, p. 1118-1129, 2011