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

JOÃO PAULO GOMES ANTUNES COSTA

**Estudo da cinética de precipitação e coalescimento de borocarbonetos no
aço ao boro DIN 39MnCrB6-2**

Lorena

2019

JOÃO PAULO GOMES ANTUNES COSTA

**Estudo da cinética de precipitação e coalescimento de borocarbonetos no
aço ao boro DIN 39MnCrB6-2**

Tese apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
Ciências do Programa da Pós-Graduação
em Engenharias de Materiais na área de
Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes

Versão Corrigida

Lorena

2019

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 pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Costa, João Paulo Gomes Antunes

Estudo da cinética de precipitação e coalescimento
de borocarbonetos no aço ao boro DIN 39MnCrB6-2 /
João Paulo Gomes Antunes Costa; orientador Carlos
Angelo Nunes - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
116 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2019

1. Aço ao boro. 2. Borocarboneto. 3.
Temperabilidade. 4. Precipitação. 5. Coalescimento.
I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo, orient.

***Dedico este trabalho a minha
família pelo 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.

À minha noiva Vanessa da Silva Joaquim, por discussões a respeito de teorias de nucleação e coalescimento e pelo suporte em minha dedicação neste trabalho.

Agradeço aos ex-colegas de trabalho Claudia Regina Serantoni, Jeferson da Silva Gomes, Messias Prado de Almeida, Diego Albino, Ricardo Gobo, João Moreira da Motta e Rafael Galdino pelo suporte imprescindível nas discussões, na idealização e na operacionalização dos experimentos, preparação e caracterização das amostras.

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

Aos amigos José Ferreira e Bruno Sanchez de Lima pelo apoio no desenvolvimento da técnica e na operacionalização das medidas de resistividade elétrica.

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.

Considero uma imensa honra ter conhecido e ter podido compartilhar trabalhos com todos os citados acima.

“Em algum lugar, algo incrível está esperando
para ser descoberto”.

Carl Sagan

RESUMO

COSTA, J. P. G. A. **Estudo da cinética de precipitação e coalescimento de borocarbonetos no aço DIN 39MnCrB6-2**. 2018. 116 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

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, como por exemplo, indústria automotiva, de petróleo e na fabricação de plataformas marítimas e tubulações. Estudos termodinâmicos indicam que uma pequena adição de boro altera significativamente o diagrama de fases, aumentando a estabilidade dos carbonetos pela substituição de C por B na estrutura cristalina. A avaliação da cinética de precipitação foi realizada indiretamente pela medição da variação de resistividade elétrica de amostras tratadas em temperaturas de 790, 810 e 830°C. Foi possível traçar a curva de precipitação (JMAK) para cada temperatura e propor um diagrama TTP que indicou que as temperaturas testadas estão situadas na parte superior da curva “C”. A confirmação do fenômeno de precipitação foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), indicando que a técnica indireta foi eficaz para predição do fenômeno. A cinética de coalescimento foi avaliada em amostras tratadas em 880°C de forma direta, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, e de forma indireta, por avaliação da energia absorvida em ensaio de impacto Charpy. A determinação da distribuição de tamanho de borocarbonetos em cada condição testada forneceu indícios de que o mecanismo de controle do crescimento é reação na interface. Foi possível, satisfatoriamente, correlacionar o tamanho médio de borocarboneto com a resistência ao impacto Charpy, indicando que a susceptibilidade à fragilização pelo coalescimento de borocarbonetos independe da região da barra laminada.

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

ABSTRACT

COSTA, J. P. G. A. **Study of borocarbides precipitation and coarsening kinetics in DIN 39MnCrB6-2 steel**. 2018. 116 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Boron added steels in quenched and tempered condition have been used in many applications with mechanical properties and low-cost requirements, i.e., automotive, petrochemical and O&G industries. Thermodynamic simulations have shown that boron addition promotes significant change in phase diagram due to carbide stability increase by replacement of carbon by boron. Precipitation kinetic was evaluated by electrical resistivity in samples heat-treated at 790°C, 810°C, and 830°C. It was possible to estimate the precipitation curve (JMAK) for each temperature and to propose a TTP diagram which indicates that tested temperatures were in the upper region of the C-shape curve. Precipitation phenomenon was confirmed by FEG-SEM analysis, indicating that electrical resistivity measurement was effective to evaluate precipitation at these conditions. Coarsening kinetic was evaluated in samples heat-treated at 880°C by Microscopy and by absorbed energy in Charpy impact test. The borocarbide size and distribution determination provided evidence of interface reaction-controlled mechanism. A correlation between absorbed energy in impact test and average borocarbide size was proposed, indicating that embrittlement susceptibility by borocarbide coarsening has no dependence of rolled bar region.

Keywords: Boron steel. Borocarbide. Hardenability. Precipitation. Coarsening

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Metodologia proposta para tratamento térmico das amostras do aço DIN 39MnCrB6-2.	25
Figura 2 – Resistência ao impacto em três regiões distintas da barra laminada. .	25
Figura 3 – Micrografia da fratura do corpo de prova com baixa resistência ao impacto.	26
Figura 4 – Micrografia da fratura do corpo de prova com alta resistência ao impacto.	26
Figura 5 – Análise JMAK da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ em temperatura de 600°C (depois de austenitização em 1100°C por 60 minutos).	28
Figura 6 – Produtos de solubilidade em função da temperatura para vários compostos presentes na austenita.	28
Figura 7 – Influência da adição de boro nas curvas de transformação.	29
Figura 8 – Diagrama esquemático mostrando a influência da adição de boro na curva TTT de um aço.	30
Figura 9 – Fator-boro em função do teor de boro solúvel.	30
Figura 10 – Contorno de grão austenítico e perfil de concentração de boro medido em aço com adição de boro.	31
Figura 11 – Diagrama esquemático para a nucleação e crescimento de ferrita primária nucleada na interface $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ /austenita.	32
Figura 12 – Aço com adição de boro tratado isotermicamente em 650°C por 4 minutos.	32
Figura 13 – Constituinte de boro em aço ao boro com alta pureza. Ataque Picral 4%.	33
Figura 14 – Diagrama esquemático mostrando o efeito da adição de boro na nucleação de ferrita.	33
Figura 15 – Estrutura produzida em amostra de aço Fe-0,47%-0,0020%B temperada.	34
Figura 16 – Resistência ao impacto (CVN) versus temperatura de ensaio para amostras com adição de 10 e 50 ppm de boro.	35
Figura 17 – Fractografias em MEV dos corpos de prova de ensaio Charpy usinados de amostras tratadas por 5.000s em 870°C antes da têmpera.	35
Figura 18 – Modelo para o diagrama ternário Fe-C-B.	36
Figura 19 – Diagrama Fe-B de 0 a 100% atômico de Fe.	37

Figura 20 – Equilíbrio calculado para o sistema Fe-FeB.	37
Figura 21 – Diagrama Fe-B calculado e dados experimentais de estudos anteriores.	38
Figura 22 – Seção vertical do diagrama Fe-C-B na região rica em ferro.	38
Figura 23 – Seção vertical do diagrama Fe-C-B na região rica em ferro.	39
Figura 24 – Seção vertical do sistema Fe-C-1,56%Mn-0,59%Cr-0,05%Mo-0,0017%B.	39
Figura 25 – Alteração do campo austenítico em função da adição de boro.	40
Figura 26 – Variação na resistividade elétrica com o tratamento de dissolução. .	42
Figura 27 – Variação da resistividade térmica em função do tempo de envelhecimento para aços com diferentes teores de Mn.	43
Figura 28 – Resistividade elétrica em função do tempo de envelhecimento nas temperaturas de 450, 500 e 550°C para um aço alta resistência de baixa liga....	44
Figura 29 – Variação da resistividade elétrica em função do tempo de permanência em 150°C durante o revenimento de martensita de aço baixo-carbono.	44
Figura 30 – Curva TTP (Tempo-Temperatura-Precipitação) para o borocarboneto M23C6 no aço austenítico 304.....	45
Figura 31 – Variação da resistividade elétrica em função do tempo de tratamento isotérmico em 900°C.	45
Figura 32 – Diagrama TTP de um aço sem deformação prévia e com deformação de 30%.	46
Figura 33 – Representação do crescimento de 3 partículas, indicando a região onde as superfícies das partículas se tocam (linha tracejada).	47
Figura 34 – Fluxo do processo de produção das barras.	49
Figura 35 – Corpos de prova submetidos a tratamento térmico para posterior medição de resistividade elétrica.	51
Figura 36 – Amostra em tratamento térmico para medição de resistividade elétrica.	52
Figura 37 – Representação esquemática dos parâmetros de tratamento térmico e microestruturas previstas ao final de cada etapa.	53
Figura 38 – Disposição dos contatos elétricos para medição de resistividade elétrica.	54

Figura 39 – Curva esquemática de resistividade elétrica em função do tempo de tratamento em uma dada temperatura T.....	56
Figura 40 – Fases metaestáveis formadas em função da temperatura no aço estudado.....	57
Figura 41 – Diagrama de fases metaestáveis para o sistema Fe-1,58Mn-0,55Cr-0,27Si.	58
Figura 42 – Diagrama de fases metaestáveis para o sistema Fe-1,58Mn-0,55Cr-0,27Si-0,0020B.	59
Figura 43 – Diferença de resistividade elétrica entre amostras antes e depois do tratamento térmico em temperatura de 790°C.	60
Figura 44 – Diferença de resistividade elétrica entre amostras antes e depois do tratamento térmico em temperatura de 810°C.	60
Figura 45 – Diferença de resistividade elétrica entre amostras antes e depois do tratamento térmico em temperatura de 830°C.	61
Figura 46 – Progressão da reação de precipitação em função do tempo de tratamento isotérmico para as temperaturas de 790°C, 810°C e 830°C.	62
Figura 47 – Plotagem do valor de $\ln \ln 11 - \xi$ em função do tempo (em escala logarítmica).	63
Figura 48 – Progressão da reação no isotérmico de 790°C e os valores de tempo correspondentes a 5%, 50% e 99% de transformação.....	65
Figura 49 – Progressão da reação no isotérmico de 810°C e os valores de tempo correspondentes a 5%, 50% e 99% de transformação.....	65
Figura 50 – Progressão da reação no isotérmico de 830°C e os valores de tempo correspondentes a 5%, 50% e 99% de transformação.....	66
Figura 51 – Curva TTP construída nas temperaturas de 790, 810 e 830°C.	66
Figura 52 – Micrografia da amostra tratada por 10 segundos em 790°C.....	69
Figura 53 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 5.000 segundos em 790°C.	69
Figura 54 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 5.000 segundos em 790°C.	70
Figura 55 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 100 segundos em 810°C.	70
Figura 56 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.	71

Figura 57 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.....	71
Figura 58 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 100 segundos em 830°C.....	72
Figura 59 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 830°C.....	72
Figura 60 - Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 830°C.....	73
Figura 61 – Análise de EDS linescan do precipitado da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.....	74
Figura 62 – O efeito da curvatura da interface na solubilidade da matriz.....	77
Figura 63 – Perfil de concentração para o crescimento e a encolhimento de partículas.	80
Figura 64 – Tamanho de precipitado em função do tempo de tratamento de envelhecimento em 790°C.	83
Figura 65 – Gráfico do quadrado do tamanho das partículas em função do tempo para 600°C, 648°C e 688°C.	84
Figura 66 – O cubo do comprimento médio das partículas de cementita em função do tempo para coalescimento em 523K para a liga Fe-0,01C-0,1P.....	84
Figura 67 – Quadrado do comprimento médio das partículas de cementita em função do tempo para coalescimento em 673K para a liga Fe-0,01C-0,2P.	85
Figura 68 – Avaliação do quadrado do raio médio e do cubo do raio médio da cementita.	86
Figura 69 – Cubo do diâmetro médio de precipitados <i>M₂C</i> em função do tempo de tratamento em 783K para a liga Fe-0,16%C-14,25%Co-10,15%Ni-1,05%Mo-2,10%Cr.	87
Figura 70 – Coalescimento de carbonetos em função do tempo de revenimento. A inclinação da curva é muito próxima a 1/3.....	87
Figura 71 – Cubo do diâmetro médio das partículas de cementita em função do tempo de revenimento em aços com a. 0,34%C, b. 0,56%C e c. 0,68%C.....	88
Figura 72 – Posição de corpos de prova de resistência ao impacto.	90
Figura 73 – Esquema de tratamento térmico proposto para avaliação direta do coalescimento de borocarbonetos.	91
Figura 74 – Proposta de tratamento térmico de amostras para ensaio de resistência ao impacto Charpy.	92

Figura 75 – Tamanho de Grão Austenítico obtido após tratamento térmico de dissolução.....	93
Figura 76 – Evolução do tamanho de grão austenítico (TGA) das amostras tratadas.....	94
Figura 77 – Micrografia óptica de amostra submetida a têmpera após patamar de dissolução mostrando borocarbonetos em contorno de grão austenítico.	95
Figura 78 – Micrografia óptica de amostra submetida a têmpera após patamar de dissolução mostrando borocarbonetos em contorno de grão austenítico.	95
Figura 79 – Micrografia óptica de amostra submetida a têmpera após patamar de dissolução mostrando borocarbonetos em contorno de grão austenítico.	96
Figura 80 – Regiões da amostra após patamar de dissolução utilizadas para análise de EDS.	96
Figura 81 – Micrografia óptica de amostra submetida a patamar de dissolução e de coalescimento por 600 minutos.....	97
Figura 82 – Análise qualitativa de elementos químicos via EDS. Compostos tem presença de carbono e boro.	98
Figura 83 – Tamanho médio dos borocarbonetos em função do tempo de tratamento em 880°C.....	99
Figura 84 – Avaliação do raio médio dos precipitados em função do tempo segundo equação de crescimento.	100
Figura 85 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 60 minutos de tempo total de patamar.....	101
Figura 86 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 210 minutos de tempo total de patamar.....	101
Figura 87 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 360 minutos de tempo total de patamar.....	102
Figura 88 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 660 minutos de tempo total de patamar.....	102
Figura 89 – Resistência ao impacto das amostras em função do tratamento térmico.....	103
Figura 90 – Influência do tamanho médio de borocarbonetos na resistência ao impacto.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação das grandezas físicas decorrente da precipitação de carbonetos M23C6 em aços inoxidáveis austeníticos.....	41
Tabela 2 – Relação dos expoentes n esperados em diferentes morfologias de precipitação. ⁶⁶	48
Tabela 3 – Critério teórico para estimar forma dos precipitados.....	48
Tabela 4 – Composição química típica para o aço DIN 39MnCrB6-2 (% massa exceto para B que está descrito em ppm mássico).	49
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no teste de resistividade elétrica.	54
Tabela 6 – Fração de fase dos compostos previstos na amostra estudada nas temperaturas de tratamento térmico.	58
Tabela 7 – Coeficientes a , b e de correlação das regressões realizadas para os dados obtidos em 790, 810 e 830°C.	64
Tabela 8 – Tempos t_5 , t_{25} , t_{50} , t_{75} e t_{99} para as temperaturas de 790, 810 e 830°C.....	67
Tabela 9 – Valores da relação $t_{75}t_{25}$ e a morfologia de precipitado previsto pela Tabela 3.....	67
Tabela 10 – Diferentes mecanismos para coalescimento de partículas.	78
Tabela 11 – Sumarização das referências encontradas na literatura para estudo cinéticos em aços.	89
Tabela 12 – Tamanho de grão austenítico em função da temperatura/tempo de patamar. Segundo ciclo proposto na Figura 74.....	93
Tabela 13 – Análise de EDS dos pontos indicados na Figura 80.	97
Tabela 14 – Tamanho médio de borocarbonetos e desvio padrão.....	99
Tabela 15 – Valores do coeficiente linear (α), coeficiente angular (η) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos a partir da regressão linear dos pontos experimentais da Figura 90.....	105
Tabela 16 – Dados de resistividade elétrica utilizados para construção dos gráficos apresentados nas Figuras 43, 44 e 45.....	115
Tabela 17 – Dados de progressão da reação utilizados para construção dos gráficos apresentados na Figura 46.....	115
Tabela 18 – Dados de resistência ao impacto utilizados para construção dos gráficos apresentados na Figura 89.....	116

LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma_{A/B}$	Energia interfacial relativa a interface A/B
r_N^*	Raio crítico de nucleação
V_{tr}	Volume transformado
V_{es}	Volume estendido (volume ocupado se não houvesse restrição ao crescimento das partículas)
ξ	Fração precipitada
t	Tempo de progresso da reação
k	Constante da equação JMAK
t_x	Tempo no qual a progressão da reação atinge x%
X_{eqr}^α	solubilidade de α em um precipitado com interface plana ($r = \infty$)
V_m	Volume molar
T	Temperatura
r	Raio da partícula após decorrido tempo t de coalescimento
r_0	Raio inicial da partícula
c	Constante da equação de coalescimento
w_{cg}	Espessura do contorno de grão
D	Coeficiente de difusão
D_{cg}	Coeficiente de difusão no contorno
c_{cg}	Concentração de soluto no contorno de grão
V_m^A	Volume molar da fase A
f_b	Fração do contorno de grão ocupado por precipitados
r_C^*	Raio crítico de coalescimento
ν	Resistência ao impacto Charpy
$\bar{d}$	Tamanho médio de borocarbonetos
α	Constante de processamento e de material
η	Susceptibilidade a fragilização por coalescimento de borocarbonetos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Aços Especiais	23
1.2	Justificativa e Objetivos.....	24
1.3	Trabalhos anteriores	24
2	PRECIPITAÇÃO	27
2.1	Revisão Bibliográfica	27
2.1.1	Aços ao boro	27
2.1.2	Diagrama Fe-C-B	36
2.1.3	Borocarbonetos.....	40
2.1.4	Estudo de cinética de transformações por resistividade elétrica.....	41
2.1.5	Precipitação isotérmica	46
2.2	Materiais e Métodos	49
2.2.1	Material.....	49
2.2.2	Simulação Termodinâmica	50
2.2.3	Tratamento térmico	50
2.2.4	Resistividade elétrica	53
2.2.5	Construção da Curva de Precipitação (PPT)	55
2.2.6	Micrografias	56
2.3	Resultados e Discussão	57
2.3.1	Simulação termodinâmica	57
2.3.2	Resistividade elétrica	59
2.3.3	Estimativa da progressão da reação.....	61
2.3.4	Curva de precipitação (TTP)	64
2.3.5	Micrografias	67
2.4	Conclusão	74
3	COALESCIMENTO	76
3.1	Revisão Bibliográfica	76
3.1.1	Efeito da curvatura da interface	76
3.1.2	Cinética de coalescimento.....	77
3.1.3	Teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)	79
3.1.4	Estudos pra determinação do expoente n.....	83
3.2	Materiais e Métodos	90
3.2.1	Material.....	90

3.2.2 Avaliação direta – Microscopia Óptica	90
3.2.3 Avaliação indireta – Resistência ao impacto Charpy	92
3.3 Resultados e Discussão	93
3.3.1 Tamanho de grão austenítico	93
3.3.2 Tamanho médio de precipitados	94
3.3.3 Resistência ao impacto Charpy	103
3.4 Conclusão	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aços Especiais

Componentes fabricados de aços especiais são geralmente submetidos a altas solicitações mecânicas, sejam elas durante a conformação ou uso. O processo de fabricação demanda um rígido controle de seus parâmetros a fim de obter microestrutura adequada para atender propriedades específicas em aplicações de alto desempenho. A microestrutura final, por sua vez, é função de transformações de fases regidas por princípios termodinâmicos e cinéticos que devem ser estudados, analisados e projetados para que se obtenha uma boa combinação de propriedades mecânicas em condições de processamento factíveis.

Com baixo teor de carbono e com adição de boro, aços ao boro temperados e revenidos têm sido amplamente utilizados em diferentes aplicações, como indústria automotiva, de construção, de petróleo, de agricultura e de transporte.¹

Após diversos estudos, foi reconhecido que adição de boro em pequenos teores é suficiente para produzir um efeito significativo nas propriedades dos aços tratados termicamente, combinando boa dureza e ductilidade com aumento de limite de resistência e tensão de escoamento.^{2,3}

O efeito benéfico da adição de boro na temperabilidade é atribuído à segregação de boro para o contorno de grão e consequente precipitação de borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ semicoerentes. A precipitação fina de $M_{23}(B,C)_6$ diminui a energia de interface do contorno e retarda a nucleação de ferrita, conforme mecanismo proposto por Yamanaka e Ohmori.^{2,4-6}

Para maximizar o efeito do boro nos aços, é necessário controlar a microsegregação e precipitação pelo controle dos outros elementos (Ti, Mo, N) e de parâmetros de processo, como temperatura de austenitização e taxa de resfriamento.^{2,5-8}

Estudos termodinâmicos indicam que pequena adição de boro altera significativamente o diagrama de fases, aumentando a estabilidade dos carbonetos pela substituição de C por B na estrutura cristalina. Em aços com médio teor de carbono, alto teor de manganês e baixo teor de cromo, a adição de B torna estável o borocarboneto $M_{23}(B,C)_6$, que não é previsto no aço base.⁹

Em pesquisa e estudo da literatura existente, detectou-se uma lacuna nos dados relacionados a cinética de precipitação e de coalescimento de borocarbonetos em aços com médio teor de carbono e adição de boro. Faz-se necessário, portanto, aprofundar este estudo cinético com objetivo de gerar dados para nortear alterações de parâmetros a fim de desenvolver processos de fabricação que otimizem as propriedades mecânicas finais dos aços ao boro.

1.2 Justificativa e Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é estudar a cinética de precipitação e coalescimento dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ em barras laminadas do aço DIN 39MnCrB6-2. Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com a empresa Gerdau S.A. – Aços Especiais Brasil, unidade Pindamonhangaba.

A disposição do presente trabalho foi dividida em duas partes distintas, que contém a discussão sobre i. Precipitação (seção 2) e ii. Coalescimento (seção 3).

1.3 Trabalhos anteriores

O estudo do aço com médio teor de carbono e adição de boro foi tema da dissertação de mestrado do autor desta tese. O trabalho, intitulado “Produção e caracterização de barras laminadas do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2” foi defendido em dezembro de 2013 na Escola de Engenharia de Lorena – USP.

O citado estudo teve como principal objetivo a caracterização de um dos mecanismos de fragilização em teste de resistência ao impacto do aço em questão.⁹

Foi possível observar que pequenas adições de boro afetam significativamente o diagrama de fases previstas para o sistema estudado. Observou-se que a máxima temperatura utilizada industrialmente para austenitização do aço em questão, 880°C, não é suficiente para promover a completa dissolução dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ existentes na microestrutura prévia. Por esta razão, o tratamento térmico de têmpera e revenimento comumente empregado não é capaz de eliminar os vestígios dos processamentos anteriores.⁹

Quando submetida a uma austenitização prévia em 930°C seguida de austenitização a 880°C, têmpera e revenimento, foi possível verificar um aumento significativo na resistência ao impacto em comparação a amostras submetidas a

austenitização em 880°C, têmpera e revenimento. O ciclo proposto e os resultados de resistência ao impacto são mostrados nas Figura 1 e Figura 2, respectivamente.⁹

Figura 1 – Metodologia proposta para tratamento térmico das amostras do aço DIN 39MnCrB6-2.

Fonte: Adaptado de Costa⁹, 2013

Figura 2 – Resistência ao impacto em três regiões distintas da barra laminada.

Fonte: Adaptado de Costa⁹, 2013

Nas micrografias da fratura dos corpos de prova de impacto Charpy das amostras com baixa resistência ao impacto, foi possível verificar a ocorrência de borocarbonetos, conforme mostrado na Figura 3. A ocorrência de borocarbonetos não foi verificada nas micrografias da fratura dos corpos de prova com alta resistência ao impacto, conforme mostrado na Figura 4.⁹

Figura 3 – Micrografia da fratura do corpo de prova com baixa resistência ao impacto.

Fonte: Adaptado de Costa⁹, 2013

Nota: É possível observar os borocarbonetos, como indicados pelas setas pretas.

Figura 4 – Micrografia da fratura do corpo de prova com alta resistência ao impacto.

Fonte: Adaptado de Costa⁹, 2013.

Nota: Não é possível observar borocarbonetos.

Como conclusão do estudo, foi possível inferir, de maneira qualitativa, que um dos mecanismos de fragilização deste aço com adição de boro é a formação de caminhos preferenciais para nucleação e propagação de trincas por grandes borocarbonetos precipitados. ⁹

2 PRECIPITAÇÃO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Aços ao boro

A adição de pequenas quantidades de boro em aços com baixo teor de liga tem sido alvo de grandes estudos por várias décadas devido a obtenção de excelente combinação de ductilidade e aumento de resistência mecânica após tratamento térmico.^{6,10-13} Esta combinação de propriedades permitiu que os aços ao boro fossem amplamente utilizados em aplicações estruturais, que demandam, por exemplo, resistência a corrosão e boa soldabilidade.¹⁴

Além da influência no comportamento durante o processamento, a adição de boro altera significativamente a temperabilidade dos aços, criando uma das mais atrativas possibilidades para o aumento de propriedades em uma ampla faixa dos aços com baixo teor de liga.^{3,6,14-19}

2.1.1.1 Temperabilidade

A motivação para o uso do boro advém do fato de que pequenas adições (5 a 30 ppm) são suficientes para atrasar significativamente a formação de ferrita pró-eutetóide, retardando a progressão da reação de decomposição da austenita, $\gamma \rightarrow \alpha$. A Figura 5 mostra a análise de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) das curvas de transformação de fases isotérmica dos aços com e sem boro em estudos conduzidos por Maitrepierre e colaboradores.^{2,10-12,18,20-24}

Para que desempenhe esta função, a adição de boro precisa ser acompanhada da adição de fortes formadores de nitreto para evitar a formação de nitreto de boro (BN). O teor de boro não associado a nitrogênio (BN), e oxigênio (B_2O_3) é chamado de boro efetivo ou solúvel. Para mensurar a efetividade do boro, criou-se uma equação empírica que relaciona o teor efetivo de boro, β , com o teor de boro total, nitrogênio, titânio e zircônio, conforme mostrado na equação (1).²

$$\beta = \left\{ B - \left[(N - 0,0020) - Ti/5 - Zr/15 \right] \right\} \quad (1)$$

As curvas de produto de solubilidade dos compostos de alguns nitretos e carbonitretos em função da temperatura são mostradas na Figura 6. O nitreto de

titânio (TiN) é mais estável que o nitreto de boro (BN) para a faixa temperatura de 900°C a 1400°C, justificando a adição de titânio como prática eficiente na proteção do boro da associação com nitrogênio. ^{25,26}

Figura 5 – Análise JMAK da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ em temperatura de 600°C (depois de austenitização em 1100°C por 60 minutos).

Fonte: Maitrepierre²³, 1975.

Nota: (○) Fe-0,185%C-0,235%Si-1,24%Mn-0,296%Ni-0,942%Cr-0,027%Mo-0,012%Al-<0,0005%B
(●) Fe-0,174%C-0,237%Si-1,25%Mn-0,294%Ni-0,929%Cr-0,028%Mo-0,07%Al-0,0100%B.

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

Fonte: Krauss²⁵, 2005.

O estudo conduzido por Jha e Deva ilustra o efeito protetivo da adição de Ti. Após um experimento de têmpera e tratamento isotérmico, o aço sem adição de Ti não apresentou evidência de boro segregado em contornos de grão. No aço com adição de Ti, observou-se concentração de boro no contorno de grão (precipitados $M_{23}(B,C)_6$), semelhante ao observado em aços com baixo teor de nitrogênio.²⁷

O aumento da temperabilidade pela adição de boro foi evidenciado em diversos trabalhos que comparam curvas de resfriamento contínuo (CCT) de aços com e sem adição de boro.^{28,29} Na Figura 7 e Figura 8 são mostradas as curvas o aço Fe-0,40%C-1,60%Mn-0,25%Si (semelhante ao aço SAE 1541) com e sem adição de boro; e a representação esquemática do efeito do boro na curva TTT de um aço, respectivamente.^{5,28}

Figura 7 – Influência da adição de boro nas curvas de transformação.

Fonte: Werner²⁸, 1995.

Com o aumento da adição de boro, nota-se que a temperabilidade aumenta e passa por um ponto ótimo, a partir do qual, passa a decrescer. Este efeito é mostrado na Figura 9, que mostra a influência do teor de boro solúvel no Fator-boro. Fator-boro é definido como a razão entre o Diâmetro Ideal (DI) do aço com adição de boro e o Diâmetro Ideal (DI) do aço base.²⁸⁻³⁰

Figura 8 – Diagrama esquemático mostrando a influência da adição de boro na curva TTT de um aço.

Fonte: Adaptado de Mavropoulos⁵, 1986.

Figura 9 – Fator-boro em função do teor de boro solúvel.

Fonte: Adaptado de Werner²⁸, 1986 e Meloy³⁰, 1973.

Como o boro tem relativa baixa solubilidade na austenita e grande tendência de segregação para contornos (contorno de grão austenítico), átomos de boro podem formar precipitados em forma de nos contornos de grão austeníticos.^{16,31}

A segregação de boro para o contorno de grão austenítico foi observada e medida no trabalho de precipitação intergranular Shigesato e colaboradores³². O perfil de concentração de boro no contorno de grão austenítico após austenitização

em 950°C em um aço Fe-0,05%C-1,5%Mn-3%Ni-0,5%Mo-0,0011%B é mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Contorno de grão austenítico e perfil de concentração de boro medido em aço com adição de boro.

Fonte: Adaptado de Shigesato³², 2011.

A precipitação intergranular de carbonetos e borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ foi reportada em muitos estudos.^{2,11,12,15,33–41} Embora os casos mais conhecidos e estudados sejam em aços com adição de cromo ou cromo-níquel, precipitação do mesmo tipo também ocorre em aços carbono.³⁷

A influência desta precipitação no mecanismo de aumento de temperabilidade também foi alvo de grandes estudos. O estudo de Sharma e Purdy⁴¹ atribuiu a supressão de nucleação de ferrita à geração da interface semi-coerente $M_{23}(B,C)_6/\gamma$ decorrente da precipitação de pequenos borocarbonetos. A interface gerada tem energia interfacial menor do que a interface γ/γ do contorno de grão original e, assim, diminui a taxa de nucleação de ferrita.³⁹

Estes resultados estão coerentes com os estudos de Yamakana e Ohmori⁴ que propuseram que o aumento da temperabilidade é fruto da diminuição de sítios favoráveis para nucleação de ferrita decorrente da precipitação do borocarboneto $Fe_{23}(B,C)_6$ em contornos de grão.

A Figura 11 mostra a evolução microestrutural da decomposição da austenita proposta por Yamanaka e Ohmori⁴ de um aço com adição de boro. Hipoteticamente, admite-se um precipitado $Fe_{23}(B,C)_6$ em contorno de grão austenítico e coerente com um dos grãos (γ_1). Devido a coerência do borocarboneto com o grão γ_1 (Figura 11a), ferrita primária terá sua nucleação

preferencial na interface incoerente $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6/\gamma_2$ (Figura 11b). Neste caso, ferrita primária vai crescer para dentro do grão γ_2 (Figura 11c) e, em alguns casos, pode envolver completamente o precipitado (Figura 11d).⁵

Figura 11 – Diagrama esquemático para a nucleação e crescimento de ferrita primária nucleada na interface $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6/\text{austenita}$.

Fonte: Adaptado de Yamanaka e Ohmori⁴², 1977.

A nucleação preferencial de ferrita em interfaces incoerentes $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6/\gamma$ e a presença borocarbonetos no contorno de grão austenítico são mostradas na Figura 12 e Figura 13, respectivamente.^{16,23}

Figura 12 – Aço com adição de boro tratado isotermicamente em 650°C por 4 minutos.

Fonte: Maitrepierre, Thivellier e Tricot²³, 1975.

Nota: Austenitização em 1300°C por 30 minutos.

Observa-se crescimento preferencial de ferrita em algumas interfaces $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6/\gamma$.

Figura 13 – Constituinte de boro em aço ao boro com alta pureza revelados com ataque Picral 4%.

Fonte: Digges, Irish e Carwile¹⁶, 1948.

Nota: (a) borocarbonetos em contorno de grão austenítico primitivo. Os outros contornos são fruto de austenitização posterior por tempo curto. Ampliação: 100x

(b) Ampliação do constituinte de boro observado no contorno. Ampliação 4000x.

O efeito de retardar a nucleação de ferrita (deslocar a curva de formação de ferrita para a direita no diagrama CCT) expõe o campo bainítico em alguns aços, de maneira semelhante ao efeito mostrado esquematicamente na Figura 8. Deste modo, a adição de boro também pode ser utilizada em aplicações para obtenção de bainita por resfriamento contínuo. A Figura 14 mostra um diagrama esquemático do efeito da adição de boro na microestrutura resultante de um aço.⁴³

Figura 14 – Diagrama esquemático mostrando o efeito da adição de boro na nucleação de ferrita.

Fonte: Adaptado de Lu⁴³, 2007.

A inibição da nucleação de ferrita na grande maioria dos grãos ocorrerá se o diâmetro médio do precipitado for pequeno o suficiente para gerar contornos coerentes.¹⁶ A existência de grandes precipitados $Fe_{23}(B,C)_6$ é a causa da diminuição da temperabilidade com o aumento do teor de boro, mostrado na Figura

9. ⁵ Este fenômeno também foi observado por Digges e colaboradores¹⁶, que constataram a presença de precipitados significativamente menores na região martensítica em relação aos precipitados existentes na região ferrítica de um aço Fe-0,47%C-0,0020%B temperado, conforme Figura 15.

Figura 15 – Estrutura produzida em amostra de aço Fe-0,47%-0,0020%B temperada.

Fonte: Digges, Irish e Carwile¹⁶, 1948.

2.1.1.2 Propriedades mecânicas

Grandes borocarbonetos precipitados em contorno de grão austenítico foram identificados como uma das causas da diminuição na resistência ao impacto de aços ao boro. ^{44,45}. A relação entre grande diâmetro médio dos borocarbonetos e a fragilização no ensaio de resistência ao impacto também foi observada pelo autor deste trabalho em estudos anteriores, conforme já descrito na seção 1.3. ⁹

O estudo de Taylor ⁷ indicou que o teor de boro e o ciclo de austenitização influenciam a resistência ao impacto Charpy, conforme mostrado na Figura 16. Uma das diferenças importantes nas fractografias entre as amostras com adição de 10 e 50 ppm de B foi a presença de borocarbonetos nos alvéolos da amostra com 50 ppm de B, conforme mostrado na Figura 17.

Figura 16 – Resistência ao impacto (CVN) versus temperatura de ensaio para amostras com adição de 10 e 50 ppm de boro.

Fonte: Taylor⁷, 1992.

Nota: Parte superior: temperados diretamente de 870°C.

Parte inferior: temperados após patamar de 5.000 segundos em 870°C.

Figura 17 – Fractografias em MEV dos corpos de prova de ensaio Charpy usinados de amostras tratadas por 5.000s em 870°C antes da têmpera.

Fonte: Taylor⁷, 1992.

Nota: a. aço com 10 ppm de B, resistência ao impacto de 71J.

b. aço com 50 ppm de B, resistência ao impacto 42J. Setas indicam borocarbonetos.

Uma baixa taxa de resfriamento também pode promover a precipitação de borocarbonetos grosseiros e, por isso, barras de grande seção transversal de aços ao boro mostram diminuição de energia absorvida quando comparados aos aços sem adição de boro. ^{9,44,46,47}

2.1.2 Diagrama Fe-C-B

Para estudar o comportamento cinético de uma liga, é necessário conhecer, inicialmente, a condição de equilíbrio do sistema estudado. O modelo proposto para o ternário Fe-C-B e os diagramas de fases estáveis do sistema Fe-B e do sistema Fe-FeB e são mostrados nas Figura 18, Figura 19 e Figura 20, respectivamente.

É possível observar que a solubilidade de boro tanto na austenita quanto na ferrita é baixa. A simulação e dados experimentais da ampliação da região rica em ferro do diagrama da Figura 20 são mostrados na Figura 21.

As Figura 22 e Figura 23 mostram isopletras do diagrama Fe-C-B com 0,0010% em peso B e 0,0020% em peso de B, respectivamente.⁴⁸ A Figura 24 mostra a seção vertical do sistema Fe-C-1,56%Mn-0,59%Cr-0,05%Mo-0,0017%B, calculado com a fase M_2B em estado “dormand”.⁹ Existem semelhanças entre as simulações porque o trabalho de Ohtani e colaboradores serviu como base de dados para os cálculos termodinâmicos TCFE7 do Thermocalc®, utilizado pelo autor deste trabalho em estudos anteriores.

O efeito significativo do boro na estabilização de carbonetos, então chamados de borocarbonetos, é mostrado na Figura 25. Existe forte supressão do campo de γ monofásico com o aumento de teor de boro adicionado.⁴⁸

Figura 18 – Modelo para o diagrama ternário Fe-C-B.

Figura 19 – Diagrama Fe-B de 0 a 100% atômico de Fe.

Fonte: Hallemans, Wollants e Ross⁵⁰, 1998.

Figura 20 – Equilíbrio calculado para o sistema Fe-FeB.

Fonte: Ohtani et al.⁴⁸, 1988.

Figura 21 – Diagrama Fe-B calculado e dados experimentais de estudos anteriores.

Fonte: Ohtani et al.⁴⁸, 1988.

Figura 22 – Seção vertical do diagrama Fe-C-B na região rica em ferro.

Fonte: Ohtani et al.⁴⁸, 1988.

Nota: Adição de 0,0010% em peso de B.

Figura 23 – Seção vertical do diagrama Fe-C-B na região rica em ferro.

Fonte: Ohtani et al.⁴⁸, 1988.

Nota: Adição de 0,0020% em peso de B.

Figura 24 – Seção vertical do sistema Fe-C-1,56%Mn-0,59%Cr-0,05%Mo-0,0017%B.

Fonte: Costa⁹, 2013.

Nota: Construído considerando fase M2B em estado "dormand".

Figura 25 – Alteração do campo austenítico em função da adição de boro.

Fonte: Ohtani et al.⁴⁸, 1988.

2.1.3 Borocarbonetos

Borocarbonetos são compostos que diferem de carbonetos porque admitem solução sólida de boro nos sítios ocupados pelo carbono.

Embora muitos boretos e borocarbonetos foram reportados na literatura, somente os compostos Fe_2B , M_3B_2 , $\text{M}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ e $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ foram detectados em aços. Destes, os boretos foram observados somente em aços com maiores teores de boro (acima de 400 ppm).⁵¹

Observado pela primeira vez nos estudos conduzidos por Carroll e colaboradores⁵², o borocarboneto $\text{M}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ é isomorfo do carboneto Cr_{23}C_6 , e possui célula unitária com estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede que varia de 10,594 Å (para o precipitado rico em boro) até 10,628 Å (para o precipitado rico em carbono). O parâmetro de rede corresponde a aproximadamente 3 vezes o parâmetro de rede da austenita.^{15,23,37,51,53}

Em aços baixa liga com adição de boro, a fase austenita não pode ser diretamente observada. A relação de orientação $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6/\gamma$ foi indiretamente determinada pela relação de orientação entre o borocarboneto e a martensita, $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6/\alpha'$, e a relação de orientação da martensita e austenita, relação de Kurdjumov-Sachs.^{23,54}

A relação de orientação $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6/\alpha'$ reproduz a relação de Kurdjumov-Sachs.²³

$$\begin{aligned}(111)_{\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6} &\parallel (110)_{\alpha'} \\ [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6} &\parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}\end{aligned}$$

É possível deduzir, portanto, que existe uma relação de orientação paralela (cubo-cubo) entre o borocarboneto $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ e a austenita primitiva, semelhante ao efeito observado em aços inoxidáveis. A relação é válida somente para um dos grãos do contorno.²³

$$\{100\}_{\gamma} \parallel \{100\}_{\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6}$$

2.1.4 Estudo de cinética de transformações por resistividade elétrica

Os métodos habitualmente empregados para o estudo da cinética de precipitação se classificam em diretos e indiretos. A Tabela 1 mostra algumas técnicas que podem ser empregadas para esta finalidade.³⁷

Tabela 1 – Variação das grandezas físicas decorrente da precipitação de carbonetos M_{23}C_6 em aços inoxidáveis austeníticos.

	<i>Variação da grandeza física</i>	<i>Precisão da medição</i>	<i>Observação</i>	<i>Ref.</i>
Dilatometria diferencial	$\Delta l/l \approx -5.10^{-4}$	$\pm 2.10^{-6}$	Técnica especial que exige medida na temperatura de precipitação	37
Densidade	$\Delta d/d = -15.10^{-4}$	$\pm 2.10^{-4}$ (20°C)	Baixa sensibilidade	37,55
Parâmetro cristalino da matriz	$\Delta a = -0,0043\text{\AA}$	$\pm 0,0002\text{\AA}$ (20°C)	Baixa sensibilidade: dificuldades em função da heterogeneidade química da amostra	37,56
Resistividade Elétrica	$\Delta \rho/\rho = -2.10^{-2}$	$\pm 1.10^{-4}$ (20°C)	Eventuais dificuldades de interpretação	37

Fonte: Adaptado de Henry et al.³⁷, 1975.

Nota: Foram considerados aços com 0,1% de carbono.

A técnica de avaliação de precipitação por resistividade elétrica é empregada em muitos estudos.⁵⁷⁻⁶¹

A resistividade elétrica é uma das propriedades físicas intrínsecas dos materiais e é dependente da temperatura e de defeitos no cristal como, por exemplo, átomos de soluto, discordâncias e impurezas.⁶¹

No trabalho de Park e Lee para a identificação da temperatura de dissolução de Nb(C, N), a metodologia experimental envolveu a austenitização em diferentes tempos e temperaturas seguida de têmpera e revenimento. A resistividade elétrica foi medida em temperatura ambiente (25°C).⁶¹

O resultado do experimento com resistividade elétrica obtido no estudo de Park e Lee é mostrado na Figura 26.⁶¹ Maiores valores de resistividade elétrica são obtidos com maior quantidade de elementos em solução sólida por esta condição apresentar maior distorção na rede cristalina.

Figura 26 – Variação na resistividade elétrica com o tratamento de dissolução.

Fonte: Adaptado de Park e Lee³⁷, 2007.

Nota: Tempo de tratamento 10 minutos.

Estudos conduzidos por Abe⁵⁷, Mohanty⁵⁸ e Speich^{59,60}, também utilizaram a técnica de resistividade elétrica para avaliação de precipitação.

No trabalho de Abe⁵⁷, foi possível observar a mudança de resistividade elétrica em função do tempo de tratamento em determinada temperatura em aços

baixo carbono. Independente da composição química dos aços estudados, a resistividade elétrica decresce quando existe precipitação, ou seja, quando existe diminuição de carbono na rede cristalina, tendendo ao equilíbrio. A Figura 27 mostra a variação da resistividade elétrica em função do tempo em temperatura.

Figura 27 – Variação da resistividade térmica em função do tempo de envelhecimento para aços com diferentes teores de Mn.

Fonte: Adaptado de Abe⁵⁷, 1984.

No trabalho de Mohanty⁵⁸ e colaboradores, foi avaliado a cinética de precipitação de cobre em um aço baixa liga de alta resistência. A Figura 28 mostra a variação na resistividade elétrica das amostras em função do tempo de tratamento em uma dada temperatura.

O trabalho de Speich⁵⁹ e colaboradores utilizou a resistividade elétrica para avaliar a evolução da precipitação nas etapas do revenimento. A Figura 29 mostra a variação da resistividade elétrica em função do tempo de tratamento em 150°C.

A queda na resistividade elétrica observada em função do tempo de permanência para os diferentes teores de carbono é fruto da diminuição da distorção da rede causada pela migração de átomos de carbono para sítios mais estáveis ou pela precipitação.

Figura 28 – Resistividade elétrica em função do tempo de envelhecimento nas temperaturas de 450, 500 e 550°C para um aço alta resistência de baixa liga.

Fonte: Adaptado de Mohanty e Baghat⁵⁸, 2003.

Figura 29 – Variação da resistividade elétrica em função do tempo de permanência em 150°C durante o revenimento de martensita de aço baixo-carbono.

Fonte: Adaptado de Speich e Leslie⁵⁹, 1972 e Speich⁶⁰, 1969.

O trabalho de Stickler e Vinckier⁶² mostrou a cinética de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ nos aços austeníticos 304. A Figura 30 mostra a curva de Tempo x Temperatura x Precipitação (TTP) do $M_{23}C_6$ no aço austenítico 304. É possível

observar que o composto precipita mais rápido em interfaces mais energéticas, ou seja, contorno de macla coerente, contorno de macla incoerente e contorno de grão.³⁷

Figura 30 – Curva TTP (Tempo-Temperatura-Precipitação) para o borocarboneto $M_{23}C_6$ no aço austenítico 304.

Fonte: Adaptado de Henry et al.³⁷, 1975.

O estudo de Jung e colaboradores⁶³ estudou a precipitação de carbonitreto de nióbio e titânio (Nb, Ti)(C, N) com a técnica de resistividade elétrica. Neste estudo, a partir dos resultados experimentais, conforme mostrado na Figura 31, foi construído a curva de precipitação isotérmica (TTP), conforme mostrado na Figura 32.

Figura 31 – Variação da resistividade elétrica em função do tempo de tratamento isotérmico em 900°C.

Fonte: Adaptado de Jung, Park e Lee⁶³, 2011.

Figura 32 – Diagrama TTP de um aço sem deformação prévia e com deformação de 30%.

Fonte: Adaptado de Jung, Park e Lee⁶³, 2011.

Nota: Aço com composição Fe-0.08C-1.85Mn-0.32Si-0.067Nb-0.02Ti-0.056V-0.0034N.

2.1.5 Precipitação isotérmica

Uma das possíveis soluções do problema cinético envolvendo transformações de fase isotérmicas foi proposta nos estudos de Johnson e Mehl⁶⁴, Avrami⁶⁵⁻⁶⁷ e de Kolmogorov⁶⁸. A compilação destes estudos compõe a chamada teoria JMAK (ou KJMA).

Duas das principais premissas desta teoria são a de que os sítios de nucleação estejam aleatoriamente distribuídos no volume (infinito) ou interface (infinita) e que o crescimento é interrompido com o encontro de duas novas fases, e.g., partículas de segunda fase.⁶⁹

O volume transformado, V_{tr} , obedece a relação disposta na equação (2), onde V_{es} representa o “volume estendido”, ou seja, volume ocupado pelas partículas se não houvesse nenhuma restrição ao crescimento. A

Figura 33 mostra a representação em 2D da porção de volume ocupada por cada uma das três partículas, representado pela linha tracejada, e o volume considerado “volume estendido”, representado pela soma das áreas dos círculos.

$$dV_{tr} = \left[1 - \frac{V_{tr}}{V} \right] \cdot dV_{es} \quad (2)$$

Figura 33 – Representação do crescimento de 3 partículas, indicando a região onde as superfícies das partículas se tocam (linha tracejada).

Fonte: Adaptado de Van Siclen⁶⁹, 1996.

A equação que estima a fração precipitada em função do tempo (progressão da reação) é obtida pela integração da equação (2) e é mostrada na equação (3), onde ξ , t e k representam a fração precipitada, o tempo de progresso da reação e uma constante, respectivamente.^{70,71} A utilização do expoente n foi proposta por Avrami e, por esta razão, ficou conhecido como expoente de Avrami.

$$\xi = 1 - e^{(-kt^n)} \quad (3)$$

Em seu estudo, Avrami⁶⁶ deduziu que a equação que descreve a progressão de precipitação é influenciada pela morfologia dos núcleos e pela probabilidade dos embriões se tornarem núcleos efetivos (P). Para a precipitação heterogênea (em interfaces), considera-se que o valor de (P) é grande.⁶⁵

Os possíveis expoentes de Avrami em função da morfologia dos precipitados são indicados na Tabela 2.

Outra metodologia sugerida por Avrami⁶⁶ como estimativa grosseira do formato dos precipitados é avaliar os dados de progressão de reação. O critério é comparar a razão entre o tempo de 75% de reação, t_{75} , e o tempo de 25% de

reação, t_{25} , com os valores teóricos estimados. A Tabela 3 mostra a morfologia dos precipitados e o critério correspondente.

Tabela 2 – Relação dos expoentes n esperados em diferentes morfologias de precipitação. ⁶⁶

Forma dos precipitados	Expoente n na equação (2)
Poliedro	3
Placa	2
Linear	1

Fonte: Adaptado de Avrami.⁶⁶, 1940.

Tabela 3 – Critério teórico para estimar forma dos precipitados.

Forma dos precipitados	Critério
Poliedro	$1,48 \leq \frac{t_{75}}{t_{25}} \leq 1,69$
Placa	$1,69 \leq \frac{t_{75}}{t_{25}} \leq 2,20$
Linear	$2,20 \leq \frac{t_{75}}{t_{25}} \leq 4,82$

Fonte: Adaptado de Avrami.⁶⁶, 1940.

2.2 Materiais e Métodos

2.2.1 Material

O material utilizado no desenvolvimento deste trabalho é o aço especial DIN 39MnCrB6-2, cuja composição química típica é mostrada na Tabela 4. A composição química real das amostras utilizada para os testes também é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química típica para o aço DIN 39MnCrB6-2 (% massa exceto para B que está descrito em ppm mássico).

<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>B</i>	<i>Nb</i>	<i>Ti</i>	<i>Ti/N</i>
Norma	0,36- 0,42	≤0,40	1,40- 1,70	0,025 máx.	0,035 máx.	0,30- 0,60	8 - 50	-	-	-
CQ real	0,37	0,27	1,58	0,025 máx	0,035 máx	0,55	20	0,040 máx	0,040 máx	3 mín

Fonte: Próprio autor

Produziram-se barras laminadas deste aço na empresa Gerdau S.A. – Aços Especiais Brasil, unidade Pindamonhangaba, seguindo o fluxo de produção mostrado na Figura 34.

Figura 34 – Fluxo do processo de produção das barras.

Fonte: Próprio autor

O processo de laminação produziu barras de seção transversal quadrada com 140 mm de aresta. Todas as amostras foram retiradas de barras provenientes de uma mesma corrida, nas mesmas condições de processamento desde a preparação do aço líquido.

Os resultados de ensaio de impacto do aço base submetido ao ciclo térmico de aquecimento a 880°C por 60 minutos seguido de têmpera em óleo e revenimento em 520°C por 240 minutos resultou em 42 J, 37 J e 36 J para as amostras retiradas da Superfície (S), ¼ de espessura (M) e Núcleo (N), respectivamente. As regiões

de amostragem utilizadas nos testes do aço base serão mantidas neste estudo para efeito de comparação e serão detalhadas na seção 3.2.3.

2.2.2 Simulação Termodinâmica

Foi utilizado o software Thermocalc® (base de dados TCFE7) para a elaboração das simulações termodinâmicas pertinentes ao desenvolvimento do presente trabalho.

Para tal, considerou-se os elementos Fe, C, Mn, Cr, Si e B. Todas as simulações foram construídas considerando as fases grafite, M_2B e Cr_2B em estado “dormand”. A utilização dos boretos como “dormand” é justificada pelas informações encontradas na literatura que observam estas fases somente com adições de boro superiores a 400 ppm. Construiu-se o diagrama de fases estáveis para o sistema e para a chamada liga-base, sem adição de B.

Para validação da relação dos resultados de resistividade elétrica com a precipitação do composto de interesse, calculou-se a curva de formação das fases estáveis em função da temperatura para determinação da faixa de precipitação de cada componente do aço estudado. Esta simulação foi construída considerando também os teores de outros elementos de liga presentes na amostra utilizada, como Nb, Ti, N, Cu, Ni e S. Os teores destes elementos, considerados residuais, não serão informados por sigilo industrial.

2.2.3 Tratamento térmico

Amostras cilíndricas com dimensões aproximadas de 6 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento foram retiradas no sentido longitudinal da barra laminada e tratadas termicamente no simulador termomecânico *Gleeble* 3500.

O croqui esquemático dos corpos de prova é mostrado na Figura 35. Os chanfros nas extremidades foram propostos para auxiliar o procedimento de medição de resistividade elétrica, que será descrito na seção 2.2.4.

Com objetivo de homogeneizar a microestrutura prévia, todas as amostras foram normalizadas em 880°C por 15 minutos antes da usinagem dos corpos de prova.

No tratamento térmico na *Gleeble*, somente a região central do corpo de prova foi aquecida (aquecimento ôhmico), conforme mostrado na Figura 36 a. O

resfriamento do corpo de prova foi realizado por condução térmica para as garras de cobre refrigeradas a água, utilizadas na fixação, também mostradas na Figura 36 a. O controle de temperatura é realizado por meio de um termopar de contato soldado na região aquecida da amostra. O software do equipamento atua alterando a corrente aplicada quando a temperatura do termopar difere da estipulada como set point. O termopar soldado bem como a região tratada é mostrada na Figura 36 b.

Figura 35 – Corpos de prova submetidos a tratamento térmico para posterior medição de resistividade elétrica.

Fonte: Próprio autor

O ciclo de tratamento térmico no simulador termomecânico consistiu na realização de dois patamares. O primeiro de austenitização tem por finalidade a completa dissolução dos precipitados e foi realizado em temperatura de 1050°C por 900 segundos. A temperatura e o tempo foram escolhidos com base no diagrama de fases simulado para a liga (mostrado na seção 2.3.1) e em procedimentos experimentais de estudos similares (estudo de Jung e colaboradores ⁶³)

O segundo patamar isotérmico tem por finalidade promover a precipitação e foi realizado em 790, 810 e 830°C com tempos que variaram de 10 até 20.000 segundos. A faixa de temperaturas escolhida para este patamar baseou-se na análise termodinâmica da faixa de estabilidade do borocarboneto estudado, apresentada na seção 2.3.1. A escolha dos tempos de patamar, tanto do tratamento

de austenitização quanto do tratamento de precipitação, foi baseada trabalhos similares conduzidos para avaliação da precipitação de Nb(C,N).⁶³

Figura 36 – Amostra em tratamento térmico para medição de resistividade elétrica.

a

b

Fonte: Próprio autor

Nota: a. Antes do tratamento

b. Depois de tratada

Uma possível fonte de erro na interpretação dos resultados seria a ocorrência de precipitação durante o resfriamento entre os patamares. Para

diminuir este erro e melhorar a correlação da temperatura/tempo de patamar isotérmico com os resultados de precipitação, objetivou-se uma taxa de resfriamento mínima de 100°C/s entre os patamares. Este rápido resfriamento visa garantir que a precipitação ocorra durante a realização do segundo patamar.

Os parâmetros de tratamento térmico bem como um esquema das microestruturas previstas em cada etapa são mostrados na Figura 37.

Figura 37 – Representação esquemática dos parâmetros de tratamento térmico e microestruturas previstas ao final de cada etapa.

Fonte: Próprio autor

2.2.4 Resistividade elétrica

Para o estudo da cinética de precipitação utilizou-se a técnica de resistividade elétrica, amplamente utilizada como avaliação indireta de precipitação.^{72,73}

O método utilizado para medição de resistividade elétrica dos corpos de prova tratados é conhecido como método de 4 pontas, que consiste na medição da diferença de potencial elétrico gerada quando o corpo de prova é submetido a uma corrente contínua e conhecida.⁷⁴ A disposição dos contatos na amostra é mostrada na Figura 38.

Figura 38 – Disposição dos contatos elétricos para medição de resistividade elétrica.

Fonte: Próprio autor

Os contatos elétricos serão realizados pela simples fixação mecânica de fios de cobre na amostra. O chanfro detalhado na Figura 35 servirá como guia para fixação dos contatos conectados ao voltímetro.

Os equipamentos utilizados no experimento foram a fonte de corrente S2400 SMU e o multímetro digital M2000, ambos do fabricante Keithley. Os parâmetros utilizados nos testes de resistividade bem como a resolução do equipamento estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no teste de resistividade elétrica.

	Parâmetro do teste	Resolução do equipamento
Corrente elétrica (S2400 SMU)	0,100 a 1,000 A	1 μ A
Diferença de potencial elétrico (M2000)	0,05 a 1,00 mV	0,0001 mV (0,1 μ V)

Fonte: Próprio autor

Uma vez determinada a resistência elétrica, deve-se excluir a influência dos parâmetros geométricos da amostra. Para o cálculo da resistividade faz-se uso da equação (4), onde ρ , R , A e L representam a resistividade do material, a resistência da amostra, a área da seção transversal e a distância entre os contatos, respectivamente.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (4)$$

A medição da resistividade foi realizada na amostra toda, com comprimento aproximado de 80 mm, conforme mostrado na Figura 35. Por se tratar de uma técnica muito sensível e pelo tratamento térmico ter sido realizado somente na parte central da amostra, optou-se por avaliar a diferença de resistividade elétrica das amostras. Definiu-se a diferença de resistividade conforme disposto na equação (5), onde ρ_{PT} e ρ_{AT} correspondem a resistividades de cada amostra antes e depois do tratamento térmico.

$$\Delta\rho = |\rho_{PT} - \rho_{AT}| \quad (5)$$

A diferença de resistividade elétrica $\Delta\rho$ define a parcela da resistividade elétrica que foi alterada pelo tratamento térmico e, portanto, ao fenômeno de precipitação.

Com finalidade de avaliar a repetitividade do ensaio de resistividade, foram realizadas 3 medições. O desvio padrão médio foi somado aos erros de medição dos equipamentos para composição do erro de medição.

2.2.5 Construção da Curva de Precipitação (PPT)

Com a curva de diferença de resistividade ($\Delta\rho$) para cada temperatura, foi possível estimar a progressão da reação de precipitação. Os dados experimentais foram utilizados para construir um ajuste com base na progressão de reação estimada pela teoria JMAK, equação (2).

Construiu-se um diagrama isotérmico da fração precipitada estimada em função do tempo de tratamento de precipitação, conforme mostrado esquematicamente na Figura 39.

A região A corresponde a região de supersaturação, uma vez que T está dentro do campo bifásico $\gamma + M_{23}(B,C)_6$. Com o aumento do tempo de tratamento em temperatura T, ocorre um aumento na fração de precipitados. A região B é compreendida entre o início e o final de precipitação. A região C tem início no fim da precipitação.

A construção de diagramas isotérmicos em diferentes temperaturas permite a criação da curva de precipitação (TTP), também disposta na Figura 39.

Figura 39 – Curva esquemática de resistividade elétrica em função do tempo de tratamento em uma dada temperatura T.

Fonte: Próprio autor

2.2.6 Micrografias

Com objetivo de validar o fenômeno de precipitação, foram realizadas micrografias em Microscopia Eletrônica de Varredura no equipamento FEI Inspect disponível no LNNano (Campinas).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Simulação termodinâmica

A Figura 40 mostra as fases previstas em função da temperatura para o aço estudado. É possível observar que a temperatura de dissolução do borocarboneto $M_3(B,C)$ é aproximadamente 1020°C. Com base nesta observação, o patamar de dissolução adotado teve temperatura de 1050°C.

Figura 40 – Fases metaestáveis formadas em função da temperatura no aço estudado.

Fonte: Próprio autor

A faixa de temperatura proposta o tratamento térmico de precipitação foi escolhida de tal maneira que compreendesse majoritariamente a precipitação da fase de interesse. Desta maneira, após o tratamento térmico de dissolução e isotérmico na faixa de temperatura escolhida, o resultado de resistividade elétrica pôde ser relacionado a precipitação do $M_{23}(B,C)_6$, majoritariamente. Dentro da faixa de temperatura de 770°C a 900°C, escolheu-se as temperaturas de 790, 810 e 830°C.

A Tabela 6 mostra a fração volumétrica de fase para os compostos previstos na amostra estudada nas temperaturas dos tratamentos propostos. É possível identificar que existe maior variação de fração volumétrica da fase $M_{23}(B,C)_6$ quando se compara o equilíbrio a 1050°C e o equilíbrio em 770°C ou 900°C.

Tabela 6 – Fração de fase dos compostos previstos na amostra estudada nas temperaturas de tratamento térmico.

Tratamento térmico	Temperatura (°C)	Fração prevista em volume (%)					
		Nb(C, N)	Ti(C, N)	MnS	$M_3(B, C)$	α	$M_{23}(B, C)$
Dissolução	1050	0,0250	0,0564	0,0677	-	-	-
Precipitação	900	0,0300	0,0578	0,0682	-	-	0,0336
	770	0,0315	0,0593	0,0685	-	-	0,0644

Fonte: Próprio autor

A Figura 41 mostra o diagrama de fases metaestável para o sistema Fe-1,58Mn-0,55Cr-0,27Si em função do teor de carbono. A Figura 42 mostra o diagrama de fases metaestável para o sistema Fe-1,58Mn-0,55Cr-0,27Si-0,0020B em função do teor de carbono.

Figura 41 – Diagrama de fases metaestáveis para o sistema Fe-1,58Mn-0,55Cr-0,27Si.

Fonte: Próprio autor

Nota: A fase grafite foi considerada como “dormand”.

Figura 42 – Diagrama de fases metaestáveis para o sistema Fe-1,58Mn-0,55Cr-0,27Si-0,0020B.

Fonte: Próprio autor

Nota: As fases grafite, M2B e Cr2B-ortho foram configuradas como “dormand”.

É possível observar que a adição de 0,0020% em peso de boro modifica significativamente a estabilidade das fases. De maneira geral, a fase líquida e os borocarbonetos tem seu campo de estabilidade aumentado em detrimento da estabilidade da austenita.

2.3.2 Resistividade elétrica

A variação de resistividade elétrica das amostras tratadas em 790°C, 810°C e 830°C estão mostrados na Figura 43, Figura 44 e Figura 45, respectivamente. É possível observar a tendência de queda na diferença de resistividade com o aumento do tempo de tratamento isotérmico.

Os dados experimentais reproduzem o comportamento previsto, apresentando um patamar de resistividade mais alta, uma região de transição e um patamar de resistividade mais baixa.

Os dados obtidos indicam a progressão de reação de precipitação, conforme esperado.

Figura 43 – Diferença de resistividade elétrica entre amostras antes e depois do tratamento térmico em temperatura de 790°C.

Fonte: Próprio autor

Figura 44 – Diferença de resistividade elétrica entre amostras antes e depois do tratamento térmico em temperatura de 810°C.

Fonte: Próprio autor

Figura 45 – Diferença de resistividade elétrica entre amostras antes e depois do tratamento térmico em temperatura de 830°C.

Fonte: Próprio autor

2.3.3 Estimativa da progressão da reação

Tomando como premissa que: i) durante a precipitação, a diferença de resistividade elétrica varia linearmente com a fração volumétrica precipitada; e ii) que a quantidade de precipitados no patamar inferior reproduz a quantidade prevista pela simulação termodinâmica (precipitação completa), é possível construir diagramas de progressão da reação em função do tempo de tratamento.

Estas premissas são aceitáveis, uma vez que i) as condições experimentais foram construídas para que a resistividade elétrica fosse influenciada majoritariamente pelo tratamento térmico; e ii) o tempo de patamar isotérmico do patamar inferior é comparável ao tempo de fim de precipitação de Nb(C,N) na literatura⁶³.

A Figura 46 mostra a precipitação, ξ , com base na diferença de resistividade elétrica em função do tempo de tratamento isotérmico para as temperaturas de 790, 810 e 830°C.

Qualitativamente, observa-se um aumento no tempo de reação com o aumento da temperatura de teste, indicando que as temperaturas estudadas devem

estar situadas acima da curva “C” de precipitação. Nesta região, o atraso na precipitação está relacionado ao menor super-resfriamento e, conseqüentemente, menor taxa de nucleação.

Figura 46 – Progressão da reação de precipitação em função do tempo de tratamento isotérmico para as temperaturas de 790°C, 810°C e 830°C.

Fonte: Próprio autor

Com o objetivo de testar se a progressão da reação segue a equação JMAK, realizou-se a regressão conforme equação (6).

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right) = a + b \cdot \log(t) \quad (6)$$

A correlação dos coeficientes do ajuste linear com a equação proposta na teoria JMAK é descrito nas equações (7) e (8). Em função da troca de base do logaritmo do tempo t de neperiano para 10, tem-se que o coeficiente b não é diretamente o coeficiente de Avrami, conforme descrito na equação (8).

$$a = \ln(K) \quad (7)$$

$$b = \frac{n}{\log(e)} \quad (8)$$

As regressões construídas para as temperaturas de 790, 810 e 830°C são mostradas na Figura 47. Para esta avaliação, só foram considerados os pontos experimentais que estavam no intervalo de reação, ou seja, foram excluídos os valores de 0% e de 100% de fase.

Figura 47 – Plotagem do valor de $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right)$ em função do tempo (em escala logarítmica).

As informações da regressão linear e os correspondentes coeficientes da equação proposta pela teoria JMAK são mostradas na Tabela 7. A regressão linear mostrou coeficiente de correlação maior que 0,97 nas três temperaturas testadas, demonstrando boa concordância dos dados experimentais com a equação proposta pela teoria JMAK.

Tabela 7 – Coeficientes a , b e de correlação das regressões realizadas para os dados obtidos em 790, 810 e 830°C.

Temperatura (°C)	a	K	b	n (Avrami)	r^2
790	-11,13	$1,47 \cdot 10^{-5}$	3,72	1,616	0,9854
810	-11,95	$6,46 \cdot 10^{-6}$	3,94	1,711	0,9995
830	-16,79	$5,11 \cdot 10^{-8}$	4,79	2,080	0,9776

Fonte: Próprio autor

Os índices obtidos para o expoente de Avrami indicam que o formato dos precipitados equivale a precipitação linear ou placas, conforme descrito na Tabela 2. Embora os valores de n sejam próximos de 2, não é possível afirmar em função dos desvios experimentais.

2.3.4 Curva de precipitação (TTP)

Os parâmetros K e n , estimados a partir de cada regressão e mostrados na Tabela 7, foram utilizados para construir a curva de reação (ou curva de precipitação) em função do tempo.

Com a curva de precipitação construída, foi possível estimar os tempos t_5 , t_{25} , t_{50} , t_{75} e t_{99} que correspondem aos tempos nos quais a precipitação atinge 5%, 25%, 50%, 75% e 99% de fase, respectivamente.

As Figura 48, Figura 49 e Figura 50 demonstram a obtenção dos valores de t_5 , t_{50} e t_{99} pela projeção das linhas de 5%, 50% e 99% de precipitação para os diagramas obtidos nos isotérmicos a 790, 810 e 830°C, respectivamente.

Com as informações geradas nas Figura 48, Figura 49 e Figura 50, é possível construir o diagrama Tempo x Temperatura x Precipitação (TTP) para o borocarboneto $M_{23}(B,C)_6$ na faixa de temperatura de 790 a 830°C, conforme

mostrado na Figura 51. As informações geradas de t_5 , t_{50} e t_{99} também são dispostas na Tabela 8. Os valores de t_{25} e t_{75} também são mostrados na Tabela 8.

Figura 48 – Progressão da reação no isotérmico de 790°C e os valores de tempo correspondentes a 5%, 50% e 99% de transformação.

Fonte: Próprio autor

Figura 49 – Progressão da reação no isotérmico de 810°C e os valores de tempo correspondentes a 5%, 50% e 99% de transformação.

Fonte: Próprio autor

Figura 50 – Progressão da reação no isotérmico de 830°C e os valores de tempo correspondentes a 5%, 50% e 99% de transformação.

Fonte: Próprio autor

Figura 51 – Curva TTP construída nas temperaturas de 790, 810 e 830°C.

Fonte: Próprio autor

Tabela 8 – Tempos t_5 , t_{25} , t_{50} , t_{75} e t_{99} para as temperaturas de 790, 810 e 830°C.

Temperatura (°C)	t_5 (s)	t_{25} (s)	t_{50} (s)	t_{75} (s)	t_{99} (s)
790	156	452	779	1195	2515
810	190	520	870	1305	2635
830	767	1756	2679	3738	6660

Fonte: Próprio autor

Observa-se que a curva de início de precipitação, t_5 , inicia após 156, 190 e 767 segundos para as temperaturas de 790, 810 e 830°C, respectivamente. Do mesmo modo, t_{50} e t_{99} também sofrem um aumento progressivo com o aumento da temperatura do teste. Esta observação quantifica a hipótese de que a região testada está situada na parte superior da curva “C” de reação.

A avaliação da relação entre os valores t_{75} e t_{25} para cada uma das temperaturas testadas é mostrada na Tabela 9. Por este critério, a precipitação isotérmica em temperatura de 790 e 810°C corresponde à morfologia linear de precipitados. Para a precipitação em 830°C, a morfologia de precipitados é o formato de placas.

O critério de análise por meio dos tempos t_{75} e t_{25} mostrou resultados similares à avaliação realizada pelo expoente de Avrami. Como a análise dos tempos também contém desvios experimentais, a categorização da morfologia do precipitado somente por estas análises não é possível. No entanto, existe forte indício que a morfologia dos precipitados seja linear ou em formato de placas.

Tabela 9 – Valores da relação $\frac{t_{75}}{t_{25}}$ e a morfologia de precipitado previsto pela Tabela 3.

Temperatura (°C)	$\frac{t_{75}}{t_{25}}$	Decisão pelo critério apresentado na Tabela 3
790	2,64	Linear
810	2,51	Linear
830	2,13	Placa

Fonte: Próprio autor

2.3.5 Micrografias

Com objetivo de comparação microestrutural das amostras previstas com 0 e com 100% de precipitação, avaliou-se a seção longitudinal de duas amostras de cada temperatura.

Em todas as micrografias objetivou-se a avaliação da interface entre sulfeto de manganês e a matriz (martensita) já que a interface original, MnS/γ , tem alta energia de interface e, portanto, é um sítio preferencial de nucleação de $M_{23}(B,C)_6$.

De maneira geral, as micrografias observadas são coerentes com os resultados experimentais, uma vez que as amostras com menor tempo de patamar isotérmico não apresentam precipitação na interface MnS/α' e as amostras com maior tempo de patamar apresentam precipitação na interface MnS/α' .

As Figura 52, Figura 53 e Figura 54 mostram as micrografias obtidas em MEV (elétrons secundários) da seção longitudinal das amostras tratadas em 790°C. A amostra tratada por 10 segundos, mostrada na Figura 52, não apresenta precipitação. As Figura 53 e Figura 54 mostram a amostra tratada por 5.000 segundos em 790°C. É possível observar os sulfetos de manganês com precipitação de carbonetos em sua interface com martensita (MnS/α').

As amostras submetidas a tratamento isotérmico em 810°C são mostradas nas Figura 55, Figura 56 e Figura 57. A amostra tratada por 100 segundos (Figura 55) não apresenta precipitação na interface MnS/α' . As Figura 56 e Figura 57 mostram a amostra tratada por 10.000 segundos e é possível identificar precipitação na interface do sulfeto com a matriz.

As amostras submetidas a tratamento isotérmico em 830°C são mostradas nas Figura 58, Figura 59 e Figura 60. A amostra tratada por 100 segundos (Figura 58) não apresenta precipitação na interface MnS/α' . A amostra tratada por 20.000 segundos (Figura 59 e Figura 60) mostra precipitação na interface do sulfeto.

Figura 52 – Micrografia da amostra tratada por 10 segundos em 790°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 53 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 5.000 segundos em 790°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 54 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 5.000 segundos em 790°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 55 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 100 segundos em 810°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 56 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 57 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 58 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 100 segundos em 830°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 59 – Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 830°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Figura 60 - Micrografia da seção longitudinal da amostra tratada por 10.000 segundos em 830°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons secundários. Sem ataque.

Como a precipitação observada ocorreu na interface MnS / martensita e esta interface é quase unidimensional em função da deformação plástica do MnS, a morfologia dos precipitados se aproxima da morfologia linear, contendo uma dimensão maior que as outras duas. Esta verificação está coerente com a observação do valor do coeficiente de Avrami e do critério de classificação considerando os erros experimentais.

Com o objetivo de caracterizar os precipitados, realizou-se um EDS do tipo linescan pelos precipitados. Para melhor obtenção dos resultados, foi necessário ataque com solução de 5%HCl e 5%HF.

O reagente escolhido permitiu a realização de um ataque profundo, deixando os precipitados de interesse em alto relevo. O ataque profundo foi escolhido com objetivo de eliminar a influência do sinal gerado pela matriz ou pelo sulfeto de manganês na análise. Após o ataque, não foram observados sulfetos de manganês nas amostras.

Os resultados do EDS indicaram ocorrência de carbono e boro nos precipitados. A Figura 61 mostra a análise realizada em um precipitado da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.

Figura 61 – Análise de EDS linescan do precipitado da amostra tratada por 10.000 segundos em 810°C.

Fonte: Próprio autor

Nota: Elétrons Retro espalhados. Ataque: 5%HCl e 5%HF.

É possível observar ocorrência de carbono e boro no precipitado.

2.4 Conclusão

Esta parte do trabalho teve como objetivo fundamental o estudo da cinética de precipitação dos borocarbonetos $M_{23}(B, C)_6$ em barras laminadas do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, foi possível confirmar que a adição de pequenas quantidades de boro altera significativamente a estabilidade das fases, permitindo a existência do borocarboneto $M_{23}(B, C)_6$.

A técnica de resistividade elétrica tem resolução suficiente e a metodologia proposta é eficaz para identificação da precipitação em aços médio-carbono com adição de boro.

A diferença de resistividade elétrica decresceu com o aumento do tempo de patamar isotérmico nas amostras tratadas em 790°C, 810°C e 830°C. Este comportamento foi satisfatoriamente correlacionado com a progressão de reação sugerida pela equação JMAK. A curva de precipitação isotérmica sugerida indica

que as temperaturas testadas estão situadas na região superior da curva em formato de “C” (acima do nariz da curva).

A observação da microestrutura mostrou precipitação linear na interface de MnS / martensita.

3 COALESCIMENTO

3.1 Revisão Bibliográfica

3.1.1 Efeito da curvatura da interface

Qualquer sistema é considerado termodinamicamente instável até que sua energia livre atinja seu mínimo. Com base nesta definição, um sistema bifásico que consista em precipitados polidispersos na matriz não é estável já que a grande área interfacial entre as fases é fonte de energia livre. ⁷⁵ Esta afirmação é uma das conclusões que podem ser extraídas do estudo de Gibbs, “On the equilibrium of heterogeneous substances”. ⁷⁶

Quando a precipitação a partir de uma solução supersaturada é completa, o envelhecimento subsequente leva ao aumento do tamanho médio dos precipitados guiados pela redução da energia interfacial entre precipitado e matriz. ⁷⁷

Ostwald foi quem primeiro descreveu qualitativamente este fenômeno que ficou conhecido como “maturação de Ostwald”, crescimento competitivo ou coalescimento. ⁷⁵ A sua força motriz é a diferença de solubilidade existente entre os precipitados polidispersos. Levando em conta o efeito da curvatura da interface, a solubilidade do elemento α em um precipitado cuja interface tem raio de curvatura r ($X_{eq,r}^\alpha$) é descrita pela equação de Gibbs-Thomson, mostrada na equação (9). ⁷⁸

$$X_{eq,r}^\alpha = X_{eq,\infty}^\alpha \cdot \left[\exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \right] \quad (9)$$

Onde $X_{eq,\infty}^\alpha$ representa a solubilidade de α em um precipitado com interface plana ($r = \infty$); σ , V_m , R e T representam a energia interfacial, volume molar, constante dos gases e temperatura, respectivamente. ⁷⁸

Para esferas, a diferença de concentração entre a interface e a interface plana é mostrada na equação (10). ⁷⁹

$$\Delta X = \frac{2\sigma V_m X_{eq,\infty}^\alpha}{RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (10)$$

As interfaces entre as fases podem se tornar extremamente importantes nos primeiros estágios da transformação de fases quando uma fase, representada por β na Figura 62, pode ser descrita por partículas muito finas na matriz, α .⁸⁰

Figura 62 – O efeito da curvatura da interface na solubilidade da matriz.

Nota: Porter e Easterling⁸⁰, 1992.

Uma importante consequência prática do efeito modelado pela equação de Gibbs-Thomson é que a solubilidade do soluto (B na Figura 62) na matriz (α) depende do tamanho das partículas de β . Na Figura 62 é possível observar que a concentração de B dissolvido na matriz α em equilíbrio com partículas de β com interface curva (X_r) é maior que a concentração em equilíbrio com uma interface planar (X_∞).⁸⁰

Porém, o efeito de capilaridade é muito pequeno e pode ser desconsiderado para partículas com $r > 1\mu\text{m}$.⁸⁰

3.1.2 Cinética de coalescimento

O coalescimento de precipitados é um dos fenômenos de crescimento de fases caracterizado por aumento de partículas sem alteração significativa da sua fração volumétrica.⁸¹

O fenômeno de coalescimento é extensivamente estudado uma vez que a fração volumétrica e distribuição dos precipitados têm grande influência nas propriedades mecânicas dos aços.⁸²

O coalescimento, bem como toda transformação, tem sua cinética definida pela etapa mais lenta do processo. A etapa mais lenta, por sua vez, é função do mecanismo de controle da transformação. A maior parte das relações entre tamanho de partícula (r) e tempo de coalescimento (t) seguem expressões similares à mostrada na equação (11), onde r , r_0 e c representam o raio de partícula no tempo t , no tempo inicial e uma constante, respectivamente.⁷⁷

$$r^n - r_0^n = c \cdot t \quad (11)$$

Os valores de c para diferentes mecanismos de coalescimento são sumarizados na Tabela 10. Nesta tabela, V_m^θ é volume molar da fase, K é uma constante dependente da temperatura, w_{cg} é a espessura do contorno de grão, D_{cg} é o coeficiente de difusão no contorno de grão, c_{cg} é a concentração no contorno de grão em equilíbrio com um precipitado com interface plana (raio infinito), A e B são constantes envolvidas no coalescimento de precipitados no contorno, σ_{cg} é a energia interfacial do contorno de grão e f_b é a fração dos contornos ocupada por precipitados.⁷⁷

Tabela 10 – Diferentes mecanismos para coalescimento de partículas.

<i>Mecanismo de controle</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>Observação</i>
Reação na interface	2	$\frac{64 K \cdot \sigma}{81 R \cdot T} X_{eq_r}^\alpha V_m^{\theta^2}$	Teoria LSW ⁸³
Difusão na rede	3	$\frac{8 D \cdot \sigma}{9 R \cdot T} X_{eq_r}^\alpha V_m^{\theta^2}$	Teoria LSW
Precipitação em contorno de grão	4	$\frac{9 w_{cg} \cdot D_{cg} \sigma}{32 R \cdot T \cdot A \cdot B} c_{cg} V_m^{\theta^2}$	$A = \frac{2}{3} + \frac{\sigma_b}{2\sigma} + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_b}{2\sigma} \right)^3$; $B = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{f_b}$ ⁸⁴
Precipitação em contorno de baixo ângulo	4	-	Espaçamento entre discordâncias menor que a distância entre precipitados
	5	-	Espaçamento entre discordâncias maior que a distância entre precipitados

Fonte: Sha e Guo⁷⁷, 2009.

Embora muitos mecanismos foram propostos para descrever o processo de coalescimento de partículas, a grande maioria das evidências experimentais são aderentes à teoria LSW.⁷⁷

Por esta razão, os mecanismos de reação na interface e difusão na rede serão revisados nas seções 3.1.3.1 e 3.1.3.2.

3.1.3 Teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)

Uma característica do coalescimento é que, em qualquer momento, existe um raio crítico (r_C^*) tal que partículas com raio menor que r_C^* são dissolvidas e formam uma região concentrada em soluto. A migração deste soluto para partículas com raio maior que r_C^* promove o coalescimento.⁷⁹

Quando a deposição ou dissolução de átomos da superfície das partículas é a etapa mais lenta, define-se o mecanismo de controle do crescimento como reação na interface. Quando a difusão dos átomos entre as partículas é a etapa mais lenta, e, portanto, determinante, define-se o mecanismo de controle do crescimento como difusional.⁷⁹

3.1.3.1 Mecanismo de crescimento controlados por reação na interface

É possível listar uma grande quantidade de mecanismos que podem explicar a reação na interface das partículas ser a etapa mais lenta como, por exemplo, se a dissolução das partículas menores for lenta ou o rearranjo dos átomos na superfície das partículas maiores.⁷⁹

Em seu tratamento para o crescimento controlado por reação na interface, Wagner⁸³ assumiu que a taxa de difusão de átomos é proporcional à diferença entre as concentrações de equilíbrio X_{eq}^α e a concentração real da interface, X' . Para o caso de difusividade muito alta, a concentração X' será igual a X^* , conforme mostrado na Figura 63 na curva a.⁷⁹

Figura 63 – Perfil de concentração para o crescimento e a encolhimento de partículas.

Fonte: Adaptado de Fischmaster e Grimvall⁷⁹, 1972.

Nota: a. puro controle por reação da interface

b. difusão rápida ou grande espaçamento entre partículas

c. difusão lenta ou pequeno espaçamento entre partículas

Podemos assumir que, para uma partícula de raio r , a variação do raio em função do tempo $\left(\frac{dr}{dt}\right)$ pode ser descrita conforme equação (12).⁷⁹

$$\frac{dr}{dt} = -K_T \cdot V_m \cdot (X_r - X^*) \quad (12)$$

Onde K_T é uma constante de difusão. Assumindo que não exista aumento de X^* com o aumento de r^* , o volume total da partícula é constante conforme equação (13).⁷⁹

$$4 \cdot \pi \cdot \sum r_i^2 \cdot \left(\frac{dr_i}{dt}\right) = 0 \quad (13)$$

Onde r_i representa o raio de cada partícula. Combinando as equações (10), (11) e (12), temos que:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2K_T \cdot \sigma \cdot V_m^2 \cdot X_{eq\infty}^\alpha}{RT} \cdot \left(\frac{\sum r_i}{\sum r_i^2} - \frac{1}{r}\right) \quad (14)$$

Considerando o raio crítico r^* , a equação (14) pode ser reescrita como ⁷⁹

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2K_T \cdot \sigma \cdot V_m^2 \cdot X_{eq\infty}^\alpha}{RT} \cdot \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (15)$$

Introduz-se a função de distribuição de tamanhos em função do tempo, $f(r, t)$, tal que $f(r, t) \cdot dr$ é o número de partículas no tempo t com raios entre r e $r + dr$. Esta distribuição deve obedecer a equação de continuidade, mostrada na equação (16). ⁷⁹

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \left(\frac{dr}{dt} \right) f}{\partial r} = 0 \quad (16)$$

A resolução das equações 12 e 13 não é trivial e sua solução detalhada é mostrada por Wagner⁸³. Observa-se que o raio crítico em função do tempo segue uma equação simples, como mostrado nas equações (17) e (18). ^{79,83} As equações (17) e (18) se assemelham ao caso particular da equação (11) quando o expoente n é igual a 2.

$$r_t^{*2} - r_0^{*2} = \left(\frac{K \cdot \sigma}{R \cdot T} X_{eqr}^\alpha V_m^{\theta 2} \right) \cdot t \quad (17)$$

$$\bar{r}_t^2 - \bar{r}_0^2 = \left(\frac{64 K \cdot \sigma}{81 R \cdot T} X_{eqr}^\alpha V_m^{\theta 2} \right) \cdot t \quad (18)$$

Existe uma simples relação entre o raio crítico e a média aritmética dos raios das partículas, $r^* = \frac{9}{8} \cdot \bar{r}$. ⁷⁹

A função de distribuição toma uma forma simples se a variável r for expressa em relação ao raio crítico. Define-se $\rho = \frac{r}{r^*}$ e tem-se a equação (19). ⁷⁹

$$\begin{aligned} f(\rho, t) &\propto \frac{\rho}{(2 - \rho)^5} \exp\left(\frac{-3\rho}{2 - \rho}\right) && \text{quando } 0 < \rho < 2 \\ f(\rho, t) &= 0 && \text{quando } \rho > 2 \end{aligned} \quad (19)$$

3.1.3.2 Mecanismo de crescimento controlados por difusão

A solução para o problema de coalescimento quando a etapa mais lenta é a difusão de átomos na matriz segue o mesmo raciocínio da solução do mecanismo de crescimento controlado pela reação na interface. A taxa de mudança no raio das partículas é dada pela equação (20).⁷⁹

$$\frac{dr}{dt} = -D \cdot V_m \cdot \left(\frac{dX}{dr} \right)_r \quad (20)$$

Assumindo que a fração volumétrica de precipitados é muito pequena tal que o gradiente de concentração na superfície da partícula pode ser estimado pela solução de Zener⁸⁵ para um fluxo estacionário de um meio supersaturado infinito de concentração X^* para uma esfera de raio r , temos que:⁷⁹

$$\frac{dr}{dt} = D \cdot V_m \cdot \frac{X^* - X_r}{r} = \frac{\sigma \cdot X_{eq\infty}^\alpha \cdot D \cdot V_m^2}{R \cdot T \cdot r} \cdot \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (21)$$

A resolução da equação de continuidade, mostrada na equação (16), e da equação (21) é mostrada na equação (22).⁷⁹

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \left(\frac{8 D \cdot \sigma}{9 R \cdot T} X_{eqr}^\alpha V_m^{\theta^2} \right) \cdot t \quad (22)$$

A função de distribuição toma uma forma simples se a variável r for expressa em relação ao raio médio. Define-se $\rho = \frac{r}{\bar{r}}$ e tem-se a equação (23).⁷⁹

$$f(\rho, t) \propto \rho^2 \left(\frac{3}{3 + \rho} \right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{\frac{3}{2}}{\frac{3}{2} - \rho} \right)^{\frac{11}{3}} \cdot \exp \left(-\frac{\rho}{\frac{3}{2} - \rho} \right) \quad , \text{quando } 0 < \rho < \frac{3}{2} \quad (23)$$

$$f(\rho, t) = 0 \quad , \text{quando } \rho > \frac{3}{2}$$

3.1.4 Estudos para determinação do expoente n

Na literatura, existem inúmeros estudos sobre precipitação nos mais diversos sistemas metálicos. Alguns destes estudos apresentam dados experimentais comparados aos modelos de crescimento previstos de acordo com a equação (11), estimando o valor do expoente n que melhor se ajusta aos resultados encontrados.

O estudo de Ballinger e Honeycombe⁸⁶ mostrou que o crescimento competitivo de carbonitreto de vanádio, $(Fe,V)(C,N)$, e carbonetos de vanádio, $(Fe,V)C$, é inicialmente controlado por reação de interface ($n \approx 2$) e é controlado por difusão em discordâncias em estágios mais avançados ($n \approx 4$ a 5). Um dos resultados experimentais obtidos neste estudo é mostrado na Figura 64.

Figura 64 – Tamanho de precipitado em função do tempo de tratamento de envelhecimento em 790°C.

Fonte: Ballinger e Honeycombe⁸⁶, 1980.

O estudo conduzido por Schwartz e Ralph⁸⁷ mostrou que o coalescimento de carbonetos de vanádio, V_4C_3 , em um aço de composição Fe-2%V-0,20%C pode ser descrito de maneira satisfatória com valor do expoente $n \approx 2$. A Figura 65 a variação do quadrado do tamanho das partículas em função do tempo de tratamento.⁸⁷

Figura 65 – Gráfico do quadrado do tamanho das partículas em função do tempo para 600°C, 648°C e 688°C.

Fonte: Adaptado de Schwartz e Ralph⁸⁷, 1969.

Segundo estudo de Ray⁸⁸, o coalescimento de cementita em uma liga Fe-C-P é estritamente controlado por difusão de átomos de carbono ($n \approx 3$) em temperaturas abaixo de 573K. O teor de fósforo nas ligas estudadas não tem nenhum efeito sobre a taxa de coalescimento nestas temperaturas. A Figura 66 mostra a evolução do cubo do tamanho médio dos precipitados em função do tempo de tratamento em 523K para a liga Fe-0,01%C-0,1%P.⁸⁸

Figura 66 – O cubo do comprimento médio das partículas de cementita em função do tempo para coalescimento em 523K para a liga Fe-0,01C-0,1P.

Fonte: Adaptado de Ray⁸⁸, 1991.

Por outro lado, acima de 573K, observou-se que o coalescimento de partículas de cementita são controlados pela reação na interface, ($n \approx 2$). Uma maior quantidade de fósforo retarda o coalescimento de cementita nestas condições de temperatura. A Figura 67 mostra a evolução do quadrado do tamanho médio dos precipitados em função do tempo de tratamento em 673K para a liga Fe-0,01%C-0,2%P.⁸⁸

Figura 67 – Quadrado do comprimento médio das partículas de cementita em função do tempo para coalescimento em 673K para a liga Fe-0,01C-0,2P.

Fonte: Adaptado de Ray⁸⁸, 1991.

O coalescimento de cementita em uma liga de Fe com P e Sb também foi estudada por Sakuma e colaboradores⁸⁹ e mecanismo de controle observado foi o de controle de interface ($n \approx 2$) para temperaturas de 773, 873 e 973K. A Figura 68a mostra o quadrado do raio médio dos precipitados em função do tempo de tratamento térmico para as ligas Fe-0,25%C-0,11%P e Fe-0,26%C-0,075%Sb.⁸⁹

Neste mesmo estudo, Sakuma e colaboradores⁸⁹ identificaram que o coalescimento de cementita é controlado por difusão ($n \approx 3$) para a liga Fe-0,26%C-0,11%Cr nas temperaturas de 773, 873 e 973K. A Figura 68b mostra o cubo do raio médio das partículas de cementita em função do tempo de tratamento térmico para as ligas Fe-0,26%C-0,11%Cr.⁸⁹

Figura 68 – Avaliação do quadrado do raio médio e do cubo do raio médio da cementita.

Fonte: Adaptado de Sakuma, Watanabe e Nishizawa⁸⁹, 1980.

Nota: a. Quadrado do raio médio de cementita em função do tempo de coalescimento para as ligas Fe-0,25%C-0,11%P e Fe-0,26%C-0,075%Sb.

b. Cubo do raio médio de cementita em função do tempo de coalescimento para a liga Fe-0,26%C-0,11%Cr.

Lee e Allen⁹⁰ estudaram o coalescimento de carbonetos M_2C no aço Fe-0,16%C-14,25%Co-10,15%Ni-1,05%Mo-2,10%Cr e observaram que o mecanismo de controle é difusional, conforme mostrado na Figura 69.

Figura 69 – Cubo do diâmetro médio de precipitados M_2C em função do tempo de tratamento em 783K para a liga Fe-0,16%C-14,25%Co-10,15%Ni-1,05%Mo-2,10%Cr.

Fonte: Adaptado de Lee e Allen⁹⁰, 1980.

Peng e colaboradores⁹¹ observaram que o mecanismo de crescimento difusional é o que rege o coalescimento de carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ em um metal de solda contendo 2,25% de Cr e 1% de Mo durante revenimento em 700°C. A Figura 70 mostra o diâmetro ($D_{\min}$) e o comprimento (L) de carbonetos em função do tempo de revenimento.

Figura 70 – Coalescimento de carbonetos em função do tempo de revenimento. A inclinação da curva é muito próxima a 1/3.

Fonte: Adaptado de Tao et al.⁹¹, 2010.

O estudo conduzido por Das e colaboradores⁹² permitiu a observação do coalescimento de cementita em aços ao carbono. Nos aços e nas condições estudadas, foi possível identificar que o coalescimento foi controlado por difusão. A Figura 71 itens a, b e c mostram o cubo do diâmetro médio em função do tempo de revenimento para os aços com 0,34%, 0,56% e 0,68% de carbono, respectivamente.

Figura 71 – Cubo do diâmetro médio das partículas de cementita em função do tempo de revenimento em aços com a. 0,34%C, b. 0,56%C e c. 0,68%C.

Fonte: Adaptado de Das, Biswas, e Ghosh⁹², 1993.

A Tabela 11 mostra, de maneira sumarizada, as referências encontradas relacionadas ao estudo cinético de crescimento competitivo de precipitados em aços.

Tabela 11 – Sumarização das referências encontradas na literatura para estudo cinéticos em aços.

Mecanismos de crescimento	Precipitados	Aço	Ref.
Difusão na interface	$(Fe, V)(C, N)$ no estágio inicial (tempos menores)	Fe-0,26%V-0,050%C-0,0002N	86
	$(Fe, V)C$ no estágio inicial (tempos menores)	Fe-0,27%V-0,020%C-0,022%N	86
	V_4C_3	Fe-2,0%V-0,2%C	87
	Fe_3C acima de 573K	Fe-0,01%C-0,2%P	88
	Fe_3C	Fe-0,25%C-0,11%P e Fe-0,26%C-0,075%Sb	89
Difusão	Fe_3C abaixo de 573K	Fe-0,01%C-0,1%P	88
	Fe_3C	Fe-0,26%C-0,11%Cr	89
	M_2C	Fe-0,16%C-14,25%Co-10,15%Ni-1,05%Mo-2,10%Cr	90
	M_7C_3	Fe-2,25%Cr-1%Mo	91
	$M_{23}C_6$	Fe-2,25%Cr-1%Mo	91
	Fe_3C	Fe-0,34%C, Fe-0,56%C e Fe-0,68%C	92
Difusão em discordâncias	$(Fe, V)(C, N)$ no estágio avançado (em tempos maiores)	Fe-0,26%V-0,050%C-0,0002N	86
	$(Fe, V)C$ no estágio avançado (em tempos maiores)	Fe-0,27%V-0,020%C-0,022%N	86

Fonte: Próprio autor

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Material

A composição química e as condições de processamento do material utilizado nesta etapa do trabalho estão dispostas na seção 2.2.1.

3.2.2 Avaliação direta – Microscopia Óptica

Amostras com dimensões aproximadas de 70 x 70 x 70 mm³, conforme mostrado na Figura 72, foram submetidas a tratamentos térmicos para avaliação direta e indireta do coalescimento de borocarbonetos,. Foi possível retirar corpos de prova que representam regiões da superfície (S), um quarto de espessura (E) e núcleo (N) da barra laminada original. É importante salientar que as denominações “superfície”, “um quarto de espessura” e “núcleo” se referem somente a posição da barra laminada, uma vez que todos os corpos de prova foram retirados da superfície do blank utilizado para o tratamento térmico.

Figura 72 – Posição de corpos de prova de resistência ao impacto.

Fonte: Próprio autor

A avaliação direta foi realizada com auxílio das técnicas de microscopia (Óptica e Eletrônica de Varredura); enquanto a avaliação indireta foi realizada pela medição da resistência ao impacto Charpy das amostras tratadas.

O diagrama esquemático dos tratamentos térmicos propostos para as amostras que tiveram o tamanho do precipitado avaliado por método direto é mostrado na Figura 73. Como não serão avaliadas propriedades mecânicas nesta etapa, o revenimento não é necessário.

Figura 73 – Esquema de tratamento térmico proposto para avaliação direta do coalescimento de borocarbonetos.

Fonte: Próprio autor

A 1ª austenitização, com objetivo de promover a dissolução, foi realizada em temperatura de 1050°C por 90 minutos para garantir que a condição de partida para todos os testes seja a mesma.

Foram realizados tratamentos térmicos de coalescimento com diferentes tempos de patamar na temperatura 880°C (campo bifásico de $\gamma + M_{23}(B,C)_6$) seguido de têmpera em óleo. A principal finalidade desta etapa do tratamento é promover o coalescimento dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$. Os tempos propostos para estes tratamentos foram de 0 (amostra-base), 150, 300 e 600 minutos.

Após o tratamento térmico de coalescimento, foi realizada outra austenitização com patamar em 880°C por 60 minutos. O objetivo fundamental desta etapa do tratamento é garantir a uniformidade do tamanho de grão austenítico, independente do tempo de patamar na etapa de coalescimento.

A temperatura de 880°C foi escolhida porque representa a temperatura usual de austenitização deste aço com estas dimensões em processos industriais.

Após o ciclo proposto, as amostras foram atacadas com solução de HCl + HNO₃ e fotografadas em microscópio óptico com aumentos de 100 a 500 X. A avaliação do diâmetro da seção média dos precipitados será realizada pela análise de 20 fotomicrografias em cada condição de tratamento, totalizando mais de 120 borocarbonetos mensurados, pelo software ImageJ®. O diâmetro da seção média

dos precipitados corresponde ao diâmetro do círculo com área equivalente à área mensurada para cada borocarboneto.

A análise por EDS foi realizada no microscópio TM3000-Tabletop-Microscope da Hitachi, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais – EEL – USP.

3.2.3 Avaliação indireta – Resistência ao impacto Charpy

As amostras submetidas ao ensaio de resistência ao impacto Charpy foram tratadas de maneira semelhante ao indicado na Figura 73, mas com adição da etapa de revenimento em 520°C por 240 minutos, como mostrado na Figura 74.

O ensaio de resistência ao impacto foi escolhido como método de avaliação indireta do coalescimento dos borocarbonetos porque os ensaios mecânicos com alta taxa de deformação apresentam menor acomodação de dano e, portanto, são mais sensíveis a fenômenos de fragilização.

Figura 74 – Proposta de tratamento térmico de amostras para ensaio de resistência ao impacto Charpy.

Fonte: Próprio autor

Foram retirados 3 corpos de prova de cada condição e foram usinados para atenderem as dimensões requeridas na norma ASTM E23 tipo A com entalhe em V. O ensaio de impacto Charpy foi realizado em temperatura ambiente.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Tamanho de grão austenítico

As amostras submetidas ao ciclo térmico proposto na Figura 74 foram caracterizadas quanto ao tamanho de grão austenítico após cada etapa de patamar.

Os valores médios obtidos na avaliação do tamanho de grão austenítico são mostrados na Tabela 12 e nas Figura 75 e Figura 76. A ocorrência de distribuição bimodal foi observada somente após o patamar de dissolução. A 3ª austenitização foi eficiente em promover a uniformização do tamanho de grão austenítico, eliminando esta variável das discussões subsequentes.

Tabela 12 – Tamanho de grão austenítico em função da temperatura/tempo de patamar. Segundo ciclo proposto na Figura 74.

<i>Tratamento</i>	<i>Tamanho de Grão Austenítico (TGA), μm</i>
Dissolução	33 e 218
Coalescimento, 300 min	29
Coalescimento, 600 min	35
3ª austenitização	25

*Distribuição bimodal.

Fonte: Próprio autor

Figura 75 – Tamanho de Grão Austenítico obtido após tratamento térmico de dissolução.

Fonte: Próprio autor

Nota: Ataque: Picral 4%.

Figura 76 – Evolução do tamanho de grão austenítico (TGA) das amostras tratadas.

Fonte: Próprio autor

Nota: a. Após coalescimento por 300 minutos. Ataque: Picral 4%.

b. Após coalescimento por 600 minutos. Ataque: Picral 4%.

3.3.2 Tamanho médio de precipitados

Após o tratamento térmico de dissolução, observou-se o ataque preferencial nos contornos de grão austenítico da austenita primitiva (PAGB), conforme mostrado nas Figura 77, Figura 78 e Figura 79.

A micrografia resultante após patamar de dissolução é muito semelhante ao obtido em outros estudos, conforme Figura 13 e Figura 15. É importante salientar que a taxa de resfriamento em óleo de uma amostra com as dimensões utilizadas é, ao menos, uma ordem de grandeza mais lenta do que a taxa de resfriamento utilizada nos experimentos de precipitação (100°C/s) e, portanto, a precipitação durante o resfriamento não é esperada nas amostras tratadas para precipitação, descritas na seção 2.

A condição obtida após patamar de dissolução e têmpera em óleo é ideal para os testes de coalescimento porque já apresenta precipitação em contornos de grão. Caso o sistema ainda esteja supersaturado, ou seja, a fração de precipitado ainda não tenha atingido 100%, os precipitados formados nesta etapa serão núcleos para a progressão da reação de precipitação nos primeiros estágios do patamar de coalescimento. A condição inicial, com precipitados nos contornos, diminui o tempo necessário para que se atinja 100% de precipitação durante o patamar isotérmico a 880°C.

Figura 77 – Micrografia óptica de amostra submetida a têmpera após patamar de dissolução mostrando borocarbonetos em contorno de grão austenítico.

Fonte: Próprio autor

Nota: Ataque: Picral 4% + HCl.

Figura 78 – Micrografia óptica de amostra submetida a têmpera após patamar de dissolução mostrando borocarbonetos em contorno de grão austenítico.

Fonte: Próprio autor

Nota: Ataque: Picral 4% + HCl.

Figura 79 – Micrografia óptica de amostra submetida a têmpera após patamar de dissolução mostrando borocarbonetos em contorno de grão austenítico.

Fonte: Próprio autor

Nota: Ataque: Picral 4% + HCl.

Em micrografia realizada em MEV convencional, com maior ampliação, observou-se que os pequenos pontos nos contornos de grão das Figura 77, Figura 78 e Figura 79 são efeito do ataque preferencial em regiões com depleção de elementos de liga, próximo aos precipitados. Mesmo não sendo possível observar nitidamente os precipitados na amostra após patamar de dissolução, realizou-se uma análise de EDS identificando carbono e boro na depleção do precipitado, conforme mostrado na Figura 80 e Tabela 13.

Figura 80 – Regiões da amostra após patamar de dissolução utilizadas para análise de EDS.

Fonte: Próprio autor

Tabela 13 – Análise de EDS dos pontos indicados na Figura 80.

Spectrum	B	C	Cr	Mn	Fe
1	5,23	10,51	0,35	1,13	82,78
2	6,43	14,99	0,44	1,39	76,75
3	-	1,92	-	1,73	96,35

Fonte: Próprio autor.

A Figura 81 mostra micrografia óptica de corpo de prova retirado de um quarto de espessura do blank tratado em 880°C por 600 minutos. É possível observar a ocorrência de borocarbonetos em contornos de grãos austeníticos, comprovando que o tratamento térmico proposto foi suficiente para promover o aumento no diâmetro médio dos borocarbonetos.

Figura 81 – Micrografia óptica de amostra submetida a patamar de dissolução e de coalescimento por 600 minutos.

Fonte: Próprio autor

Nota: Ataque: Picral-4%.

As regiões claras são borocarbonetos.

A análise qualitativa por EDS mostrou que os precipitados continham carbono e boro. A Figura 82 mostra a análise de dois dos precipitados encontrados em um corpo de prova proveniente do blank tratado a 880°C por 600 minutos.

Figura 82 – Análise qualitativa de elementos químicos via EDS. Compostos tem presença de carbono e boro.

Fonte: Próprio autor
Nota: Ataque: HF+HNO₃.

A análise das fotomicrografias no software ImageJ® permitiu a avaliação do tamanho médio de precipitado e permitiu a avaliação da distribuição de tamanho médio de borocarbonetos para cada condição de tratamento térmico testada.

O tamanho médio dos borocarbonetos bem como o desvio padrão da medida são mostrados na Figura 83 e na Tabela 14. O tamanho médio dos precipitados é diretamente proporcional ao tempo total de patamar, resultado já observado anteriormente de forma qualitativa.

O aumento do desvio padrão com o aumento do tempo de tratamento pode ser explicado pela diminuição da quantidade de partículas e consequente aumento da distância média entre as partículas restantes.

Figura 83 – Tamanho médio dos borocarbonetos em função do tempo de tratamento em 880°C.

Fonte: Próprio autor

Tabela 14 – Tamanho médio de borocarbonetos e desvio padrão.

Tempo em 880°C, min	Tamanho do borocarboneto (desvio padrão), μm
60	0,30 (0,08)
210	0,58 (0,18)
360	0,87 (0,30)
660	1,26 (0,41)

Fonte: Próprio autor

Com o objetivo de avaliar qual mecanismo controla o coalescimento estudado, o raio médio do borocarboneto (r) foi utilizado na equação (11) com valores de n de 1 a 4, conforme Figura 84. Adotou-se, como valor de raio inicial do precipitado (r_0) 20 nm.

A melhor correlação foi obtida para $n = 2$, com coeficiente de correlação (r^2) de 0,9908. Contudo, a correlação dos pontos experimentais com $n = 3$ pode não pode ser descartada porque a menor correlação pode estar relacionada com o desvio padrão da medição dos borocarbonetos, conforme mostrado na Figura 83.

Pela avaliação do melhor coeficiente de correlação, existe indício de que coalescimento dos borocarbonetos é controlado pelo mecanismo de difusão na interface.

Figura 84 – Avaliação do raio médio dos precipitados em função do tempo segundo equação de crescimento.

Fonte: Próprio autor

O histograma de frequência relativa do tamanho médio de precipitados em função do tempo total de tratamento em 880°C (coalescimento + 3ª austenitização) é mostrado nas Figura 85, Figura 86, Figura 87 e Figura 88 pelas barras de coloração amarela.

Com objetivo de gerar mais indícios acerca do mecanismo de crescimento, foi proposta a comparação dos dados experimentais com as curvas de distribuição estimadas com base na resolução das equações diferenciais mostradas na seção 3.1.3.

A equação (19) foi utilizada para estimar a distribuição de tamanho de precipitados de acordo com o mecanismo de crescimento controlado por reação na interface, representada pela curva preta nas Figura 85, Figura 86, Figura 87 e Figura 88. A equação (23) foi utilizada para estimar a distribuição de tamanho de precipitados de acordo com o mecanismo de crescimento controlado por difusão, representado pela curva vermelha nas Figura 85, Figura 86, Figura 87 e Figura 88.

Embora as curvas construídas com base nas equações 17 e 21 apresentem boa aderência com os dados experimentais, a estimativa gerada considerando a reação da interface (curva preta) indica maior dispersão de tamanhos de partículas.

Figura 85 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 60 minutos de tempo total de patamar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 86 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 210 minutos de tempo total de patamar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 87 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 360 minutos de tempo total de patamar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 88 – Distribuição do tamanho de borocarbonetos (frequência relativa) em amostra com 660 minutos de tempo total de patamar.

Fonte: Próprio autor.

A dispersão encontrada experimentalmente se assemelha mais à curva preta e, portanto, esta análise gera mais um indício de confirmação da hipótese de o crescimento competitivo ser controlado pela reação na interface.

Os estudos sobre aços com adição de boro convergem na observação de segregação de átomos de boro para contornos de grão nas etapas de austenitização, fato também evidenciado pelas Figura 77, Figura 78 e Figura 79. Os indícios de que o mecanismo de crescimento é controlado pela difusão da interface são coerentes, portanto, uma vez que grande parte dos átomos de boro e, por consequência seus precipitados, já estão localizados nos contornos de grão.

3.3.3 Resistência ao impacto Charpy

Os resultados de resistência ao impacto são mostrados na Figura 89. É possível observar que o aumento do tempo de tratamento térmico em 880°C diminui a resistência ao impacto. Este resultado é coerente com resultados encontrados na literatura.^{9,44,46,47}

Figura 89 – Resistência ao impacto das amostras em função do tratamento térmico.

Fonte: Próprio autor

Existe, também, uma leve tendência de queda da resistência ao impacto com o aumento da distância da superfície da barra laminada. Este fenômeno provavelmente está relacionado ao efeito de segregação (elementos e inclusões) e diferença de grau de deformação na superfície e núcleo.

Observa-se também que a condição do aço base, ou seja, condição que não passou por tratamento térmico de dissolução, apresenta resultado de resistência ao impacto inferior aos obtidos nas condições testadas. Como a principal função do ciclo térmico de dissolução era a dissolução dos borocarbonetos precipitados no aço base, conclui-se que a condição de processamento termomecânico anterior ao tratamento térmico (processo de produção da barra laminada) gerou uma condição de distribuição e morfologia de borocarbonetos que resultou na fragilização do bulk.

Em função da baixa taxa de resfriamento após processo de laminação a quente, infere-se que o este processamento resultou em precipitados mais concentrados (menor taxa de nucleação em função da baixa taxa de resfriamento) e maiores. Estas observações estão coerentes com estudos anteriores realizados na detecção dos mecanismos de fragilização deste aço.⁹

Com a eliminação do efeito do tamanho de grão austenítico de partida pelo último patamar de austenitização 880°C por 60 minutos (confirmada pelas Tabela 12 e Figura 76), é possível relacionar a queda na energia absorvida medida pelo ensaio de resistência ao impacto ao aumento no diâmetro médio dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$.

A combinação dos resultados de tamanho médio dos carbonetos com resistência ao impacto é mostrada na Figura 90. As coordenadas dos pontos são os tamanhos médios dos borocarbonetos (Figura 83) e os valores médios de resistência ao impacto correspondentes (Figura 89).

O aumento do tamanho médio dos precipitados diminui a resistência ao impacto e a curva de correlação empírica entre esses dois fatores pode ser descrita como uma equação logarítmica, genericamente representada pela equação (24).

$$\nu = \alpha - \eta \cdot \ln(\bar{d}) \quad (24)$$

Onde v e $\bar{d}$ correspondem a resistência ao impacto e diâmetro médio dos borocarbonetos, respectivamente. A Tabela 12 mostra os valores de α , η e R^2 obtidos das regressões lineares dos valores médios de resistência ao impacto e dos tamanhos médios de borocarbonetos.

Figura 90 – Influência do tamanho médio de borocarbonetos na resistência ao impacto.

Fonte: Próprio autor

Tabela 15 – Valores do coeficiente linear (α), coeficiente angular (η) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos a partir da regressão linear dos pontos experimentais da Figura 90.

Região da barra laminada	α	η	R^2
Superfície	72,62	24,74	0,9996
¼ da espessura	55,74	27,65	0,9939
Núcleo	50,99	25,00	0,9969

Fonte: Próprio autor

O parâmetro α é coeficiente linear da equação (24) e representa matematicamente o termo que não sofre efeito do parâmetro da abscissa.

Desta forma, α é uma constante que independe do tamanho médio dos borocarbonetos e, não sofrendo efeito do fenômeno de coalescimento de borocarbonetos. A constante α diferencia significativamente as posições de ensaio (superfície, $\frac{1}{4}$ de espessura e núcleo), deslocando para mais baixo as curvas de resistência ao impacto de corpos-de-prova retirados de regiões mais distantes da superfície da barra laminada. Vale lembrar que esta diferenciação de regiões é relacionada apenas à produção da barra, incluindo os processos de produção do lingote e laminação.

O parâmetro α representa o conjunto de variáveis referentes ao processo de produção diferentes da variável de estudo. Neste grupo de variáveis estão incluídos efeitos do material (composição química) e efeitos do processamento que apresentam alteração significativa em função da distância a superfície da barra produzida, como solidificação (macro segregação, distribuição de inclusões não-metálicas) e laminação (deformação plástica e resfriamento)

Por este motivo, o parâmetro α foi chamado de “constante de processamento e de material”.

Por outro lado, o parâmetro η representa o coeficiente angular da equação (24) e, portanto, relaciona a influência do parâmetro disposto na abscissa com o parâmetro disposto na ordenada.

Desta forma, η relaciona a resistência ao impacto com o tamanho médio dos borocarbonetos, representando uma medida da fragilização por coalescimento: quanto maior o valor de η maior será a queda de energia absorvida no ensaio de impacto.

O parâmetro η foi chamado de “susceptibilidade a fragilização por coalescimento de borocarbonetos”.

Nota-se também que o valor de η é muito semelhante nas três posições testadas, conforme Tabela 15 ($\eta \approx 25,5$). Esta observação indica que este parâmetro independe de qualquer outro já contido no parâmetro α . Ou seja, a observação de susceptibilidade a fragilização similar para três posições distintas implica a sua provável independência do processamento anterior ao tratamento térmico (aciaria e laminação). O parâmetro η obtido define o comportamento mecânico em ensaio de alta taxa de deformação para materiais com a mesma composição química tratados termicamente da mesma forma.

3.4 Conclusão

Esta parte do trabalho teve como objetivo fundamental o estudo da cinética de coalescimento dos borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ em barras laminadas do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, foi possível identificar e quantificar o tamanho médio e dispersão de borocarbonetos nas amostras submetidas a coalescimento. Verificou-se existência de evidências que indicam que o mecanismo de controle do crescimento no coalescimento é reação na interface, com coeficiente de crescimento $n = 2$.

Em comparação com as amostras utilizadas neste estudo, o aço base foi a condição com menor resistência ao impacto Charpy. Infere-se que a causa desta observação é a provável maior concentração e o provável maior tamanho de precipitados resultado da baixa taxa de resfriamento após laminação a quente.

Nas amostras testadas, a resistência ao impacto Charpy se mostrou dependente do tamanho médio dos borocarbonetos, podendo ser descrita por uma equação simples. Esta dependência é de mesma intensidade independentemente da região da barra laminada.

REFERÊNCIAS

- 1 SUSKI, C. A.; OLIVEIRA, C. A. S. Effect of austenitization temperature on the precipitation of carbides in quenched low carbon boron steel. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v.2, p.79-87, 2013.
- 2 DJAHAZI, M. **Influence of boron distribution on precipitation and recrystallization in hot worked austenite**. 1989. 278 p. PhD Thesis (Metallurgy) – Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Canadá, 1989.
- 3 LÓPEZ-CHIPRES, E.; MEJÍA, I.; MALDONADO, C.; BEDOLLA-JACUINDE, A.; CABRERA, J. M. Hot ductility behavior of boron microalloyed steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 460–461, p. 464–470, 2007.
- 4 YAMANAKA, K.; OHMORI, Y. Effect of Boron on Transformation of Low-Carbon Low-Alloy Steels. **Tetsu-to-Hagane**, v. 62, p. 895–904, 1976.
- 5 MAVROPOULOS, L. T. **The synergistic effect of niobium and boron on recrystallization in hot worked austenite**. 1986. 227 p. PhD Thesis (Metallurgy) – Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Canadá, 1986.
- 6 GÁRLIPP, W.; CILENSE, M.; GOMES, S. N. Austenite decomposition of C–Mn steel containing boron by continuous cooling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 114, p. 71–74, 2001.
- 7 TAYLOR, K. A. Grain-boundary segregation and precipitation of boron in 0.2 percent carbon steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, p. 107–119, 1992.
- 8 HWANG, B.; SUH, D.-W.; KIM, S. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels. **Scripta Materialia**, v. 64, p. 1118–1120, 2011.
- 9 COSTA, J. P. G. A. **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.
- 10 MORRAL, J. E.; CAMERON, T. B. Boron hardenability mechanisms. In: BANERJI, S. K.; MORRAL, J. E., **Boron in Steel**, Warrendale, Metallurgical Society of AIME, 1979. p. 19–32. ISBN: 0-89520-363-4.
- 11 KOSHIBA, S.; TANAKA, K.; INATA, A. Investigation of Boron Steel (I). **Tetsu-to-Hagane**, v. 41, p. 601–607, 1955a.
- 12 KOSHIBA, S.; TANAKA, K.; INATA, A. Investigation of Boron Steel (II). **Tetsu-to-Hagane**, v. 41, p. 1108–1112, 1955b.
- 13 UENO, M.; ITOH, K. The Optimum Condition to Obtain the Maximum Hardenability Effect of Boron. **Tetsu-to-Hagane**, v. 74, p. 910–917, 1988.
- 14 CHOI, Y.; KIM, S.; PARK, I.; KWON, K.; YOO, I. Boron Distribution in a Low-Alloy Steel. **Metals and Materials**, v. 3, p. 118–124, 1997.

- 15 MAITREPIERRE, P. H. Influence du bore sur la trempabilité et la microstructure d'aciers Fe-Ni-C_{0,12}. **Report**. Saint-Germain-en-Laye, 1978 (Comission des Communautés Européennes – Convention N° 6210-61/400).
- 16 DIGGES, G. T.; 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**, v. 41, p. 454–574, 1948.
- 17 BLAZEK, K. E.; LANZI III, O.; YIN, H. Boron effects on the solidification of steel during continuous casting. **La Revue de Métallurgie**, v. 105, p. 609–625, 2008.
- 18 PAKRASI, S.; JUST, E.; BETZOLD, J.; HÖLLRIGL-ROSTA, F. How boron affects hardenability of low carbon steels. In: BANERJI, S. K.; MORRAL, J. E., **Boron in Steel**, Warrendale, Metallurgical Society of AIME, 1979. p. 147–164. ISBN: 0-89520-363-4.
- 19 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. **Transactions of AIME**, v. 242, p.1689–1694, 1968.
- 20 THELNING, K. E. Evaluation and practical application of the hardenability of boron steel. In: BANERJI, S. K.; MORRAL, J. E., **Boron in Steel**, Warrendale, Metallurgical Society of AIME, 1979. p. 127–146. ISBN: 0-89520-363-4.
- 21 OHMORI, Y.; YAMANAKA, K. Hardenability of boron-treated low carbon low alloy steels. In: BANERJI, S. K.; MORRAL, J. E., **Boron in Steel**, Warrendale, Metallurgical Society of AIME, 1979. p. 44–60. ISBN: 0-89520-363-4.
- 22 MAITREPIERRE, P. H.; ROFES-VERNIS, J.; THIVELLIER, D. Structure-properties relationships in boron steels. In: BANERJI, S. K.; MORRAL, J. E., **Boron in Steel**, Warrendale, Metallurgical Society of AIME, 1979. p. 1–18. ISBN: 0-89520-363-4.
- 23 MAITREPIERRE, P.; THIVELLIER, D.; TRICOT, R. Influence of boron on the decomposition of austenite in low carbon alloyed steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, p. 287–301, 1975.
- 24 KAMADA, Y.; KURAYASU, H.; WATANABE, S. Relation between Hardenability and Segregation to Austenite Grain Boundaries of Boron Atom on Direct Quenching Process. **Tetsu-to-Hagane**, v. 74, p. 2153–2160, 1988.
- 25 KRAUSS, G. **Steels: processing, structure, and performance**. 1st ed. Ohio: ASM International, 2005.
- 26 SHEN, Y.; HANSEN, S. 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**, v. 28, p. 2027–2035, 1997.
- 27 JHA, K. B.; DEVA, A. **Role of boron in steel: an overview**. 1st ed. London, Lambert Academic Publishing, 2012.

- 28 WERNER, D. **Bor und borlegierte Stähle**. 2nd ed. Düsseldorf, Verlag Stahleisen mbH, 1995.
- 29 ARH, J.; RAZINGER, A. Tehnologija izdelave in predelave jekel, legiranih z borom. **Železarski zbornik**, v.13, p. 149–160, 1979.
- 30 MELLOY, G. F.; SUMMON, P. R.; PODGURSKY, P. P. Optimizing the boron effect. **Metallurgical Transactions**, v. 4, p. 2279–2289, 1973.
- 31 POLANSCHÜTZ, W. On distribution of boron in carbon steels. **Scripta Metallurgica**, v. 19, p. 159–163, 1985.
- 32 SHIGESATO, G. et al. Nano-characterization Technique for Steel Research by Using Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy. **Report**. Chiba, 2011. (Nippon Steel Technical Reports No 100)
- 33 WATANABE, S.; OHTANI, H. Precipitation Behavior of Boron in High Strength Steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, p. 38–42, 1983.
- 34 LEWIS, M. H.; HATTERSLEY, B. Precipitation of $M_{23}C_6$ in austenitic steels. **Acta Metallurgica**, v. 13, p. 1159–1168, 1965.
- 35 HASEGAWA, M. Recent Progress in Boron Steel. **Tetsu-to-Hagane**, v. 38, p. 487–497, 1952.
- 36 MÚJICA RONCERY, L.; WEBER, S.; THEISEN, W. Nucleation and precipitation kinetics of $M_{23}C_6$ and M_2N in an Fe–Mn–Cr–C–N austenitic matrix and their relationship with the sensitization phenomenon. **Acta Materialia**, v. 59, p. 6275–6286, 2011.
- 37 HENRY, G.; MAITREPIERRE, P.; MICHAUT, B.; THOMA B. Cinétique et morphologie de la précipitation intergranulaire de borocarbures $M_{23}(B,C)_6$ dans les aciers. **Journal de Physique Colloques**, v. 36, p. C4.245–C4.261, 1975.
- 38 YAMANAKA, K.; OHMORI, Y. Effect of Boron on Transformation of Low-Carbon Low-Alloy Steels. **Tetsu-to-Hagane**, v. 62, p. 895–904, 1976.
- 39 WATANABE, S.; OHTANI, H.; KUNITAKE, T. The Influence of dissolution and precipitation behavior of $M_{23}(C,B)_6$ on the hardenability of boron steels. **Transactions Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, p. 120–127, 1983.
- 40 WATANABE, S.; OHTANI, H.; KUNITAKE, T. The Influence of Solution and Precipitation Behavior of $M_{23}(C,B)_6$ on the Hardenability of Boron Steels. **Tetsu-to-Hagane**, v. 64, p. 113–120, 1978.
- 41 SHARMA, R. C.; PURDY, G. R. Nucleation limitation and hardenability. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 939–947, 1974.
- 42 YAMANAKA, K.; OHMORI, Y. Effect of boron on transformation of low carbon low alloy steels. **Transactions Iron and Steel Institute of Japan**, v. 17, p. 93–101, 1977.

- 43 LU, Y. **Effect of Boron on Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Microalloyed Steels**. 2007. 114 p. Master Dissertation (Metallurgy) – Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Canadá, 2007.
- 44 PAJU, M.; HOUGARDY, H. P.; GRABKE, H. J. Effects of boron alloying on the properties of a low-carbon low-alloyed steel. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 18, p. 235–242, 1989.
- 45 LLEWELLYN, D. T.; COOK, W. T. Metallurgy of boron-treated low-alloy steels. **Metals Technology**, v. 1, p. 517–529, 1974.
- 46 LLEWELLYN, D. T.; MARRIOTT, J. B.; NAYLOR, D. J.; THEWLIS, G. The effect of residual elements on the properties of engineering steels. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 295, p. 69–85, 1980.
- 47 MILLER, G. A.; STEPHENSON, T. The Effect of the Carbide Phases on the Crack Growth of 0.5 pct. Mo-B Steels under Impact, Cyclic, and Monotonically Increasing Loading. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 659–666, 1974.
- 48 OHTANI, H.; HASEBE, M.; ISHIDA, K.; NISHIZAWA, T. Calculation of Fe-C-B Ternary Phase Diagram. **Transactions Iron and Steel Institute of Japan**, v. 28, p.1043-1050, 1988.
- 49 ZAHAROVA, M. **Ternary and quaternary systems**, 1st ed. Moscow, Metallurgizdat Moscow, 1959.
- 50 HALLEMANS, B.; WOLLANTS, P.; ROSS, J. R. Thermodynamic Reassessment and Calculation of the Fe-B Phase Diagram. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 85, p. 676–682, 1998.
- 51 KEOWN, S. R.; PICKERING, F. B. Some aspects of the occurrence of boron in alloy steels. **Metal Science**, v. 11, p. 225–234, 1977.
- 52 CARROL, K.; DARKEN, L. S.; FILER, E. W.; ZWELL, L. A new iron boro-carbide. **Nature** v. 174, p. 978–979, 1954.
- 53 CAROLAN, R. **Precipitation of chromium and titanium carbides in austenitic alloys**. 1981. 296 p. PhD Thesis (Metallurgy) – Loughborough University, Leicestershire, 1981.
- 54 KOBAYASHI, S.; TOSHIMORI, K.; NAKAI, K.; OHMORI, Y.; ASAH, H.; MURAKI, T. Effects of boron addition on tempering processes in an Fe-9Cr-0.1C alloy martensite. **ISIJ International**, v. 42, p. S72–S76, 2002.
- 55 SPITZNAGEL, J. A.; STICKLER, R. Correlation between precipitation reactions and bulk density changes in type 18-12 austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 1363–1371, 1974.
- 56 KEGG, G. R.; SILCOCK, J. M. The Effect of Nickel on the Precipitation of Chromium Carbide in Austenite. **Metal Science**, v. 6, p. 47–56, 1972.

57 ABE, H. Carbide precipitation kinetic during ageing treatments. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 13, p. 226–249, 1984.

58 MOHANTY, O. N.; BHAGAT, A. N. Electrical Resistivity and Phase Transformation in Steels. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 34, p. 96–101, 2003.

59 SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1043–1054, 1972.

60 SPEICH, G. R. Tempering of Low-Carbon Martensite. **Transactions of AIME**, v. 245, p. 2553–2564, 1969.

61 PARK, J. S.; LEE, Y. K. Determination of Nb(C,N) dissolution temperature by electrical resistivity measurement in a low-carbon microalloyed steel. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 225–228, 2007.

62 STICKLER, R.; VINCKIER, A. Morphology of Grain-Boundary Carbides and its Influence on intergranular Corrosion of 304 Stainless Steel. **Transactions of ASM**, v. 54, p. 362–380, 1961.

63 JUNG, J.-G.; PARK, J.-S.; KIM, J.; LEE, Y.-K. Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb–Ti–V microalloyed steel. **Material Science Engineering A**, v. 528, p. 5529–5535, 2011.

64 JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in process of nucleation and growth. **American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, Technical Publication No. 1089, 1939.

65 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103–1112, 1939.

66 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212–224, 1940.

67 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. III Granulation, phase change, and microstructure. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 177–184, 1941.

68 KOLMOGOROV, A. On the statistical theory of the crystallization of metals. **Russian Chemical Bulletin**, v. 1, p. 355–359, 1937.

69 VAN SICLEN, C. D. Random nucleation and growth kinetics. **Physical Review B**, v. 54, p. 11845–11848, 1996.

70 FANFONI, M.; TOMELLINI, M. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: a brief review. **Il Nuovo Cimento**, v. 20D, p. 1171–1182, 1998.

71 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys**. 3rd ed. Kidlington, Elsevier Science, 2002.

72 PARK, J. S.; LEE, Y. K. Nb(C,N) precipitation kinetics in the bainite region of a low-carbon Nb-microalloyed steel. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 109–112, 2007.

73 KIM, J.; JUNG, J.-G.; KIM, D.-H.; LEE, Y.-K. The kinetics of Nb(C,N) precipitation during the isothermal austenite to ferrite transformation in a low-carbon Nb-microalloyed steel. **Acta Materialia**, v. 61, p. 7437–7443, 2013.

74 SINGH, Y. Electrical resistivity measurements: a Review. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, v. 22, p. 745–756, 2013.

75 KAHLWEIGHT, M. Ostwald ripening of precipitates. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 5, p. 1–35, 1975.

76 GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. **Transactions of Connecticut Academy of Arts and Sciences**, v. 3, p. 198–248, 1878.

77 SHA, W.; GUO, Z. Livro: Managing Steels: Modelling, Processing and Applications, **Woodhead Publishing Limited**, 2009.

78 PEREZ, M. Gibbs–Thomson effects in phase transformations. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 709–712, 2005.

79 FISCHMEISTER, H.; GRIMVALL, G. Ostwald ripening - a survey. Artigo publicado nos anais da conferência: **Sintering and related phenomena**, p. 119–149 (Kuczynski, G.C., 1972).

80 PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformation in metals and alloys**. 2nd ed. Hong Kong, Springer-Science Business Media, B.Y., 1992.

81 RATKE, L.; VOORHEES, P. W. **Growth and coarsening**: Ostwald Ripening in materials processing. 1st ed. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.

82 MIAO, K.; HE, Y.; NAQIONG, Z.; WANG, J.; LU, X.; LI, L. Coarsening of carbides during different heat treatment conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 513–523, 2015.

83 WAGNER, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). **Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 65, p. 581–591, 1961.

84 KIRCHNER, H. Coarsening of Grain-Boundary Precipitates. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 2862–2864, 1971.

85 ZENER, C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. **Journal of Applied Physics**, v. 20, p. 950–953, 1949.

86 BALLINGER, N. K.; HONEYCOMBE, W. K. Coarsening of vanadium carbide, carbonitride, and nitride in low-alloy steels. **Metallurgical Science**, v. 14, p. 121–133, 1980.

87 SCHWARTZ, D. M.; RALPH, D. A field-ion study of carbide particle coarsening in an alloy steel. **Philosophical Magazine**, v. 19, p. 1069–1074, 1969.

88 RAY, S. K. Effect of phosphorus on carbon activity, carbide precipitation, and coarsening in ferritic Fe–C–P alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, p. 35–43, 1991.

89 SAKUMA, T.; WATANABE, N.; NISHIZAWA, T. The Effect of Alloying Element on the Coarsening Behavior of Cementite Particles in Ferrite. **Transactions of Japan Institute of Metals**, v. 21, p. 159–168, 1980.

90 LEE, H.; ALLEN, S. Coarsening resistance of M_2C carbides in secondary hardening steels: Part III. Comparison of theory and experiment. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, p. 2877–2888, 1991.

91 TAO, P.; ZHANG, C.; YANG, Z.; HIROYUKI, T. Evolution and Coarsening of Carbides in 2. 25Cr-1Mo Steel Weld Metal During High Temperature Tempering. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 17, p. 74–78, 2010.

92 DAS, S. K.; BISWAS, A.; GHOSH, R. N. Volume fraction dependent particle coarsening in plain carbon steel. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 41, p. 777–781, 1993.

APÊNDICE A

Nesta seção, apresenta-se as tabelas com os dados que originaram os gráficos de precipitação e coalescimento. As Figuras 43, 44 e 45 foram construídas com base nos dados apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados de resistividade elétrica utilizados para construção dos gráficos apresentados nas Figuras 43, 44 e 45.

Tempo tratamento isotérmico, s	Variação de resistividade elétrica (desvio padrão) em tratamento isotérmico 790°C, nΩm	Variação de resistividade elétrica (desvio padrão) em tratamento isotérmico 810°C, nΩm	Variação de resistividade elétrica (desvio padrão) em tratamento isotérmico 830°C, nΩm
10	10,96 (2,10)	-	-
100	11,21 (1,50)	10,90 (2,15)	10,30 (2,21)
300	-	10,95 (1,54)	-
800	-	7,00 (2,07)	-
1.000	6,44 (2,20)	4,34 (1,18)	9,20 (1,42)
2.000	2,19 (1,13)	3,62 (1,27)	7,37 (2,29)
5.000	1,95 (1,31)	3,23 (0,98)	3,05 (1,18)
10.000	2,50 (1,02)	-	1,58 (1,39)
20.000	-	-	1,98 (1,09)

Fonte: Próprio autor.

A Figura 46 foi construída com base nos dados apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados de progressão da reação utilizados para construção dos gráficos apresentados na Figura 46.

Tempo tratamento isotérmico s	Progressão da reação em tratamento isotérmico 790°C, %	Progressão da reação em tratamento isotérmico 810°C, %	Progressão da reação em tratamento isotérmico 830°C, %
10	0,00	-	-
100	2,84	0,00	0,00
300	-	0,00	
800	-	44,30	
1.000	50,12	59,77	9,50
2.000	97,30	94,22	31,20
5.000	100,00	100,00	83,16
10.000	100,00	-	100,00
20.000	-	-	100,00

Fonte: Próprio autor.

A Figura 89 foi construída com base nos dados apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Dados de resistência ao impacto utilizados para construção dos gráficos apresentados na Figura 89.

Tempo total de tratamento em 880°C, min	Resistência ao impacto da Superfície (desvio padrão), J	Resistência ao impacto de ¼ de Espessura (desvio padrão), J	Resistência ao impacto de Núcleo (desvio padrão), J
60	102,0 (3,6)	88,3 (3,8)	81,3 (2,5)
210	89,0 (4,3)	75,0 (5,3)	66,0 (5,6)
360	75,8 (6,2)	57,9 (2,9)	55,3 (4,7)
660	66,9 (1,8)	50,0 (5,2)	45,0 (7,0)
Aço base	41,7 (4,5)	36,7 (3,8)	36,3 (2,9)

Fonte: Próprio autor.