UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INTERUNIDADES EESC - IFSC - IQSC

CARACTERIZAÇÃO DA TEMPERABILIDADE DE UM AÇO C-Mn MICROLIGADO AO BORO, ATRAVÉS DE DILATOMETRIA E CURVAS DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES POR RESFRIAMENTO CONTÍNUO.

DEDALUS - Acervo - EESC
31100016412

Eng. Ms. SAMUEL JOSÉ CASARIN.

Tese apresentada à área Interunidades EESC - IFSC - IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO M.D.A. ROLLO.

SÃO CARLOS - SP.

1996

EESC-USP Biblioteca CAMPUS DE S. CARLOS

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

Casarin, Samuel José
C335c Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatometria e curvas de transformações de fases por resfriamento contínuo / Samuel José Casarin. -- São Carlos, 1996.
181p.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1996.
Orientador: Prof. Dr. João M.D.A. Rollo
Co-Orientador: Prof. Dr. Samuel I.N. Gomes

1. Dilatometria. 2. Transformações de fases. 3. Curvas CCT. 4. Aços ao boro. I. Título

CARACTERIZAÇÃO DA TEMPERABILIDADE DE UM AÇO C-Mn MICROLIGADO AO BORO, ATRAVÉS DE DILATOMETRIA E CURVAS DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES POR RESFRIAMENTO CONTÍNUO.

Eng. Ms. SAMUEL JOSÉ CASARIN.

Tese apresentada à área Interunidades EESC - IFSC - IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO M.D.A. ROLLO.

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. SAMUEL I.N. GOMES.

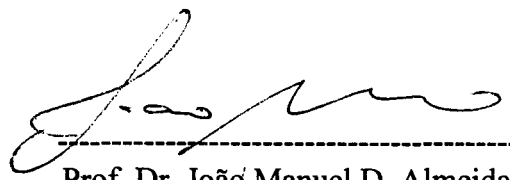
SÃO CARLOS - SP.

1996

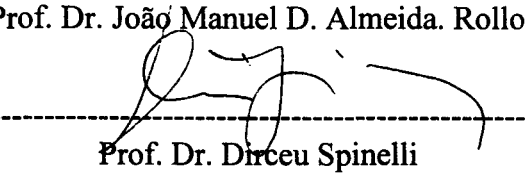
Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1.465
CEP 13560-970 São Carlos - SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 274.9285

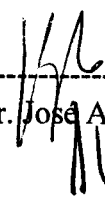
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. João Manuel D. Almeida. Rollo



Prof. Dr. Dirceu Spinelli



Prof. Dr. José Angelo Gregolin

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Prof. Dr. Hélio Goldenstein

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo pela excelente orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho e, principalmente, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Samuel Irati Novaes Gomes pela co - orientação deste trabalho.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - pela bolsa de estudo concedida. Processo nr. 92/5156 - 0 DR2.

Ao Pedro Luiz Di Lorenzo pelo auxílio na realização dos ensaios e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Ovídio Richard Crnkovic pelas valorosas sugestões dadas a este trabalho.

Ao Prof. Dr. José Angelo Gregolin (DEMA- UFSCar) pelas valorosas sugestões dadas a este trabalho.

Ao Eliezer Dias Francisco (o "Tico") pela usinagem precisa dos corpos de prova.

À CSN - Companhia Siderúrgica Nacional - pela análise difratométrica realizada, para caracterização do TiN precipitado no aço com boro.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Pugliesi, pelas discussões sobre a segregação do boro, e pelos ensaios realizados no reator do IPEN-CNEN.

A todos os colegas, professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (SMT) da EESC-USP, pela amizade e carinho.

Aos meus pais José e Enid

e ao Marcos, meu irmão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....i
LISTA DE TABELAS.....viii
RESUMO.....ix
ABSTRACT.....x

1- Introdução..... 1

2 - Revisão Bibiográfica
2.1 - Introdução à dilatometria..... 4
2.1.1 - Estudo dos produtos da decomposição da austenita..... 8
2.1.2 - Curvas TTT e CCT..... 13
2.1.3 - Aplicações diversas da dilatometria..... 18
2.2 - Introdução aos aços microligados..... 21
2.2.1 - Aços tratados com boro..... 24
2.2.2 - Precipitação..... 31
2.2.3 - Fabricação..... 37
2.2.4 - Temperabilidade..... 40
2.2.5 - Técnicas de detecção do boro..... 50
2.2.6 - Influência da adição do boro nas propriedades mecânicas..... 53

3 - Materiais e Métodos
3.1 - Aços estudados..... 56
3.2 - Ensaios dilatométricos..... 57
A - Equipamento..... 57
B - Ciclos térmicos: resfriamento contínuo..... 62
C - Ensaios isotérmicos..... 67
3.3 - Medidas de dureza e microdureza..... 71
3.4 - Metalografia ótica e documentação fotográfica... 72

3.4.1 - Tamanho de grão austenítico..... 73
3.5 - Análise de imagem..... 75
A - Sistema de análise de imagem..... 75
B - Preparação de amostras..... 77
C - Digitalização das imagens..... 78
C.1 - Fração de ferrita poligonal formada..... 79
C.2 - Tamanho de grão..... 81
C.3 - Tamanho e distribuição de precipitados no aço 10B22..... 81
3.6 - Tratamentos térmicos..... 85

4 - Resultados
4.1 - Caracterização microestrutural dos aços estudados..... 86
4.2 - Ensaios dilatométricos..... 89
4.2.1 - Transformação α para γ..... 97
4.2.2 - Curvas de resfriamento..... 98
4.3 - Produtos de transformação por resfriamento contínuo: metalografia ótica..... 99
4.4 - Dureza e microdureza.....108
4.5 - Tamanho de grão austenítico.....111
4.6 - Ensaios dilatométricos isotérmicos.....115
4.7 - Curvas CCT.....128
4.8 - Tratamentos térmicos.....131

5 - Discussão.....133
5.1 - Ensaios dilatométricos: transformação $\alpha \rightarrow \gamma$....136
5.2 - Curvas de resfriamento.....138
5.3 - Metalografia ótica.....142
5.4 - Análise de imagem.....145
5.5 - Dureza e microdureza.....149
5.6 - Curvas CCT.....151
5.7 - Ensaios dilatométricos isotérmicos.....153
5.8 - Análise de segregação do boro.....157

6 - Conclusões.....161

7 - Sugestões de trabalhos futuros.....165

Referências bibliográficas.....166

Apêndice.....179

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Ilustração esquemática das curvas de resfriamento contínuo obtidas por dilatometria. (a-e) curvas de expansão versus temperatura para várias taxas de resfriamento. (f) ciclos de resfriamento. M, B, P, F,= martensita, bainita, perlita e ferrita. s = início de transformação, T = temperatura, L = comprimento, t = tempo. (ELDIS, 1978).....pág. 10.

Figura 02: Efeito do boro na temperabilidade em função do teor de boro solúvel (GONZALES et alli, 1984)....pág. 29.

Figura 03: Diagrama de fases Fe-B (METALS HANDBOOK, 1973).....pág. 32.

Figura 04: Diagrama de fases Fe-C-B (METALS HANDBOOK, 1973).....pág. 34.

Figura 05: Estado do boro para várias combinações de temperatura de têmpera e produto de solubilidade (B)(C), segundo TAYLOR e HANSEN (1990).....pág. 36.

Figura 06: Efeito do boro no diagrama Fe-C (SHEN e PRIESTNER, 1990).....pág. 43.

Figura 07: Corpo de prova para ensaios de dilatometria.....pág. 57.

Figura 08: Dilatômetro de resfriamento rápido....pág. 59.

Figura 09: Visão geral do dilatômetro DT1000.....pág. 61.

Figura 10: Esquema dos ciclos térmicos dilatométricos com resfriamento contínuo.....pág. 64.

Figura 11: Sobreposição das curvas de expansão dL/Lo = f(θ) e sua derivada d(dL/Lo)/dθ = f'(θ), para determinação das temperaturas de início e fim de transformação de fase nos ensaios dilatométricos..pág. 65.

Figura 12: Método alternativo para determinação das temperaturas de início e fim de transformação de fase, segundo SPEICH e SCOONOVER (1988).....pág. 66.

Figura 13: Esquema dos ciclos isotérmicos.....pág. 67.

Figura 14: Reprodução da curva de expansão em função da temperatura, em ensaios isotérmicos no dilatômetro..pág.69.

Figura 15: Reprodução da curva de expansão isotérmica em função do tempo, em ensaios dilatométricos.....pág. 70.

Figura 16: Sistema de análise de imagens.....pág. 76.

Figura 17: Etapas para cálculo da porcentagem de ferrita poligonal formada. (a) imagem digitalizada, (b) imagem remapeada, (c) imagem colorida com "overlay".....pág. 80.

Figura 18: Análise dos grãos austeníticos do aço E1522. (a) imagem digitalizada, (b) imagem filtrada, (c) imagem remapeada, (d) imagem colorida com "overlay".....pág. 82.

Figura 19: Análise dos grãos austeníticos no aço 10B22. (a) imagem digitalizada, (b) imagem colorida com "overlay".....pág. 83.

Figura 20: Distribuição de precipitados e inclusões no aço 10B22. (a) imagem digitalizada, (b) imagem remapeada, (c) imagem colorida com "overlay".....pág. 84.

Figura 21: Micrografia com luz polarizada dos aços normalizados. (a) 10B22 - microestrutura ferrítica poligonal e intragranular, perlita refinada e bainita; (b) E1522 - microestrutura de ferrita poligonal e intragranular e perlita refinada.....pág. 87.

Figura 22: Precipitado de nitreto de titânio (TiN) no aço 10B22, observado por metalografia ótica.....pág. 88.

Figura 23: Distribuição e dimensão das partículas precipitadas no aço 10B22.....pág. 88.

Figura 24: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 0.25°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 90.

Figura 25: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 5°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 91.

Figura 26: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 10°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 92.

Figura 27: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 20°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 93.

Figura 28: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 40°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 94.

Figura 29: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 60°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 95.

Figura 30: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 90°C/s. (a) 10B22, (b) E1522.....pág. 96.

Figura 31: Micrografia dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 0.25°C/s. Microestrutura ferrítica perlítica ..... pág.100.

Figura 32: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 5°C/s. (a)10B22 - ferrita poligonal e intragranular e perlita refinada. (b)E1522 - predomínio de ferrita poligonal e perlita refinada.....pág.101.

Figura 33: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 10°C/s. (a)10B22 - estrutura acicular e intragranular + bainita. (b)E1522 - ferrita poligonal e colônias de ferrita intragranular.....pág.102.

Figura 34: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 20°C/s. (a)10B22 - microestrutura bainítica e martensítica acicular predominante. (b)E1522 - ferrita poligonal + bainita ferrítica.....pág.103.

Figura 35: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 40°C/s. (a)10B22 - predominantemente martensítica. (b)E1522 - colônias de ferrita intragranular, bainita e martensita.....pág.104.

Figura 36: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 60°C/s. (a)10B22 - microestutura martensítica. (b)E1522 - martensita e bainita.....pág.105.

Figura 37: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 90°C/s. Microestruturas martensíticas....pág.106.

Figura 38: Fração de ferrita formada em função da taxa de resfriamento aplicada.....pág.107.

Figura 39: Variação da dureza Vickers (HV) dos produtos transformados, em função da velocidade de resfriamento.....pág.109.

Figura 40: Micrografias de grãos austeníticos, com luz polarizada. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.112.

Figura 41: Variação do diâmetro feret do aço 10B22...pág.114.

Figura 42: Variação do diâmetro feret do aço E1522...pág.114.

Figura 43: Curvas de expansão $dL/Lo = f(\theta)$ na isotérmica de 420°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.116.

Figura 44: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 420°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.117.

Figura 45: Microestruturas dos aços ensaiados isotermicamente a 420°C. (a)10B22: estrutura martensítica e bainítica, (b) E1522: estrutura martensítica, com fração bainítica mais acentuada.....pág.118.

Figura 46: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 450°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.119.

Figura 47: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 450°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.120.

Figura 48: Microestruturas dos aços ensaiados isotermicamente a 450°C. (a)10B22: predomínio de bainita do tipo "nodular" em matriz ferrítica. (b) E1522: ferrita e bainita inferior.....pág.121.

Figura 49: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 500°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.122.

Figura 50: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 500°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.123.

Figura 51: Microestruturas dos aços ensaiados isotermicamente a 500°C. (a)10B22: ferrita e bainita inferior. (b)E1522: ferrita e bainita inferior...pág.124.

Figura 52: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 550°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.125.

Figura 53: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 550°C. (a) 10B22, (b) E1522.....pág.126.

Figura 54: Microestruturas dos aços ensaiados isotermicamente a 550°C. (a)10B22: ferrita e bainita superior. (b)E1522: ferrita e bainita superior...pág.127.

Figura 55: Curva CCT do aço AISI 10B22 obtida por dilatometria.....pág.129.

Figura 56: Curva CCT do aço E1522 obtida por dilatometria.....pág.130.

Figura 57: Aço 10B22 resfriado no forno (recozido): microestrutura de ferrita e perlita. Ataque: nital 2%. Luz polarizada.....pág.131.

Figura 58: Aço 10B22 resfriado ao ar (normalizado): microestrutura de ferrita poligonal e intragranular, perlita e bainita. Ataque: nital 2%.Luz polarizada.
.....pág.131.

Figura 59: Aço 10B22 resfriado em óleo: microestrutura acicular martensítica. Ataque: nital 2%. Luz polarizada.
.....pág.132.

Figura 60: Aço 10B22 resfriado na água: microestrutura acicular martensítica. Ataque: nital 2%. Luz polarizada.
.....pág.132.

Figura 61: Micrografia eletrônica (MEV) de precipitados ricos em Fe, Mn e Mo no aço 10B22.....pág.159.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Coeficientes de expansão linear de microconstituintes (CHENG et alli, 1988).....pág. 12.

Tabela 02: Composição química dos aços (% em peso)..pág. 56.

Tabela 03: Valores médios de microdureza (HV) dos microconstituintes em função de $d\theta/dt$ (°C/s).....pág.110.

Tabela 04: Resumo das microestruturas em função de $d\theta/dt$ (°C/s) nos aços 10B22 e E1522.....pág.111.

Tabela 05: Tamanho de grão ASTM - Método de Jeffries.pág.113.

Tabela 06: Tamanho de grão ASTM - Método do Intercepto.....pág.113.

Tabela A: Valores teóricos de expansão da liga de calibração pyros, com os valores dos coeficientes de expansão.....pág.180.

Tabela B: Valores experimentais de expansão da liga de calibração pyros.....pág.181.

RESUMO

No presente trabalho, foi realizado um estudo sobre a influência da adição do boro em um aço C-Mn, nas transformações de fases por resfriamento contínuo, através da técnica dilatométrica. Para este estudo, utilizou-se dois aços de composição química semelhante:o aço 10B22 com 30 ppm de boro e o aço sem boro é o E1522, equivalente. Foram traçadas as curvas CCT dos dois aços, onde analisou-se o efeito de temperabilidade do boro, através das curvas de resfriamento.

Os materiais foram ensaiados em um dilatômetro de resfriamento rápido, utilizando corpos de prova cilíndricos, resfriados por injeção de ar e hélio. Os resultados gráficos dos processos de resfriamento foram comparados com análises metalográficas ótica estruturais e quantitativas e também por medidas de dureza. Detalhes microestruturais, tais como, contagem de fases formadas em função das taxas de resfriamento, tamanho de grão, distribuição de inclusões e precipitados, foram extraídos através de um sistema de análise de imagens.

Complementando o trabalho, foi realizado uma completa documentação fotográfica das microestruturas, com uma indicação final do tratamento térmico mais adequado aos aços C-Mn microligados ao boro.

Palavras chaves: dilatometria, aços ao boro, temperabilidade, curvas CCT, transformações de fases, análise de imagem.

ABSTRACT

This work presents a study about the influence of boron on phase transformation by continuous cooling in a C-Mn steel using the dilatometric technique. For this study two close chemical composition steels were applied: a 10B22 steel with 30 ppm of boron and a E1522 steel without boron. For both steels the CCT curves were obtained, where the effect of boron on hardenability was analysed throughout continuous cooling curves.

Both materials were tested in a high speed quenching dilatometer, using cilindricals samples quenched by helium blow on their surfaces. The graphics results of cooling processes were compared with microstructural and quantitative optical metalographic analysis and hardness measurements. Microstructural features as such phases fraction as a function of cooling rates, grain size, and distributions of inclusions and precipitates were obtained through an image analysis sistem.

In addition, a complete microstructural photography documentation was carried out where it was possible to indicate the best heat treatment to boron microalloyed C-Mn steels.

Key-word: dilatometry, boron steels, hardenability, CCT curves, phase transformation, image analysis.

1 - Introdução.

No universo da Ciência e Engenharia de Materiais, a Metalurgia Física é uma de suas ramificações mais importantes. Dentro deste segmento destaca-se o estudo das transformações de fases que, através de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, permitem compreender os fenômenos que ocorrem nas reações que regem essas transformações.

As transformações de fases no estado sólido, por sua vez, tem um papel destacado na prática metalúrgica, permitindo um bom conhecimento das características de expansão de um material submetido a certos ciclos térmicos através das reações que ocorrem no estado sólido. Dessa maneira é possível determinar-se a aplicação de aços e ligas, em função das características microestruturais extraídas de tratamentos térmicos industriais.

Entre as várias ferramentas aplicáveis a esses estudos a dilatometria é uma das mais potentes, podendo a partir dela, obter-se curvas de aquecimento e/ou resfriamento, através das quais é possível determinar-se as temperaturas de transformações de fases das ligas, assim como, de uma maneira geral, aprofundar-se no estudo da cinética das reações no estado sólido.

Uma das características importantes de aços e ligas, que define marcadamente sua aplicação é a sua capacidade de temperabilidade. A dilatometria permite uma avaliação indireta dessa potencialidade através de ensaios comparativos, ou seja, essa técnica não fornece um valor ou um fator numérico que permita medir a temperabilidade de um material. Esta técnica permite sim, avaliar a temperabilidade de um material em função da comparação

com um outro material em idênticas condições de composição química.

A conhecida capacidade do boro de elevar a temperabilidade de aços de médio e baixo carbono havia sido pouco investigada pelo método de dilatometria. A utilização de um aço C-Mn microligado ao boro e de um aço C-Mn de composição química equivalente, permite uma boa avaliação da capacidade de temperabilidade através das curvas de resfriamento contínuo desses aços obtidas por dilatometria.

Os principais objetivos desse trabalho são:

(i) Estudar a influência do boro (30 ppm) sobre as transformações de fases por resfriamento contínuo em um aço C-Mn, através das curvas de expansão dilatométricas de dilatação versus temperatura.

(ii) Utilizar um outro aço C-Mn sem boro, de composição química equivalente ao do aço com boro, submetido aos mesmos ensaios para comparação dos resultados.

(iii) Caracterizar metalograficamente, para os dois aços estudados, os produtos da decomposição da austenita nas várias velocidades de resfriamento empregadas, através de microscopia ótica e metalografia quantitativa por análise de imagem.

(iv) Traçar as curvas de resfriamento contínuo CCT para os dois aços estudados, a partir dos resultados dilatométricos e metalográficos.

(v) Propor, para o aço microligado ao boro, o tratamento térmico mais adequado a fim de se obter uma

microestrutura predominantemente acicular (bainitica + martensítica), proporcionando assim melhores propriedades mecânicas para sua aplicação.

2 - Revisão Bibiográfica

2.1 - Introdução à dilatometria.

A dilatometria tem mostrado ser uma importante ferramenta para o estudo das transformações de fases em metalurgia. As curvas de transformações de fases, sejam elas obtidas por resfriamento contínuo ou por tratamentos isotérmicos, permitem caracterizar os vários microconstituintes que compõem os aços e ligas metálicas, através dos intervalos de temperatura de transformação ou tempo de transformação, possibilitando ao metalurgista optar pelas temperaturas mais adequadas a determinados tratamentos térmicos, bem como fazer o controle da composição química desses aços.

Uma das principais aplicações da dilatometria está no estudo das transformações de fases dos aços e ligas metálicas. Destaca-se aqui o pioneirismo dos trabalhos de DAVENPORT e BAIN (1930), metalurgistas da United States Corporation Research Laboratory, que idealizaram os diagramas TTT (tempo-temperatura-transformação), onde estudaram o tempo necessário para a decomposição da austenita em ferrita e carbonetos em várias temperaturas, analisando sete aços de composição química distintas.

O método dilatométrico é usado para determinar as temperaturas de transformações de fases (pontos críticos), onde as variações de comprimento de um corpo de prova cilíndrico de dimensões padronizadas (tubular ou não) são registradas no seu aquecimento e resfriamento, ou ainda, sob condições isotérmicas. As variações no comprimento do corpo de prova indicam as variações volumétricas que acompanham a transformação no metal.

Este método é aplicado para a determinação dos pontos críticos dos aços, uma vez que suas transformações são acompanhadas por mudanças substanciais de volume, devido aos diferentes volumes específicos dos ferros α e γ. O método é aplicado também para determinar o coeficiente de expansão térmica em um dado intervalo de temperatura (LAKHTIN, 1968).

A dilatometria é uma técnica utilizada há longo tempo para estudar o comportamento térmico dos materiais. Segundo AZEVEDO et alli (1976), ela foi usada por químicos bem antes de 1900, a temperaturas próximas a ambiente para acompanhar reações lentas, sendo que em 1919 pesquisadores franceses utilizaram esse método para estudar a influência da velocidade de resfriamento sobre o tratamento térmico de têmpera dos aços ao carbono.

Limitações tecnológicas restringiram inicialmente a utilização desta técnica, porém seu campo de aplicação expandiu-se após os progressos nos modos de aquecimento (tipos de fornos e controles eletrônicos programáveis). Conforme destaca HADRICH et alli (1980) modernos dilatômetros possuem sinais de saída eletrônicos conectados a computadores, com sistemas de medidas diferenciais (com ou sem amostra de referência), além de uma ampla variedade de dispositivos programáveis. Essas características são típicas dos dilatômetros de têmpera rápida.

Através da curva plotada expansão versus T (tempo ou temperatura) são observadas as transformações de fases nos pontos de inflexão da curva, seja no aquecimento ou no resfriamento.

A literatura cita vários tipos de dilatômetros aplicados em uma diversidade de pesquisas científicas: MIZOUCHI (1972), TANWAR et alii (1986), ZHUK et alii

(1986) e SHARLANDJIEV et alli (1986) ONUFRIEV et alli (1986).

Os dilatômetros diferenciais, segundo EVSYUKOV (1984), são usados para investigar a cinética das transformações de fases em diferentes velocidades de resfriamento e para plotagem dos diagramas termocinéticos de decomposição da austenita. Entre estes dilatômetros, estão os diferenciais sem padrão de referência, baseados na compensação térmica gerada por um sinal a partir de um termopar (cromel-alumel ou Pt-Rh), que é proporcional à temperatura da amostra. Um equipamento semelhante a esse, segundo BASARGIN et alli (1986), é o dilatômetro de resfriamento rápido que emprega uma pequena amostra submetida a aquecimento radiativo, onde o resfriamento durante a têmpera é obtido por injeção de gás inerte (hélio ou argônio) de alta pureza sobre a amostra.

Os dilatômetros de resfriamento rápido possuem algumas características peculiares:

a - Esses equipamentos são do tipo "push-rod", onde uma haste de sílica exerce uma pequena carga compressiva sobre a amostra para garantir que o contato mecânico seja mantido, especialmente durante a contração da amostra relativamente ao seu suporte (fixador). A reprodutibilidade dos resultados de um teste depende principalmente da detecção pela haste da expansão - contração da amostra;

b - Relativo aos corpos de prova, que são cilíndricos ou tubulares com até 50 mm de comprimento e até 10 mm de diâmetro, a distribuição da temperatura ao longo de seu comprimento no aquecimento e resfriamento, provavelmente são diferentes, podendo daí ocorrer histereses

termomecânicas no sistema haste/suporte, dependendo da taxa de aquecimento que deve ser a mais suave possível;

c - Há necessidade de efetuar-se uma correção sistemática para a tendência inerente do sistema a uma dada taxa. Tais correções são importantes para todos os tipos de dilatômetros de resfriamento rápido. Isto requer medidas realizadas com amostras cilíndricas de paredes finas, de materiais de alta condutividade térmica, não apresentando transição de fase, tais como a platina e o molibdênio. Conforme LIFANOV et alli (1969), uma vez que os dispositivos de medição dos dilatômetros são construídos de sílica (quartz) fundida de alta pureza é comum utilizar suas curvas de expansão para efetuar a correção, devido também ao seu baixo coeficiente de expansão térmica(aproximadamente 0,60 x 10^{-6} $°C^{-1}$);

d - Uma vez que a calibração desses equipamentos é um fator fundamental para se obter precisão nas medidas, AMANTUNI et alli (1976) estudando padrões para calibração de dilatômetros mediram a expansão térmica da alumina, molibdênio e platina, e concluíram que estes materiais podem ser recomendados como padrões para calibração. Existe também uma liga padrão denominada pyros, com coeficiente de dilatação médio no intervalo de 0 a 1000°C igual a 15.2 x 10^{-6} $°C^{-1}$ (APRAIZ BARREIRO, 1985, P.56) e com a seguinte composição química: 82% Ni - 8% Cr - 4% W - 3% Mn - 3% Fe.

2.1.1 - Estudo dos produtos da decomposição da austenita.

Dadas suas características peculiares, a dilatometria possibilita uma abrangente análise dos produtos obtidos da transformação austenítica, seja isotermicamente ou por resfriamento contínuo. A partir daí, é possível então calcular os coeficientes de expansão térmica desses produtos, bem como a fração transformada de cada um aplicando-se, por exemplo, a regra da aditividade (CAHN, 1956) que é baseada em dados isotérmicos, aplicada porém para resfriamento contínuo. Na interpretação de dados dilatométricos experimentais, TAKAHASHI e BADHESHIA (1989) afirmam que nas reações isotérmicas, as variações dimensionais são proporcionais à fração volumétrica dos produtos transformados. Os coeficientes de expansão térmica e a fração volumétrica dos produtos transformados podem ser assim calculados:

a - Coeficiente de expansão térmica linear médio (α_m):

$$\alpha_m = (L_2 - L_1)/Lo(T_2 - T_1) = \Delta L/(Lo\Delta T) \qquad (01)$$

onde L_1 e L_2 = comprimento da amostra nas temperaturas T_1 e T_2, respectivamente; Lo = comprimento da amostra na temperatura de referência To; ΔL = variação de comprimento observada e ΔT = variação de temperatura.

b - Coeficiente de expansão linear térmica instantâneo (α):

$$\alpha = dL / (dT.Lo) \qquad (02)$$

c - Fração volumétrica dos produtos transformados (f_v):

$$f_v = 1 - \exp(-kt^n) \qquad (03)$$

onde t = tempo de transformação observado; n = expoente variavel entre 1 e 4; k = fator que depende da temperatura. Essa é a equação de Avrami, baseada na regra da aditividade.

A interpretação das curvas de resfriamento é baseada nas inflexões dessas, onde é possível determinar as temperaturas de início e fim de transformação dos produtos da decomposição da austenita, conforme ilustra a sequência de curvas na figura 01.

A austenita decompõe-se em duas importantes estruturas por difusão: perlita e bainita, onde as diferenças entre as duas transformações são funções da morfologia, mecanismo de crescimento, cristalografia e de elementos ligantes do aço. KANG et alii (1992), destacam que existe muita controvérsia entre os pesquisadores referente aos mecanismos de formação desses constituintes, embora uma das reações isotérmicas mais estudadas sejam as bainíticas. Em resfriamento contínuo, nos ciclos onde a velocidade de resfriamento é suave, a transformação austenítica processa-se por difusão do carbono formando uma mistura ferrita-cementita, enquanto que em resfriamentos mais bruscos o processo de cisalhamento da rede austenítica é predominante (reações martensíticas).

É muito difícil prever acuradamente o início e o fim da transformação martensítica (MUKERJEE et alli, 1986), e portanto, intervalos entre 1% e 99% de transformação são normalmente referidos. Em aços de alta liga existe sempre

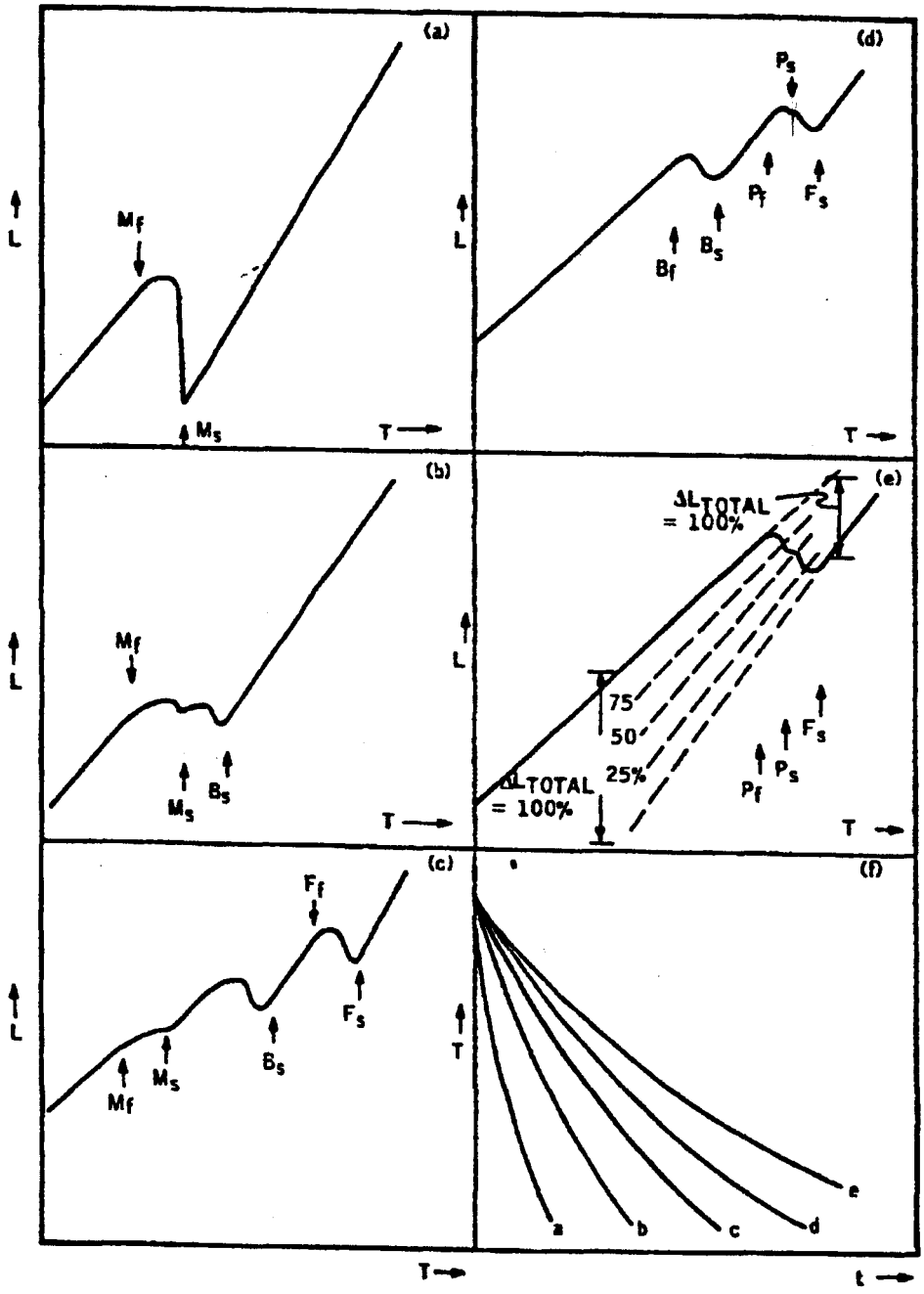


Figura 01: Ilustração esquemática das curvas de resfriamento contínuo obtidas por dilatometria: (a-e) curvas de expansão versus temperatura para várias taxas de resfriamento, (f) ciclos de resfriamento. M,B,P,F = martensita, bainita, perlita e ferrita. s = início de transformação, f = fim de transformação, T = temperatura, L = comprimento, t = tempo. (ELDIS, 1978).

a possibilidade de haver uma certa quantidade de austenita retida, a qual diminui ainda mais a acuracidade da determinação de M_s e M_f.

MARDER e BRANFITT (1975), analisando o efeito do resfriamento contínuo sobre a morfologia e a cinética da transformação perlítica, colheram dados que mostram que o resfriamento contínuo abaixa a temperatura de reação da transformação (reduzindo também o espaçamento interlamelar) para temperaturas de reação menores que aquelas encontradas nas transformações isotérmicas. Estes resultados concordam com os obtidos por LANG e MEYER (1987), onde eles observaram também que o espaçamento interlamelar (S), em aços perlíticos, é um parâmetro microestrutural que influencia a resistência ao escoamento (σ_e), como mostra a equação de Hall - Petch:

$$\sigma_e = \sigma_i + KS^{-1/2} \qquad (04)$$

onde σ_i e k são constantes.

A influência do espaçamento interlamelar (S) nas propriedades do material pode ser estudada por dilatometria através de vários ciclos térmicos, onde é possível determinar a temperatura de tratamento que fornece o melhor espaçamento S.

Uma vez que os coeficientes de expansão térmica linear da austenita e dos produtos de sua decomposição em uma mistura de carbonetos e ferrita são diferentes, EVSYUKOV (1984) mostra que a compensação térmica total dessa expansão é garantida através de uma investigação dilatométrica.

CHENG et alii (1983) extraíram da literatura os seguintes coeficientes médios de expansão térmica linear

para os principais microconstituintes de um aço, conforme tabela 01:

Tabela 01: Coeficientes de expansão linear de microconstituintes.

FASE	α (x 10^{-6} $°C^{-1}$)
austenita	23.0
ferrita	14.5
cementita	12.5
martensita	11.5

Com excessão da transformação martensítica, a austenita em aços carbono pode transformar-se em três tipos microestruturais: ferrita, perlita e bainita. Cada transformação parcial, segundo LAMBERT et alli (1987), tem sua cinética descrita matematicamente na forma:

$$dz_\alpha/dT = F\ (\ Z_\alpha,\ Z_A,\ T,\ C_A\ ) \qquad (05)$$

onde: dz_α/dT = taxa de transformação da microestrutura em consideração; Z_α = porcentagem dessa microestrutura; Z_A = porcentagem da austenita remanescente; T = temperatura; C_A = teor de carbono da austenita para cada instante da transformação.

Um outro fator a ser levado em consideração é o calor latente de transformação. As três transformações podem ocorrer sucessiva ou simultaneamente e as equações cinéticas devem levar em conta essa simultaneidade. Conclui-se que o resfriamento de um aço é uma função de dois fatores simultâneos e interdependentes: calor extraído do metal pelo dispositivo de resfriamento e a

quantidade de calor produzido pela transformação alotrópica. Esses itens dependem, é claro, de um monitoramento calorimétrico (DUCOIN et alli, 1985).

Em ensaios de dilatometria, a taxa de resfriamento aplicada é linear. Em tratamentos térmicos práticos a curva de resfriamento não comporta-se linearmente, porque depende da transferência de calor da amostra para o meio refrigerante e da taxa de liberação de calor latente durante a transformação. Em geral, a evolução do calor latente reduz a taxa de resfriamento durante o intervalo de transformação e pode levar à um aumento na temperatura, isto é, uma recalescência (PORTER e EASTERLING, 1990).

2.1.2 - Curvas TTT e CCT.

O método dilatométrico tem mostrado ser um excepcional instrumento na determinação dos diagramas de transformações de fases. Conforme PRADO et alii (1990), essas transformações tem sido estudadas de duas maneiras: isotermicamente (curvas TTT) e por resfriamento contínuo (curvas CCT), a última em função da sua relevante aplicação industrial e a anterior por causa do interesse acadêmico. Como resultado desses esforços, foram elaboradas curvas TTT e CCT para praticamente todos os tipos de aços e consequentemente, proporcionando um melhor conhecimento de como os diferentes elementos ligantes influenciam estas curvas.

Esses diagramas não identificam os produtos das transformações, embora esteja implícito que sob condições apropriadas formam-se perlita, bainita (superior e

inferior), ferrita e martensita determinadas através de metalografia.

Conforme destaca ELDIS (1978), as curvas CCT são usualmente plotadas tomando como tempo inicial de transformação a partir do momento em que se atinge a temperatura Ac_3. Em temperaturas maiores que Ac_3 nenhuma transformação ocorre. As temperaturas críticas superior e inferior (Ac3 e Ac1) geralmente são indicadas nos diagramas. Muitos diagramas contém alguma indicação do progresso da transformação austenítica no resfriamento, onde é indicado a porcentagem de transformação volumétrica do microconstituinte formado ao passar através da região de transformação.

Existe, teoricamente, uma pequena dificuldade em se determinar o início e o fim da transformação da austenita. Na prática, entretanto, as curvas de expansão térmica para a austenita e os produtos da sua decomposição não são lineares.

Para cada curva de resfriamento, a temperatura na qual as primeiras quantidades de austenita se transformam é a mais fácil de se determinar. Em contraste, para aquelas ligas que apresentam uma curvatura marcante no diagrama de dilatação versus temperatura, incertezas na localização da temperatura final de transformação são maiores. Essas variações podem ser de ± 5°C para o início da transformação e atingir até ± 35°C para o final.

Deve ser destacado que essas incertezas são muito mais de interesse acadêmico do que prático. As informações gerais fornecidas pelos diagramas CCT são todas aquelas necessárias para uma aplicação com sucesso dessas curvas em situações de tratamentos térmicos práticos.

Concordando com o exposto anteriormente, os diagramas TTT (ou IT ou ainda, curvas C ou S) não são relevantes aos tratamentos térmicos normais como aqueles que envolvem resfriamento contínuo, fato também observado por KUBAN et alii (1986). O método usual para prever o desenvolvimento de microestruturas que podem ocorrer durante um resfriamento contínuo de um aço (em tratamento térmico, laminação controlada ou soldagem), está na aplicação dos diagramas CCT. Por outro lado, os diagramas TTT aplicam-se a tratamentos térmicos menos convencionais, tais como martêmpera, austêmpera e recozimentos isotérmicos.

Segundo STRAATMANN et alli (1988), os diagramas CCT definem a cinética das transformações de fases e fornecem base para se determinar o tratamento térmico mais adequado para obter-se a microestutura desejada. Isto é o que ele considera como método de controle microestrutural para o reforçamento de aços.

Os principais fatores que influenciam a posição dessas curvas são: a composição química (em geral, aumentando-se o teor dos elementos de liga, atrasa-se o início das transformações) e o tamanho de grão (aumentando-se o tamanho de grão atrasa-se o começo e o fim da transformação). Nos diagramas TTT, se os elementos de liga atrasam as transformações isotérmicas, nos diagramas CCT eles diminuem as taxas de transformação durante o resfriamento contínuo (Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, p.380/81, 1977). Entretanto, podemos obter indicações da influência dos ligantes nas transformações durante o resfriamento contínuo, comparando as temperaturas nas quais os produtos se formam.

Pesquisando a influência do tamanho de grão na transformação ferrítica, em aquecimento contínuo de um

aço de baixo carbono, KVASHA et alli (1988) puderam confirmar que a difusão do carbono retarda essa reação. Observaram também que o tamanho de grão tem um efeito substancial na velocidade de difusão, onde a velocidade de aquecimento também é um fator importante na complementação desse processo. No processamento industrial, deve-se dar uma grande ênfase à influência da espessura da chapa no tempo de resfriamento. Quanto maior a espessura maior esse tempo.

Segundo KANG et alli (1992), cada estrutura tem sua própria curva C, bem como um particular valor de energia de ativação, indicando que estas estruturas podem ser formadas por diferentes mecanismos.

A rapidez na qual ocorrem estas transformações é explicada pela cinética da mesma. Segundo ZHAO (1992), quanto maior (em valor absoluto) o valor da energia de ativação (ΔG), ou quanto maior as barreiras energéticas, mais suaves (lentas) são as taxas de transformação.

Segundo o "Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels" (p.19/16, 1980), uma forma alternativa de plotar as curvas CCT é substituir a escala de tempo da abscissa por uma escala indicando a distância da ponta da barra temperada equivalente ao diâmetro da barra. Estes diagramas são então diretamente aplicáveis a materiais tratados termicamente sob condições de trabalho e indicam as estruturas que podem ser produzidas no centro da barra de diâmetro estabelecido. Os diagramas CCT referem-se somente ao centro da barra, mas as estruturas em outras posições podem ser obtidas utilizando o conceito de "diâmetro equivalente".

A maior dificuldade na construção de diagramas CCT está na interpretação do comportamento da transformação. A martensita e a bainita são afetadas por mudanças na

composição da austenita original. Sobre-resfriamento e recalescência (devido a liberação súbita de calor latente) pode, em alguns casos, resultar em uma reação completada em temperaturas maiores que aquela na qual se iniciou.

Os diagramas CCT são usados para investigar ciclos de tratamentos térmicos contínuo para secções finas, tais como arames e lâminas. É possível previsões de usinabilidade a partir dos níveis de dureza e microestruturas esperados.

As transformações por resfriamento contínuo são afetadas pelo tratamento que o aço sofreu antes da austenitização. A temperatura de austenitização e o tempo de encharque afetam o tamanho de grão da austenita, modificando as transformações subsequentes no resfriamento. A temperatura de austenitização afeta a composição da austenita se o aço contém fortes elementos formadores de carbonetos e, consequentemente, carbonetos não dissolvidos podem estar presentes. Cuidados devem ser tomados quando adaptamos os diagramas para condições de austenitização diferentes daqueles neles indicados.

Os diagramas CCT não são adequados para usar em situações de soldagem, onde a ZTA pode atingir temperaturas muito elevadas por tempos muito curtos. Após tais tratamentos, o formato do diagrama pode modificar-se drasticamente para taxas de resfriamento mais rápidas, as quais são relevantes nesta situação. As modificações das transformações dependem do insumo de calor, pré e pós-aquecimento, etc. Daí, o uso das curvas CCT em situações de soldagem estar limitada ao posicionamento aproximado da temperatura Ms da ZTA para cálculos de pré-aquecimento. Porém, segundo STRAATMANN et alli (1988), técnicas dilatométricas podem simular o comportamento das

ZTA em soldas, as quais frequentemente degradam as propriedades do conjunto soldado.

2.1.3 - Aplicações diversas da dilatometria.

Uma aplicação importante, segundo as investigações feitas por PROKOSHKIN et alli (1986), está na análise dos fenômenos que ocorrem no processo de revenimento dos aços carbono temperados. CHENG et alli (1988) estudando também o processo de revenimento da martensita, destacam que a combinação de dilatometria e calorimetria é muito útil por causa de sua natureza complementar: o revenido pode ser acompanhado por uma grande produção de calor e uma pequena variação de comprimento e vice-versa.

Em suas investigações dilatométricas em ligas Fe-C, MOYER e ANSELL (1975) puderam confirmar o trabalho de vários pesquisadores, onde observaram que a expansão de volume que acompanha a transformação martensítica na temperatura Ms varia linearmente devido, principalmente, ao efeito do carbono no abaixamento da temperatura na qual a transformação acontece. Essa expansão de volume está relacionada a uma variedade de fenômenos observados nos aços: tensão residual, energia elástica e plástica e parâmetros cristalográficos.

Usando um dilatômetro especial (dilatômetro diametral), HAWBOLT et alli (1985) fizeram medidas isotérmicas e de resfriamento contínuo para estudar a decomposição da austenita em ferrita mais perlita, em um aço hipoeutetóide 1025, usando amostras tubulares de paredes finas (ϕ = 8 mm, L = 100 mm, espes. = 0.80mm).

Uma aplicação interessante, possível de ser estudado por dilatometria, está na análise da influência da taxa de resfriamento na dissociação das bandas de perlita, formadas em aços de baixo carbono e laminadas à quente. WU e PAN (1988), usando equipamento de deformação termomecânica, observaram que à medida em que aumenta a taxa de resfriamento, as bandas de perlita vão desaparecendo.

Outras aplicações da dilatometria em Ciência e Engenharia dos Materiais são listadas abaixo, como destacam vários autores:

a - Garantia de qualidade em composição de ligas, onde características de expansão térmica são importantes em aplicações de compatibilidade na união de diferentes materiais (HADRICH et alli, 1980);

b - Análise de distorções térmicas resultantes dos processos de soldagem. A separação térmica das superfícies de referência podem ser medidas como uma função da temperatura (MORREL, 1989);

c - Histereses de expansão térmica típicos de materiais cerâmicos. Ainda referente às cerâmicas, a dilatometria é usada para estudar os efeitos dos vários constituintes minerais nas características do material, para definir a contração durante a secagem e aquecimento, bem como para definir a capacidade de sinterização e também fazer medidas de variações dimensionais em amálgama dentária (BROWN e IDE, 1986);

d - Estudos de sinterização, com a determinação de parâmetros no campo da metalurgia do pó. Monitoramento da

taxa de contração como função da temperatura (ANGERS e DUBÉ, 1987);

e - Estudos de propriedades de vidros, como, por exemplo, o ponto de deformação e as tensões em vidros temperados (MORREL, 1989);

f - Determinação de temperaturas de amolecimento e recozimento de plásticos e resinas, bem como a temperatura de vitrificação de polímeros (ZHURAVSHII et alli, 1986);

g - É destacado também, o uso da técnica dilatométrica na análise de estruturas obtidas em tratamentos obtidos por indução (aquecimento rápido e curto tempo de austenitização), segundo STRAATMANN et alli (1988).

2.2 - Introdução aos aços microligados.

A adição de elementos ligantes aos aços carbono tem sido uma prática comum aos fabricantes, no sentido de dar aos materiais melhores propriedades mecânicas. Esse procedimento gerou uma nova tecnologia de fabricação de aços ligas e também várias designações que muitas vezes se confundem: aços HSLA, aços microligados, aços duplex, aços de ferrita acicular, aços weathearing, aços de laminação controlada, etc (WOODHEAD e KEOWN, 1985; PORTER e REPAS, 1982).

A diferença entre essas classes de aços - todos microligados - está nos tipos de microestrutura, forma de tratar térmica e mecanicamente, tecnologia de fabricação e, por consequência, nas aplicações e propriedades mecânicas.

Os aços HSLA, conforme COHEN e HANSEN (1985), constituem uma inovação metalúrgica de sucesso, nos quais a adição de elementos ligantes (Nb, Mn, V, Ti, Mo) e a aplicação de processos termomecânicos associados (laminação controlada), melhoraram as propriedades desses materiais através de um controle microestrutural.

A terminologia HSLA tende, atualmente, a implicar em um aço microligado, que em sua forma mais simples apresenta uma microestrutura de ferrita e perlita, com uma composição semelhante àquela dos aços doces com a adição de microligantes. São aços que oferecem uma excelente combinação de resistência, ductilidade, tenacidade, formabilidade, soldabilidade e de custo relativamente baixo.

Para se obter o reforçamento por precipitação o elemento microligado deve estar em solução (KORCHYNSK, 1985). A quantidade de reforçamento por precipitação deve

ser criteriosa e compensada, sempre que possível, por refino de grão. Isto é alcançado quando a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ é diminuida.

A história dos aços com estrutura bainítica, segundo WOODHEAD e KEOWN (1985), data de 1949 com o desenvolvimento de um aço designado "Fortweld" contendo 0.10 / 0.16 % C - 0.6 % Mn - 0.4 % Si - 0.35 / 0.60 % Mo e 0.0013 / 0.0035 % B. A obtenção de uma estrutura bainítica depende do efeito combinado de Mo e B na diminuição da temperatura de transformação da ferrita poligonal, com um efeito menor sobre a cinética da transformação bainítica.

Muitos estudos com aços ultra-baixo carbono ou aços bainíticos de baixo carbono (MAVROPOULOS et alli, 1985; TAMEHIRO et alli, 1985; CBMM, 1987) tem sido feito para analisar o efeito combinado de B e Nb (Ti ou V) sobre as propriedades e microestruturas desses aços. Segundo esses estudos, em aços microligados com B + Nb, a transformação em uma microestrutura não poligonal no resfriamento ao ar é mais facilmente obtida do que quando só se tem boro. O Nb atua como refinador do grão austenítico atrasando a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$.

Um dos melhores exemplos de aplicação de aços microligados nas últimas duas décadas são os aços para gasodutos de grandes diâmetros (KORCHYNSK, 1985). Atualmente, microligantes são usados em uma variedade de aços com teor de carbono variando até a composição eutetóide. Esses produtos incluem barras para reforço de concreto, barras para aplicações em maquinários, barras estiradas a frio, aços forjados e estruturais, aços molas, arames de alto e médio carbono, aços para trilhos, etc.

Uma outra classe importante de aços microligados são os aços duplex (SHEN e PRIESTNER, 1990). Esses aços são

aquecidos até um campo ($\alpha + \gamma$) e quando resfriados em uma apropriada velocidade, permitem que uma fração de γ se transforme em α e uma outra fração se transforme em martensita. Evita-se aí produtos de transformações intermediários: perlita e bainita. Por outro lado, segundo KIN e KIN (1990), embora o termo duplex represente o fato de obter-se duas fases (ferrita + martensita), a microestrutura dos aços duplex contém frequentemente pequenas quantidades de bainita, perlita e austenita retida, dependendo da temperabilidade e da taxa de resfriamento da liga. O tipo de segunda fase formada no resfriamento determina quando uma liga exibe característica duplex ou não.

Uma desvantagem dos aços duplex é que para os produtos típicos, o intervalo de taxa de resfriamento que podem ser aplicadas no momento quando uma adequada mistura ($\alpha + \gamma$) é atingida, durante o processamento termomecânico, é um tanto quanto restrita. Daí, elementos como Mn, Cr, Mo, e V são necessários para controlar a temperabilidade.

A adição de boro em aços duplex é usada como uma forma barata de produzir aços de grãos finos, controlando a temperabilidade da austenita em uma mistura ($\alpha + \gamma$). Sua ação é atrasar a formação de ferrita, relativo à formação de produtos de transformação de menor temperatura. Em contraste ao resfriamento de aços totalmente austenitizados, onde o boro atrasa a nucleação da ferrita, nos aços duplex a ferrita se forma durante o resfriamento a partir do campo ($\alpha + \gamma$), pelo crescimento da ferrita existente. Ainda segundo KIN e KIN (1990), a influência do boro sobre a temperabilidade desses aços não é bem conhecida, embora acredita-se em uma redução da

energia livre da interface ferrita-austenita provocada pela adição desse elemento.

2.2.1 - Aços tratados com boro.

Conforme KERN e SUESS (1979), o boro é adicionado aos aços em pequenas quantidades (ppm) para aumentar a sua temperabilidade. O boro evita a nucleação da ferrita através de sua segregação nos contornos de grão da austenita. Teores excessivos de boro promovem a precipitação de um constituinte rico em boro no contorno de grão austenítico que os empobrece de átomos de boro e, por sua vez, resulta em uma perda global de efetividade. Assim como o manganês, o boro atrasa a transformação da austenita para perlita e ferrita, em aços de médio carbono, permitindo a formação de bainita e martensita em taxas de resfriamento menores (Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, p.414/15, 1977).

Além de seu efeito sobre a temperabilidade, o boro é amplamente utilizado em pequenas quantidades para melhorar a trabalhabilidade à quente de aços inoxidáveis austeníticos, segundo KAPADIA (1978).

Ainda segundo KAPADIA (1978), além de atrasar a nucleação da ferrita pró-eutetóide nos contornos de grão da austenita em aços hipoeutetóides, o boro afeta também - em menor grau - a transformação da bainita superior que é nucleada a partir da ferrita. O boro porém não retarda a formação da perlita.

A produção de aços ao boro de alta qualidade é uma tendência relativamente nova (aproximadamente 1969),

embora durante a Segunda Guerra Mundial os aços tratados com boro foram utilizados em substituição a outras classes de aços, sem sucesso porém (KERN e SUESS, 1979). Esse fracasso inicial provocou uma má reputação dos aços ao boro, em função de sua resposta errática aos tratamentos térmicos convencionais aplicados (GUSEINOV, 1991). Cuidadosa aplicação desses aços fornece, atualmente, não somente uma redução de custo mas também uma melhora de performance (GRIMBERG e LARICHEVA, 1991). Esses aços tem sido mais consistentes nas respostas aos tratamentos térmicos. Esse efeito é diretamente proporcional ao tamanho de grão

A influência do boro na temperabilidade dos aços é marcadamente dependente dos seguintes fatores, segundo KAPADIA (1978):

- teor de carbono
- tamanho de grão da austenita
- temperatura de austenitização
- tratamento térmico prévio
- fabricação

A discussão sobre a importância desses itens está inserida na sequência do presente texto, podendo ser adiantados alguns comentários.

O tamanho de grão austenítico apresenta uma influência ambígua na temperabilidade de aços ao boro, através de seu efeito na cinética da transformação da austenita, assim como na distribuição do boro nos contornos de grão. Em aços do tipo ferrítico-perlítico nos quais a temperabilidade é determinada pela transformação da austenita, nucleando em seus contornos ferrita e/ou perlita, o aumento no tamanho de grão eleva

a temperabilidade por um aumento no número de sítios de nucleação.

Uma vez que o boro inibe transformações nucleadas em contorno de grão, a adição deste em tais aços diminui o efeito de temperabilidade relacionado ao tamanho de grão. É razoável, portanto, que o boro tenha um efeito de temperabilidade maior em aços de grão refinados do que naquele de grãos maiores.

Situação diferente ocorre nos aços "bainíticos", onde a temperabilidade é mais ou menos limitada pela transformação da austenita para bainita. Uma vez que a bainita não é nucleada em contorno de grão, o efeito do tamanho de grão sobre a temperabilidade é muito menor que no caso anterior.

Segundo GRINBERG et alli (1991) e AKSELSEN et alli (1986), devido ao risco de fragilização em função da precipitação de borocarbonetos, a adição de boro é limitada a certas classes de aços microligados de baixo e médio carbono, onde a temperabilidade é de particular interesse. O caráter acicular das microestruturas de aços temperados contendo boro é preservado no revenido até 700°C. Analisando a influência da adição de boro em aços de baixo carbono endurecidos, GAVRILOVA et alli (1990) observaram a formação de microestruturas martensíticas e do tipo misto (martensita + bainita) após têmpera em óleo a partir de temperaturas acima de Ac_3

Aços ao boro são largamente utilizados na fabricação de parafusos de alta resistência, segundo SANTOS e RIBEIRO (1992). A presença de pequenos teores de boro em aços com 0.20% a 0.40% C permite obter uma temperabilidade média ideal para obtenção dos valores necessários de dureza e resistência após têmpera, principalmente em parafusos de pequenas secções. Segundo HE et alli (1991), a adição de boro em aços HSLA tratados

com nióbio, resulta em um retardamento da recristalização da austenita após deformação a altas temperaturas (1000°C). A simples adição de boro porém, não é de importância comercial. Sua influência em temperaturas de deformação acima de 950 °C deve-se, principalmente, à segregação de contorno de grão e ao fenômeno de arraste de soluto.

Uma das vantagens dos aços ao boro é a sua superior formabilidade à frio e à quente, além de sua reduzida tendência à trincas por têmpera, uma vez que o boro não diminui a temperatura Ms, comparado com aqueles aços sem boro de mesma temperabilidade (PAJU, 1992). Por esta razão os aços ao boro são amplamente utilizados em eixos-árvores, molas, barras de torção, virabrequins, engrenagens e eixos temperados por indução, estruturas soldadas de alta resistência, ferramentas manuais (talhadeiras, chave inglesa), etc.

O boro é mais efetivo na temperabilidade quando está uniformemente distribuido na forma atômica ao longo dos contornos de grão da austenita (KAPADIA, 1978). Nessas condições, seu efeito sobre a temperabilidade com a quantidade de boro dissolvido aumenta até uma certa concentração. Além desse "teor ótimo", seu efeito na temperabilidade diminui acompanhado pela precipitação de uma fase rica em boro nos contornos de grão. A precipitação desse constituinte é obtida com o aumento do teor de boro ou com o aumento da temperatura de austenitização.

Conhecidamente, em aços sem boro aumentando a temperatura de austenitização, obtém-se um leve aumento na temperabilidade devido ao crescimento de grão, uma dissolução mais completa de carbonetos e uma maior homogenização da austenita. Um outro fato conhecido, segundo MAITREPIERRE et alli (1978) e KAPADIA (1978), é

que o boro tem uma tendência a promover crescimento de grão em aços quando austenitizado nas temperaturas usuais de tratamento térmico (850 - 950°C), uma vez que aços ao boro produzidos comercialmente apresentam grãos finos.

Em seus estudos, MAITREPIERRE et alli (1978) observaram que a temperabilidade de aços com boro aumentava com o aumento da temperatura de austenitização. Este aumento, que em aços sem boro é controlado pelo tamanho de grão, é um tanto quanto menor em aços com boro.

Embora exista uma certa discussão quanto ao teor ideal de boro sobre a efetividade na temperabilidade, pode se dizer que esse valor está entre 10 e 30 ppm. Segundo SANTOS e RIBEIRO (1992), existe um teor ótimo de boro entre 15 e 20 ppm, que deve ser observado. Deve-se atentar também para os teores de nitrogênio livre no aço, o qual tem grande afinidade para se combinar com o boro, eliminando seu efeito na temperabilidade. Desta forma, pequenas adições de boro aumentam substancialmente a temperabilidade de um aço carbono base, que passa ser um aço microligado ao boro.

GONZALES et alli (1984), apresentam um diagrama orientativo interessante, indicado na figura 02, mostrando a porcentagem de martensita possível de se obter em função da adição do boro em um aço de baixa liga.

Ligas com alto teor de boro, segundo GOL'DSHTEIN e MIZIN (1988), variando de 0.50% a 2%, são usadas como materiais resistentes à abrasão e como materiais para geradores nucleares. Apresentam boas propriedades de serviço, embora apresentem alguns inconvenientes relacionados à morfologia desfavorável do boreto eutético, que tem grande dureza e baixo ponto de fusão,

afetando propriedades de plasticidade e tenacidade do material.

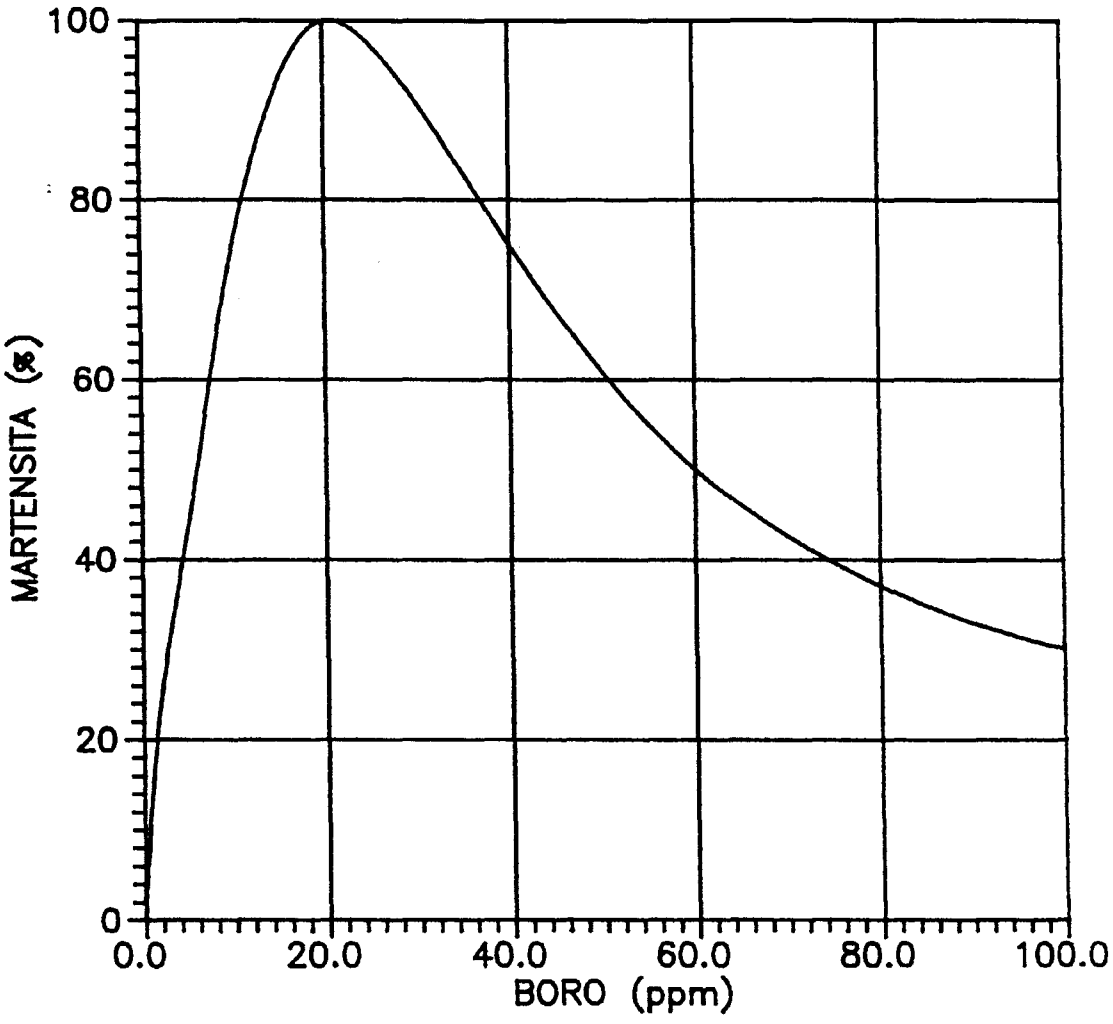


Figura 02: Efeito de temperabilidade do boro em função do teor de boro solúvel (GONZALES et alli, 1984).

No estudo de uma série de aços com 0.20% C e teores de boro variando entre 0 até 100 ppm, realizados por TAYLOR e HANSEN (1990) o aumento ideal na temperabilidade foi obtido em aços contendo entre 10 e 20 ppm de B, diretamente temperados. Para teores mais elevados, entre 50 e 100 ppm de B, observou-se a segregação de borocarbonetos nos contornos de grão da austenita.

Em uma outra pesquisa, AKSELSEN et alli (1986) determinaram que o teor ótimo de boro para aços de baixo carbono microligados, deveria estar restrito entre 10 e 15 ppm devido ao risco de fragilização na região de grãos coalescidos para maiores concentrações de boro. LIN e CHENG (1987) afirmam que o ótimo teor de boro pode variar desde 3 até 30 ppm, enquanto que PRESSOUYRE et alli (1985) em seus estudos com aços HSLA propôs um teor de 25 ppm como sendo ideal, onde um aumento nesta porcentagem não melhora a temperabilidade, sendo a saturação o principal fator.

PAJU et alli (1991) levantaram as curvas CCT de três aços de baixo carbono e baixa liga, com teores de boro de 13, 22 e 31 ppm pelo método dilatométrico associado a ensaios Jominy. Esses diagramas mostram que o aumento do teor de boro atrasa a formação da ferrita e perlita, afetando as transformações difusionais da austenita. Um aumento ainda maior de boro não resultou em um atraso maior da reação ferrítica. A cinética da reação bainítica também é afetada pelo boro (é atrasada), embora o efeito seja menor que no caso da reação ferrítica.

Ainda segundo PAJU et alli (1991), quanto maior a temperatura de austenitização, maior é o atraso da reação ferrítica, devido ao crescimento do tamanho de grão austenítico. A reação bainítica não é afetada pela variação da temperatura de austenitização. Existem escassas informações na literatura sobre os efeitos do boro na temperatura de reação bainítica. Certos autores admitem que o boro aumenta a temperatura de reação bainítica, enquanto que outros afirmam que não afeta.

AKSELSEN et alli (1986) estudando aços com 0.10% C e teores de boro entre 11 e 26 ppm, mostraram que para um aço com 11 ppm de boro aquecido a 1350 °C, tem um tamanho de grão maior que quando aquecido a 1000 °C, onde as

estruturas coalescidas (1350 °C) diferenciam-se daquelas refinadas (1000 °C). Para o aço com 26 ppm de boro este fato não acontece. Isto evidencia que o aumento no teor de boro minimiza o efeito do tamanho de grão na formação microestrutural do aço, fazendo predominar a estrutura acicular.

Sabe-se que quando aços de baixo carbono são tratados com boro, a segregação da ferrita no processo de têmpera é parcial ou completamente suprimida. Um efeito análogo na estrutura de aços tratados termicamente é exercido praticamente por todos os elementos ligantes, mas para atingir uma temperabilidade elevada, seus teores nos aços deve ser muito maior que a concentração de boro (KOVAL'CHUK e YARMOSH, 1988).

2.2.2 - Precipitação.

Através do diagrama de fases Fe-B (METALS HANDBOOK, 1973) da figura 03 observa-se que a solubilidade do boro nos ferros α e γ é extremamente baixa, daí a propensão do boro segregar-se na interface de microestruturas e contornos de grãos ser alta, bem como sua capacidade de diminuir sua própria solubilidade através da formação de partículas.

O teor de boro solúvel corresponde, "a grosso modo", a quantidade de boro como soluto na matriz ou na forma de borocarbonetos do tipo $M_{23}(BC)_6$ ou $Fe_3(BC)$. O boro insolúvel corresponderia ao teor de boro na forma de nitreto de boro e, possivelmente, a algumas inclusões não metálicas (MAITREPIERRE et alli, 1978).

O boro pode existir nos aços em vários estados, segundo PRESSOUYRE et alli (1985):

a - Livre ou dissolvido: boro intersticial na rede do ferro ou "preso" nas interfaces e/ou contornos de grão;

b - óxido: na forma Fe_3BO_6 ;

c - nitreto: na forma BN ;

d - borocarboneto: $Fe_3(BC)$ ou $M_{23}(BC)_6$, com M = Fe, Cr, Ti, Mn, etc.

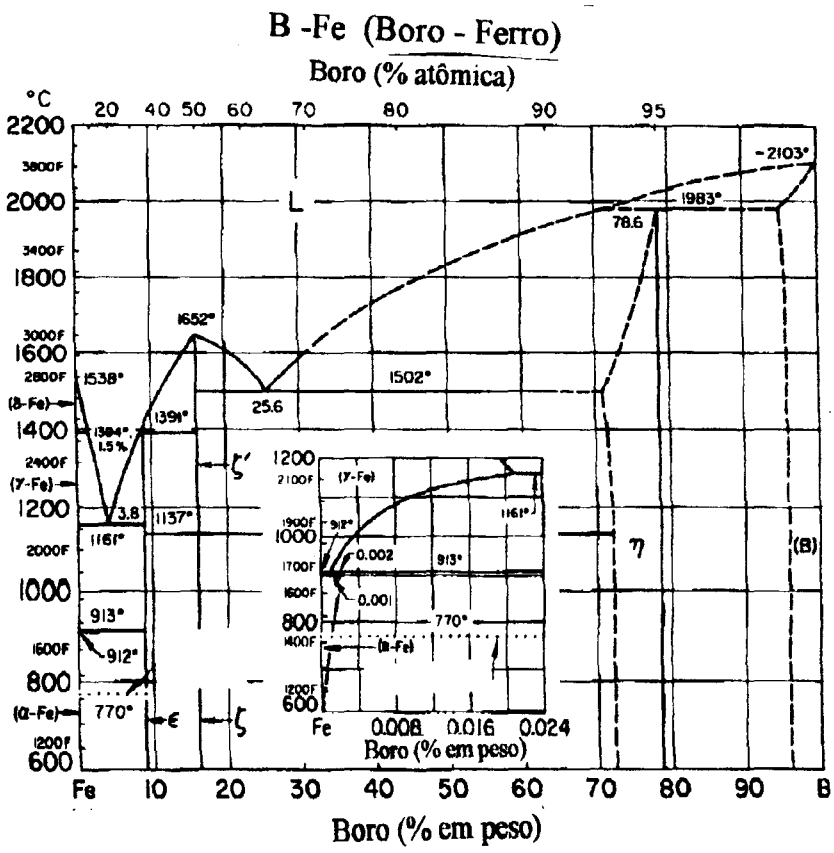


Figura 03: Diagrama de fases Fe-B (METALS HANDBOOK, p.270, 1973)

Os carbonetos dos elementos de liga formam-se durante a transformação γ para α, mas em uma escala menor, uma vez que sua nucleação e crescimento depende da difusividade do elemento ligante além daquela do carbono (HONEYCOMBE, 1985; XUE e BAKER, 1993). Isto resulta em uma íntima associação do carboneto precipitado e da interface α/γ que é um sítio para nucleação de carboneto (precipitação interfase). A precipitação interfase de carbonetos de liga ou carbonitretos, os quais ocorrem em associação com a transformação da interface entre austenita e ferrita e entre austenita e perlita em aços, segundo KHALID e EDMONDS (1993), pode resultar em uma fina dispersão de partículas que podem contribuir significativamente para níveis de resistência em uma variedade de aços estruturais. A precipitação interfase ocorre tanto na ferrita pró-eutetóide como na ferrita da perlita, apresentando vários aspectos morfológicos.

Há registros de trabalhos (TAYLOR e HANSEN, 1990; TAYLOR, 1992) com aços de alto teor de boro (> 50 ppm) de pequenos pontos escuros atacados, distribuídos ao longo dos contornos de grão austeníticos. Essas partículas, que variam de 0.1 μm até 1.0 μm, foram caracterizadas a partir de dados de difração de elétrons como $M_{23}(BC)_6$ - isto é, borocarboneto precipitado. Este precipitado foi identificado no curso de um estudo de diagrama de fases Fe-C-B (METALS HANDBOOK, 1973) como indicado na figura 04, possuindo uma estrutura cúbica de faces centradas (c.f.c) e um parâmetro de rede a = 10.6Å. Descobriu-se então que esse borocarboneto era o $Fe_{23}(BC)_6$.

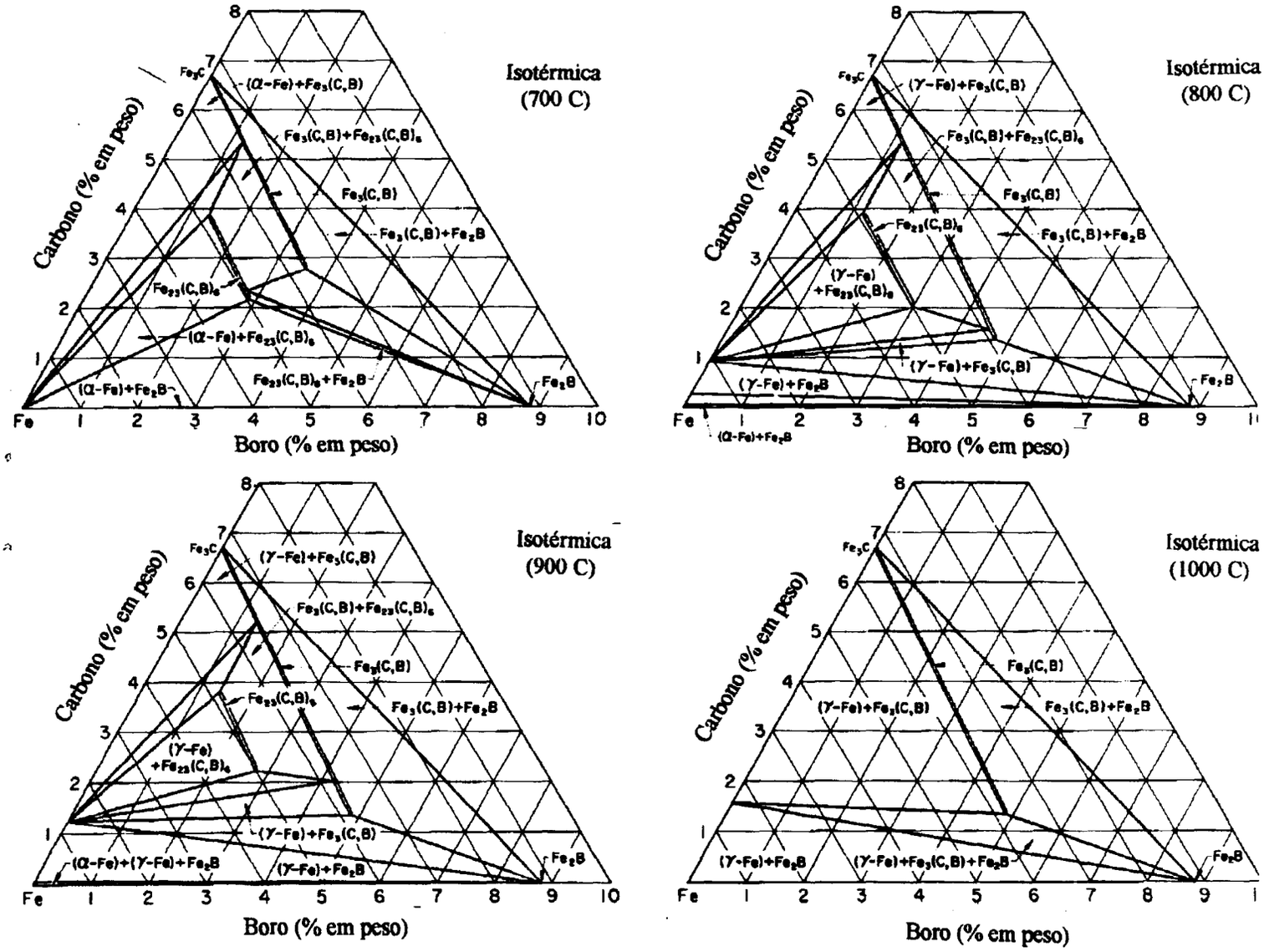


Figura 04: Diagrama de fases Fe-C-B (METALS HANDBOOK, p.400, 1973).

A presença desses precipitados é inconveniente porque, além de removerem o boro elementar do contorno de grão, os próprios precipitados atuam como sítios de nucleação de ferrita. Acima de 965 °C o $M_{23}(BC)_6$ não é estável, sendo que essa é a máxima temperatura na qual a precipitação de borocarboneto pode ser esperada. Experimentos com micrografias iônicas realizadas por MAITREPIERRE et alii (1975) demonstram que, para baixas temperaturas de austenitização (T < 1000 °C), alguns precipitados contendo boro não são dissolvidos. Para temperaturas de austenitização acima de 1000 °C o borocarboneto de ferro é dissolvido.

Isto foi melhor esclarecido por TAYLOR e HANSEN (1990), que propuseram um diagrama para se estimar quando o boro irá segregar ou precipitar, para uma dada composição e temperatura de têmpera. O diagrama da figura 05, mostra como se comporta o boro em função do produto (B)(C), levando em conta a temperatura de têmpera.

Conforme GUSEINOV (1991), o boro forma solução sólida intersticial ao longo dos contornos de grão, o que explica a tendência de aços estruturais tratados com boro a um coalescimento de grão da austenita quando aquecidos. Tem-se atribuído a precipitação (segregação) de fases carbo-boretos do tipo $M_{23}(BC)_6$ e $M_3(BC)$ ao longo dos contornos de grão da austenita no processo de endurecimento. Na austenitização desses aços (Ac_3 + 50°C) essas fases são facilmente dissolvidas. O isolamento e coalescimento das partículas de carbo-boretos e a perda de sua ligação com a matriz, associa-se à uma diminuição da influência do boro na temperabilidade do aço. Isto é encontrado quando o aço contém um excesso de carbono ou boro, ou no caso de um tratamento térmico a temperaturas elevadas (1100 °C).

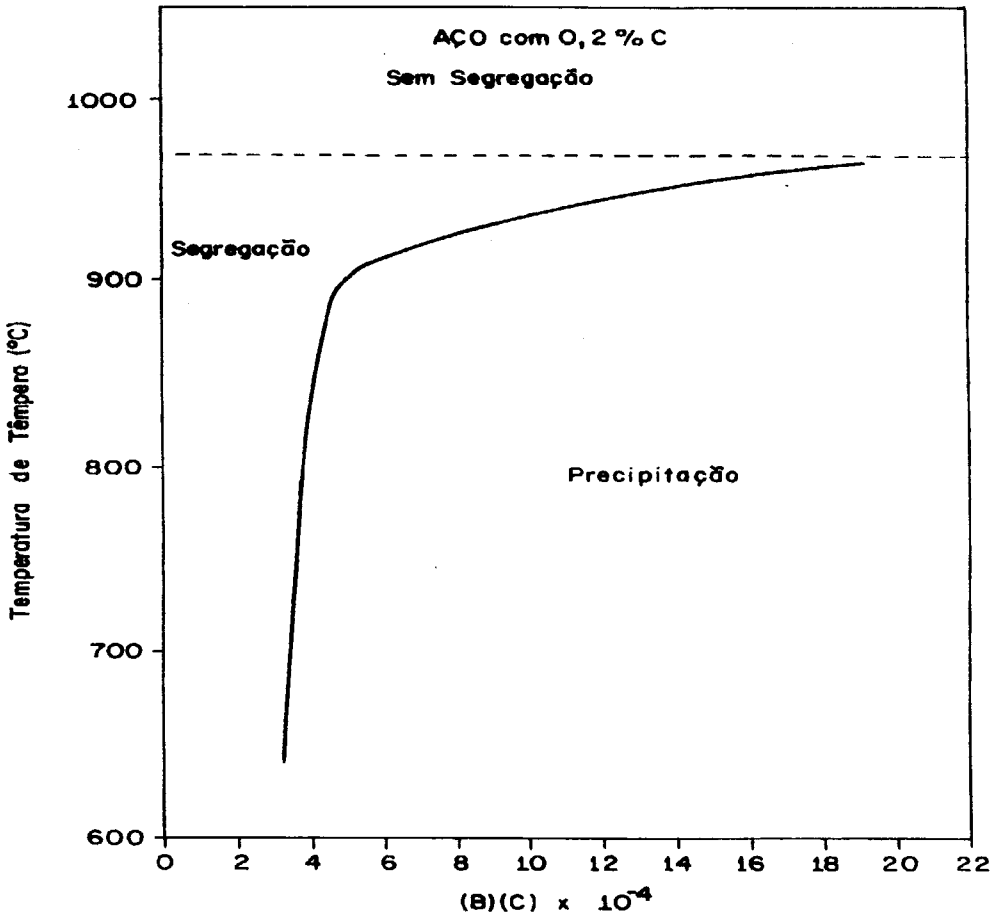


Figura 05: Estado do boro, para várias combinações de temperatura de têmpera e produto de solubilidade (B)(C), segundo TAYLOR e HANSEN (1990).

A concentração de $Fe_{23}(BC)_6$ no contorno de grão está ligada aos teores de boro, temperatura de austenitização e têmpera e com a velocidade de resfriamento. Em estudos de transformação isotérmica do aço 10B22 (GARLIPP et alli, 1992), constatou-se que o $Fe_{23}(BC)_6$ é o precursor da formação de ferrita, a qual controla o endurecimento do aço pela sua taxa de reação. Através de processos microanalíticos e microscopia eletrônica de varredura puderam observar a formação de ferritas de contorno

(bainítica), ferritas de ferpas e de placas laterias (Widmanstatten) e ferrita secundária após solubilização do $Fe_{23}(BC)_6$ acima de 1100 °C.

A precipitação de $Fe_{23}(BC)_6$ também foi observada em aços de ultra-baixo carbono laminados à quente (TAMEHIRO et alli, 1985). Essa precipitação é a causa da não obtenção de alta resistência nesses aços quando tratados só com boro. Ao ser adicionado Nb ou Ti observou-se a supressão desse precipitado. No caso de aços de baixo e médio carbono com teores variados de Mn e B,KOVAL'CHUK e YARMOSH (1988), constataram que a formação de inclusões de boretos é devido a reduzida solubilidade do boro após a têmpera.

2.2.3 - Fabricação.

O boro tem alta afinidade com o oxigênio e nitrogênio combinando-se prontamente com esses elementos nos aços, neutralizando o efeito de temperabilidade (NAKASATO e TAKAHASHI, 1979). Durante a fabricação de aços ao boro uma adequada desoxidação através da adição de Si e Al é requerida (LIN e CHENG, 1990). A ordem da adição dos elementos é um fator importante, adicionando-se inicialmente Si e Mn, seguido por alumínio e titânio. O boro é adicionado por último como ferroboro. Uma vez que o teor de boro é muito baixo comparado com aqueles de Si, Al e Ti, pode-se assumir que o boro é bem protegido e óxidos de boro não irão se formar. Nesses aços o nitrogênio pode combinar com Ti, B ou Al para formar nitretos.

Óxidos se formarão se houver oxigênio livre disponível. Daí, nesses casos, o teor total de boro irá levar em consideração o teor de oxigênio.

No processo de fabricação de aços ao boro são utilizadas certas técnicas de proteção, a saber:

a-) Proteção por Al: este método fornece melhores propriedades de impacto e tamanho de grão mais fino, com superior usinabilidade comparada com a proteção por Ti. O método de proteção por Al requer uma tecnologia de fabricação avançada e é melhor indicada em processos envolvendo baixos teores de nitrogênio (PAJU, 1992).

Para PRESSOUYRE et alli (1985), este processo é tecnicamente mais difícil por causa da menor temperatura de dissolução do AlN (versus TiN) e pela sua lenta cinética de precipitação. O AlN precipita-se mais lentamente que o BN, com uma cinética máxima na fase γ próximo a temperatura Ac_3 do aço. O AlN pode formar-se por crescimento dendrítico a partir de partículas de BN nos seguintes casos: quando o resfriamento é muito lento ou quando o aço é austenitizado a temperaturas próximas à da dissolução do BN (aproximadamente 1000 °C).

A formação de AlN, a partir de BN, ocorre segundo a reação abaixo, com o boro concentrado nos contornos de grãos da austenita.

$$BN + Al \rightarrow AlN + B \qquad (06)$$

b-) Proteção por Ti: O titânio é um forte formador de nitreto. O TiN forma-se rapidamente e permanece estável mesmo em altas temperaturas de austenitização, daí a proteção do boro pelo titânio ser eficiente . Uma

desvantagem da formação de TiN é o seu efeito prejudicial à tenacidade e usinagem.

O método de proteção por titânio é indicado em processos de fabricação que envolve um alto teor de oxigênio (> 0.008%) (KOVAL'CHUK e YARMOSH, 1988; PAJU, 1992).

c-) Proteção com B: este terceiro método é feito exclusivamente com adição elevada de boro, embora parte deste venha a formar nitretos. Esse método requer cuidadoso controle no processo de fabricação e laminação e é indicado também nos casos envolvendo baixos teores de nitrogênio. Esses aços oferecem usinabilidade claramente superior àquela dos aços protegidos por Al ou Ti e superior à daqueles aços sem boro com a mesma dureza e teor de enxofre. A fraca ductilidade a quente dos aços protegidos somente com boro restringe fortemente seu uso (PAJU, 1992).

Do ponto de vista termodinâmico, segundo LIN e CHENG (1987), Ti, B e Al são capazes de combinar com N, mas o Ti é o que tem maior afinidade, seguido do B e Al.

Uma das deficiências dos aços tratados com boro, especialmente aqueles parcialmente tratados termicamente para maquinários pesados, é a sua usinabilidade inferior à daqueles aços liga de propriedades semelhantes. A solução para este problema está no desenvolvimento de aços ao boro sem titânio. A remoção do titânio dos aços para mancais leva a uma diminuição de custo e a uma melhora na resistência ao impacto (NAKASATO e TAKAHASHI, 1979).

Outros elementos de liga, tais como o molibdênio e o nióbio apresentam efeitos característicos, segundo MAITREPIERRE et alli (1978), a saber:

-Molibdênio: a presença de Mo (0,30%) acentua o efeito do boro na temperabilidade. Este efeito é particularmente destacado na transformação bainítica devido a forte inibição da reação $\gamma \rightarrow \alpha$.

- Nióbio: devido ao seu efeito de interação com o boro, ocorre uma forte inibição da reação $\gamma \rightarrow \alpha$. Em temperaturas de austenitização baixas, o efeito Nb-B não é notável e alguma diminuição na temperabilidade é observada, devido ao refinamento de grão promovida por carbonetos de nióbio não dissolvidos.

2.2.4 - Temperabilidade.

Temperabilidade é definido como "a susceptibilidade ao endurecimento por resfriamento rápido" ou como "a propriedade, em ligas ferrosas, que determina a profundidade e distribuição de dureza produzida pelo tratamento térmico de têmpera", segundo KRAUSS (1978).

NAKASATO e TAKAHASHI (1979), destacam alguns fatores que conhecidamente afetam a temperabilidade de aços tratados ao boro, tais como histórico termomecânico, tempo e temperatura de austenitização, e composição química.

AKSELSEN et alli (1986) indicam que, o principal efeito do boro sobre a temperabilidade, é o de erguer uma barreira de energia para nucleação da ferrita no contorno de grão da austenita. O boro segrega-se para o contorno de grão da austenita, formando facilmente uma relação de coerência com os grãos, onde reduz a energia de contorno que irá, por sua vez, suprimir a nucleação de ferrita

nesses sítios. Essa nucleação é inibida ou pela presença de átomos de boro livre no contorno de grão da austenita ou por precipitados de borocarbonetos $Fe_{23}(BC)_6$. O boro é claramente rejeitado a partir do crescimento da fase ferrítica. Isto indica que a solubilidade do boro na ferrita é menor que na austenita. No caso de se formarem borocarbonetos grandes, devido a presença de boro em excesso, desaparece a coerência com a matriz anulando o efeito de temperabilidade pelo mecanismo exposto (GONZALES et alli, 1984).

Um outro fator que deve ser levado em consideração é a tendência de átomos solutos de boro em formar um complexo boro-vacância, uma vez que a formação de vacâncias é um processo termicamente ativado. A fração de boro que ocupa tais sítios vacantes $[B]_v$ cresce exponencialmente com a temperatura (T), conforme mostram AKSELSEN et alli (1986).

$$[B]_{v(ppm)} = 48[B].\exp(-86850/RT) \qquad (07)$$

A influência da composição química sobre a temperabilidade pode ser explicada baseando-se nos estudos de PRESSOUYRE et alli (1985), para o caso de uma composição química com maior teor de carbono e/ou estabilizadores de borocarbonetos (Cr, Mo,...). Dada a maior dificuldade em dissolver o borocarboneto, a temperatura de dissolução Ts e a temperabilidade máxima são deslocados para uma temperatura de austenitização maior. Ao mesmo tempo, menos boro livre estará presente nos contornos de grão da austenita.

Por outro lado considere o efeito de uma quantidade crescente de elementos que repelem o boro (Si por exemplo). No caso do silício, ele reduz a solubilidade

do boro na matriz e repele-o para o contorno de grão da austenita. A temperatura Ts não é alterada mas, para um mesmo teor de boro, mais elemento livre será encontrado nos contornos de grãos da austenita, aumentando portanto a temperabilidade.

Resultados dessa mesma pesquisa mostram que, para um dado teor de boro e composição química, a temperabilidade exibe um máximo para uma certa temperatura de austenitização. Esse máximo ocorre na temperatura de dissolução (Ts) do borocarboneto. A partir daí foi estabelecido o seguinte critério:

a-) para T > Ts: ocorre dissolução dos borocarbonetos e o boro está no seu estado atômico. Portanto mais boro está solúvel na matriz, isto é, menos boro segrega-se nos contornos de grãos da austenita;

b-) para T < Ts: ocorre crescimento e precipitação de borocarbonetos, daí menos boro livre no contorno de grão;

c-) para T = Ts: tem-se maior concentração de boro livre e/ou finos borocarbonetos nos contornos de grão da austenita, gerando maior temperabilidade.

O tempo de permanência em Ts deve ser o suficiente para atingir o equilíbrio e obter a máxima concentração de boro livre nos contornos de grãos. O claro efeito do boro, de redução da fração de volume da austenita presente na temperatura intercrítica, está indicado na figura 06. No caso de aços hipoeutetóides, para uma temperatura intercrítica constante, o boro diminui o teor de austenita e aumenta a concentração de boro presente na austenita desses aços.

Embora o efeito do boro indicado na figura 06 explique o seu papel na redução do campo austenítico, obtido durante o recozimento intecrítico, previsões quantitativas da fração volumétrica de austenita e do seu teor de carbono não são possíveis.

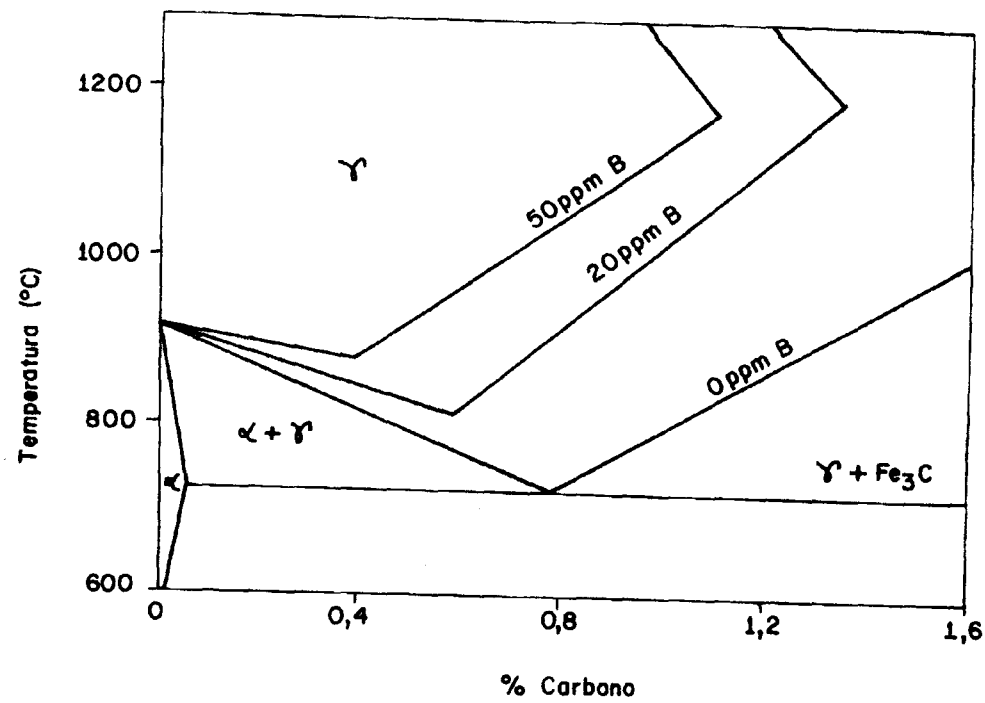


Figura 06: Efeito do boro no diagrama Fe-C (SHEN e PRIESTNER, 1990).

Alguns autores (GROSSMANN, 1942; KUNZE E RUSSEL, 1978; QIYING e KANGYUAN,1988; MOSTERT e VAN ROOYEN, 1991) sugerem determinados cálculos, baseando-se em ensaios de temperabilidade Jominy e na composição química do material, para avaliar a efetividade da adição do boro sobre a temperabilidade do aço. Os principais parâmetros para estimar essa potencialidade são:

a-) Fator de temperabilidade do boro (f_B):

$$f_B = D_{IB}/D_I \qquad (08)$$

onde: D_{IB} = diâmetro ideal obtido a partir da curva Jominy do aço com boro;

D_I = diâmetro ideal para o aço sem boro, calculado a partir de sua composição química pelo método de Grossmann (GROSSMANN, 1942).

b-) Potencial de boro (B_P) (LIN e CHENG, 1987):

$$B_P = X_B - 0.7857 \ (\ X_N - 0.2923 \ X_{Ti} \ ) \qquad (09)$$

onde: X_N , X_B e X_{Ti} = teores totais de boro, nitrogênio e titânio, respectivamente.

Os parâmetros f_B e B_P mostram-se estar relacionados, uma vez que resultados obtidos até agora confirmam que, para aços de médio carbono (entre 0.25% e 0.40%) e aços C-Mn (0.20% C e 1.50% Mn) o parâmetro B_P deve ser positivo ($B_P > 0$), para sustentar o efeito de temperabilidade do boro em um patamar excelente, isto é, $f_B > 2.0$.

GRINBERG et alli (1991) utilizaram o parâmetro fator de boro (f_B) para expressar quantitativamente o efeito de intensificação de temperabilidade do boro, a partir das curvas de temperabilidade Jominy. Este efeito diminui com o aumento do teor de carbono e, em menor escala, com o teor de elementos de liga do aço. Para um aço com teor de carbono em torno de 0.20% C, o valor de f_B deve estar entre 2.0 e 2.6.

O alumínio não foi incluído na equação para o cálculo de B_P por causa de sua menor afinidade com o nitrogênio em relação ao Ti e B. O apropriado teor de N em aços ao boro sem titânio é de 0.0019% - 0.0025% - 0.0045% quando os teores de boro são de 15 - 20 - 35 ppm, respectivamente, segundo LIN e CHENG (1987). A relação entre f_B e B_P pode ser adotado para dados de qualquer aço.

c-) PAJU (1992) estabeleceu uma relação entre os teores de B, Al, Ti e N para avaliar a efetividade do boro na temperabilidade, onde seu efeito é obtido se as seguintes condições forem satisfeitas:

c.1-) Ti / N > 3.40, para teores de B = 15 até 30 ppm;
c.2-) Al / N > 8.00, para teores de B = 15 até 30 ppm;
c.3-) B / N > 1.00 para N = 0.009%

d-) NAKASATO e TAKAHASHI (1979) propuseram um parâmetro K para avaliar a temperabilidade de aços da série 10B33 e aços da série C-Mn-B, assim definido:

K = (Peso atômico do N)(teor de Ti)/(peso atômico do Ti)

= (14/47.9)x[Ti] (10)

A partir daí estabeleceram o seguinte critério:

d.1-) Aços de série 10B33:

- temperabilidade excelente: K < 0.004
- temperabilidade boa: 0.004 < K < 0.006
- temperabilidade fraca: K > 0.006

d.2-) Aços da série C-Mn-B:

- temperabilidade excelente: $K < 0.003$
- temperabilidade boa: $0.003 < K < 0.005$
- temperabilidade fraca: $K > 0.005$

Esse parâmetro foi então comparado com o fator de temperabilidade (f_B) dos aços estudados, concluindo que f_B é uma função decrescente com os valores de K.

A temperabilidade de um aço hipoeutetóide é determinada principalmente pela cinética de formação da ferrita pró-eutetóide, segundo McMAHON (1980). Teorias de temperabilidade estão associadas a fatores químicos e estruturais, os quais retardam a nucleação e/ou o crescimento da ferrita pró-eutetóide. Essas teorias consideram o fato do boro, situado no contorno de grão, influenciar na temperabilidade, uma vez que esses contornos são os principais sítios de nucleação da ferrita (MORRAL e CAMERON, 1977). As principais teorias indicam que:

a-) o boro aumenta a temperabilidade devido a uma redução na energia de contorno de grão da austenita, tornando-os desfavoráveis à nucleação da ferrita. Essa diminuição de energia deve-se a segregação do boro. Isto poderia diminuir a barreira termodinâmica para nucleação da ferrita, dependendo da influência do boro sobre a energia interfacial α/γ.

b-) Um mecanismo similar propõe que, uma vez os contornos de grãos são regiões de densidade atômica alternada (alta e baixa), átomos de boro livres ou mesmo pequenos borocarbonetos podem reduzir o número de sítios de nucleação da ferrita, preenchendo as regiões de baixa

densidade atômica. Portanto, uma redução na taxa de crescimento da ferrita é devido a borocarbonetos precipitados na rede ou nos contornos.

c-) Em um terceiro modelo, o boro é assumido ser responsável por uma redução da difusividade do carbono, a qual controla a taxa de nucleação da ferrita nos aços. O efeito do boro na decomposição da austenita, de acordo com o mecanismo de difusão, é compreendido em menor grau. Ao mesmo tempo, o caráter da estrutura e a distribuição do boro, que são formados durante o resfriamento lento como resultado de um tratamento térmico preliminar, exerce uma significativa influência na formação estrutural durante subsequente têmpera e revenido.

A hipótese (c), segundo KAPADIA (1978), não seria válida porque tem-se observado uma grande efetividade do boro mesmo em ligas de ferro sem carbono.

Conclui-se que a eficiência do boro na temperabilidade depende da existência de boro livre (atômico) ou de pequenos borocarbonetos no contorno de grão austenítico (KAPADIA, 1978). Borocarbonetos grandes e boronitretos podem ser prejudiciais, servindo como sítios de nucleação de ferrita. Deve ser ressaltado também que é desnecessário boro em grandes quantidades.

Estudos de segregação de boro em ligas Fe-3% Si realizados por ZANG et alli, indicam que esse fenômeno depende da densidade de discordâncias, temperatura de recristalização, da energia de interação entre átomos solutos e o contorno de grão e do coeficiente de difusão do soluto nos contornos, entre outros. Esses mesmos estudos indicaram que, no período inicial de recristalização, nenhuma segregação do boro ocorreu nos contornos de grãos. Com o aumento do tempo de permanência

na temperatura de austenitização o processo de recristalização prossegue e a segregação do boro é intensificada. Para um tempo de permanência mais extenso, a recristalização completa-se e a velocidade de movimento dos contornos de grão diminui, então a segregação do boro começa a diminuir até desaparecer.

A segregação de átomos soluto nos contornos de grãos da austenita pode ser classificado de duas maneiras segundo alguns pesquisadores, tais como SHENHUA et alli (1991), HE et alli (1989), FAULKNER (1981), entre outros:

a - Segregação de Equilíbrio.

b - Segregação de Não-Equilíbrio.

A segregação de equilíbrio é um processo termodinâmico que ocorre principalmente durante o tratamento isotérmico do material a uma certa temperatura, não sendo sensível portanto à taxa de resfriamento usada. A extensão dessa segregação aumenta com a diminuição da temperatura, que tende a dispersar os átomos de boro.

Por outro lado, a segregação de não-equilíbrio é um processo cinético e ocorre durante o resfriamento do material a partir de uma temperatura alta, crescendo com o aumento da temperatura inicial de resfriamento para uma mesma taxa de resfriamento e decresce com o aumento da taxa de resfriamento para uma mesma temperatura inicial de resfriamento. Neste caso, requer-se um gradiente de vacâncias entre o interior do grão e seus contornos, que pode ser gerado por resfriamento ou deformação plástica. O grau de segregação do boro nos contornos de grão é maior nas amostras deformadas a quente que em amostras temperadas antes da deformação à mesma taxa de

resfriamento (HE et alli, 1989). A quantidade de segregação é maior com a diminuição da taxa de resfriamento.

A segregação do boro, para os contornos de grãos, no resfriamento a partir da temperatura de austenitização, assim como a precipitação tanto a partir da austenita estável ou metaestável, ocorre entre 900°C a 590°C segundo KAPADIA (1978). O grau de segregação e precipitação durante o resfriamento contínuo, a partir da temperatura de austenitização, aumenta para taxas de resfriamento menores e com maiores quantidades de boro dissolvido. KAPADIA (1978) cita ainda que, alguns estudos mostraram que o resfriamento rápido suprime a segregação e precipitação de boro nos contornos de grão.

Como é possível observar, a segregação de não-equilíbrio é produzida quando uma alta concentração de defeitos de pontos é artificialmente produzida, ou por um aumento de temperatura seguido de um resfriamento rápido, ou ainda por irradição do material. O grau de segregação independe do tamanho de grão.

O enriquecimento de boro no contorno de grão ocorre por difusão do complexo boro/átomo vacante para vazios do contorno de grão. Quando cessa o fluxo de vacâncias, os átomos de boro passam a difundir-se a partir dos contornos de grãos para o interior do grão. Um modelo teórico para a segregação de não-equilíbrio, indica que o processo ocorre por aglomeração de pares vacância-impureza nas vizinhanças dos contornos de grãos. Esses pares são levados aos contornos por causa do gradiente de concentração de vacâncias criado durante a têmpera, a partir das temperaturas típicas usadas para tratamento de solubilização de aços.

A fim de evitar a segregação nos contornos de grão durante o resfriamento dos aços a partir das temperaturas

de austenitização, FAULKNER (1981) destaca que deve-se observar os seguintes itens:

a) - Usar uma temperatura de solubilização tão baixa quanto possível;

b) - Reduzir a um mínimo a concentração de elementos com grande atração vacância-impureza;

c) - escolher uma taxa de resfriamento bem distante das taxas críticas de resfriamento.

2.2.5 - Técnicas de detecção do boro.

O fato de trabalhar-se com um elemento leve, de baixo número atômico (Z = 5), torna difícil acompanhar o comportamento do boro nos aços. A segregação do boro nos contornos de grãos da austenita pode ser detectado somente por técnicas muito avançadas, sendo que a mais utilizada ultimamente é a técnica PTA - autoradiografia de aderência de partículas. Este método é capaz de detectar boro em concentrações tão baixas como 1 ppm e sua resolução espacial é de cerca de 2 μm (AZEVEDO e STASIULEVICIUS, 1985; ARMIJO e ROSENBAUM, 1967).

Na técnica PTA, conforme mostra SHEN e PRIESTNER (1990), uma superfície metalográfica é revestida com um filme de acetato celulósico o qual atua como um detector sólido de traços de partículas α. As amostras revestidas são irradiadas com neutrons térmicos de 10^{13} a 10^{15} neutrons/cm^2 , liberando partículas α pela fissão do boro que são aderidas no filme de acetato celulósico.

Posteriormente os filmes são examinados por microscopia ótica.

Após a irradiação deve-se esperar de 1 a 3 dias para poder se descolar o filme depositado sobre a superfície da amostra, uma vez que várias espécies atômicas, principalmente Co, Mn, Cu, Zn e Fe em ordem decrescente, estão ativadas. A amostra só fica manuseável após esse período de decaimento (AZEVEDO e STASIULEVICIUS, 1985).

As amostras podem ter cerca de 1.0 mm de espessura (TAYLOR e HANSEN, 1990), embutidas em Bakelite e polidas de acordo com procedimentos metalográficos padronizados. Para observação por microscopia ótica, os filmes devem ser atacados em uma solução aquosa de 10% de NaOH a 130°C por um intervalo de tempo variável de 15 a 45 minutos. Para facilitar a observação, esses filmes podem ainda ser revestidos com uma fina camada de ouro ou cromo (HE et alli, 1989). A região de segregação do boro, segundo SHENHUA et alli (1991), é caracterizada por um cinturão contínuo de pontos atacados, enquanto que agrupamentos de pontos atacados representam a precipitação de boretos.

Segundo MAITREPIERRE et alli (1978), a autoradiografia não é capaz de diferenciar entre segregação e precipitação de partículas contendo boro.

Uma outra técnica que vem se tornando crescente para a detecção de elementos traço, sem limitação no número atômico, é a espectroscopia iônica secundária, segundo MAITREPIERRE et alli (1975). Trata-se de uma microsonda, CAMECA SMI 300, com uma sensibilidade de massa da ordem de 10^{-10} a 10^{-12} gramas. Este instrumento permite facilmente a detecção do boro em aços mesmo com baixos ppm. O CAMECA, assim como outros modelos de microsonda, pode ser usado para obtenção de micrografias iônicas filtradas, a qual fornece a localização de um elemento selecionado na microestrutura com uma resolução de 1 a

7μm. Tais micrografias são obtidas a partir de áreas de 250 μm de diâmetro sobre superfícies planas polidas da amostra do aço.

Outras técnicas, tal como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), não fornecem resultados satisfatórios dado o baixo número atômico do elemento analisado. A análise por difração de raio-X também não é indicada, segundo DJAHAZI et alli (1987). FAULKNER (1981) lista as principais técnicas experimentais para observar segregação, destacando: microscopia iônica de campo atômico, espectroscopia eletrônica Auger e espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), microscopia eletrônica de transmissão e varredura com microanálise (STEMMA) e autoradiografia.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem se revelado útil na identificação de precipitados de boro, quando se trabalha com réplicas de extração. Entretanto, apenas o conhecimento da precipitação não é suficiente, uma vez que é exatamente o boro não precipitado, segregado ao contorno de grão pré-têmpera, aquele eficaz em promover o aumento da temperabilidade (AZEVEDO e STASIULEVICIUS, 1985).

A espectroscopia eletrônica Auger analisa superfícies fraturadas de amostras de aços ao boro, para observar possíveis segregações de boro em algumas camadas atômicas (MAITREPIERRE et alli, 1978).

2.2.6 - Influência da adição do boro nas propriedades mecânicas.

Em estudos sobre a influência do boro na ductilidade de ferros fundidos e aços, LI et alli (1986) observaram que aumentando o nível de boro resulta em uma maior ductilidade, dependendo porém dos teores de enxofre. Ferros fundidos contendo altos teores de enxofre (>20 ppm), tem a sua ductilidade melhorada pela presença do boro. No caso de ferros fundidos e aços que contém pouco enxofre (< 1 ppm), o boro não afeta a ductilidade. Sugere-se que o boro melhora a ductilidade de ligas de ferro contendo enxofre, segregando-se para os contornos de grãos da austenita e competindo com os átomos de enxofre. Endurecimento, sem revenimento, de aços de baixo carbono e baixa liga com microadições de boro pode fornecer uma combinação satisfatória de ductilidade e resistência ao impacto (GAVRILOVA et alli, 1990).

Em ensaios de soldagem com aços de baixo carbono microligados, AKSELSEN et alli (1986) observaram uma significante queda na tenacidade para altas concentrações de boro no contorno de grão austenítico, correspondentes a grãos coalescidos da zona termicamente afetada. Isto deve-se a uma extensiva precipitação de borocarbonetos, parte no contorno de grão da austenita e parte dentro da matriz, afetando a integridade mecânica dessa região. Esses borocarbonetos intergranulares são mais prejudiciais à tenacidade.

Concluiram que a tenacidade é muito afetada também pelo tamanho de grão. Uma região de grão refinado exibe uma alta tolerância ao boro em função do baixo grau de precipitação de borocarboneto. Regiões de grãos grosseiros são mais susceptíveis a esse tipo de

fragilização devido a um maior potencial de precipitação de boro. A Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, segundo SANTOS e RIBEIRO (1992), vem desenvolvendo um aço de grão grosso (aço PL25) com temperabilidade equivalente ao dos aços com boro. O controle do tamanho de grão austenítico é feito por uma cuidadosa análise química no processamento e por um rigoroso controle no processo de desoxidação via alumínio e silício.

BELLON et alli (1992) verificaram o efeito do boro nas propriedades mecânicas de um aço baixo carbono com 7 ppm B, observando seu efeito benéfico na resistência mecânica. Constatou-se um aumento no limite de escoamento e no limite de resistência, tanto no resfriamento ao ar como no resfriamento forçado. Como conclusão notaram que a presença de apenas 7 ppm de boro resultou em uma melhoria significativa da resistência mecânica do aço devido ao aumento na temperabilidade.

Em trabalho semelhante, mas com aços duplex de baixo carbono, SHEN e PRIESTNER (1990) observaram que aa tensões de escoamento e de ruptura diminuem levemente com o aumento do teor de boro, variando-se a temperatura de recozimento intercrítica. Esses valores de tensão continuaram a diminuir, enquanto a ductilidade aumentou com o aumento do teor de boro e com a diminuição da taxa de resfriamento (alterando de água para óleo).

Utilizando um aço SAE 1020 com teores de boro entre 40 e 60 ppm, GARCIA do Ó et alli (1978) realizaram ensaios mecânicos de tração nesse aço na condição de laminado à quente. Seus resultados demonstram que as propriedades mecânicas praticamente não se alteraram, com excessão do limite de escoamento (σ_E), que diminuiu cerca de 4% em relação ao aço sem boro. Sugeriu-se que esse fenômeno deve-se à combinação do boro com intersticiais presentes no aço, principalmente o nitrogênio,

favorecendo assim a liberação de discordâncias (teoria de Cottrell).

A diminuição de σ_E, juntamente com a não alteração significativa das outras propriedades, sugere usos específicos para esses aços devido a sua maior fase plástica, como por exemplo, para peças que necessitam de conformação a frio.

3 - Materiais e Métodos.

3.1 - Aços estudados.

Foram utilizados dois aços de composição química semelhante conforme a tabela 02, de especificação SAE 10B22 e E1522 (especificação da Eletrometal, equivalente ao aço SAE 1522). As composições químicas foram fornecidas pelos fabricantes.

TABELA 02: Composição química dos aços (% em peso)

AÇO	C	Mn	Si	Al	P	Ni	B
10B22	0.21	1.12	0.23	0.03	0.013	0.12	0.003
E1522	0.20	1.25	0.35	0.02	0.012	-	-
AÇO	N	Ti	Cr	Mo			
10B22	0.0047	0.043	0.16	0.02			
E1522	-	0.002	0.19	0.03			

Os dois materiais foram submetidos a tratamentos térmicos prévios idênticos. Foram aquecidos em um forno elétrico da marca EDG a uma taxa de 6 °C/min até 1200 °C, sem atmosfera controlada, permanecendo nesta por 30 minutos para homogenização da estrutura. Posteriormente os dois materiais foram resfriados ao ar (normalizados).

Os materiais foram então caracterizados microestruturalmente por microscopia ótica e metalografia padrão. No caso do aço microligado ao boro, o aço 10B22,

este foi submetido a uma análise de difração de raios-X para identificação de um precipitado típico desses aços, o nitreto de titânio (TiN).

Uma vez definido e concluído o tratamento térmico prévio dos materiais, usinou-se vários corpos de prova cilíndricos de 12 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro, conforme mostra a figura 07

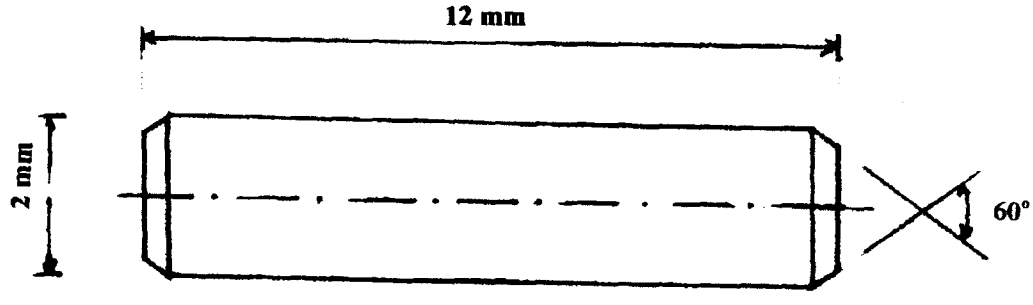


Figura 07: Corpo de prova para ensaios de dilatometria.

3.2 - Ensaios Dilatométricos.

A - Equipamento.

O equipamento utilizado nos ensaios dos aços 10B22 e E1522 foi um dilatômetro de resfriamento rápido modelo DT1000 da Adamel Lhomargy, cuja câmara laboratorial está esquematizada na figura 08, mostrando um corte geral do equipamento e destacando suas partes principais. O forno de radiação direta é composto por duas lâmpadas tubulares (06) de filamento de tungstênio, montadas sobre dois refletores elípticos e focadas sobre o corpo de prova (11), o qual capta as radiações muito eficientemente, em

função de sua massa reduzida e baixa inércia térmica, aquecendo-se rapidamente.

No resfriamento do corpo de prova, injetou-se hélio (gás de alta condutividade térmica e alta pureza - 99.995%) através de um tubo de resfriamento - tubo "U" (08) - incidindo diretamente sobre a superfície da amostra. A taxa de fluxo de hélio é monitorada por uma servoválvula, a fim de controlar a taxa de resfriamento.

Um termopar capilar de 0.10 mm de diâmetro, de cromel-alumel (07), soldado ao corpo de prova por um microsoldador capacitivo acoplado ao aparelho, tinha como função monitorar a variação de temperatura.

As variações de dimensão do corpo de prova, durante um ensaio, são detectadas por um transdutor diferencial de variável linear - LVDT - (13), através de uma haste de sílica (05). Um sistema de medição de transmissão de corrente permite ao deslocamento aplicado ao núcleo do sensor ser transformado em sinal elétrico contínuo proporcional ao deslocamento. O sensor é composto de um enrolamento primário, acompanhado pelo oscilador e dois enrolamentos secundários fixados em oposição. A diferença na tensão de saída é determinada pela posição do núcleo dentro da bobina.

Ainda referente à figura 08, podemos observar que o conjunto núcleo/haste é suspenso por duas molas de lâminas (02). A haste é fixada ao núcleo por um parafuso (12) e é centrado no suporte (10) da amostra de sílica, a qual incorpora uma série de furos em sua parte inferior para auxiliar a injeção de hélio no resfriamento.

LEGENDA:

01- Micromotor

02- Molas de lâminas

03- Fixadores dos termopares

04- Anel de aperto

05- Haste de sílica ("push-rod")

06- Lâmpadas de aquecimento

07- Termopares

08- Tubo de resfriamento

09- Tubo laboratório de ensaio

10- Suporte do corpo de prova

11- Corpo de prova

12- Parafuso de fixação da haste

13- Sensor LVDT

14- Núcleo do LVDT

15- Microswitches

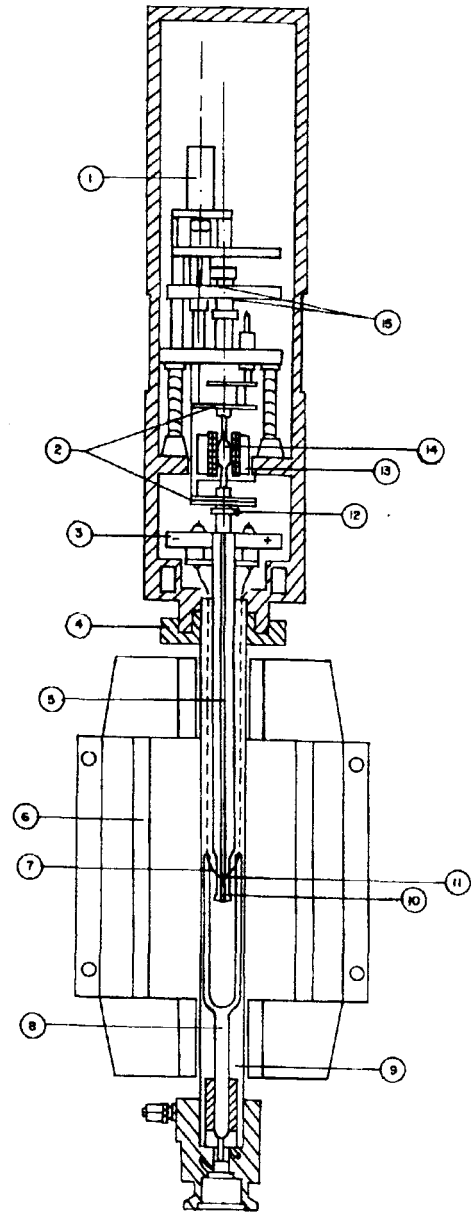


Figura 08: Dilatômetro de resfriamento rápido.
Fonte: Catálogo do Equipamento DT1000.

O sistema de bombeamento e vácuo permite que o ar, inicialmente contido na câmara do laboratório, seja evacuado a fim de minimizar problemas de oxidação e/ou descarbonetação do corpo de prova durante o aquecimento. A bomba, controlada pelo microcomputador, possibilita um vácuo da ordem de 0.02 mbar e é monitorada por um dial localizado na frente do painel do equipamento. A função do sistema hidráulico é o de refrigerar o revestimento interno do forno e os componentes que sustentam o tubo "U".

A função do sistema de ar comprimido, por sua vez, é a de permitir o resfriamento das lâmpadas do forno, através de pequenos orifícios interno ao mesmo, como também resfriar os tubos laboratório de ensaio. A pressão de ar comprimido está regulada para 6 bar e é utilizado também para operar o curso do pistão, o qual eleva e abaixa a câmara de trabalho.

A fotografia ilustrativa da figura 09 mostra uma visão geral do dilatômetro utilizado nos ensaios.

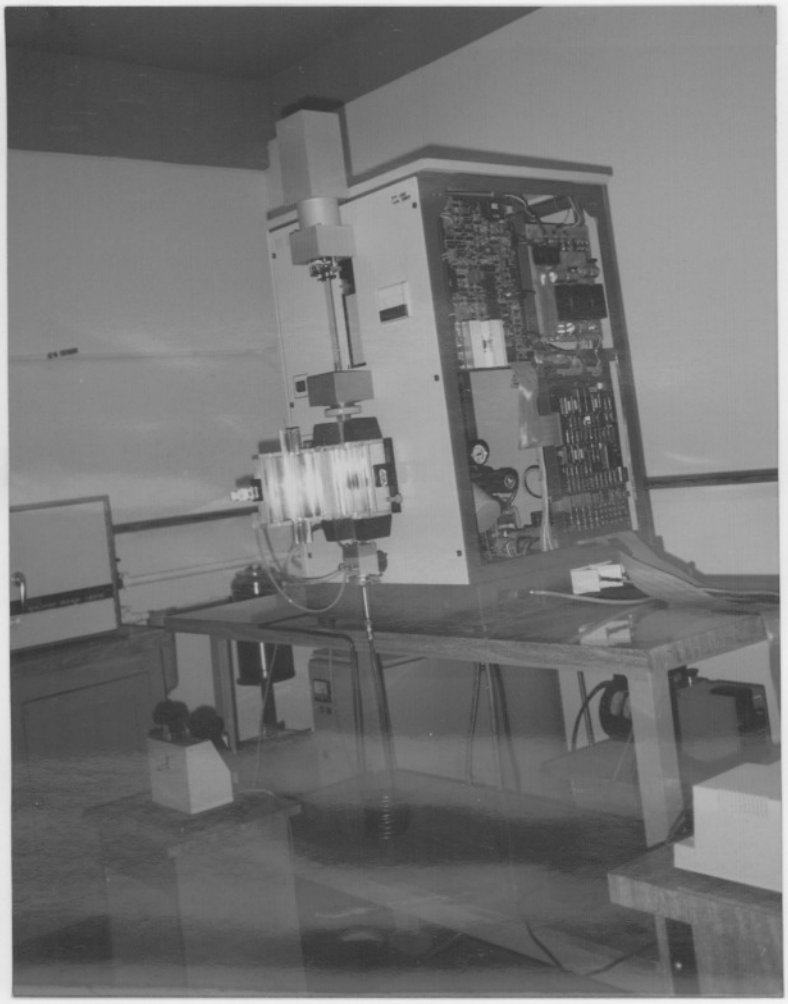


Figura 09: Visão geral do dilatômetro DT1000.

B - Ciclos Térmicos: Resfriamento Contínuo.

Foram programados 10 (dez) ciclos térmicos distintos para cada aço, totalizando 20 ensaios e utilizando os seguintes parâmetros:

a) - Parâmetros constantes:

- velocidade de aquecimento = 0.25 °C/s = 900 °C/h;
- temperatura de austenitização = 1000 °C;
- tempo de encharque = 2 minutos;
- vácuo na câmara = 0.02 mbar.

b) - Parâmetros variáveis:

As taxas de resfriamento variaram na seguinte sequência, em °C/s:

0.25 - 0.50 - 1.0 - 2.5 - 5.0 - 10 - 20 - 40 - 60 - 90

A figura 10 esquematiza os ciclos térmicos de dilatometria para resfriamento contínuo realizados.

Em relação ao procedimento experimental utilizado, deve-se observar que o uso de uma velocidade de aquecimento baixa (0.25 °C/s), associada à uma temperatura de austenitização alta (1000 °C) objetivou uma total homogenização do material ensaiado. Em função também do pequeno tamanho dos corpos de prova ensaiados não houve necessidade de um tempo de permanência elevado nesta.

Um pré-vácuo de 0.1 mbar é estabelecido no início do ensaio, aumentando-se progressivamente para até 0.02 mbar

durante o processo de aquecimento. Na sequência, após os dois minutos de permanência na temperatura de austenitização, a bomba de vácuo é desligada e o corpo de prova é resfriado em taxas variadas, conforme especificado anteriormente, através da injeção de hélio, incidindo diretamente sobre o corpo de prova, e ar.

Para análise dos pontos de início e fim de transformação de fase foram extraídas as curvas dL/Lo = $f(\theta)$ e sua derivada $d(dL/Lo)/d\theta = f'(\theta)$, sendo θ a temperatura em °C. As temperaturas de início e fim de transformação de fases, tanto no aquecimento como no resfriamento, foram determinadas pela sobreposição das curvas dL/Lo = $f(\theta)$ e sua correspondente derivada $d(dL/Lo)/d\theta = f'(\theta)$, conforme ilustra a figura 11. O método tradicional para determinação dessas temperaturas, conforme mostra SPEICH e SCOONOVER (1988),está em traçar tangentes à curva de resfriamento ou aquecimento, conforme mostra a figura 12, estipulando-se um percentual de início e fim de transformação (geralmente entre 2 e 3% para o início e 97 e 98% para o final).

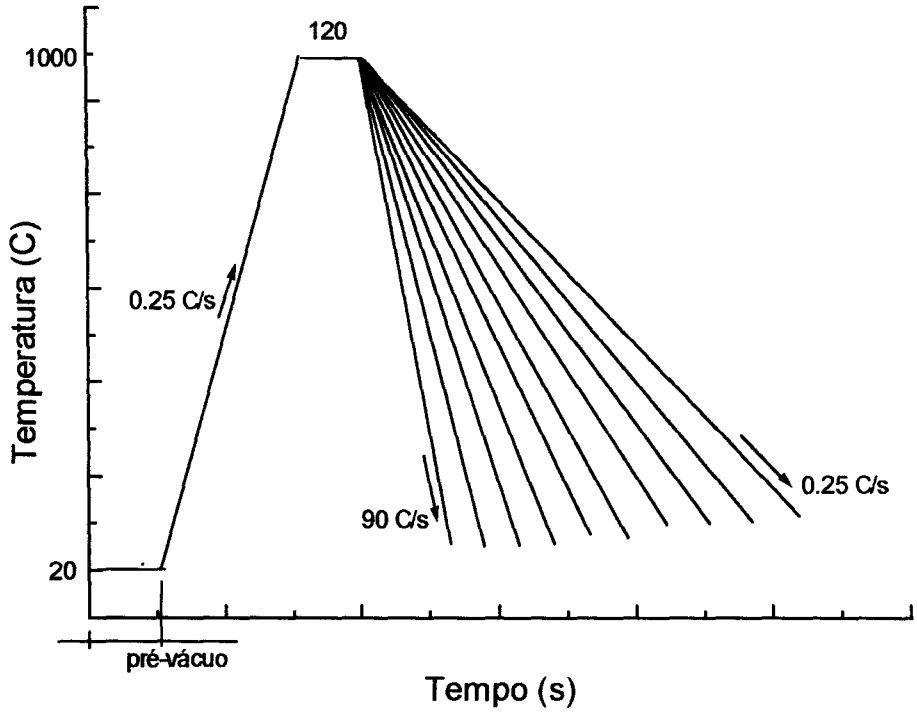


Figura 10: Esquema dos ciclos térmicos dilatométricos com resfriamento contínuo.

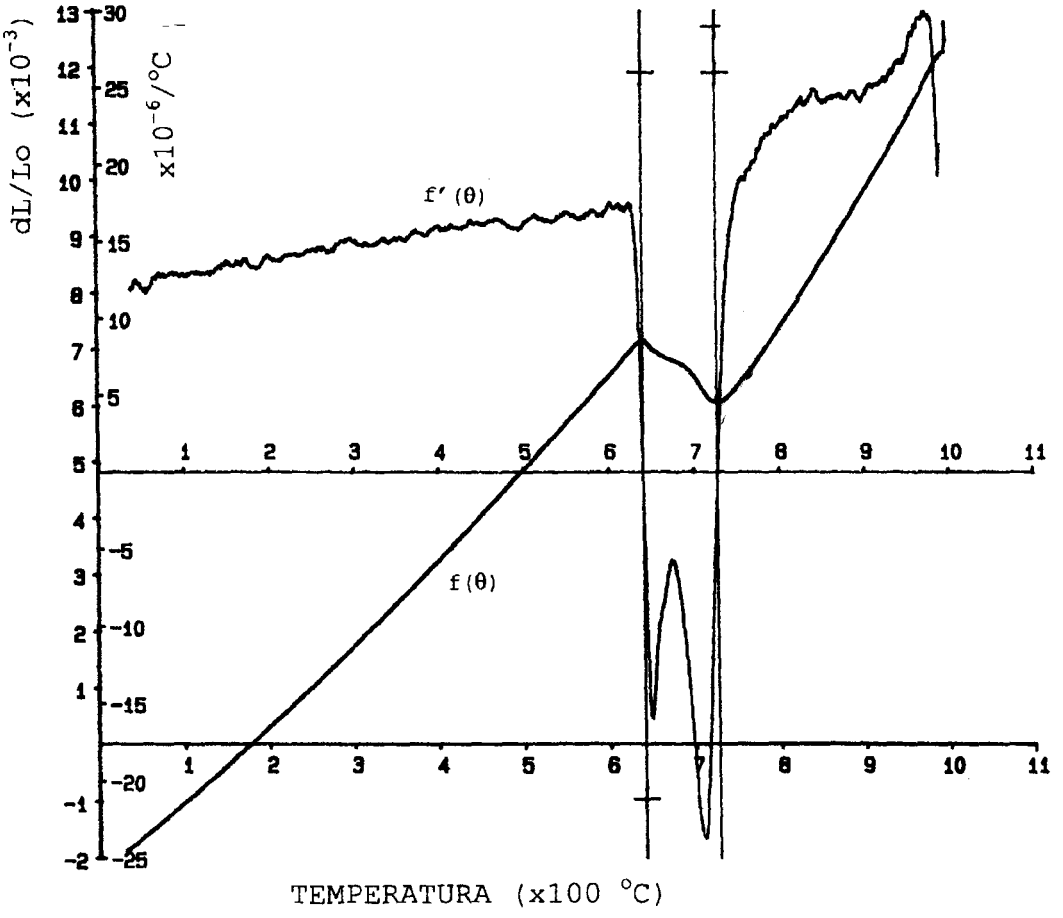


Figura 11: Sobreposição das curvas dL/Lo = f(θ) e sua derivada d(dL/Lo)/dθ = f'(θ) para determinação das temperaturas de início e fim de transformação de fase nos ensaios dilatométricos.

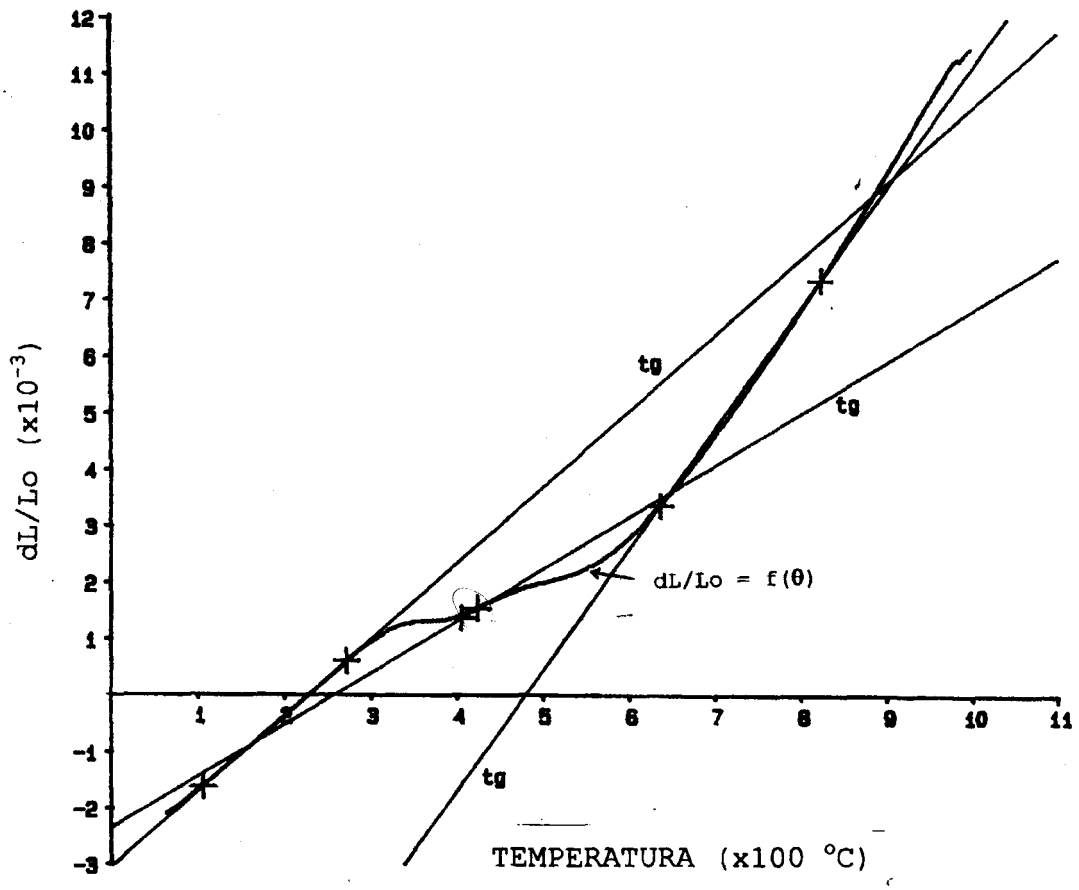


Figura 12: Método alternativo para determinação das temperaturas de início e fim de transformação de fase, segundo SPEICH e SCOONOVER (1988).

C - Ensaios isotérmicos.

Com o objetivo de compararmos as microestruturas obtidas nos ensaios por resfriamento contínuo, realizamos alguns ensaios isotérmicos entre as temperaturas de 400°C e 600 °C, intervalo de temperatura onde a influência do boro é mais intensa. Nessa faixa de temperatura é possível obter-se parâmetros importantes de temperabilidade do material, comparando-se as curvas de transformação isotérmica em cada temperatura. A figura 13 mostra o esquema dos ensaios isotérmicos realizados.

Os ensaios foram realizados nos dois materiais (aço 10B22 e E1522), onde comparou-se a intensidade das transformações através das respectivas curvas isotérmicas indicadas, e também através das análises metalográficas.

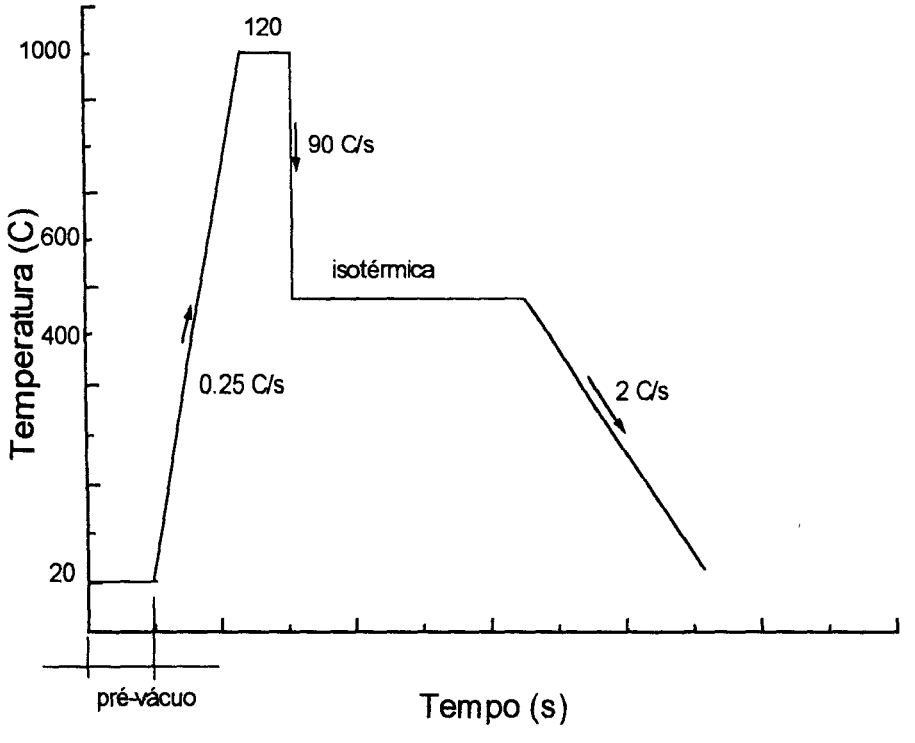


Figura 13: Esquema dos ciclos isotérmicos.

Foram realizados 8 ciclos térmicos (4 para cada material), utilizando os seguintes parâmetros:

- velocidade de aquecimento = 0.25 °C/s = 900 °C/h;
- temperatura de austenitização = 1000 °C;
- tempo de encharque = 120 seg;
- vácuo na câmara = 0.02 mbar;
- velocidade de resfriamento = 90 °C/s;
- temperaturas isotérmicas = 420, 450, 500, 550 °C;
- tempo de permanência nas temperaturas isotérmicas = 480, 360, 360, 360 segs, respectivamente;
- resfriamento até a temperatura ambiente = 2 °C/s.

A análise das transformações isotérmicas ocorridas foram baseadas nas curvas $dL/Lo = f(\theta)$ e $dL/Lo = f(t)$ onde:

dL/Lo = variação relativa de comprimento;

θ = temperatura (°C);

t = tempo (seg).

As figuras 14 e 15 ilustram o procedimento aplicado para análise das transformações de fases isotérmicas

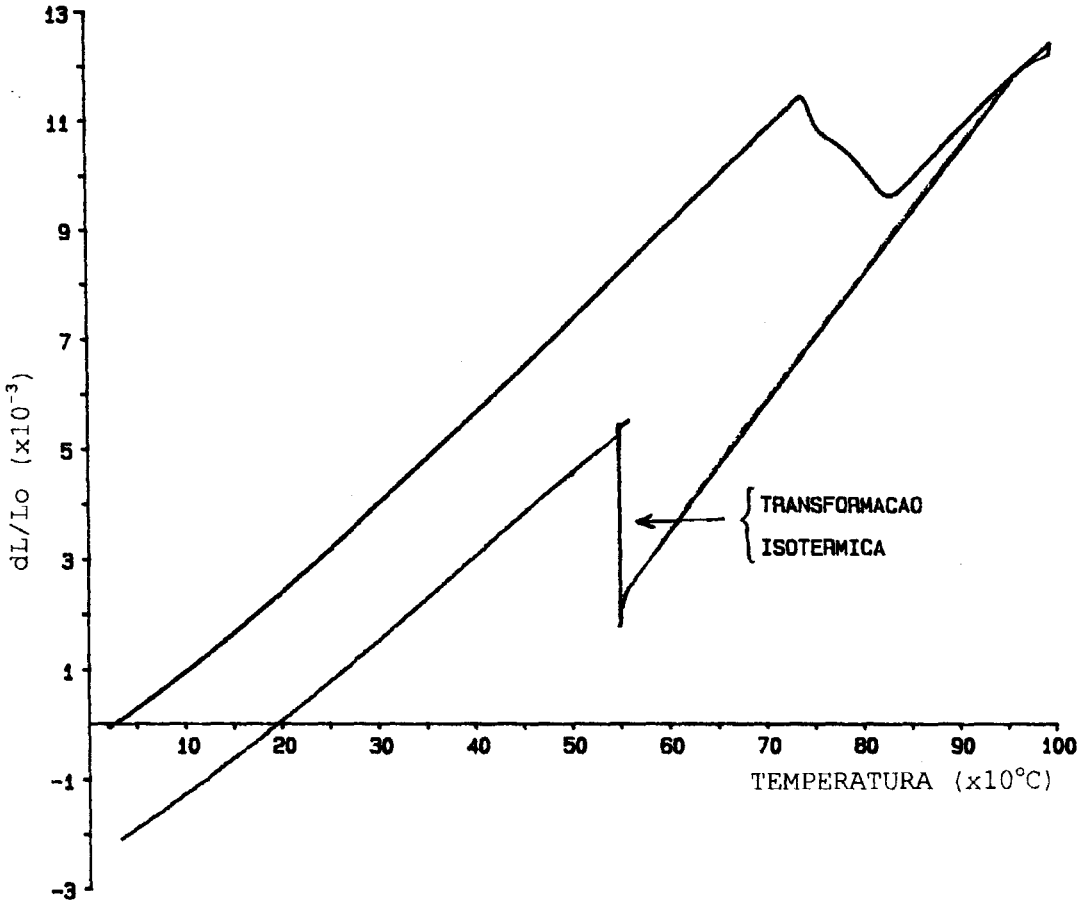


Figura 14: Reprodução da curva de expansão em função da temperatura, em ensaios isotérmicos no dilatômetro.

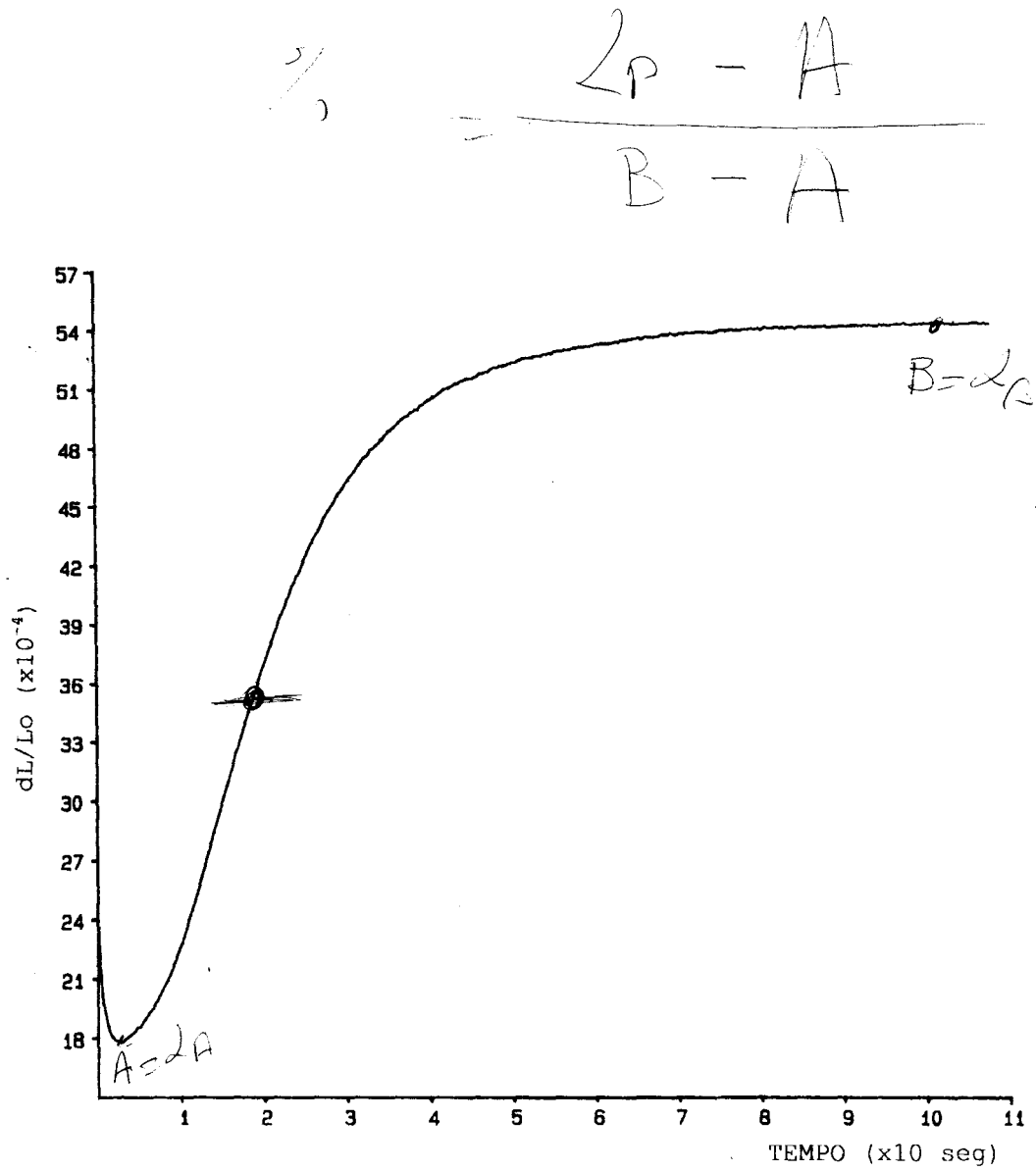


Figura 15: Reprodução da curva de expansão isotérmica em função do tempo, em ensaios dilatométricos.

3.3 - Medidas de dureza e microdureza.

Para auxiliar a análise dos resultados obtidos nos ensaios dilatométricos, foram feitas medidas de dureza Vickers nos corpos de prova ensaiados.

Todos os corpos de prova ensaiados foram embutidos em resina, polidos em lixas de granulometria variável de 200 a 600 micras, com acabamento em óxido de cromo. As medidas foram feitas em um durômetro Vickers, com penetrador de diamante piramidal e objetiva de 2/3". Realizou-se três medidas em cada corpo de prova embutido, anotando-se o valor médio, aplicando-se uma carga de 1Kgf.

Analogamente, todos os corpos de prova foram submetidos a medidas de microdureza Vickers, para auxiliar na especificação da microestrutura obtida. Para revelação das microestruturas os corpos de prova foram polidos por metodologia padrão para metalografia e atacados com nital 2%. Efetuou-se quatro medidas para cada microfase, calculando-se uma média para cada uma. Aplicou-se cargas de 50 gr e 100 gr, de acordo com o tipo de microestrutura analisada. Os valores médios obtidos foram então comparados com os valores médios especificados para cada microconstituinte, segundo APRAIZ BARREIRO (1985), em função da taxa de resfriamento adotada.

3.4 - Metalografia ótica e documentação fotográfica.

Concluido os ensaios dilatométricos, todos os corpos de prova foram embutidos em resina, polidos em lixas de granulometria entre 200 e 600 micras e o polimento final foi realizado em óxido de cromo e alumina 0.05 μm. Os corpos de prova foram então atacados com nital 2% para revelação da microestrutura e observada em um microscópio ótico Leica DMRX, com capacidade de ampliação de até 1000X. A análise foi facilitada com o auxílio de luz polarizada, que em função do ângulo de incidência e do tipo de filtro associado, proporciona um contraste mais destacado entre as fases. O recurso de luz polarizada foi muito explorado na realização da documentação fotográfica, baseando-se em CALVO et alli (1991).

As fotografias coloridas foram realizadas no microscópio ótico Leica DMRX, utilizando filmes Kodak Autocolor ISO 100/21°, 24X36 mm, ASA 100.

Métodos óticos tais como luz polarizada ou contraste diferencial com luz polarizada, são correntemente usados em metalografia para melhoria de contraste. Tais métodos permitem um detalhamento microestrutural mais distinto.

As direções de vibração da luz são perpendiculares à sua direção de propagação. Em dadas condições de reflexão ou quando passa através de um dado cristal, várias direções de vibrações podem ser suprimidas e outras podem ser favorecidas. A luz é polarizada linearmente se somente as vibrações em um dado plano subsistem. O olho humano não distingue luz polarizada de luz normal. Um sistema para observação em luz polarizada deve ser composto de um gerador de luz polarizada (polarizador) e um detector de polarização (analisador). A luz é integralmente transmitida se seus planos são paralelos.

Os corpos de prova dos aços 10B22 e E1522 resfriados a 90 °C/s, na condição de temperados portanto, serviram de referência para determinação do tamanho de grão austenítico. Os materiais foram atacados com reagentes especiais e empregou-se os métodos de Jeffries e do Intercepto, segundo a norma ASTM E112-88, para cálculo do tamanho de grão e do número ASTM. Aplicou-se os dois métodos com o objetivo de comparar os resultados.

3.4.1 - Tamanho de grão austenítico.

Um fator conhecido que afeta muito o posicionamento das curvas CCT é o tamanho de grão austenítico. Sabe-se que aumentando o tamanho de grão atrasa-se o início e o final das transformações.

É importante, portanto, para efeito de comparação entre as duas curvas CCT, que os dois materiais analisados tenham tamanho de grão equivalentes. Neste estudo aplicou-se os métodos de Jeffries e o método do Intercepto para determinação do tamanho de grão, obtendo-se resultados muito próximos em ambos.

O reagente aplicado para o aço E1522 tem a seguinte formulação, segundo o artigo de CRNKROVIC et alli (1983):

água destilada ----------250 ml
Ácido pícrico----------3 gramas
HCl----------3 ml
Aspergol (detergente)---------25 ml

O tempo de ataque é de 15 a 30 minutos, usando água e álcool para limpar a amostra atacada.

Esse mesmo reagente não teve efeito sobre o aço 10B22, atacando somente sua microestrutura. Neste caso o contorno de grão só foi possível de ser revelado, utilizando uma técnica descrita por ZHANG e GUO (1993). Por este método, o material após ser embutido em Bakelite e polido segundo padrões metalográficos, é imerso em uma solução a quente (110 a 120 °C) por um tempo que varia de acordo com o tratamento térmico prévio do aço. Esse reagente contém:

CrO_3----------10 gramas
NaOH ----------50 gramas
ácido pícrico ------1.5 gramas
água destilada -----100 ml

A solução é preparada dissolvendo-se trióxido de cromo na água destilada, seguido pelo hidróxido de sódio e o ácido pícrico. O NaOH deve ser adicionado lentamente. Após a mistura, a solução é aquecida até 110 - 120 °C e a amostra é então imersa na solução, mantendo-a nesta temperatura. No caso do aço 10B22, o tempo de permanência nesta solução a esta temperatura foi de 4 horas, retirando-se a amostra em intervalos de uma hora para observação da evolução do ataque. O tempo superou em muito aquele previsto pelo artigo de ZANG e GUO (1993), que é de apenas uma hora. Esse reagente não foi testado para o aço E1522. Após retirar o material da solução, este deve ser lavado em água corrente abundante e em álcool, sendo secado imediatamente com jato de ar.

3.5 Análise de Imagem

Nesta etapa foram explorados os seguintes tópicos:

a - Determinação da fração de fase ferrítica em função da taxa de resfriamento;

b - Tamanho de grão austenítico;

c - Tamanho e distribuição de precipitados e inclusões no aço 10B22.

A - Sistema de análise de imagem.

A figura 16 mostra o esquema geral do sistema empregado nessas medições. As microestruturas foram examinadas no microscópio ótico Leica DMRX em aumentos de 200 e 500X, e a imagem transferida para o analisador através de uma câmera CCD/RGB. Essas imagens foram então corrigidas, eliminando-se qualquer influência de interferência, como ruídos por exemplo, aplicando-se filtros variados.

A melhoria no nível de contraste e brilho da imagem é feito automaticamente pelo programa, após os ajustes especificados pelo operador. A aplicação conjunta dos programas MOCHA (exclusivo do sistema de análise de imagens) e o COREW DRAW 5.0, permitem uma definição bem contrastada da imagem, diferenciando os níveis cinzas através de ajuste dos histogramas, destacando ao máximo as características em preto e branco da mesma.

Com a aplicação dos recursos acima, adequadas imagens binárias foram produzidas, sobre as quais foram medidas a quantidade de ferrita poligonal formada, para taxas de resfriamento de até 10 °C/s. O intervalo de

nível cinza foi corrigido convenientemente para permitir que áreas perlíticas pudessem ser medidas acuradamente.

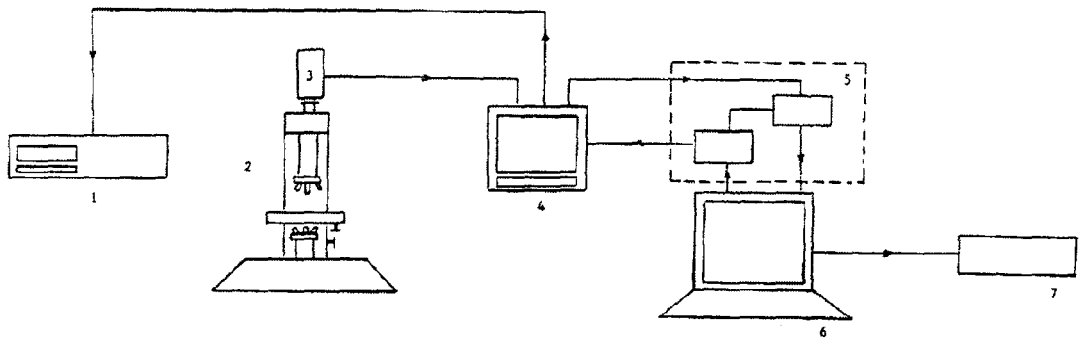


Figura 16: Sistema de análise de imagens: (1) impressora de vídeo, (2) microscópio ótico, (3) câmera de vídeo CCD/RGB e câmera fotográfica, (4) monitor de vídeo, (5) placa de digitalização, (6) computador, (7) impressora.

As imagens foram digitalizadas ("capturadas") como um arquivo antes de serem analisadas e processadas.

Quando uma imagem é digitalizada, isto é, convertida em valores numéricos, ela é transformada em elemento padrão de figura (pixel). Cada pixel tem um valor numérico correspondente à sua posição, brilho ou cor. Usando esses valores, a imagem pode ser medida e analisada/modificada matematicamente. A análise de imagem e seu processamento são baseados na modificação da posição do pixel e brilho.

A escala cinza de um pixel é uma medida da sua intensidade ou brilho, em termos de um valor numérico, que pode ser medido e modificado. A escala mais comum para análise de imagem digital, e que foi aplicada neste estudo, utiliza 256 níveis de cinza variando sua intensidade desde zero (preto) até 255 (branco) para cada pixel.

A resolução de uma imagem é determinada pelo número de píxeis e os níveis de intensidade por pixel. Um histograma intensiométrico mostra o número de ocorrências de cada nível cinza em uma imagem. O histograma é um gráfico de barras, onde o eixo horizontal representa o intervalo de todos os níveis de cinza possíveis (0 a 255), e o eixo vertical mostra o número de píxeis de cada nível cinza, em escala logarítmica. Esses dados são coletados e armazenados, podendo ser manipulados para uma redistribuição dos níveis cinza, melhorando a definição de algumas características de interesse da imagem.

Os filtros formam um outro grupo de ferramentas que auxiliam na melhoria da qualidade da imagem digitalizada. No caso das imagens em preto e branco, como foram digitalizadas para este estudo, os filtros cinzas ("gray filters") melhoram a imagem atuando matematicamente sobre as intensidades de pixel, substituindo a intensidade original por novos valores que dependem da intensidade dos píxeis vizinhos. O sistema possui uma série de tipos de filtros cinzas, que operam como matrizes mxn.

B - Preparação das amostras.

As amostras foram embutidas em resina e polidas segundo metologia padrão de metalografia. Para análise microestrutural, as amostras foram atacadas com nital 2%, enquanto que para a determinação do tamanho de grão austenítico, as amostras foram atacadas com reativos especiais, conforme já descrito, após serem resfriadas a 90 °C/s a partir de 1000°C no dilatômetro.

Para o aço E1522, o reagente a base de ácido pícrico atacou os contornos, embora de maneira não muito homogênea. O realce dos contornos de grão desse material

tornaram-se mais nítidos usando técnicas de luz polarizada.

C - Digitalização das imagens.

Para verificação da fração de ferrita poligonal formada, foram digitalizadas 10 imagens, em campos distintos para cada corpo de prova com aumento de 200X, extraíndo-se a média das porcentagens de fases para cada um. Analisou-se no total 120 imagens (60 para cada aço), resfriadas nas velocidades de 0.25 até 10 °C/s, a partir de 1000 °C.

Para comparação do tamanho de grão austenítico no analisador de imagens, o processo de digitalização foi igual àquele adotado na contagem de fases. Aqui foram utilizados os corpos de prova resfriados a 90°C/s dos dois aços. Para cada corpo de prova digitalizou-se 5 imagens com aumento de 500X, aplicando-se os recursos de filtragem, remapeamento e criação de "overlays" (sobreplanos coloridos).

O processo de reconstrução dos grãos foi realizado através do aplicativo Paintbrush do Windows. Adotou-se o aumento de 500X porque, sendo os grãos muito refinados, a operação da imagem é facilitada.

Finalmente, quanto ao tamanho e distribuição de precipitados e inclusões no aço 10B22, procurou-se caracterizá-los nesse aço após tratamento térmico prévio de normalização, onde ocorre a presença massiva de TiN precipitado devido ao processo de fabricação. Digitalizou-se 10 imagens do aço 10B22, sem ataque e polido em alumina 0.05μm e em cada imagem quantificou-se os precipitados e as inclusões pela área (μm2).

C.1 - Fração de ferrita poligonal formada.

A figura 17 mostra a sequência de passos aplicados no cálculo das porcentagens de fases. Após a imagem ser digitalizada e filtrada - figura 17(a) - as fases em destaque são separadas, remapeando-se as intensidades de pixel e ajustando-se o histograma da imagem rescalonando seus níveis cinza, de tal forma que a imagem fique exclusivamente em preto e branco - figura 17(b). Após esse ajuste um novo histograma é criado a partir da imagem remapeada, e aí é possível colorir a mesma com sobreplanos ("overlays") como mostra a figura 17(c). O cálculo da porcentagem de fases é feito através da soma das áreas coloridas. No exemplo da figura 17(c):

Ferrita = área verde = S1 (11)

Perlita = área vermelha = S2 (12)

% ferrita = { S1/(S1 + S2)} x 100% (13)

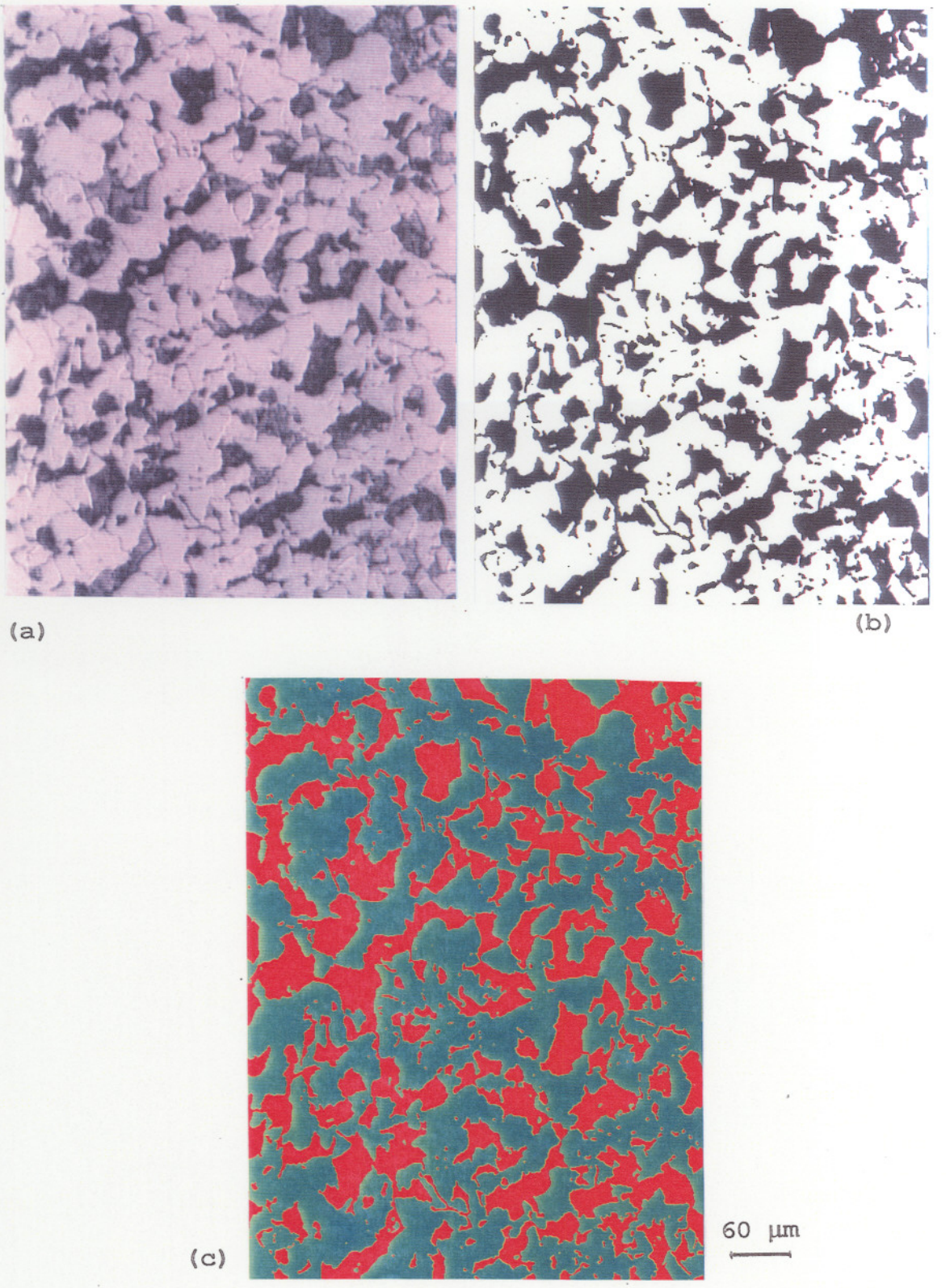


Figura 17: Etapas para cálculo da porcentagem de ferrita poligonal formada. (a) imagem digitalizada; (b) imagem remapeada; (c) imagem colorida por "overlays".

C.2 - Tamanho de grão.

As figuras 18 e 19 mostram o procedimento aplicado nas imagens, para a obtenção da variação do tamanho de grão das amostras. Nestes casos foi calculado o diâmetro feret dos grãos, obtendo-se a distribuição dos tamanhos, indicando o intervalo entre o maior e o menor tamanho de grão, conforme especifica a norma ASTM E112-88.

O sistema de análise de imagens, apesar de possuir recursos de reconstrução de grãos, como indicado na sequência das figuras 18(a) até 18(d), não possui um aplicativo que forneça o tamanho de grão ASTM diretamente. Através do MOCHA, somente é possível calcular-se o intervalo de distribuição dos diâmetros feret dos grãos individuais das amostras. A norma ASTM E112 porém, diz que medidas de diâmetro feret não devem ter a média calculada para determinar o tamanho de grão médio ASTM da amostra.

O diâmetro feret descreve a forma de um objeto. É um parâmetro que fornece o diâmetro de um objeto circular fictício que tem a mesma área que o objeto que está sendo medido. Este número é frequentemente comparado com os comprimentos dos eixos maior e menor do objeto medido. Esta comparação é usada para o usuário "sentir" o tanto quanto circular é o objeto medido.

C.3 - Tamanho e distribuição de precipitados e inclusões no aço 10B22.

O procedimento utilizado para a quantificação de TiN precipitado no aço com boro e de outras inclusões está esquematizado na figura 20.

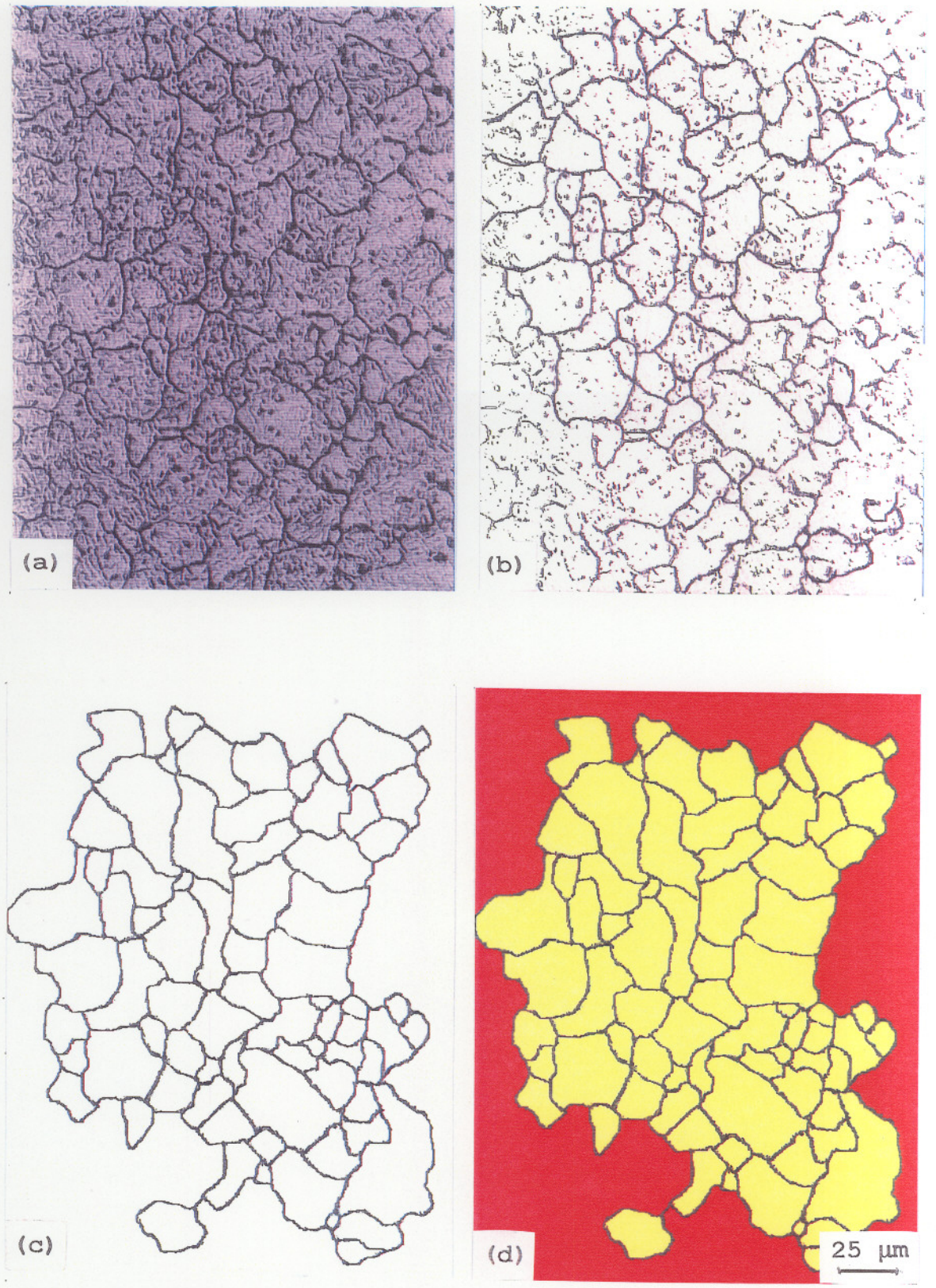
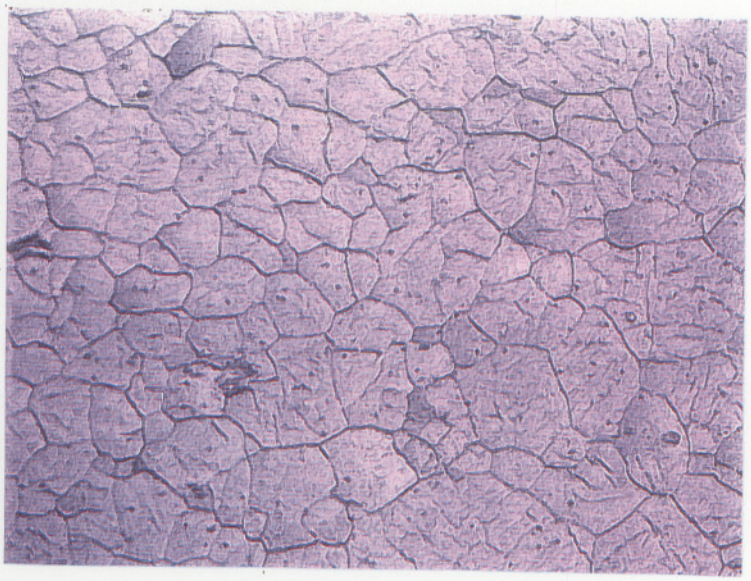
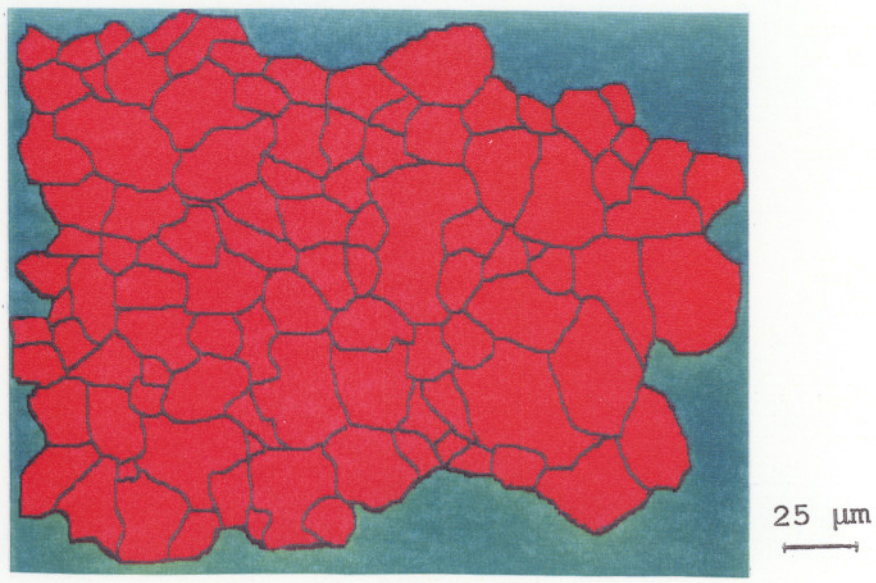


Figura 18: Análise dos grãos austeníticos do aço E1522. (a) imagem digitalizada; (b) imagem filtrada; (c) imagem remapeada; (d) imagem colorida com overlay.



(a)



(b)

Figura 19: Análise dos grãos austeníticos no aço 10B22. (a) Imagem digitalizada; (b) Imagem colorida com overlay.

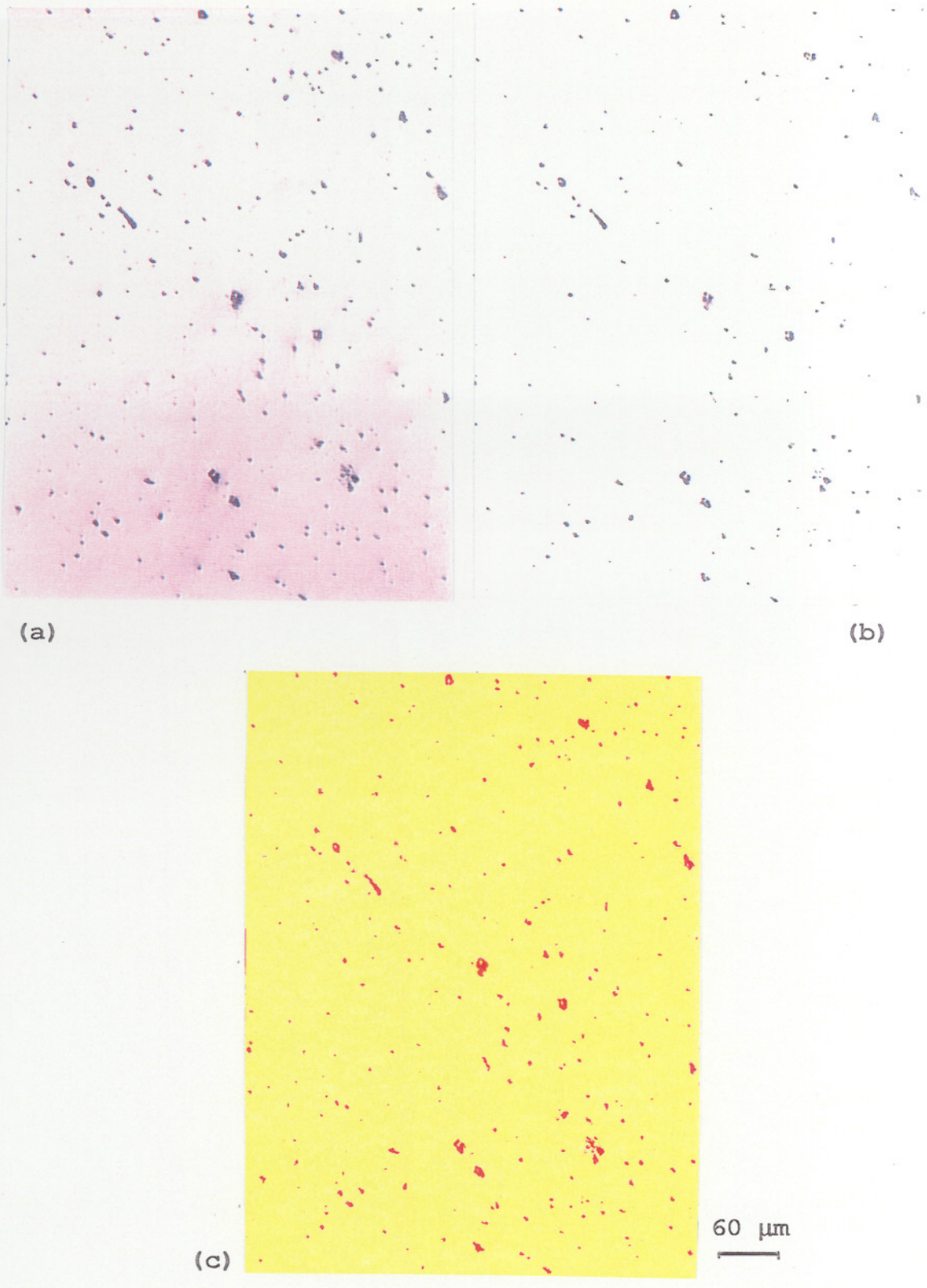


Figura 20: Distribuição de precipitados e inclusões no aço 10B22. (a) imagem digitalizada; (b) imagem remapeada; (c) imagem colorida com overlay.

3.6 -Tratamentos térmicos.

Como um dos objetivos deste trabalho é o de indicar o melhor tratamento térmico, aplicado ao aço 10B22, para obtenção de uma estrutura predominantemente acicular (martensítica), procurou-se associar os resultados das análises metalográficas das amostras ensaiadas no dilatômetro com aquelas amostras resfriadas em vários meios. Para isso, quatro amostras do aço 10B22 foram aquecidas até 1000°C em um forno elétrico EDG a uma taxa de 6°C/min, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos. Cada amostra foi então resfriada em vários meios: água, óleo, ar e no forno.

A análise conjunta dos resultados metalográficos das amostras ensaiadas no dilatômetro com as amostras tratadas termicamente no forno elétrico, juntamente com as curvas de resfriamento contínuo, permitirão definir o meio de têmpera mais adequado para resfriar o aço com 30 ppm de boro e obter uma estrutura martensítica.

4 - Resultados

4.1 - Caracterização microestrutural dos aços estudados.

Ao longo do desenvolvimento deste projeto, foram estudados dois aços C-Mn de composição química semelhante, conforme indicado na tabela 02. Após um tratamento térmico prévio de normalização, para homogenização das estruturas dos materiais, estes foram caracterizados metalograficamente, conforme mostram as micrografias das figuras 21 (a) e 21(b).

Complementando a análise dos materiais, no aço com boro foi encontrado uma quantidade considerável de um precipitado de cor dourada, caracterizado por análise difratométrica como sendo nitreto de titânio, muito comum nesta classe de aço, indicado na figura 22.

Através da aplicação do sistema de análise de imagens indicado na figura 16, foi feito um estudo da distribuição desses precipitados e inclusões, quantificando-os pela área em μm^2, conforme mostra o diagrama de distribuição da figura 23, baseando-se nas imagens digitalizadas da figura 20. Verificou-se que a grande maioria das partículas precipitadas no aço 10B22 tem área inferior a $20\mu m^2$. As partículas de nitreto de titânio destacam-se pelo seu tamanho superior a $20\mu m^2$. Observou-se também que estas estão uniformemente distribuídas.

(a) 16µm

(b)

Figura 21: Micrografias, com luz polarizada, dos aços normalizados. (a) 10B22: microestrutura ferrítica poligonal e intragranular, perlita refinada e bainita. (b) E1522: microestrutura de ferrita poligonal e intragranular e perlita refinada. Ataque: Nital 2%

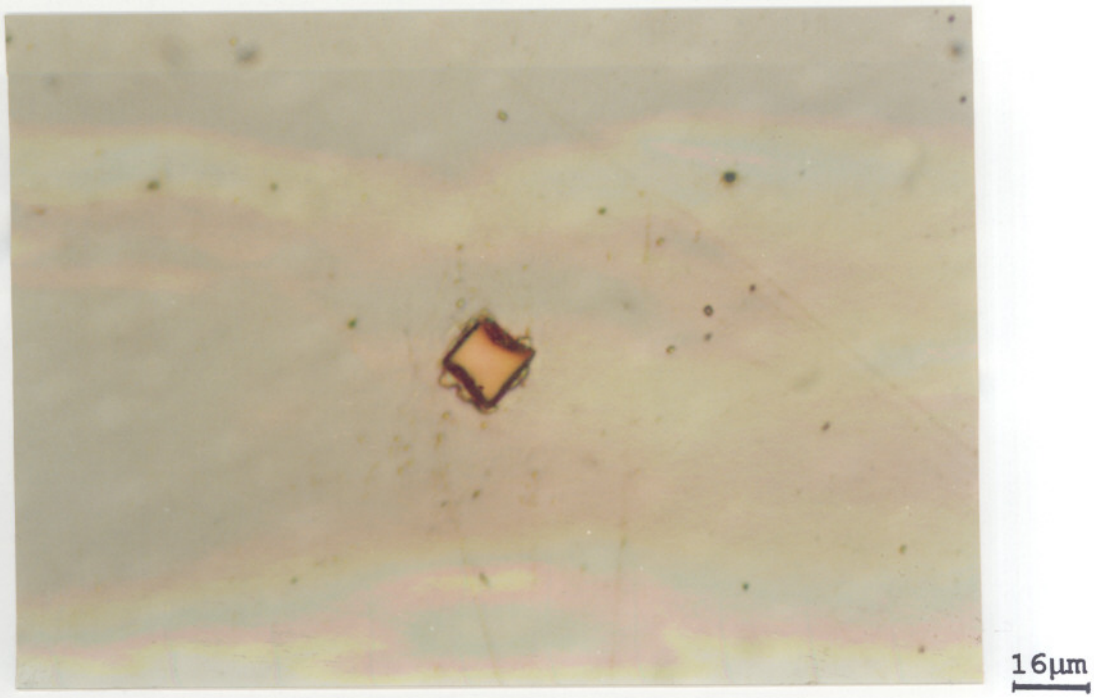


Figura 22: Precipitado de nitreto de titânio (TiN) no aço 10B22, observado por metalografia ótica.

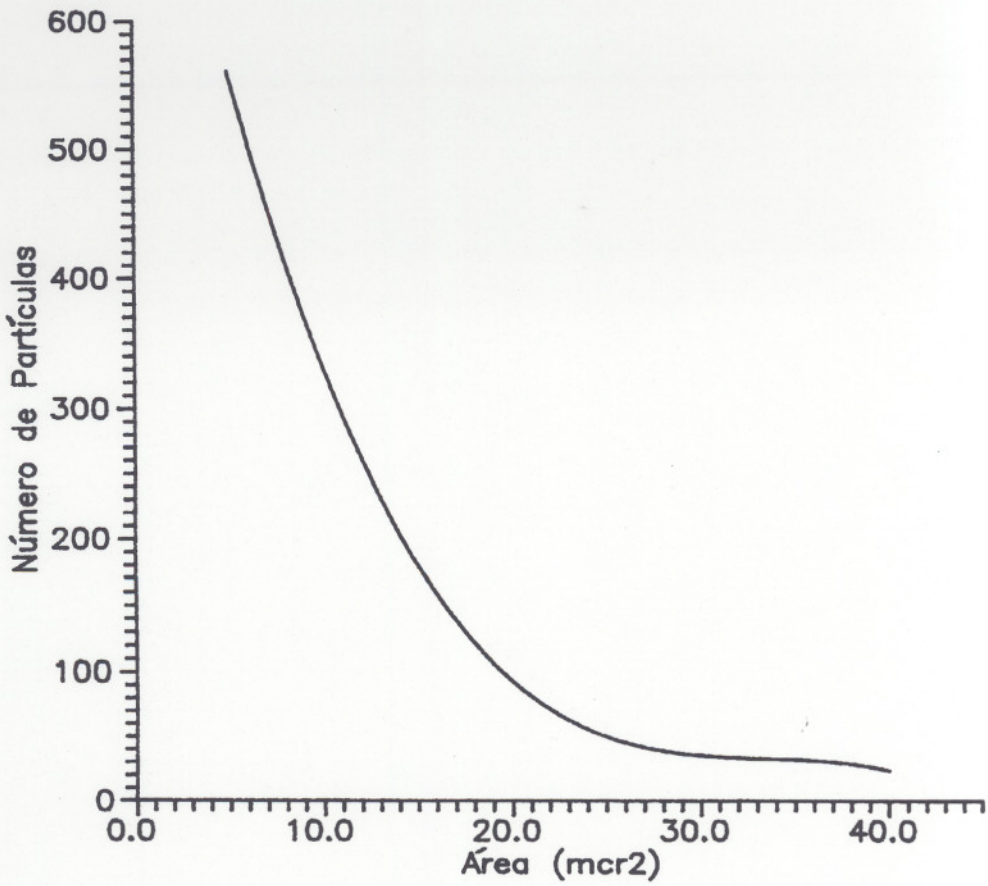
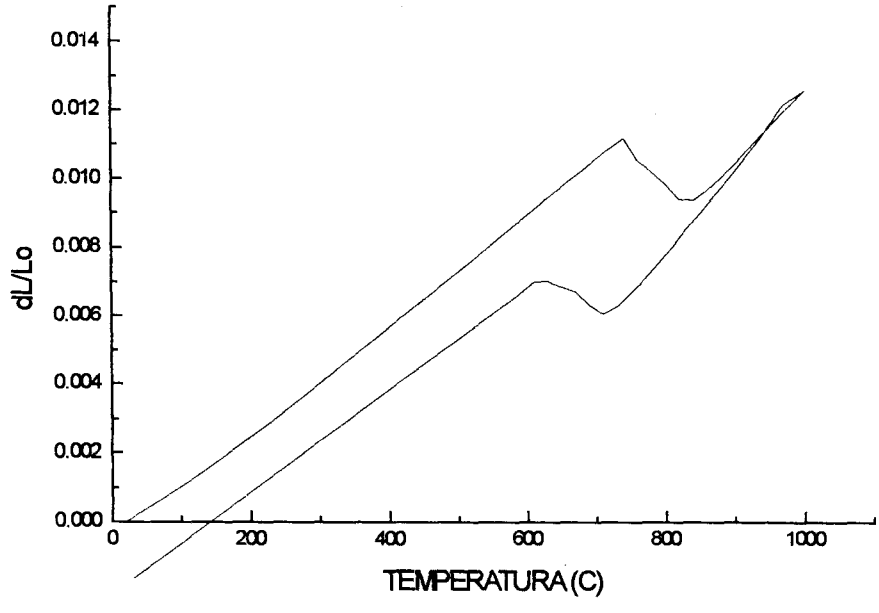


Figura 23: Distribuição e dimensão das partículas precipitadas no aço 10B22.

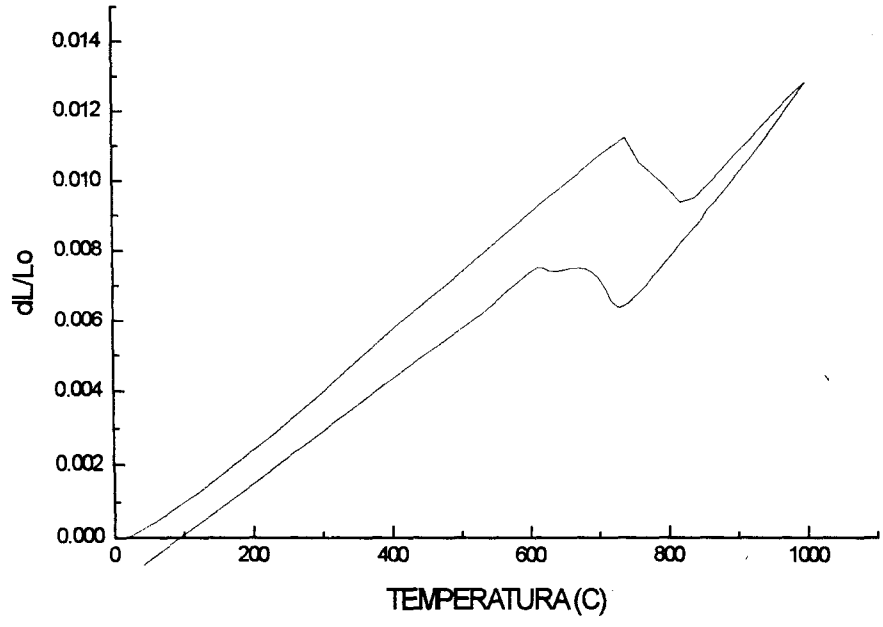
4.2 - Ensaios dilatométricos.

A análise dos resultados dilatométricos experimentais, está vinculada ao objetivo de determinar-se as temperaturas de início e fim de transformação de fases nos ensaios por resfriamento contínuo, traçando-se, a partir desses resultados, as curvas CCT dos aços ensaiados.

As figuras 24 a 30 ilustram os ciclos de expansão térmica dos aços 10B22 e E1522, nas várias taxas de resfriamento aplicadas, permitindo uma excelente comparação do comportamento de transformação dos dois aços. Essas curvas de expansão indicadas, são resultantes dos ciclos térmicos programados, conforme mostrado na figura 10.

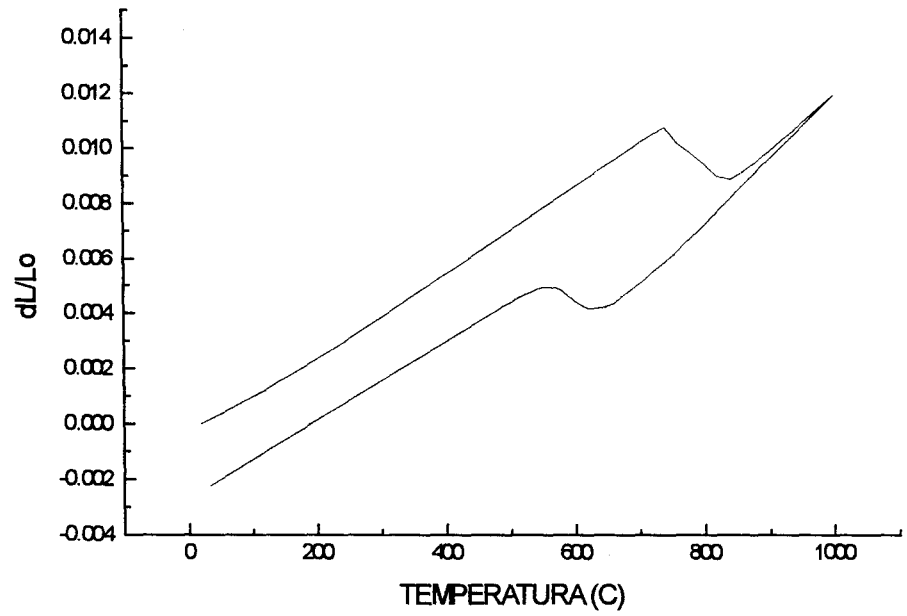


(a)

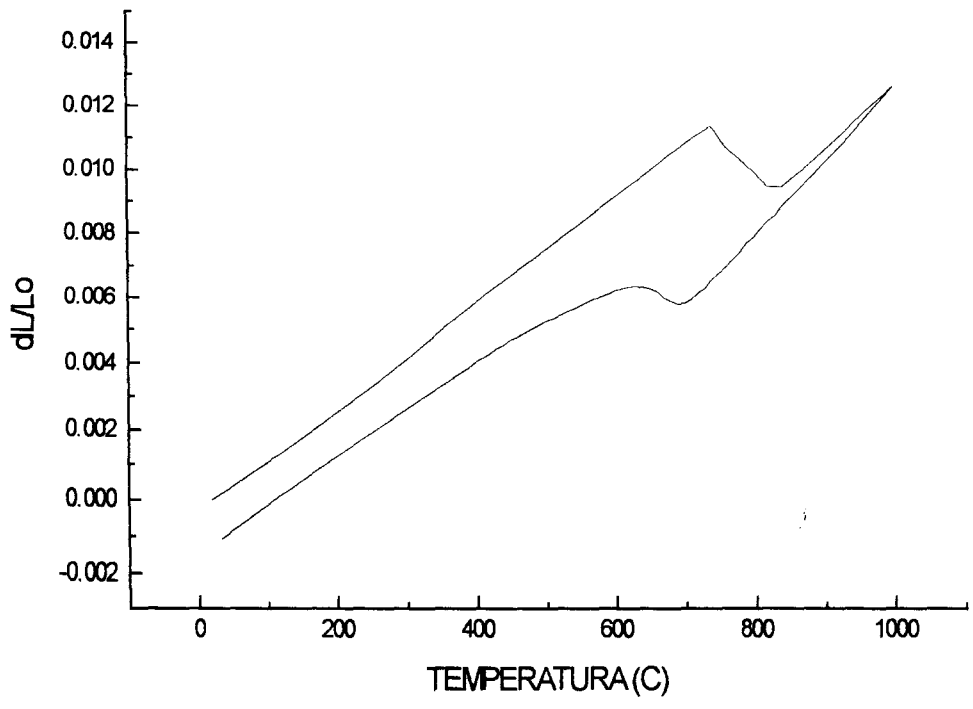


(b)

Figura 24 Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 0.25 °C/s. (a)10B22; (b)E1522.

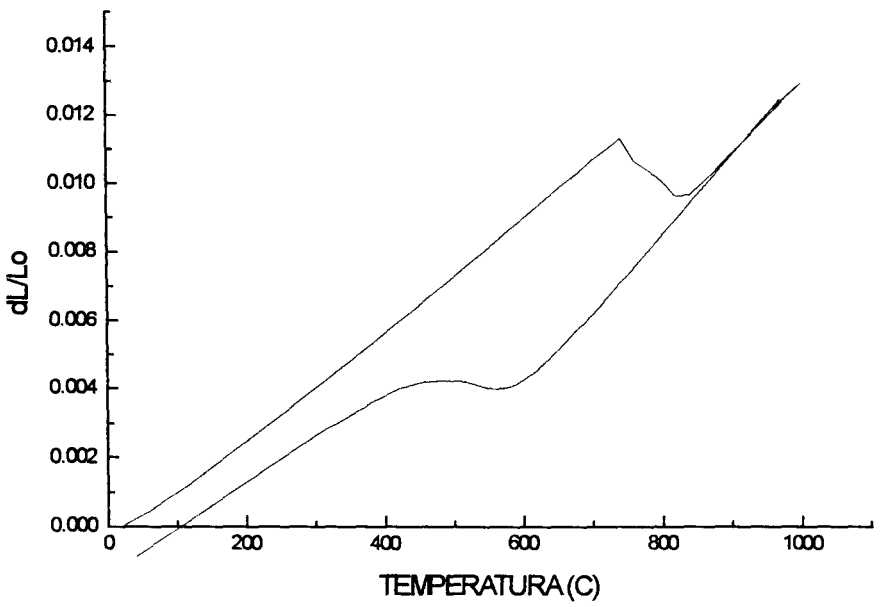


(a)

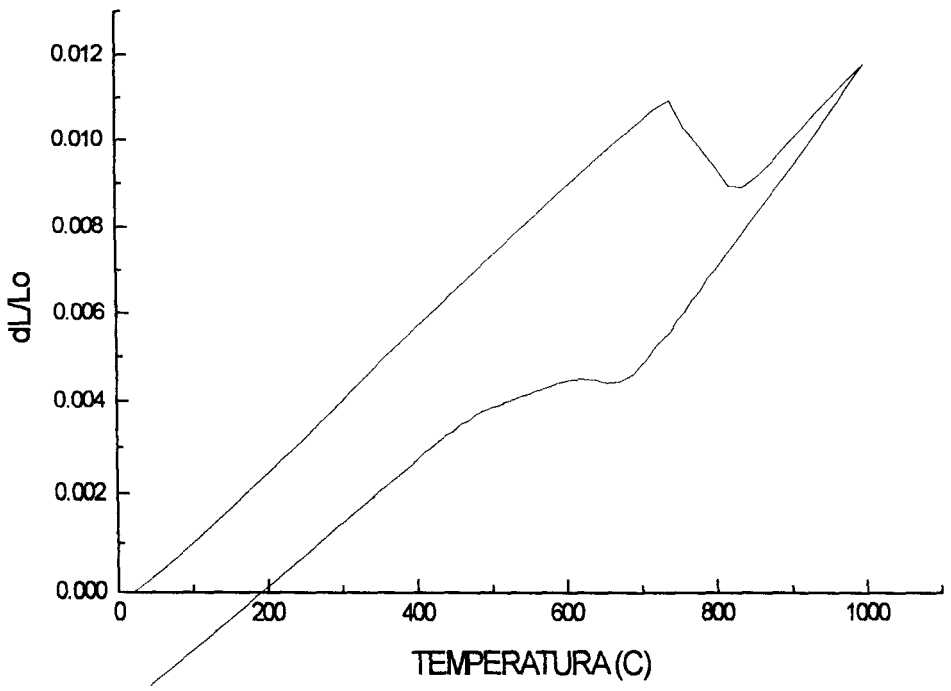


(b)

Figura 25: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 5 °C/s. (a)10B22; (b)E1522.

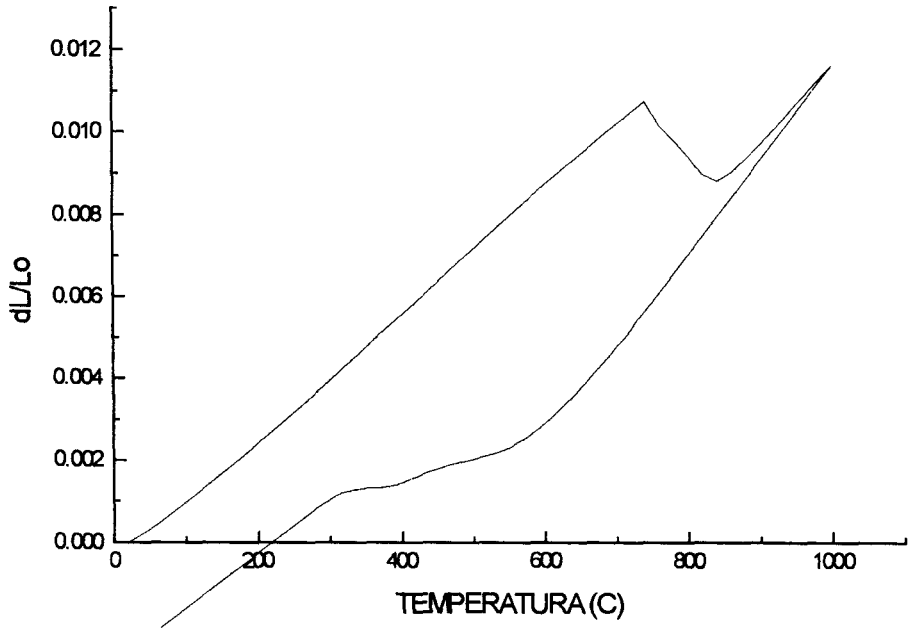


(a)

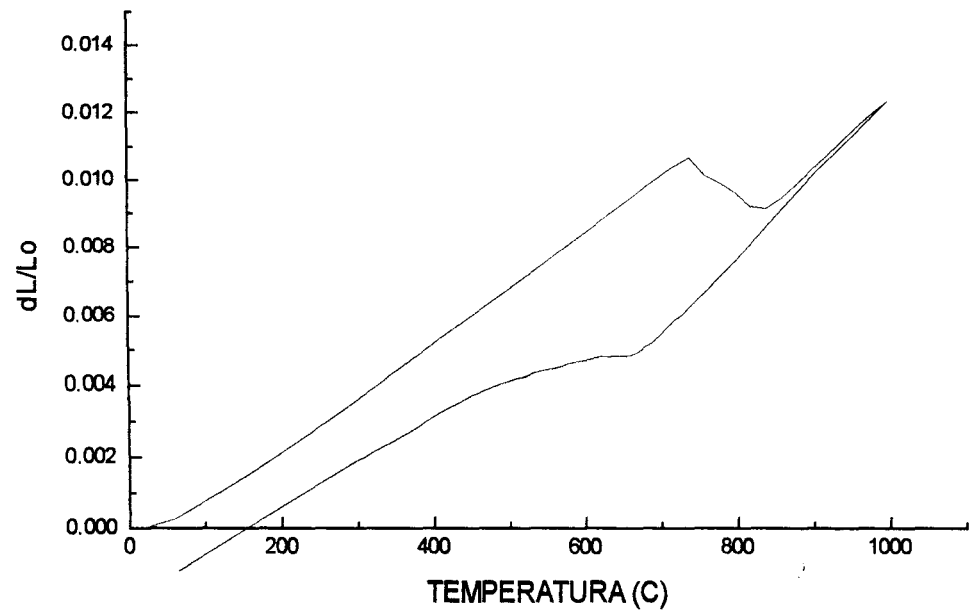


(b)

Figura 26: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 10 °C/s. (a)10B22, (b)E1522.

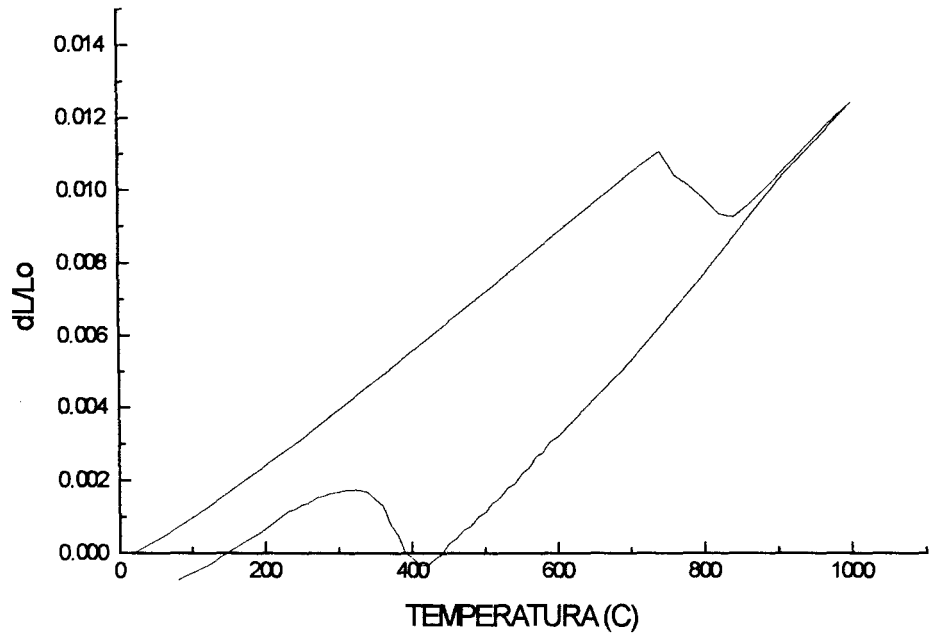


(a)

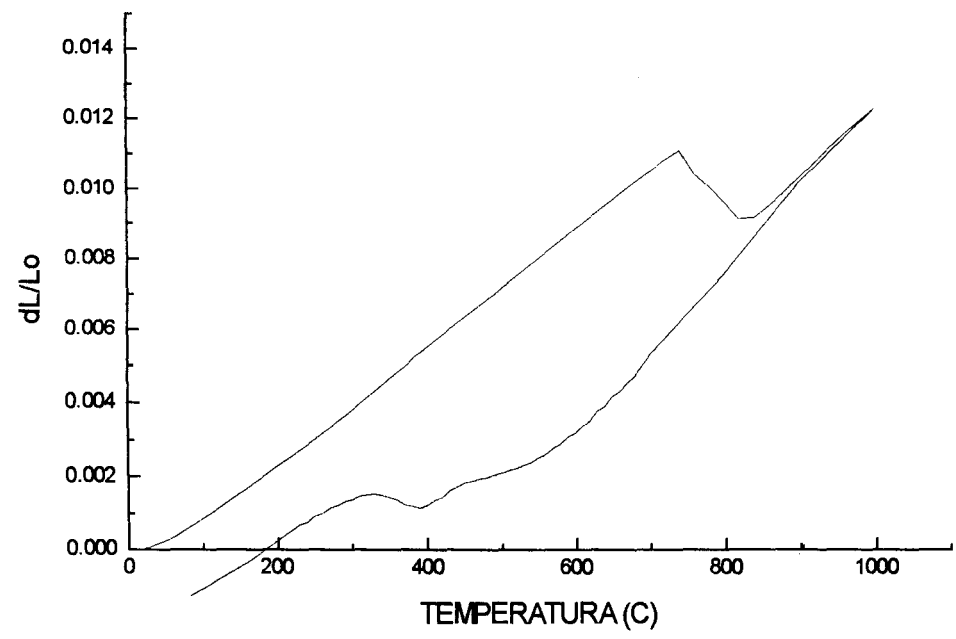


(b)

Figura 27: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 20 °C/s. (a)10B22, (b)E1522.

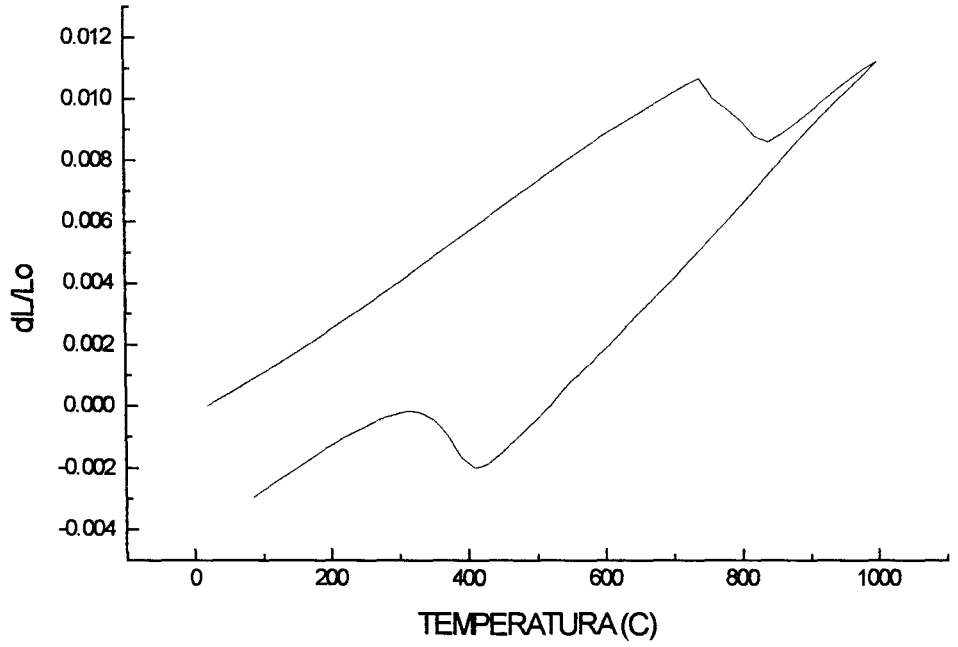


(a)

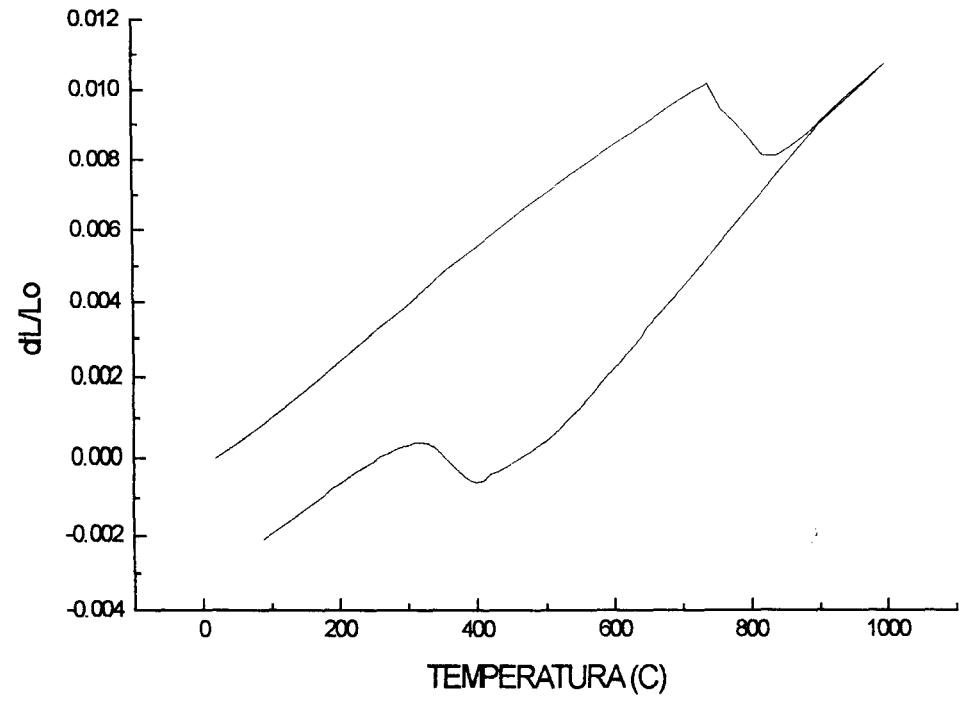


(b)

Figura 28: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 40 °C/s. (a)10B22, (b)E1522.

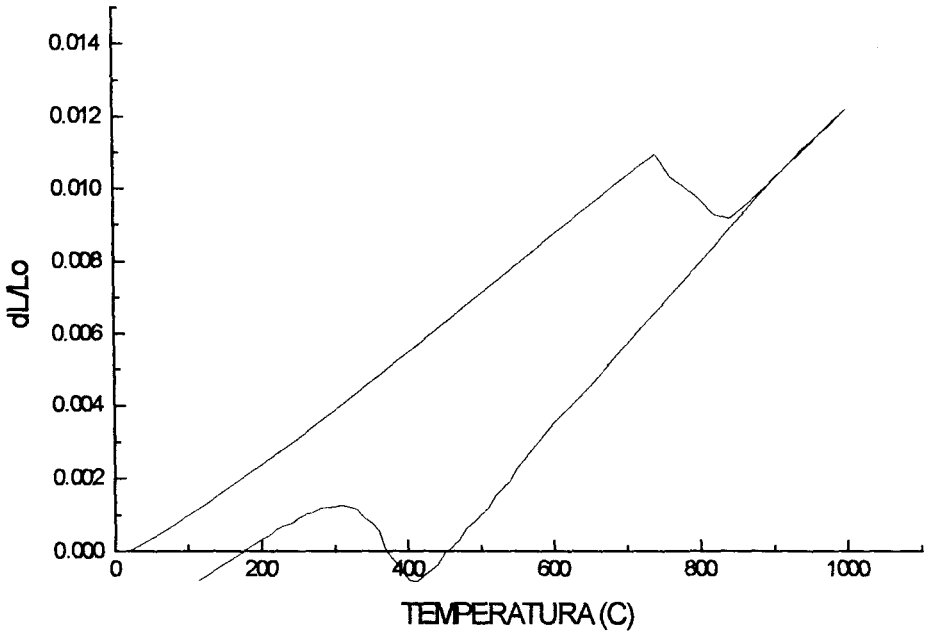


(a)

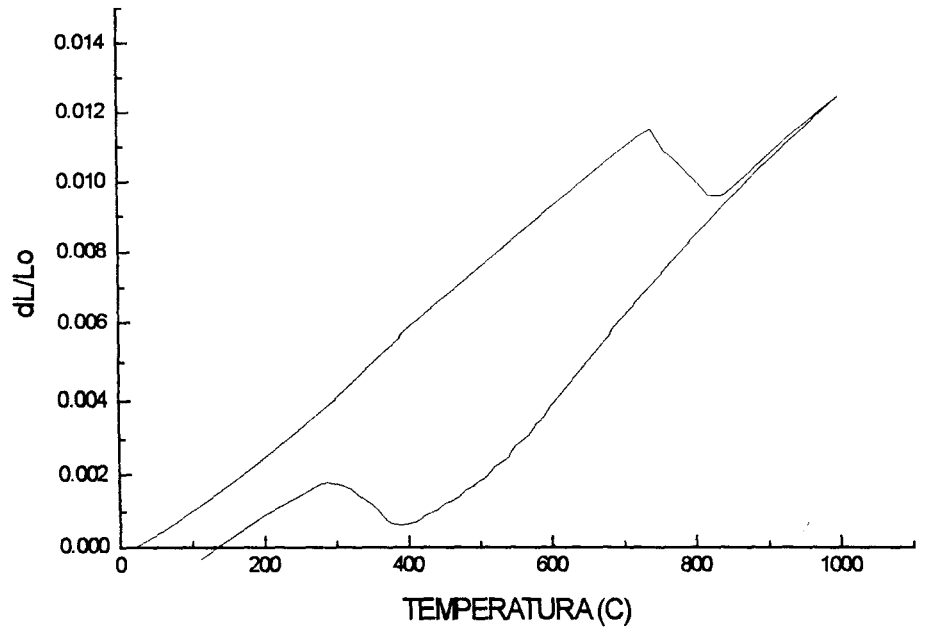


(b)

Figura 29: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 60 °C/s. (a)10B22; (b)E1522.



(a)



(b)

Figura 30: Curva de expansão dilatométrica para uma taxa de resfriamento de 90 °C/s. (a)10B22; (b)E1522.

4.2.1 - Transformação α para γ.

Na etapa de aquecimento dos corpos de prova (0.25°C/s), aplicando-se a sobreposição das curvas dL/Lo = $f(\theta)$ e $d(dL/Lo)/d\theta = f'(\theta)$, as temperaturas de início (θ_i) e fim (θ_f) de transformação da fase α para γ foram determinadas para cada ensaio realizado, encontrando-se os seguintes valores médios:

- para o aço 10B22: θ_i = 736°C e θ_f = 835°C
- para o aço E1522: θ_i = 735°C e θ_f = 831°C

Esses resultados mostram que não há diferenças significativas no intervalo de temperatura de transformação α para γ nos dois aços. Essas são as temperaturas críticas A_{c1} e A_{c3}, respectivamente.

Das análises das curvas de aquecimento, com base nos valores de expansão dos dois aços calculou-se o coeficiente de expansão médio para a fase ferrítica (α_α) no intervalo de temperatura entre 50°C e 700°C, através da equação 01, obtendo-se os valores 14.2×10^{-6} $°C^{-1}$ para o aço 10B22 e 14.8×10^{-6} $°C^{-1}$ para o aço E1522. Generalizando, dada as condições iguais de aquecimento e semelhança de composição química, o valor médio do coeficiente de dilatação experimental da fase α foi de 14.5×10^{-6} $°C^{-1}$.

4.2.2 - Curvas de resfriamento:

De modo análogo ao segmento de aquecimento , no resfriamento as temperaturas de início e fim de transformações de fases foram determinadas pela sobreposição das curvas $dL/Lo = f(\theta)$ e $d(dL/Lo)/d\theta = f'(\theta)$. Nos casos mais complicados, onde ocorrem as transformações dos produtos intermediários, aplicou-se o método tradicional (SPEICH e SCOONOVER, 1988), traçando-se tangentes à curva, estimando-se um percentual inicial e final de transformação (2 a 3% no início e 97 a 98% no fim).

Nos ensaios onde a taxa de aquecimento e resfriamento foram as mesmas (0.25°C/s), determinou-se as temperaturas críticas de resfriamento A_{r1} e A_{r3}:

- para o aço 10B22: A_{r1} = 640°C e A_{r3} = 729°C;
- para o aço E1522: A_{r1} = 625°C e A_{r3} = 741°C.

Ainda a partir das curvas de resfriamento, estas permitiram obter a temperatura Ms (temperatura de início de transformação martensítica) para os dois materiais estudados. Das curvas de resfriamento de 20°C/s para o aço 10B22 e de 40°C/s para o aço E1522, obteve-se:

$$Ms_{10B22} = 419°C \qquad e \qquad Ms_{E1522} = 412°C$$

Essas temperaturas, obtidas experimentalmente, aproximam-se muito daquela prevista por um modelo teórico proposto por MUKERJEE et alli (1986), calculada em função da composição química do aço, conforme a relação (14) abaixo, onde obteve-se:

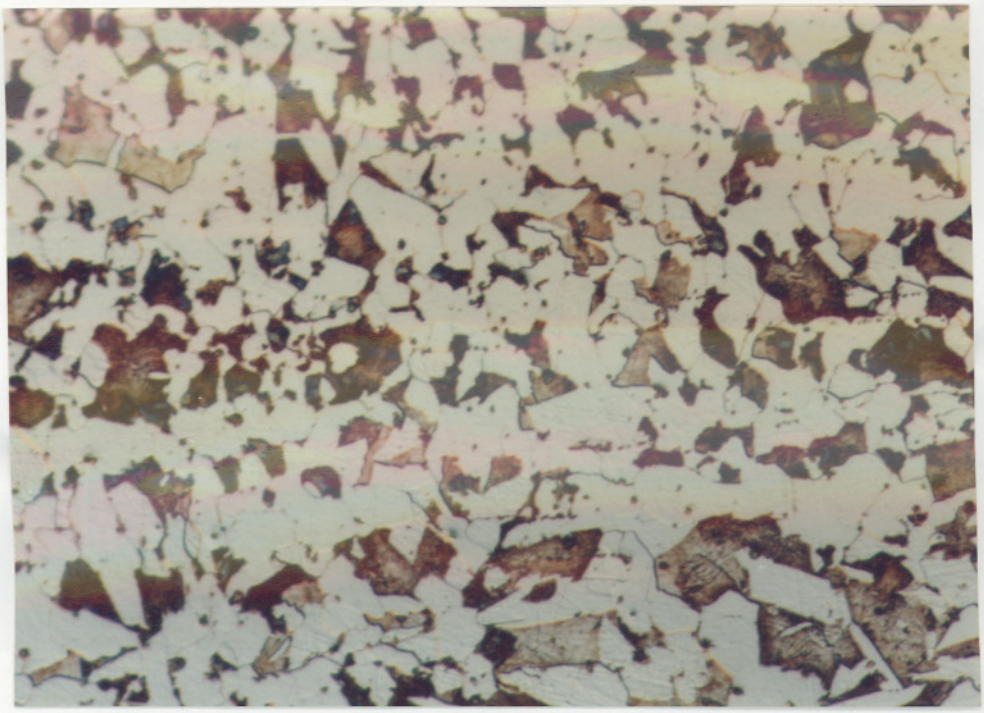
$$Ms(K) = 785 - 453\,(\%C) - 16.9(\%Ni) + 15(\%Cr) - 9.5(\%Mo) - 71.5(\%C)(\%Mn) - 67.6(\%C)(\%Cr) + 217(\%C)^2 \qquad (14)$$

$$Ms_{T(10B22)} = 407°C/s \qquad e \qquad Ms_{T(E1522)} = 409°C$$

4.3 Produtos de transformação por resfriamento contínuo: metalografia ótica.

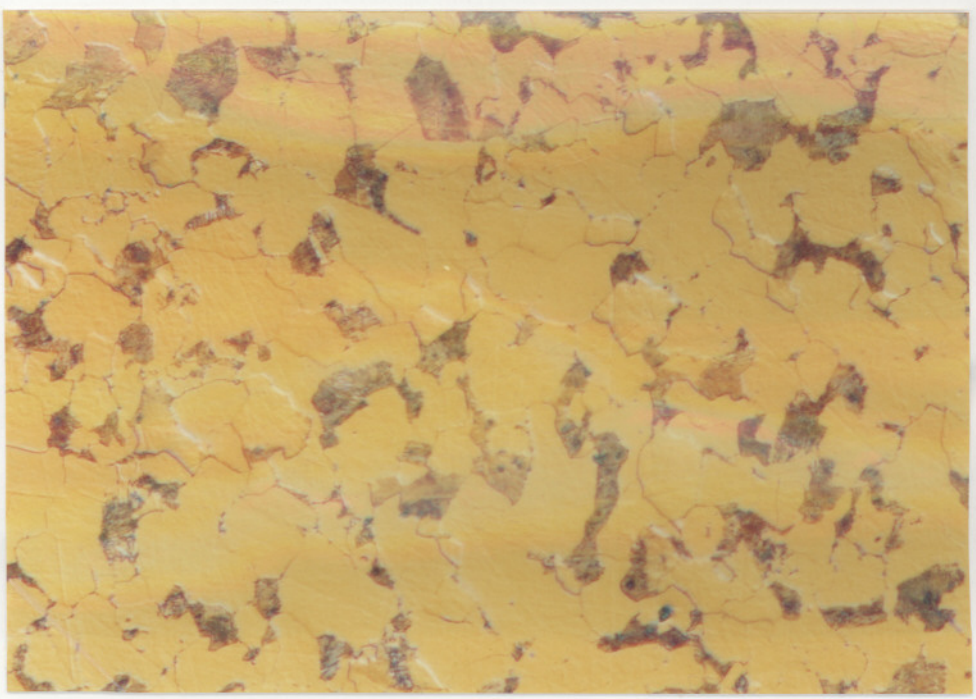
A confirmação dos produtos de transformação obtidos a partir dos ensaios dilatométricos, só é possível através de uma minuciosa análise metalográfica que, juntamente com as curvas de resfriamento, permitem determinar as microestruturas resultantes.

As micrografias indicadas nas figuras 31 a 37, permitem uma comparação entre os produtos de transformação obtidos nos aços 10B22 e E1522, em função da taxa de resfriamento ($d\theta/dt$), mostrando a evolução microestrutural dos mesmos. Em todos os corpos de prova, o reagente aplicado para revelação da microestrutura foi Nital 2%. Na documentação fotográfica apresentada, destaca-se a aplicação de luz polarizada.



(a)

16μm

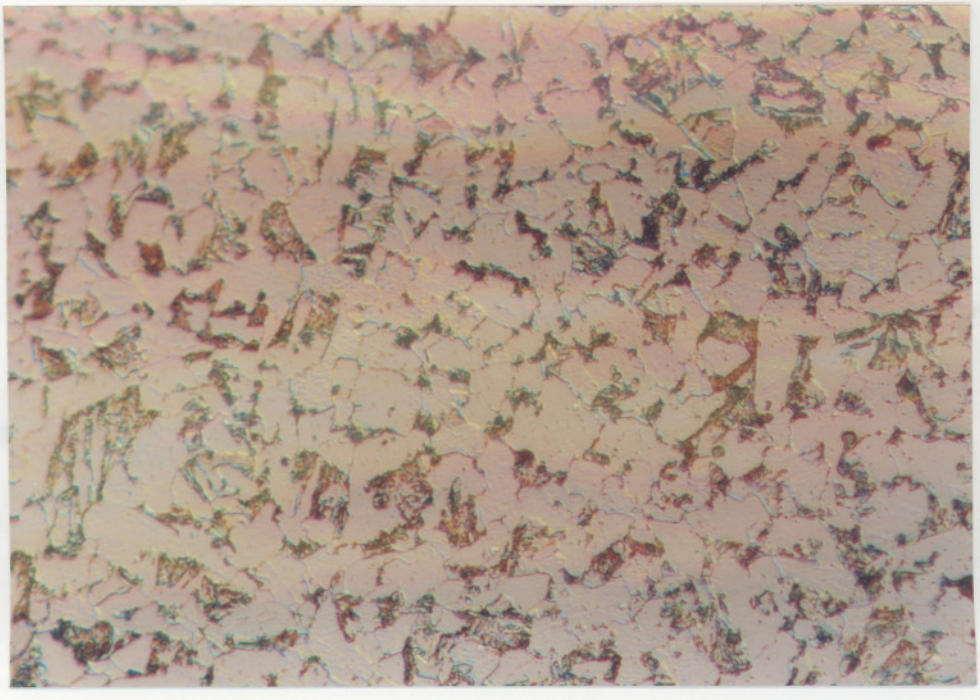


(b)

Figura 31: Micrografias dos aços (a)10B22 e (b)E1522 para $d\theta/dt$ = 0.25 °C/s. Microestruturas ferrítica - perlítica.

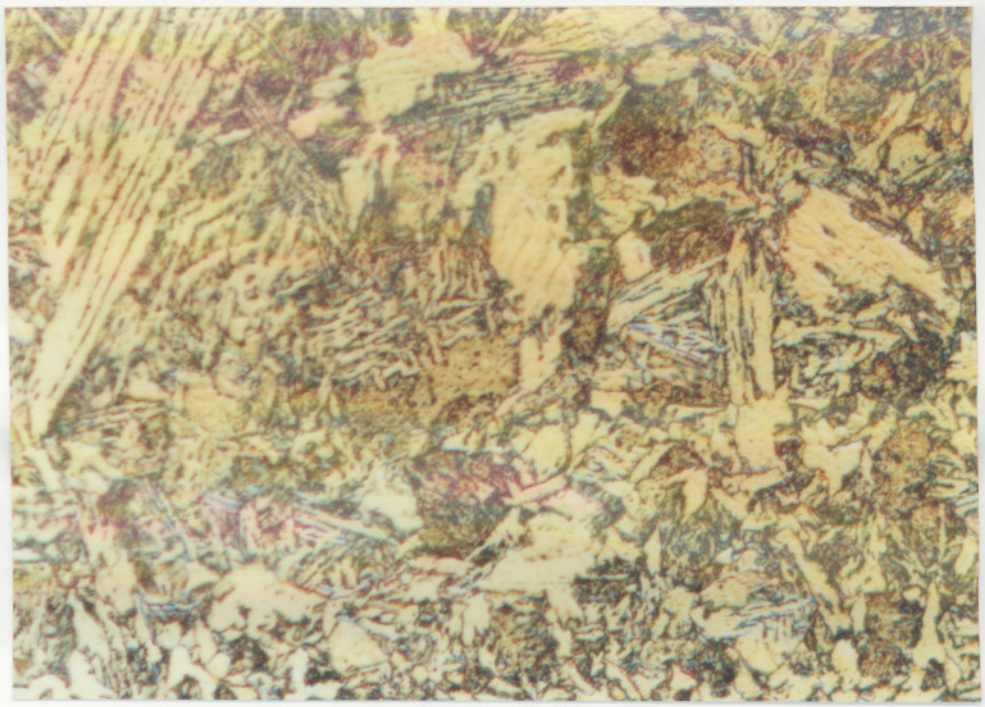
EESC-USP
Biblioteca
CAMPUS DE S. CARLOS

(a) 16μm



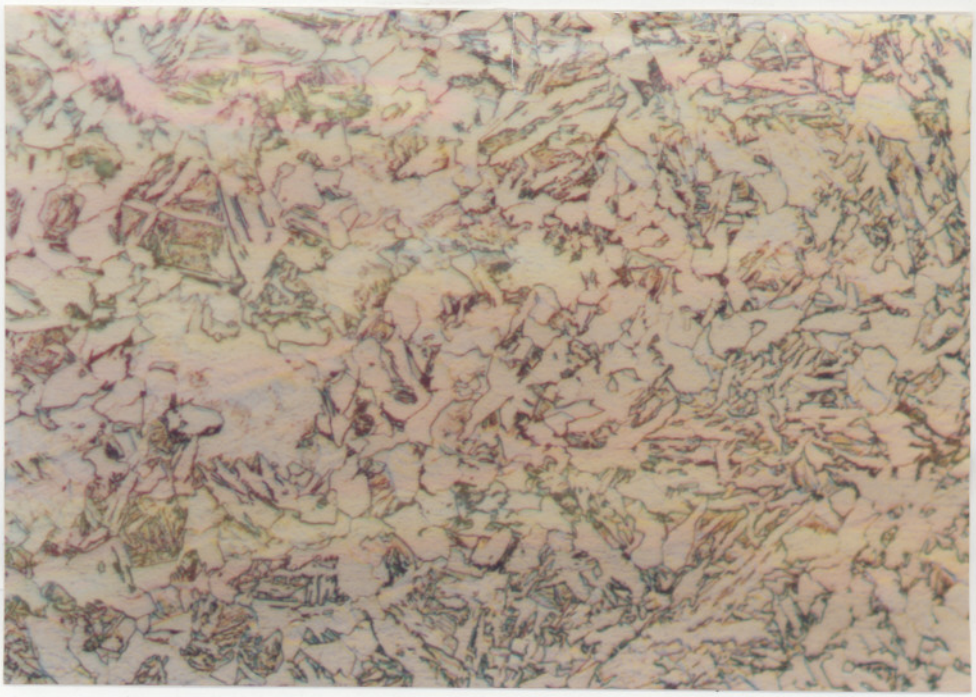
(b)

Figura 32: Micrografias dos aços para $d\theta/dt$ = 5 °C/s. (a)10B22: ferrita poligonal e intragranular e perlita refinada. (b)E1522: predomínio de ferrita poligonal e perlita refinada.



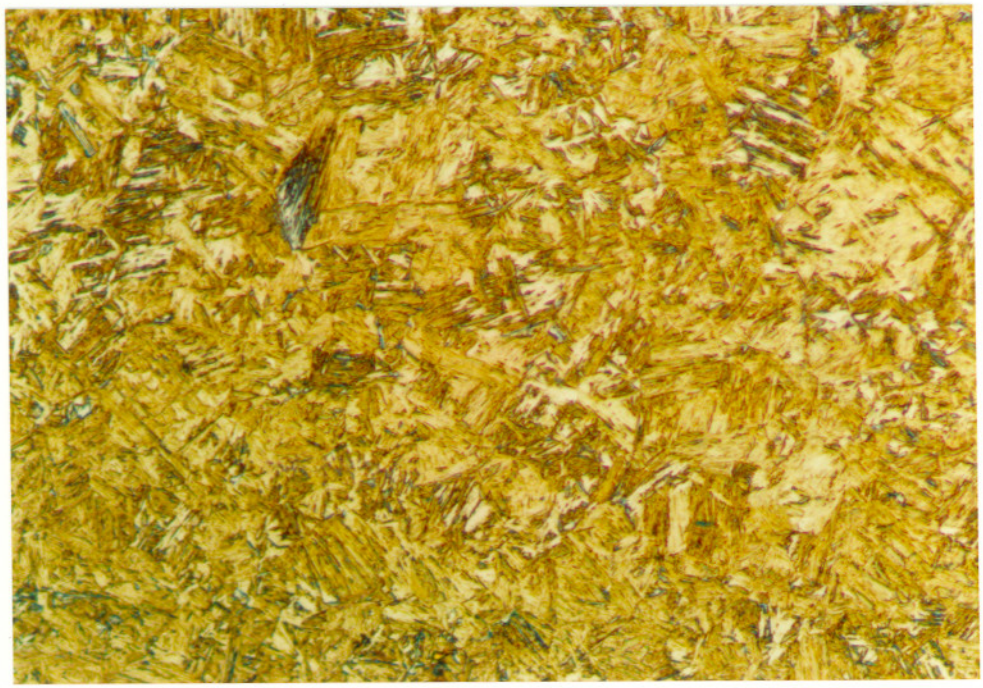
(a)

16μm



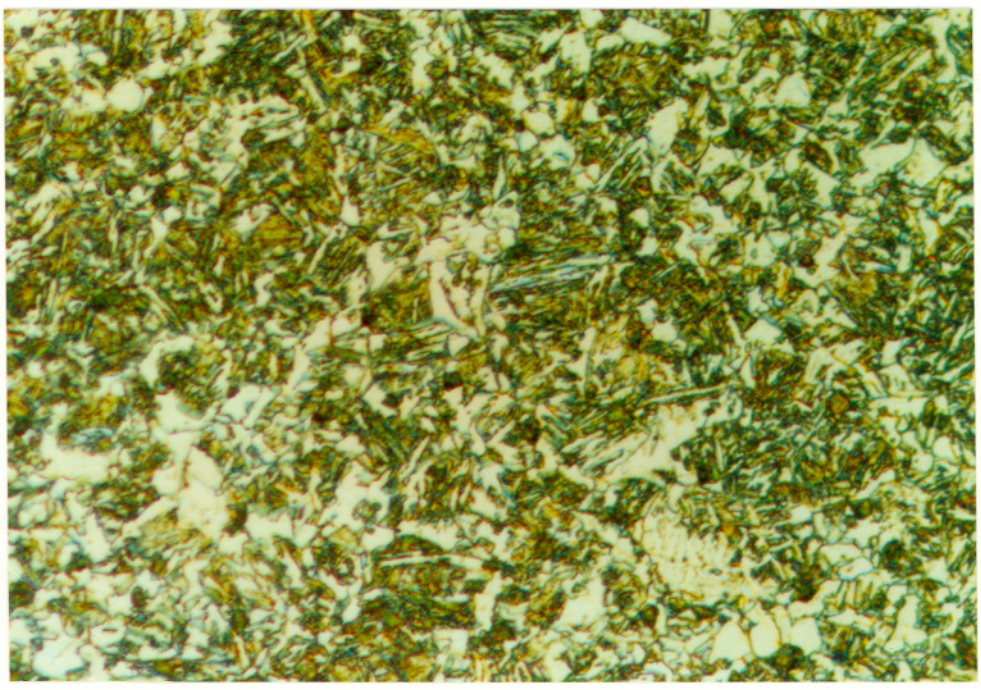
(b)

Figura 33: Micrografias dos aços para $d\theta/dt$ = 10 °C/s. (a)10B22: estrutura acicular e intragranular + bainita. (b)E1522: ferrita poligonal e colônias de ferrita intragranular.



(a)

16µm

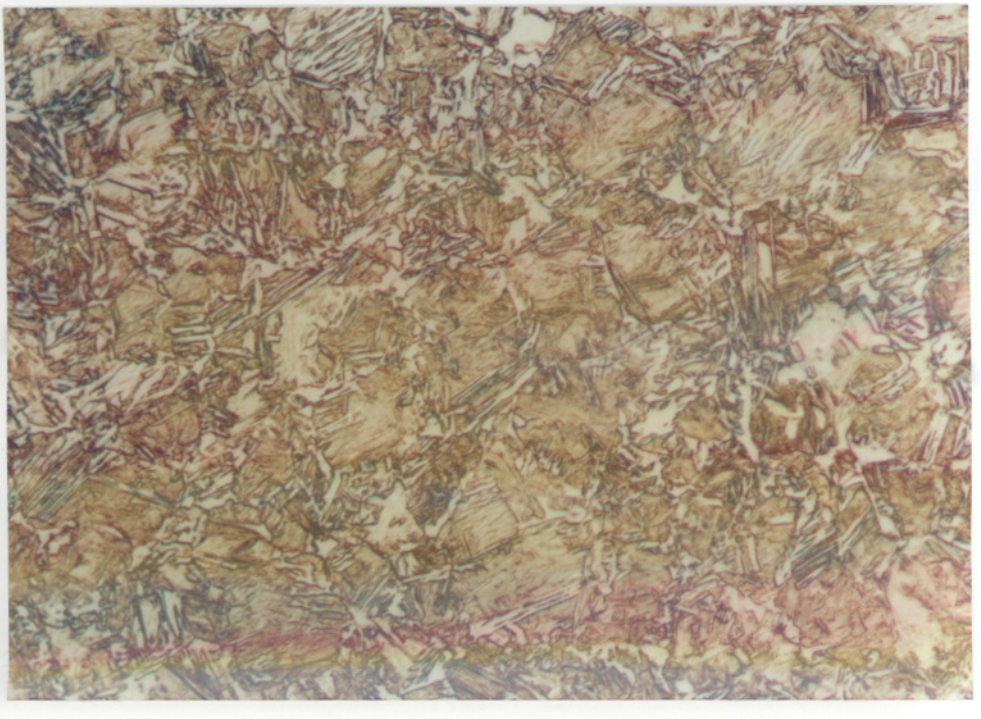


(b)

Figura 34: Micrografias dos aços para $d\theta/dt$ = 20 °C/s. (a)10B22: microestrutura bainítica e martensítica acicular predominante. (b)E1522: ferrita poligonal + bainita ferrítica.

(a)

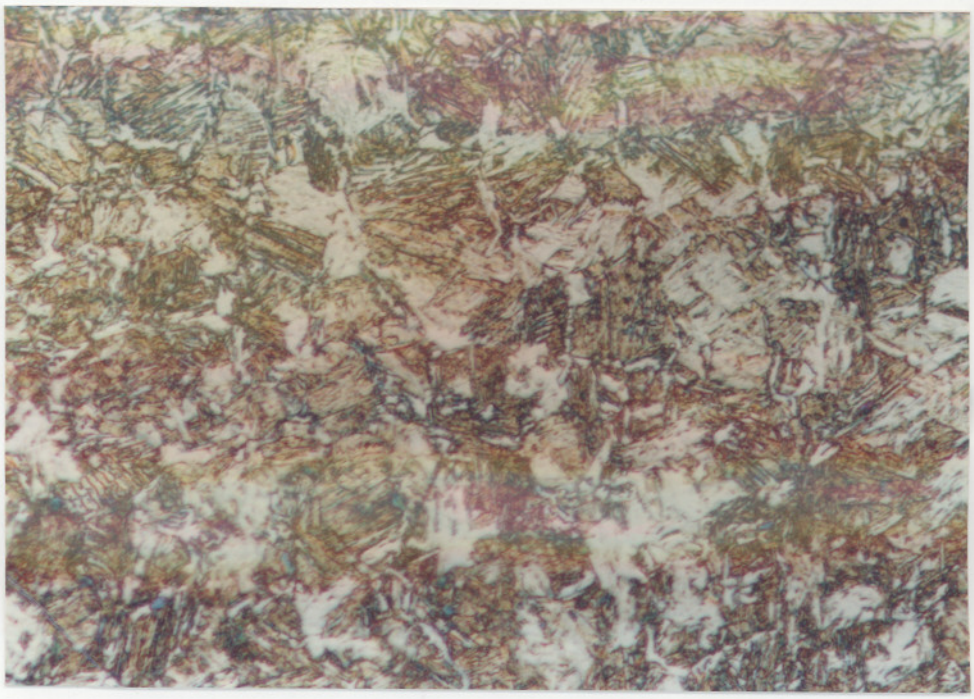
16µm



(b)

Figura 35: Micrografias dos aços para $d\theta/dt = 40°C/s$. (a) 10B22: predominantemente martensítica; (b) E1522: bainita + martensita e colônias de ferrita intragranular.

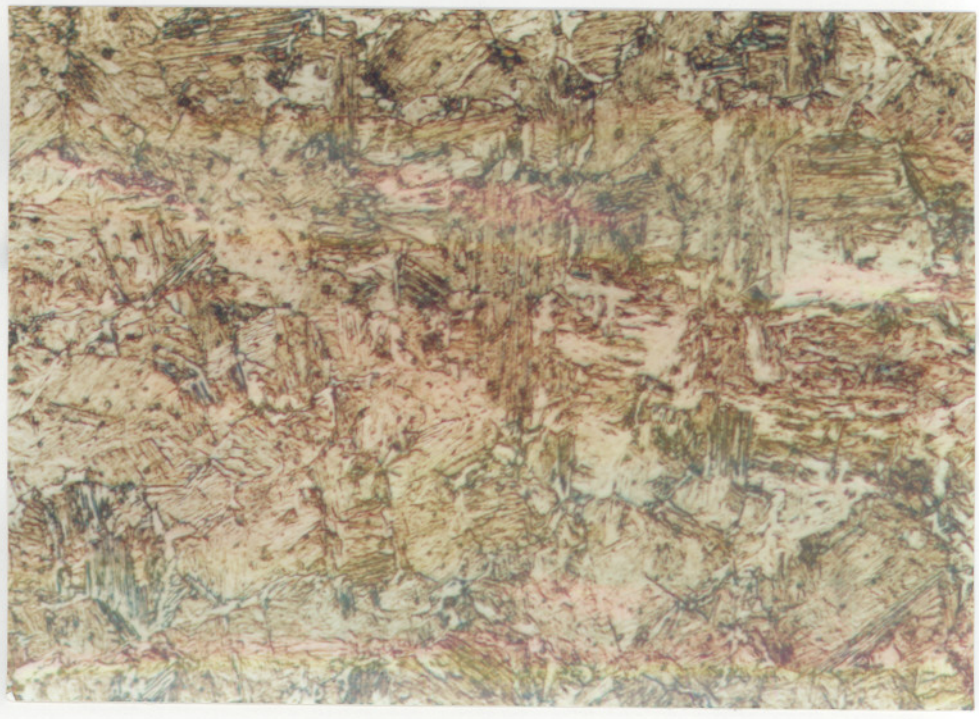
(a) 16μm



(b)

Figura 36: Micrografias dos aços para $d\theta/dt$ = 60 °C/s. (a) 10B22: microestutura martensítica. (b) E1522: martensita e bainita em matriz ferrítica.

(a) 16µm



(b)

Figura 37: Micrografias dos aços para $d\theta/dt$ = 90 °C/s. (a) 10B22: Microestrutura martensítica; (b) E1522: microestrutura martensítica e bainítica predominante..

A figura 17 ilustrou a sequência de passos aplicados no cálculo das porcentagens de ferrita poligonal formada no resfriamento dos aços, até a taxa de 10°C/s. O gráfico da figura 38 mostra como variou a formação desse microconstituinte, procurando destacar a forte influência do boro na inibição da transformação ferrítica, com o aumento da taxa de resfriamento.

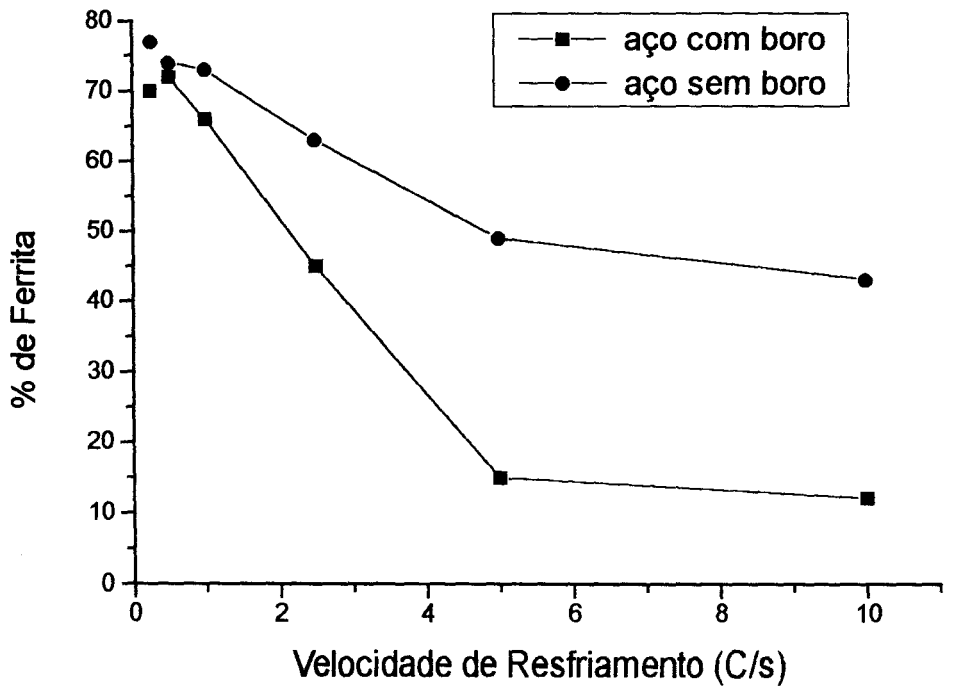


Figura 38: Fração de ferrita poligonal formada em função da velocidade de resfriamento aplicada.

4.4 - Dureza e microdureza.

O diagrama da figura 39 mostra a variação dos valores médios de dureza Vickers (HV), em função da taxa de resfriamento $d\theta/dt$ (°C/s). O maior aumento nos níveis de dureza no aço 10B22 observado a partir de $d\theta/dt$ = 10°C/s, indica uma maior temperabilidade do aço com boro e concorda substancialmente com todos os resultados analisados anteriormente, assim como com os da literatura (KRAUSS, 1980).

A partir de $d\theta/dt$ = 10°C/s a dureza média do aço 10B22 cresce de maneira mais acentuada, atingindo um pico de 397 HV para $d\theta/dt$ = 90°C/s, contra 313 HV para o aço E1522. Esses valores são uma média de três medidas realizadas sobre cada corpo de prova.

Por sua vez, os valores de microdureza Vickers indicados na tabela 03, constituem um conjunto de dados de referência complementar para caracterização dos microconstituintes. No caso de microestruturas mais complexas e/ou intermediárias muito refinadas, como é o caso daquelas formadas entre 5 e 20°C/s, a precisão dessas medidas diminuem devido à dificuldade de realização das mesmas.

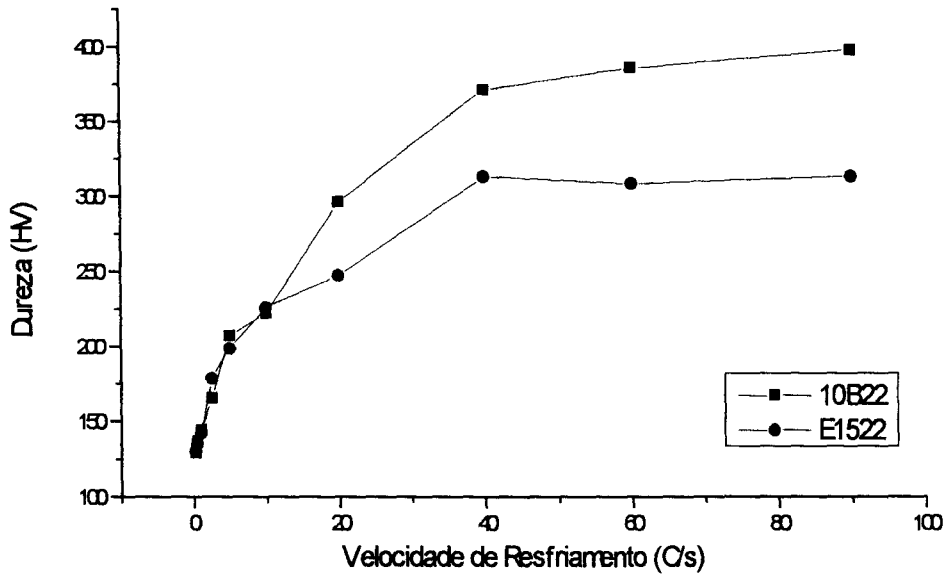


Figura 39: Variação da dureza Vickers (HV) dos produtos transformados, em função da velocidade de resfriamento.

Tabela 03: Valores médios de microdureza (HV) dos microconstituintes em função de dθ/dt (°C/s).

dθ/dt (°C/s)	10B22					E1522				
	FP	FA	P	B	M	FP	FA	P	B	M
0.25	197		284			216		311		
0.50	201		270			210		320		
1.00	200		245			230		302		
2.50	222		276			289		306		
5.00	*	*	*	394		301	348		*	
10	*	310		362			384		418	
20		327		384	*				429	
40				*	529				420	487
60					552					491
90					556					491

FP = ferrita poligonal; FA = ferrita acicular (Widmanstatten);P = perlita; B = bainita (ferrítica e acicular); M= martensita;(*) não foi possível determinar.

Com base nos resultados das curvas de resfriamento, análise metalográfica, medidas de dureza e microdureza, pode-se resumir, conforme mostra a tabela 04, os tipos de produtos de transformação gerados nos ensaios dilatométricos dos aços 10B22 e E1522.

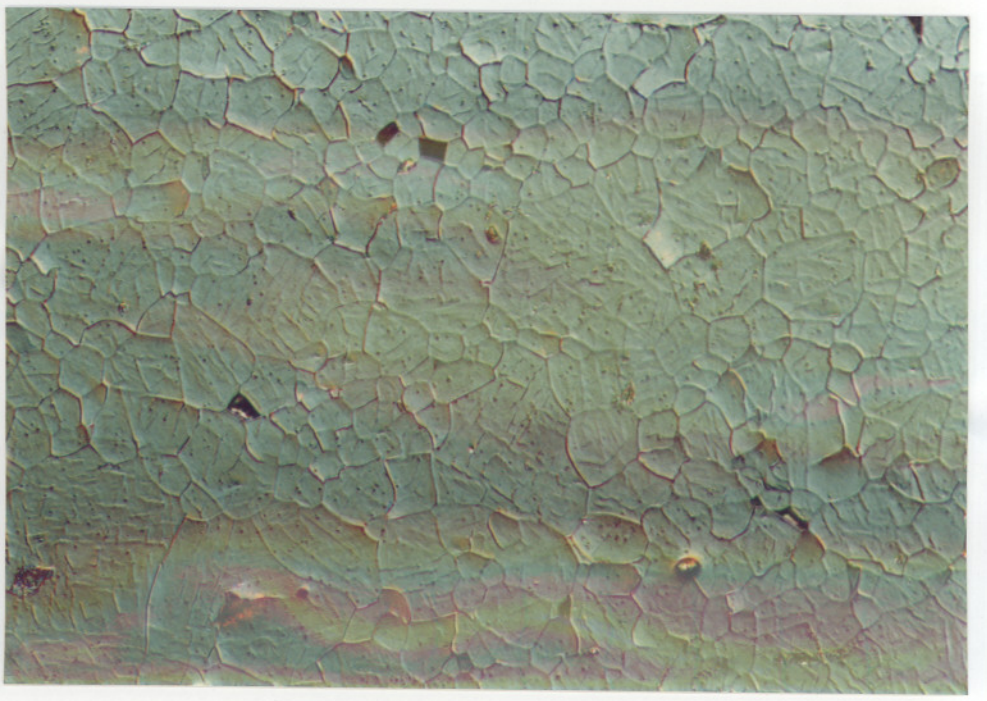
Tabela 04: Resumo das microestruturas em função de dθ/dt (°C/s) nos aços 10B22 e E1522.

dθ/dt (°C/s)	10B22						E1522					
	FP	FW	P	BF	BA	M	FP	FW	P	BF	BA	M
0.25	X		X				X		X			
0.50	X		X				X		X			
1.00	X		X				X		X			
2.50	X		X				X		X			
5	X	X	X	X			X		X	X		
10	X	X		X	X		X	X		X		
20				X	X	X	X	X		X		
40					X	X		X		X	X	X
60					X	X				X	X	X
90						X						X

FP = ferrita poligonal; FW = ferrita de Widmanstatten (acicular); P = perlita; BF = bainita ferrítica; BA = bainita acicular; M = martensita.

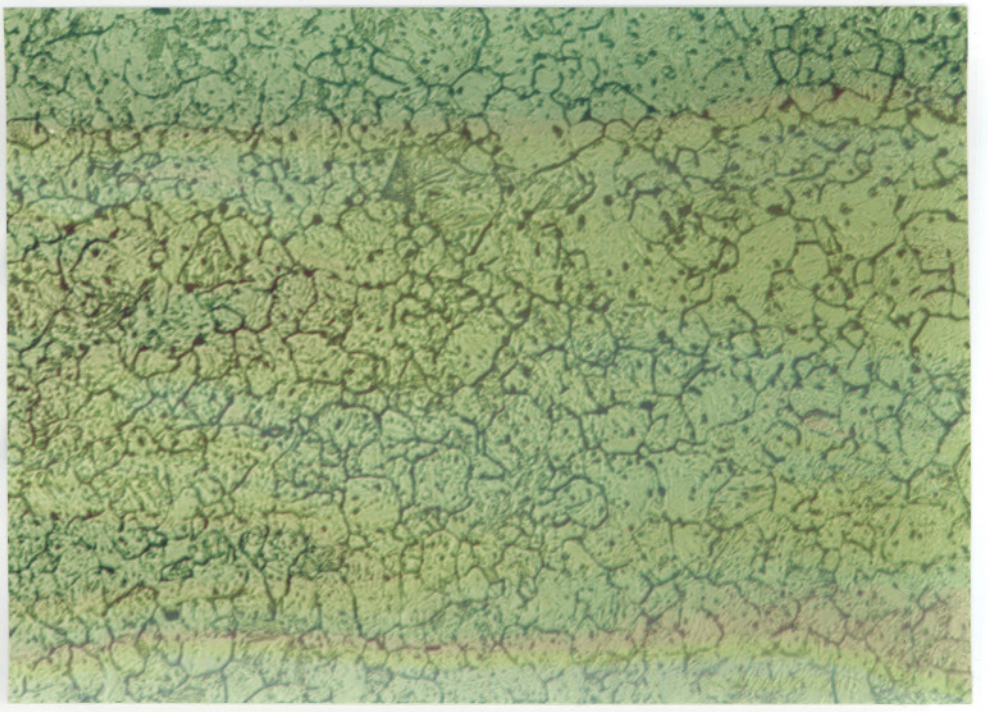
4.5 - Tamanho de grão austenítico

Os reagentes tradicionais, a base de ácido pícrico, não atacavam o contorno de grão, mas sim a microestrutura. Para o aço E1522 o reagente a base de ácido pícrico atacou os contornos, embora de maneira não muito homogênea, como podemos observar na micrografia da figura 40(b).



(a)

40μm



(b)

Figura 40: Micrografias de grãos austeníticos, com luz polarizada: (a)10B22, (b)E1522.

Os resultados dos cálculos de tamanho de grão, através dos dois métodos citados, estão sumarizados nas tabelas 05 e 06 abaixo (l é a média de cinco medidas sobre uma mesma área).

Tabela 05: Tamanho de grão ASTM - Método de Jeffries

l (μm)	E1522	20.6	19	18.3	17.8
	10B22	18.3	20.7	19.2	19.7
nr. ASTM (E112-88)	E1522	8	8	8 - 8.4	8.4
	10B22	8 - 8.4	8	8	8

Tabela 06: Tamanho de grão ASTM - Método do intercepto

l (μm)	E1522	16.8	17.5	16.5	16.7
	10B22	18	18.2	18.5	18.9
nr. ASTM (E112-88)	E1522	8.5	8.4	8.5	8.5
	10B22	8.4	8.4	8 - 8.4	8 - 8.4

Das tabelas 05 e 06 concluímos que os dois aços apresentam tamanhos de grãos equivalentes, ou seja, $\bar{l}$ = 18.4μm e o número ASTM entre 8 e 8.5. Esses mesmos valores foram obtidos em uma análise feita no analisador de imagens, conforme mostram os diagramas de distribuição das figuras 41 e 42.

As figuras 18 e 19 mostraram o procedimento aplicado nas imagens, para a obtenção da variação do tamanho de grão das amostras. Nestes casos foram calculados os diâmetros feret dos grãos, obtendo-se a distribuição dos tamanhos, indicando o intervalo entre o maior e o menor tamanho de grão conforme especifica a norma ASTM E112-88.

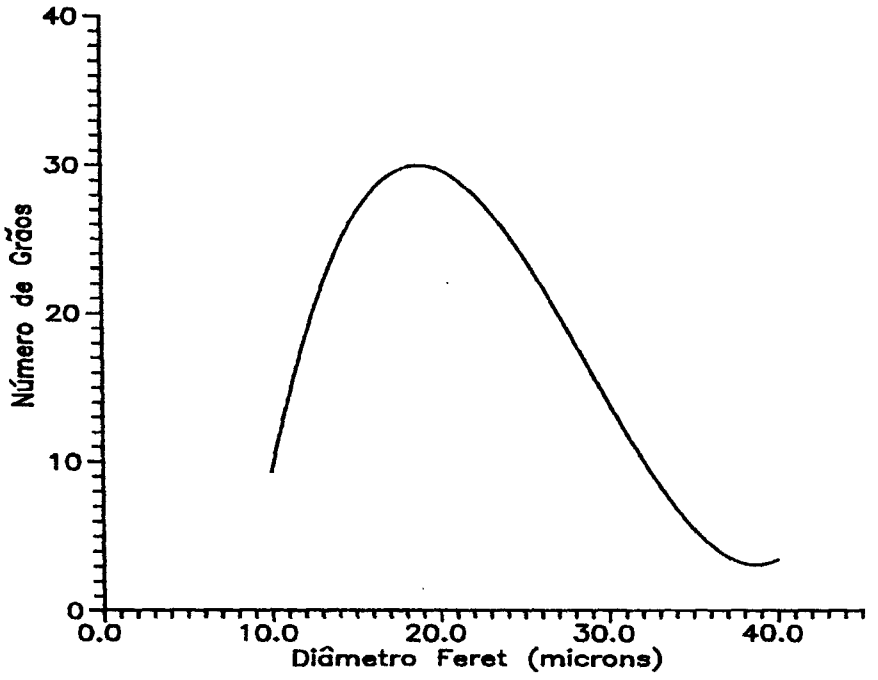


Figura 41: Variação do diâmetro feret do aço 10B22.

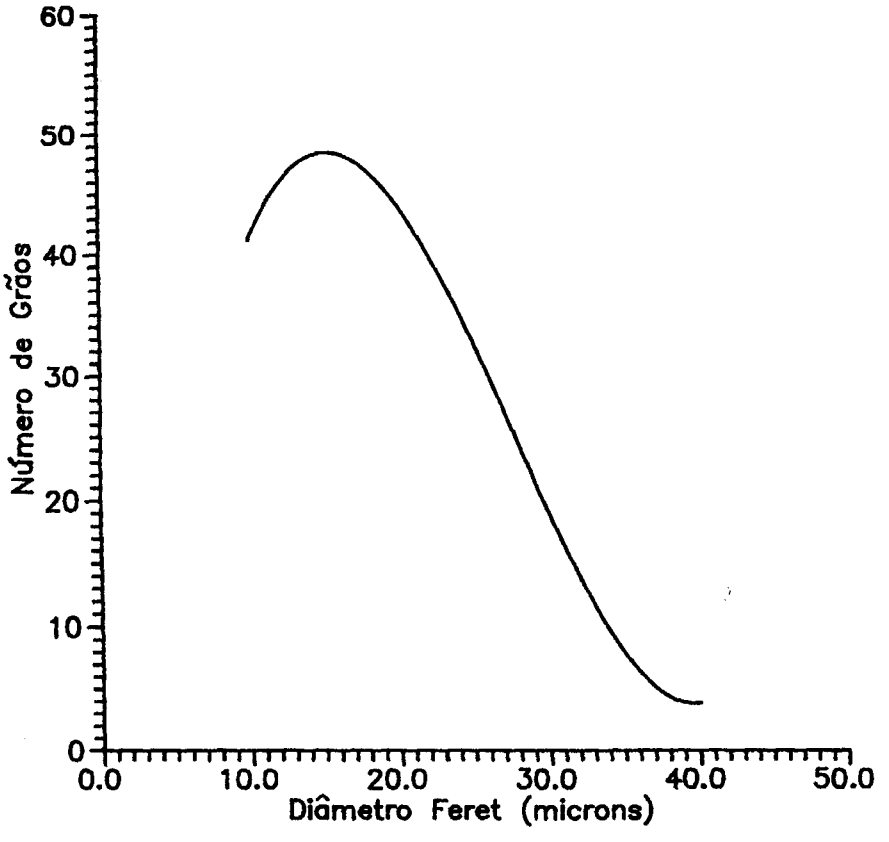


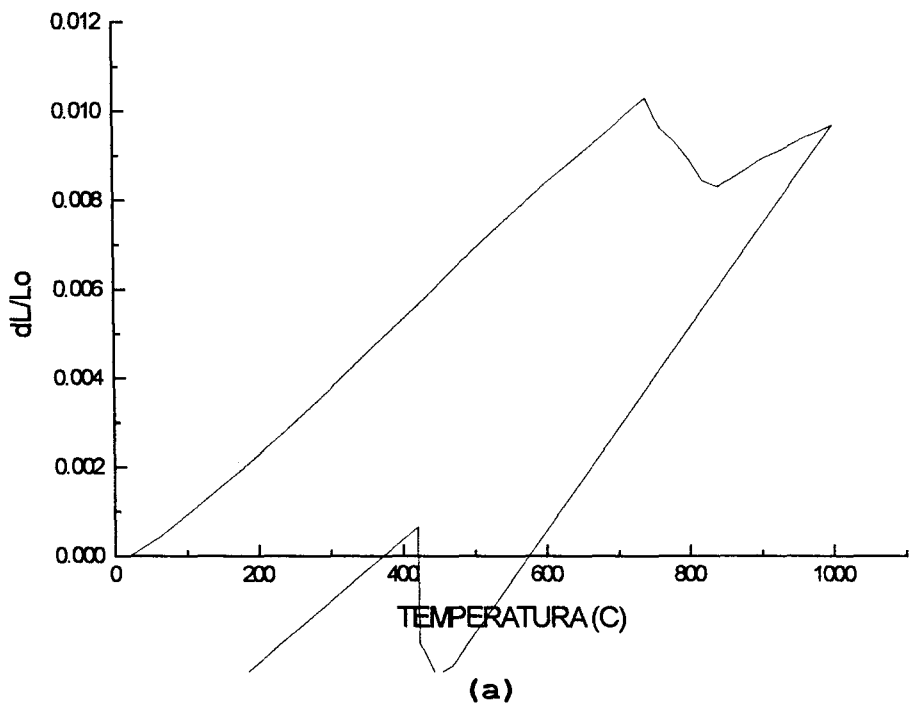
Figura 42: Variação do diâmetro feret do aço E1522.

Em uma análise geral, constata-se que o aço 10B22 apresenta uma melhor definição dos contornos de grãos - figura 40(a) - que a do aço E1522 - figura 40(b) - em função do reagente empregado. No aço 10B22 aplicou-se um reativo a base de CrO_3, NaOH e ácido pícrico, enquanto que no aço E1522 o reagente utilizado baseou-se em HCl, ácido pícrico e aspergol.

Observa-se dos gráficos das figuras 41 e 42 que os diâmetros feret dos dois materiais encontram-se próximos do mesmo intervalo (10μm a 40 μm). Como resultado de um melhor ataque proporcionado pelo reativo aplicado no aço 10B22, o número de grãos contados nesse aço foi maior que no aço E1522.

4.6 - Ensaios dilatométricos isotérmicos

Os ensaios dilatométricos obedeceram os ciclos térmicos programados conforme figura 13. Os resultados obtidos, indicados na sequência das figuras 43 a 54 a seguir, ilustram o comportamento da expansão isotérmica dos corpos de prova dos aços 10B22 e E1522, respectivamente.



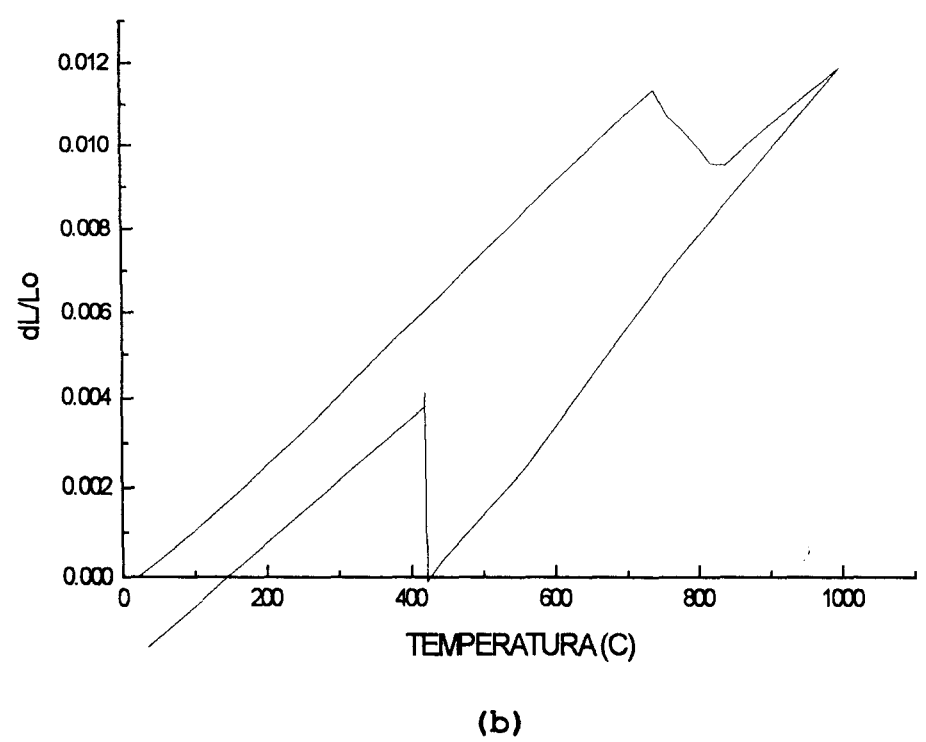
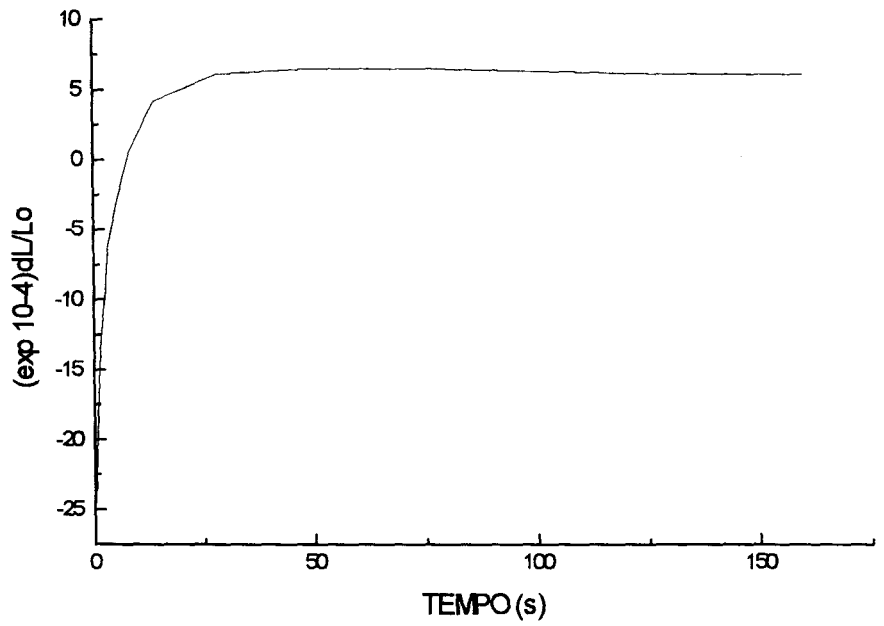
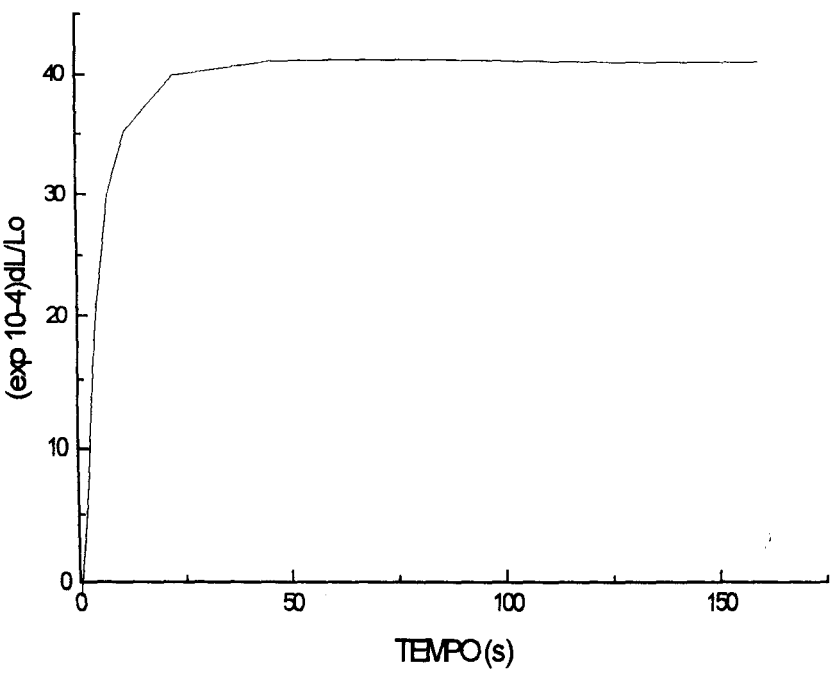


Figura 43: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 420 °C. (a) 10B22; (b) E1522

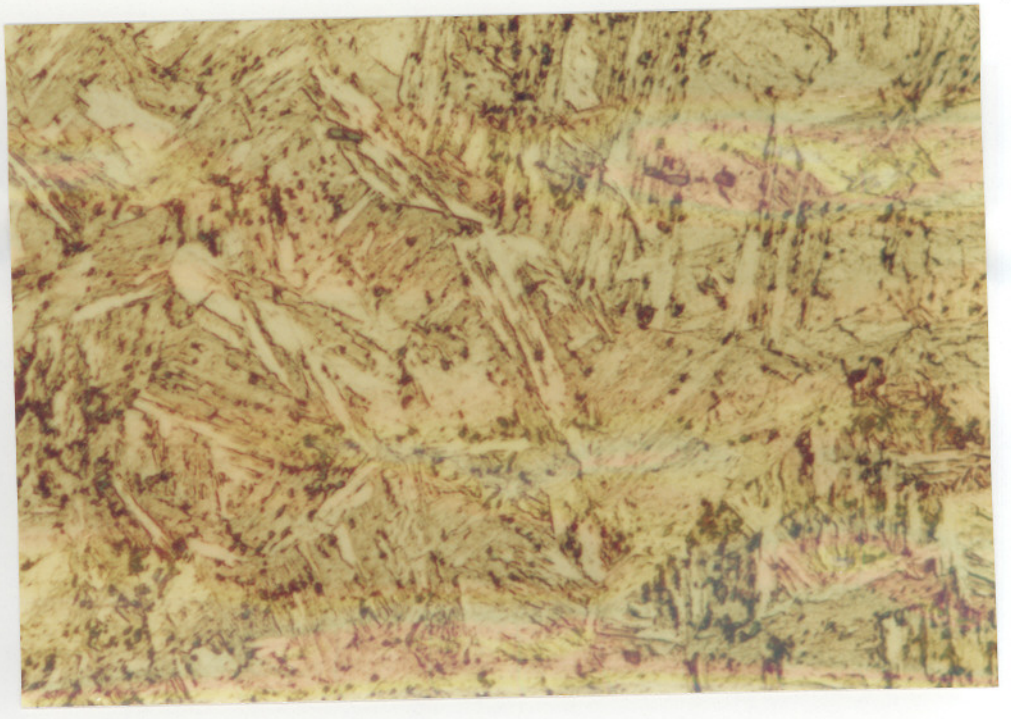


(a)

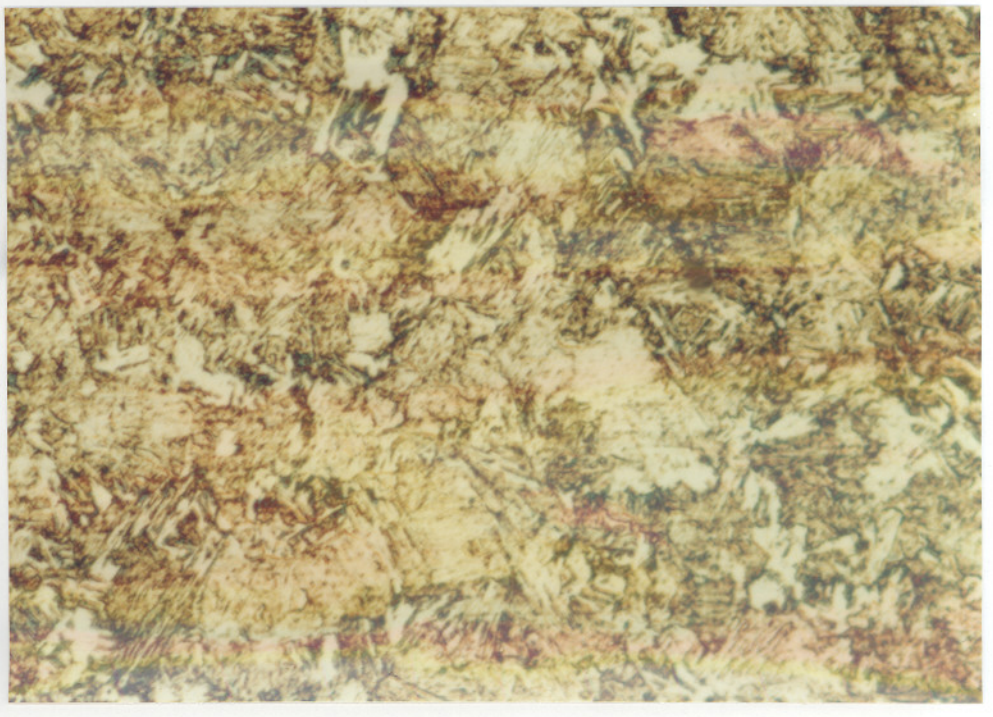


(b)

Figura 44: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 420 °C. (a) 10B22, (b) E1522.

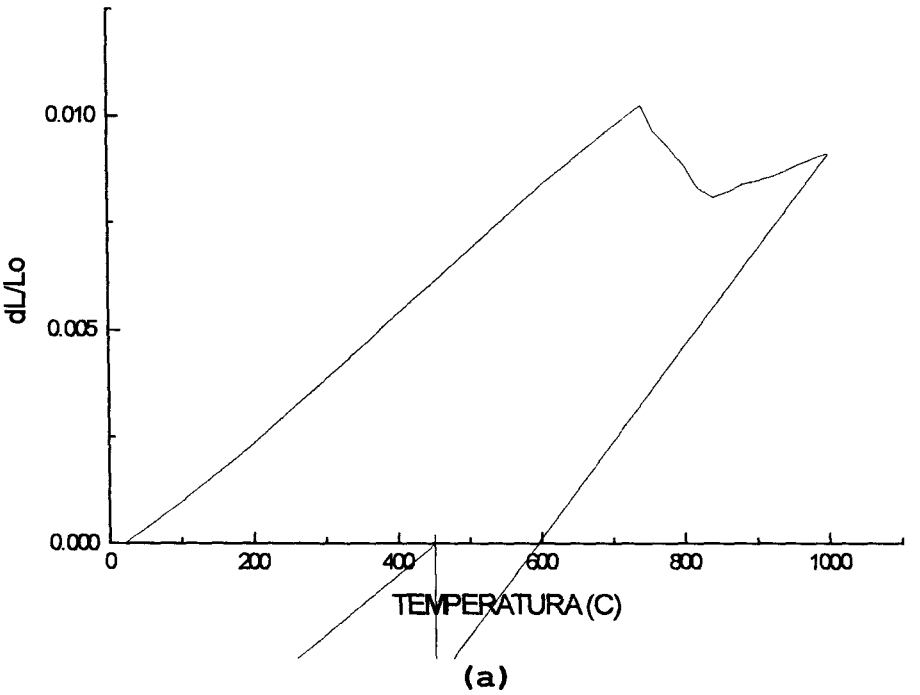


(a) 16μm

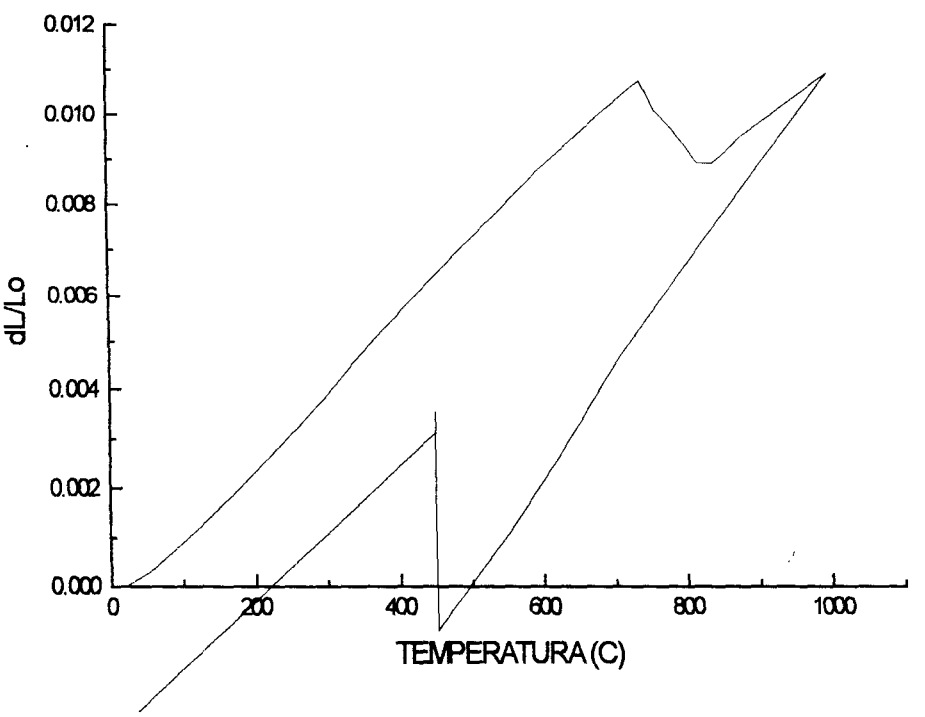


(b)

Figura 45: Microestruturas dos aços ensaiados na isotérmica de 420°C. (a) 10B22: microestrutura martensítica e bainítica. (b) E1522: microestrutura martensítica com fração bainítica mais acentuada.

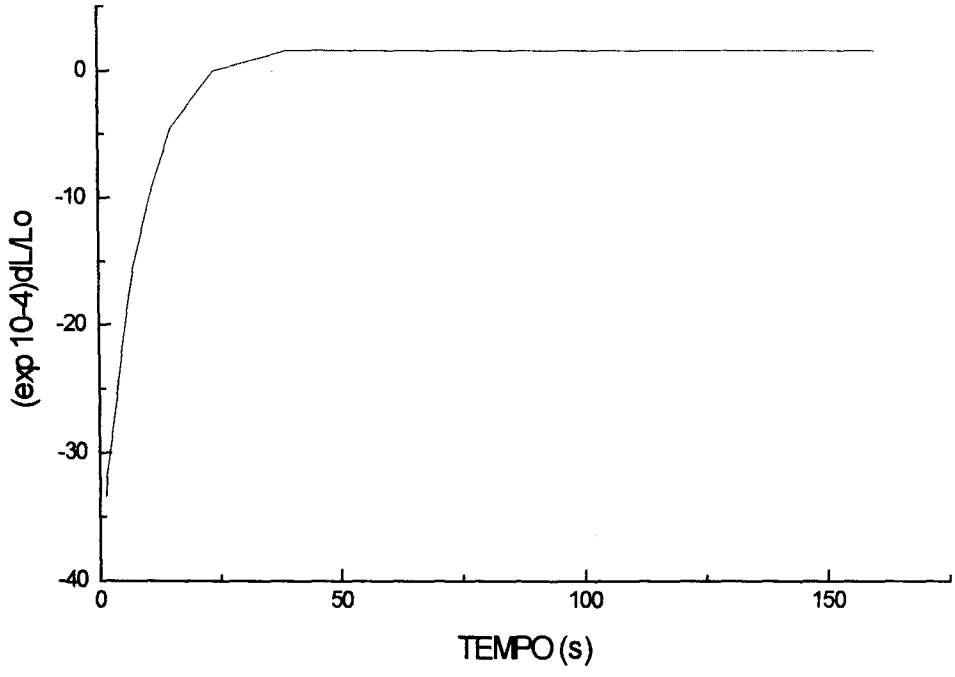


(a)

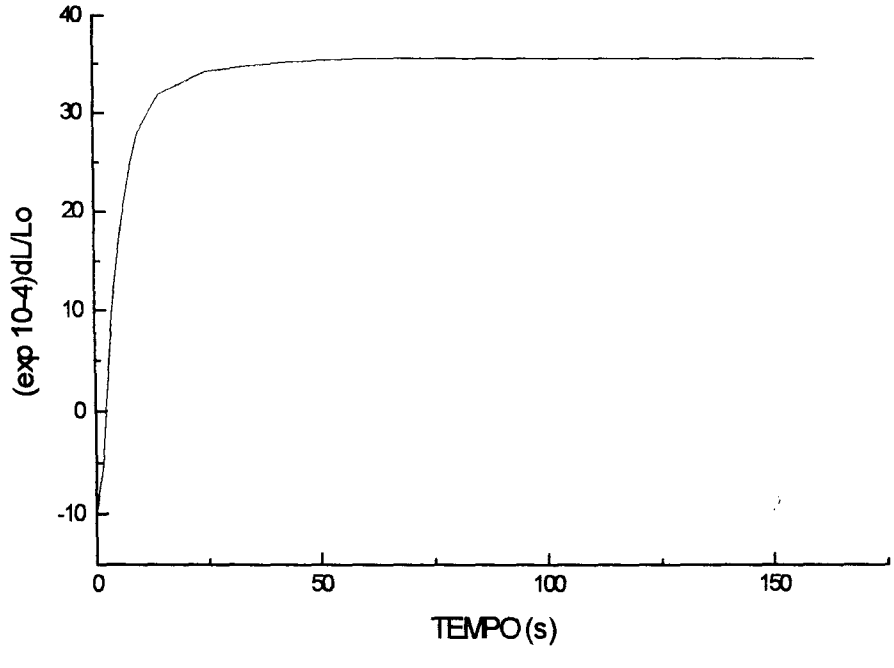


(b)

Figura 46: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 450 °C. (a) 10B22; (b) E1522



(a)

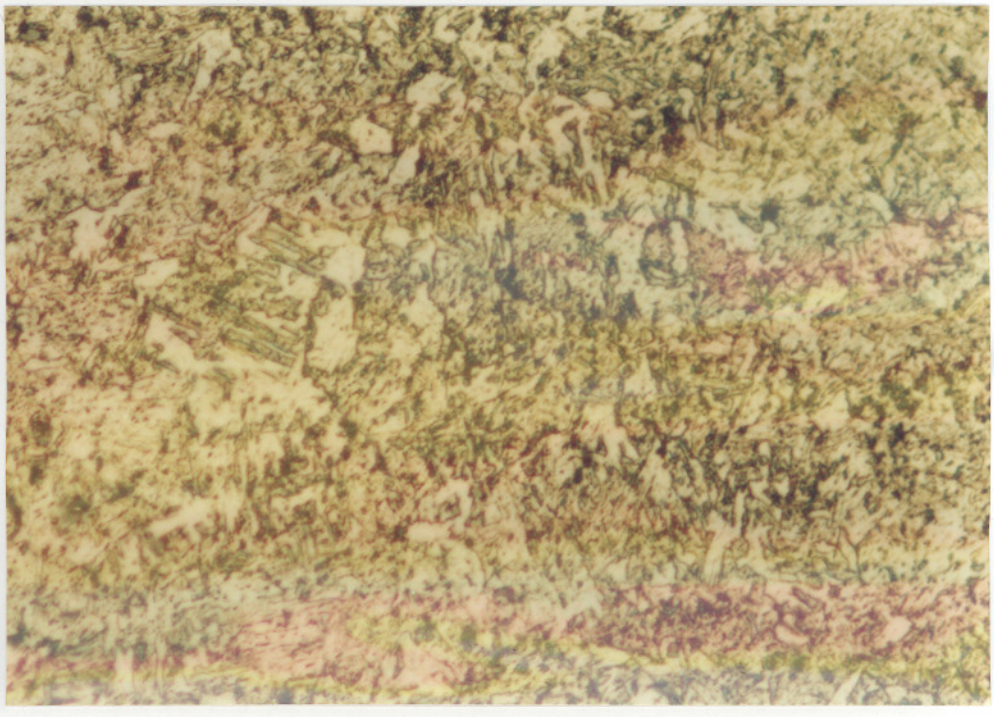


(b)

Figura 47: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 450 °C. (a) 10B22; (b) E1522.

(a)

16µm



(b)

Figura 48: Microestruturas dos aços ensaiados na isotérmica de 450°C. (a) 10B22: predomínio de bainita tipo "nodular" em matriz ferrítica. (b) E1522: ferrita poligonal e intragranular (colônias) + bainita inferior.

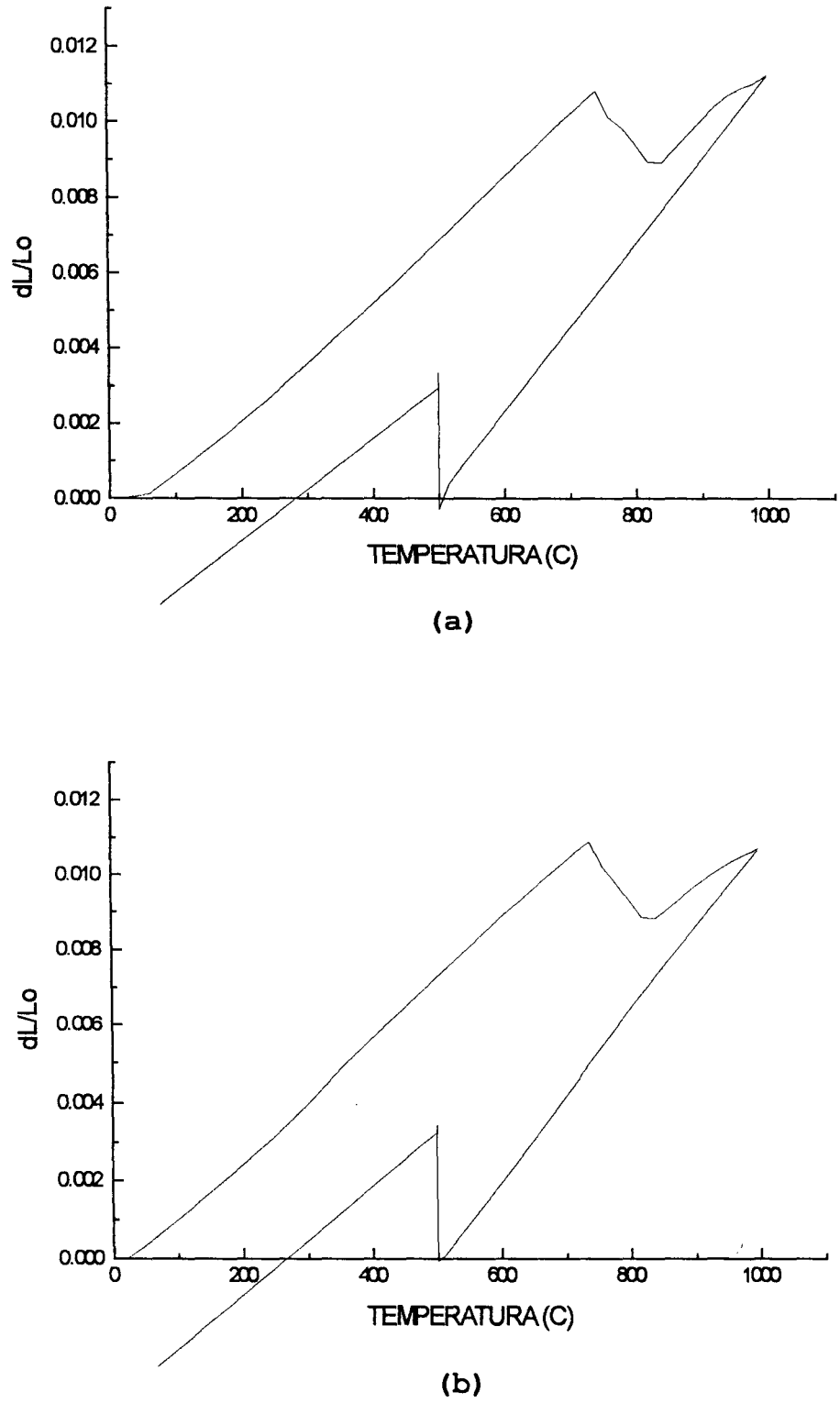
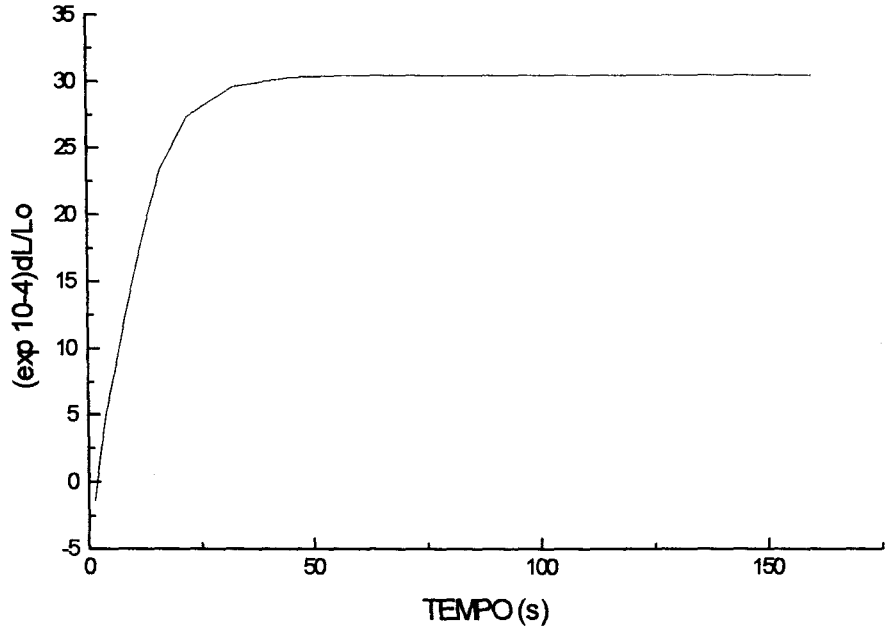
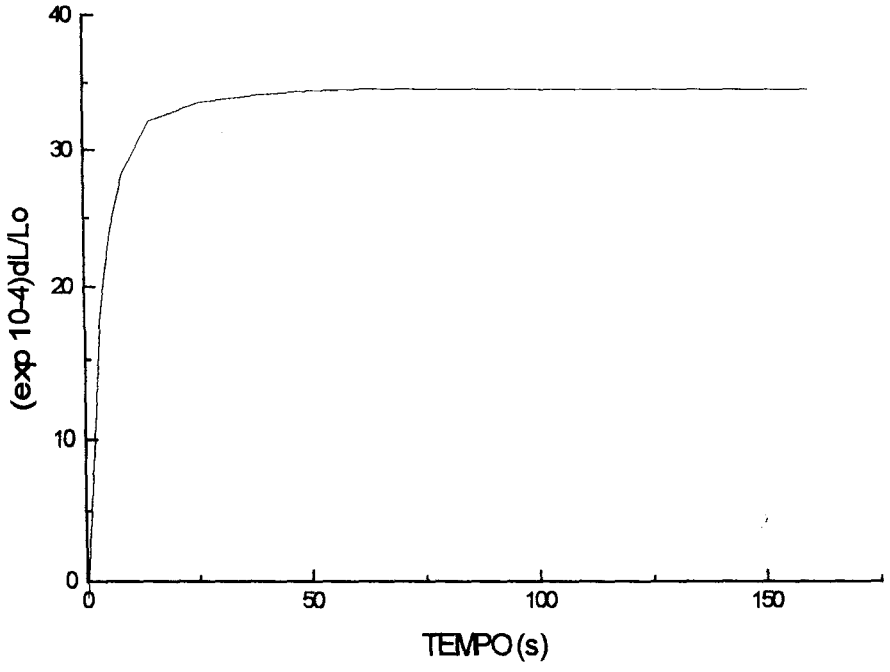


Figura 49: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 500 °C. (a) 10B22; (b) E1522

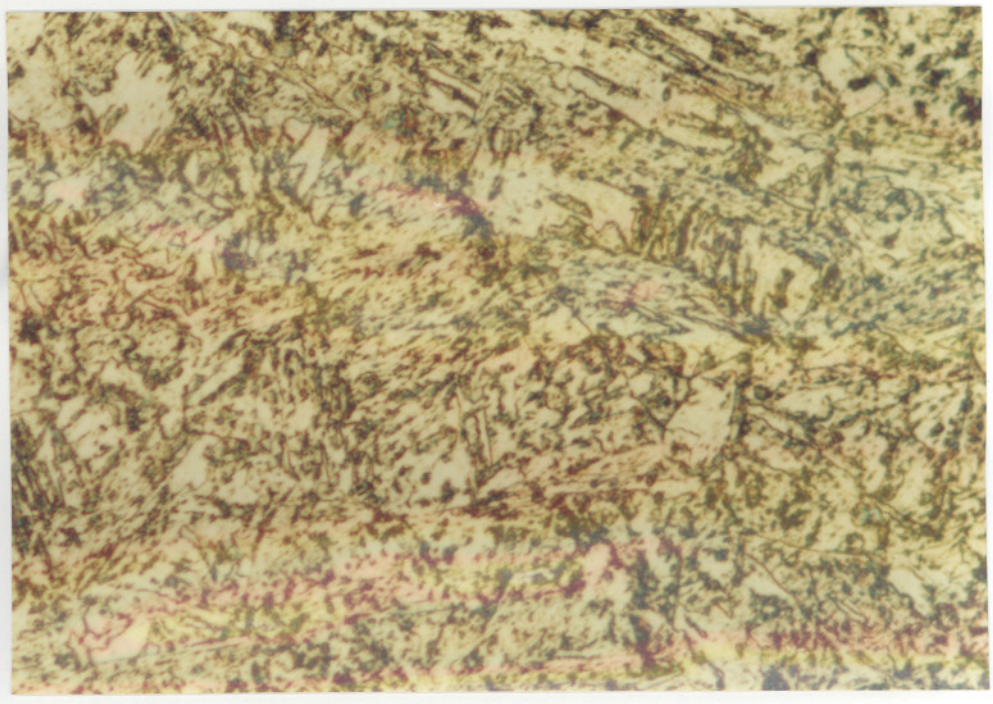


(a)

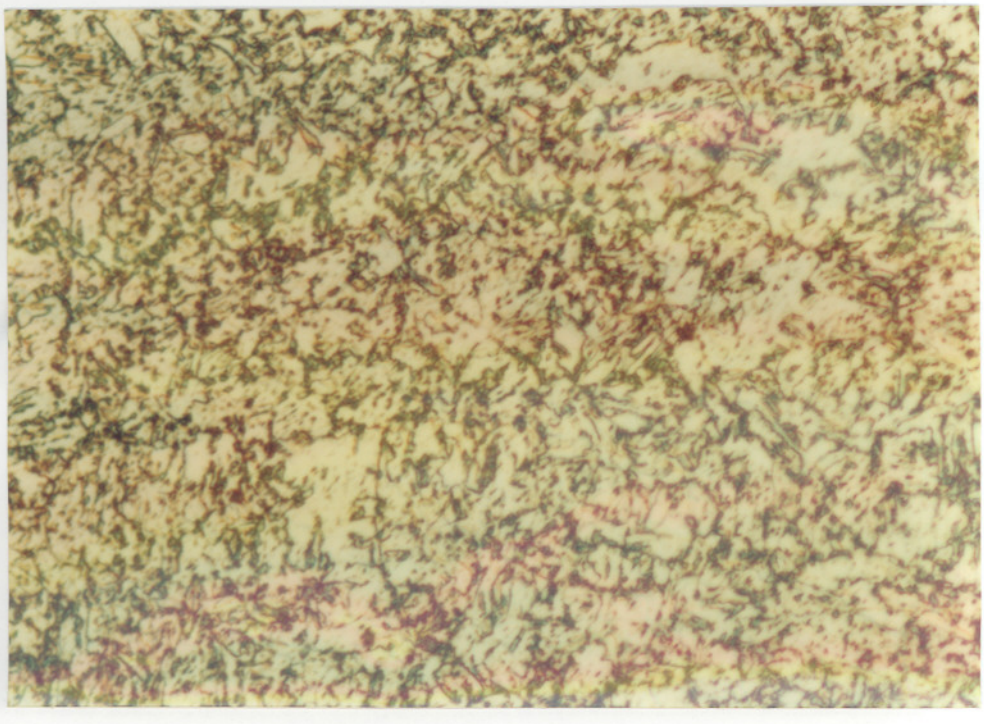


(b)

Figura 50: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 500 °C. (a) 10B22; (b) E1522.

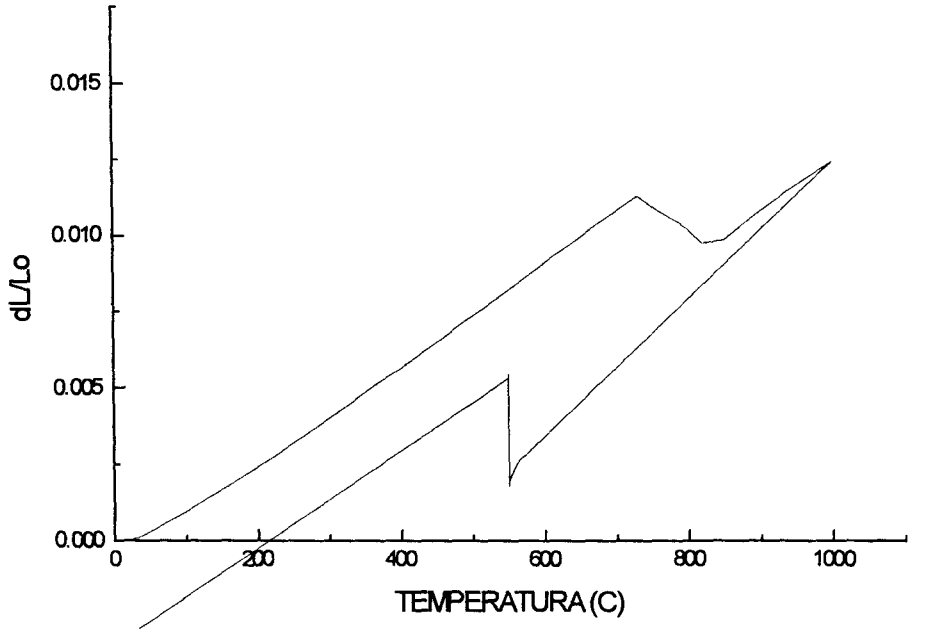


(a) 16µm

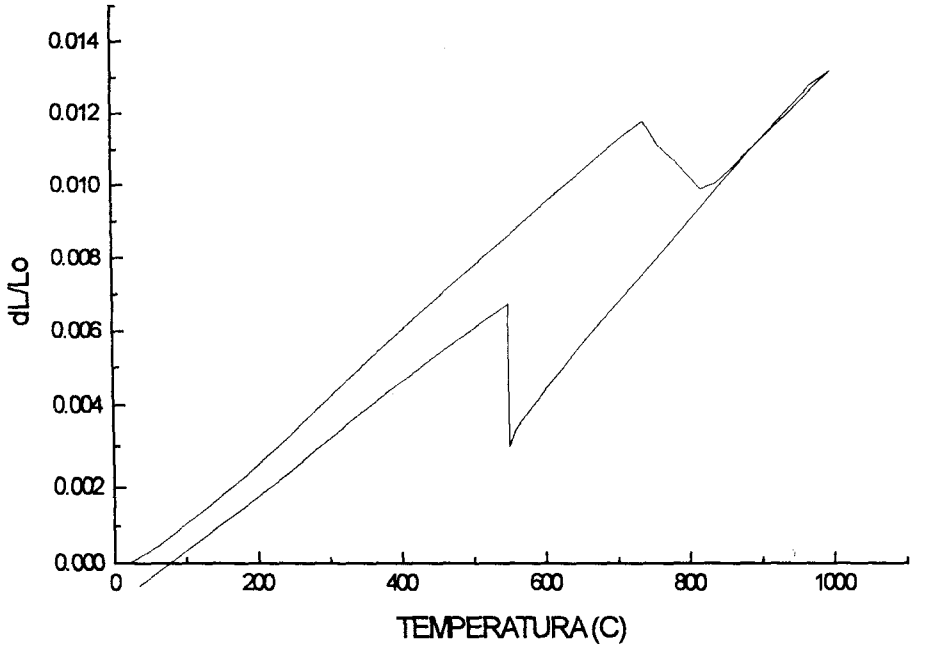


(b)

Figura 51: Microestruturas dos aços ensaiados na isotérmica de 500°C. (a) 10B22: bainita superior e ferrita. (b) E1522: bainita superior e ferrita.

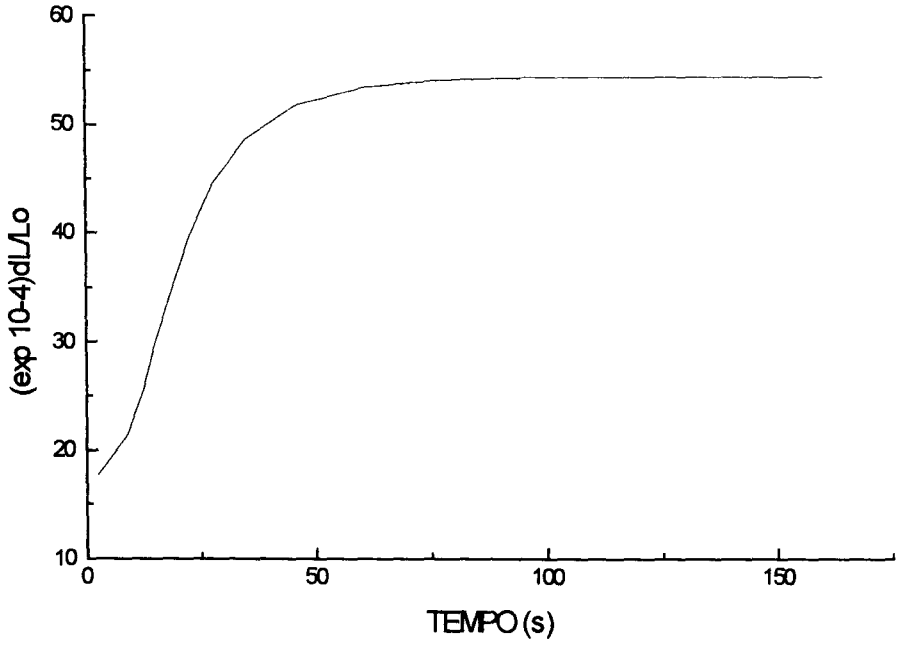


(a)

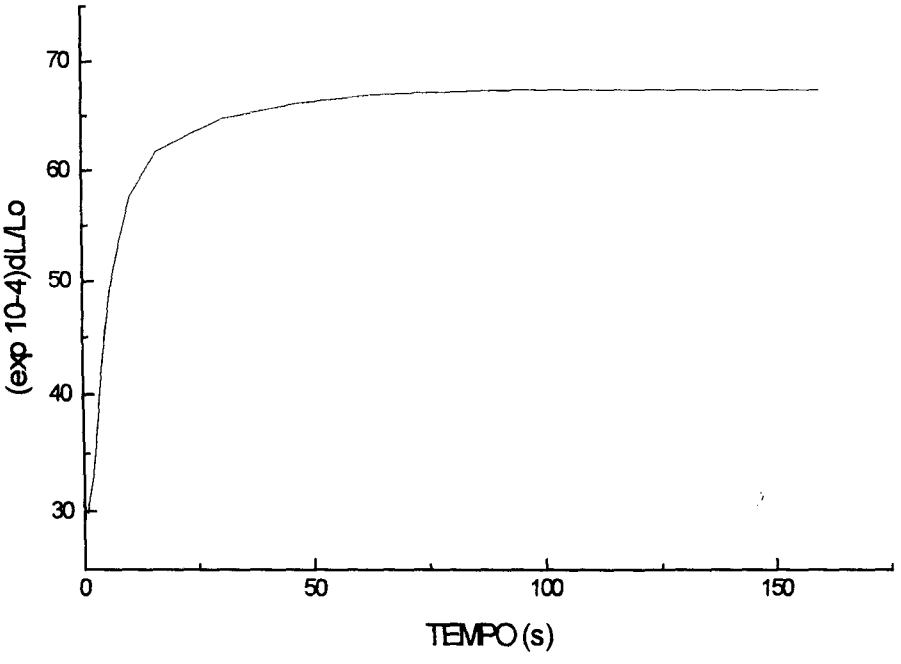


(b)

Figura 52: Curvas de expansão dL/Lo = f(θ) na isotérmica de 550 °C. (a) 10B22; (b) E1522

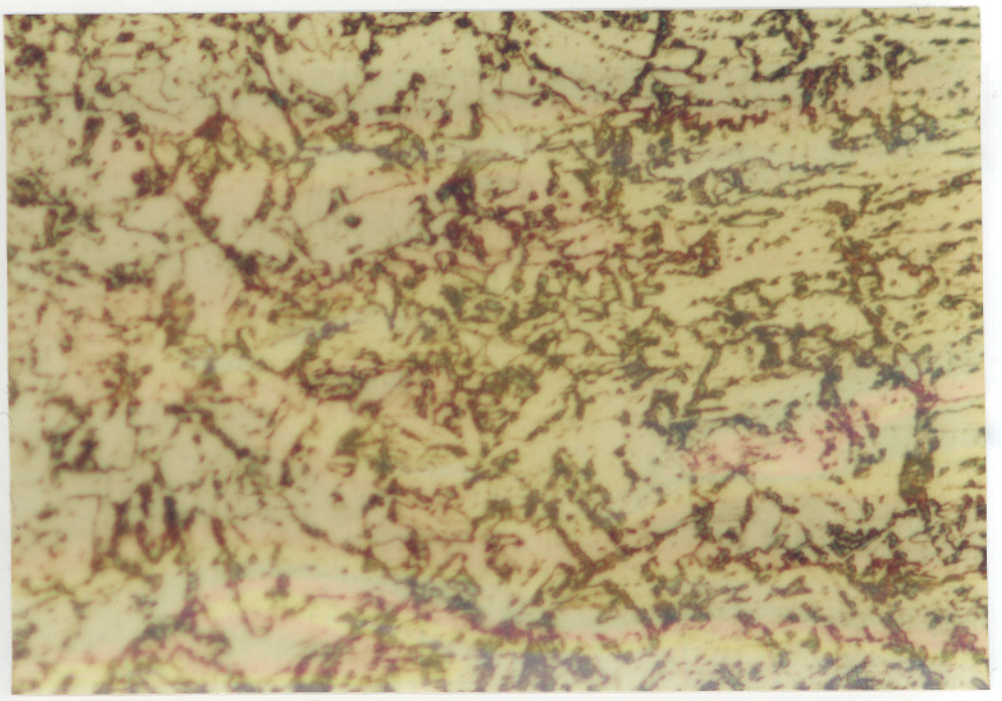


(a)

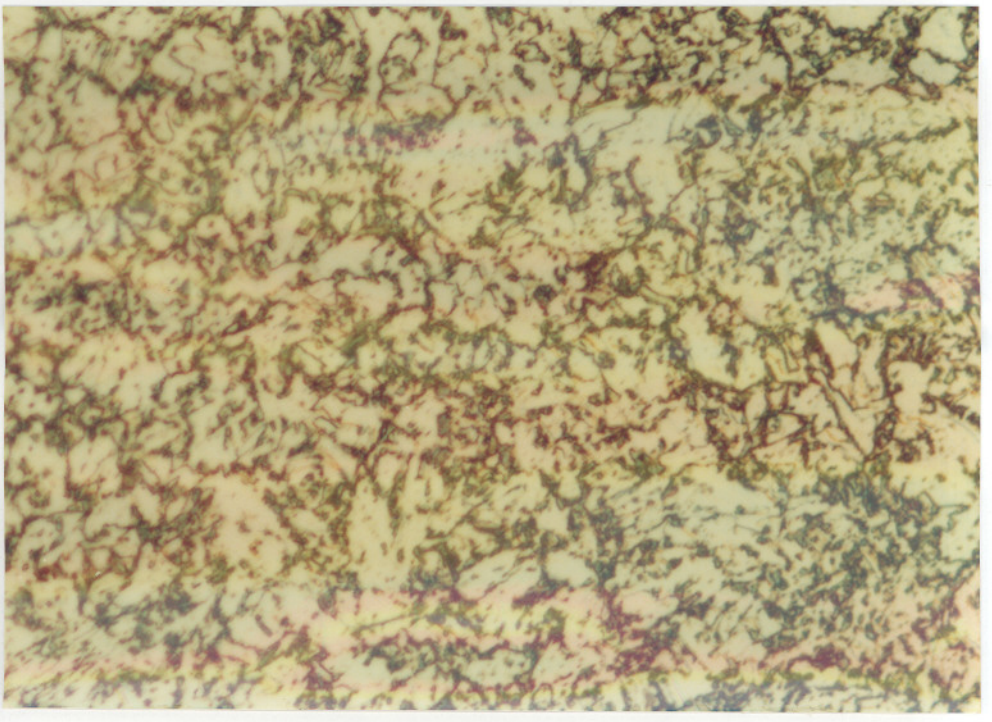


(b)

Figura 53: Curvas de transformação isotérmica na temperatura de 550 °C. (a) 10B22; (b) E1522.



(a) 16µm



(b)

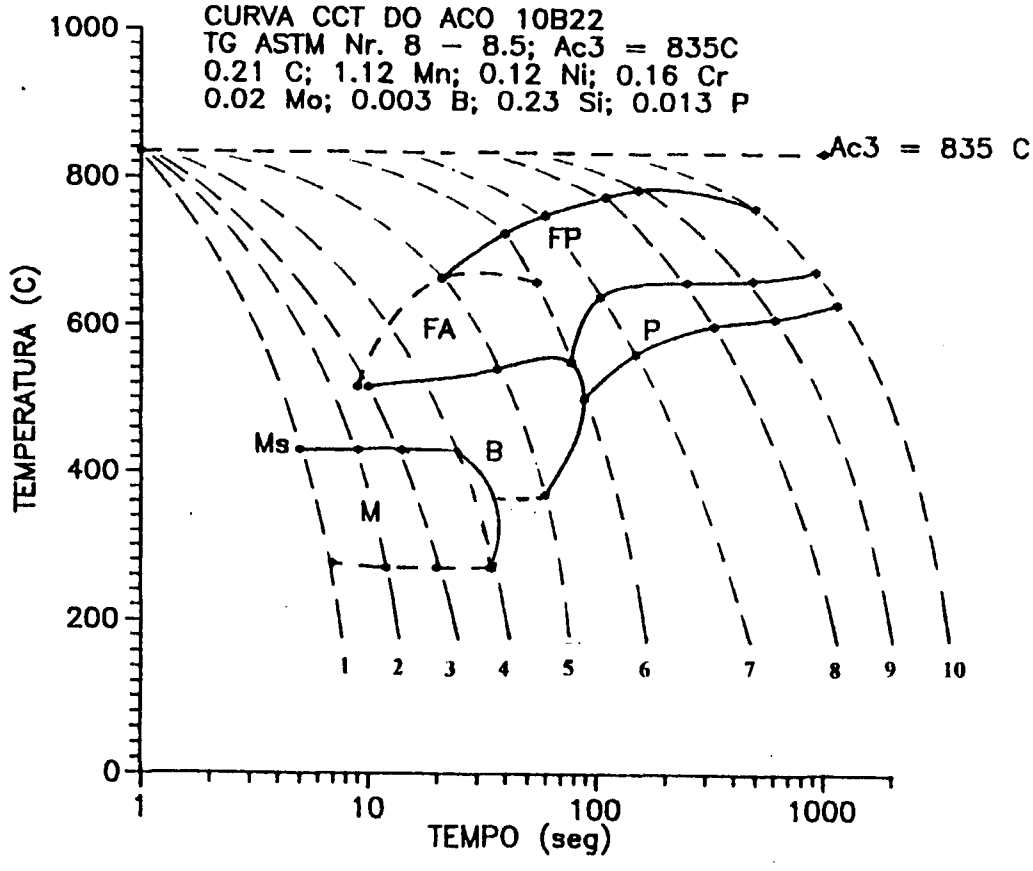
Figura 54: Microestruturas dos aços ensaiados na isotérmica de 550°C. (a)10B22: bainita superior e ferrita. (b)E1522: bainita superior e ferrita.

4.7 - Curvas CCT.

O objetivo central deste trabalho está no levantamento das curvas de transformação por resfriamento contínuo, as curvas CCT, dos aços 10B22 com 30 ppm de boro e do aço E1522 similar sem boro.

Com base nos resultado das análises das curvas de resfriamento, metalografia ótica, medidas de dureza e microdureza foram traçadas as curvas CCT dos dois aços estudados. Estas curvas estão ilustradas nas figuras 55 e 56, onde:

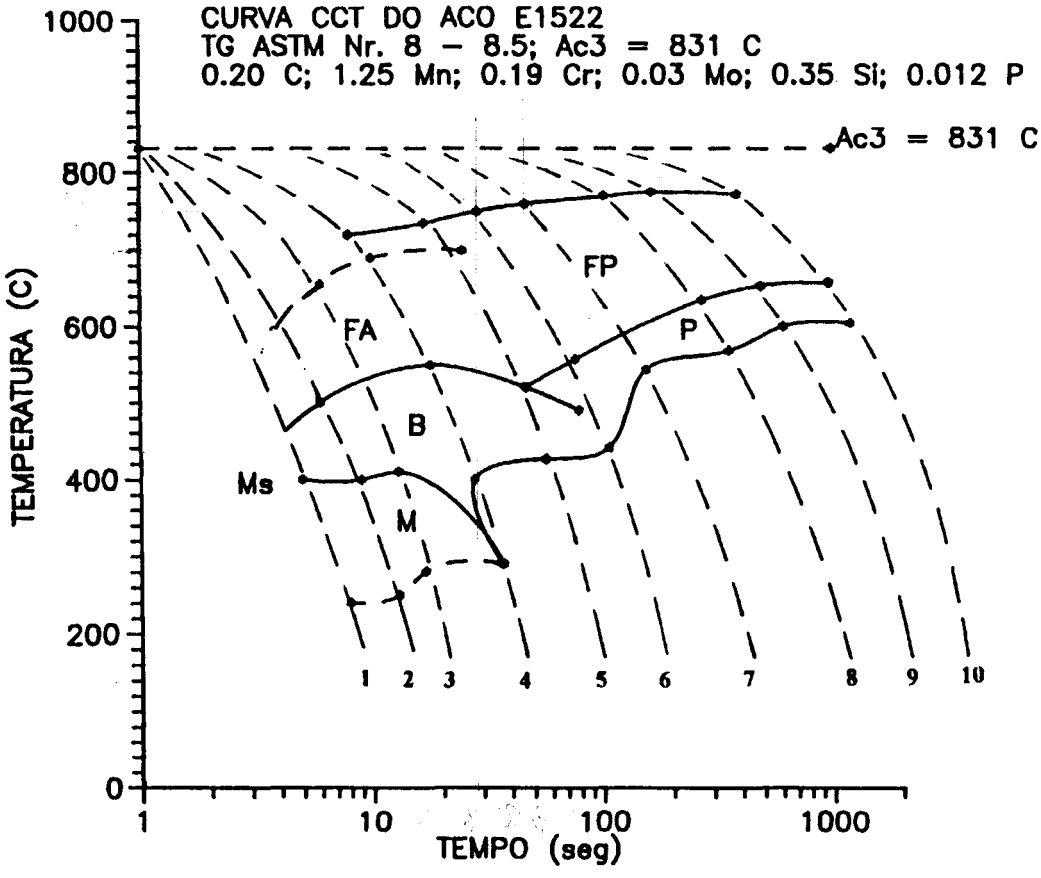
- **FP** = ferrita poligonal
- **FA** = ferrita acicular
- **P** = perlita
- **B** = bainita
- **M** = martensita



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d0/dt	90	60	40	20	10	5	2.50	1.00	0.50	0.25
HV	397	386	371	296	222	207	165	144	137	129

Obs: d0/dt (°C/s)

Figura 55: Curva CCT do aço AISI 10B22 obtido por dilatometria.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
dθ/dt	90	60	40	20	10	5	2.50	1.00	0.50	0.25
HV	313	313	308	247	226	198	178	142	135	130

Obs: dθ/dt (°C/s)

Figura 56: Curva CCT do aço E1522 obtido por dilatometria.

4.8 - Tratamentos Térmicos.

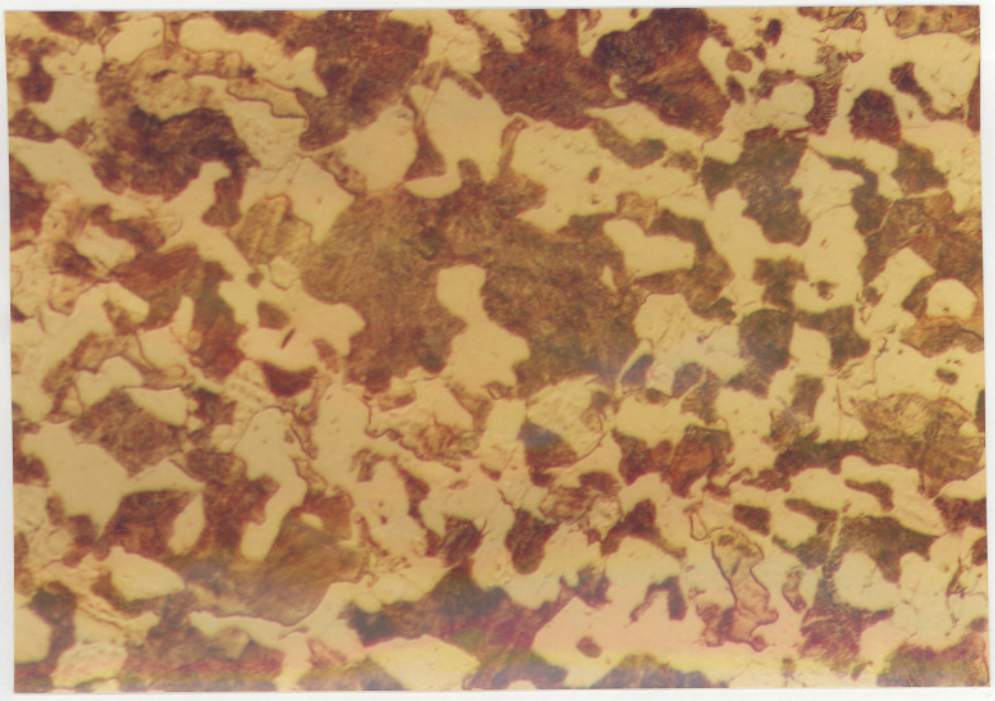


Figura 57: Aço 10B22 resfriado no forno (recozido): microestrutura de ferrita e perlita. Ataque: Nital 2%. Luz polarizada.

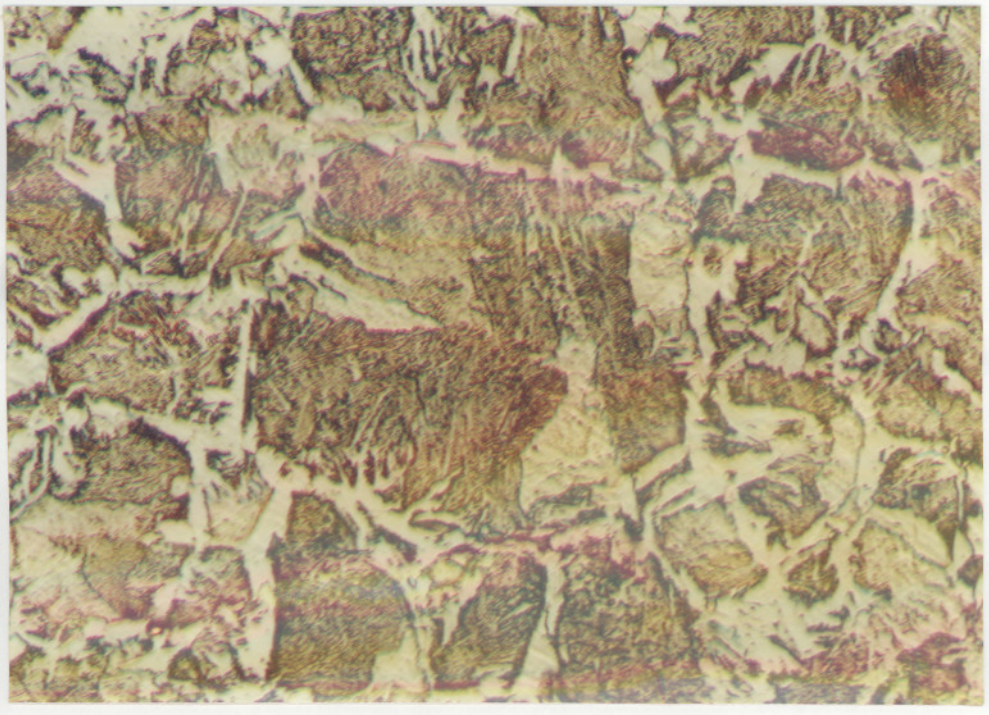


Figura 58: Aço 10B22 resfriado ao ar (normalizado): microestrutura de ferrita poligonal e intragranular, perlita e bainita. Ataque: Nital 2%. Luz polarizada.

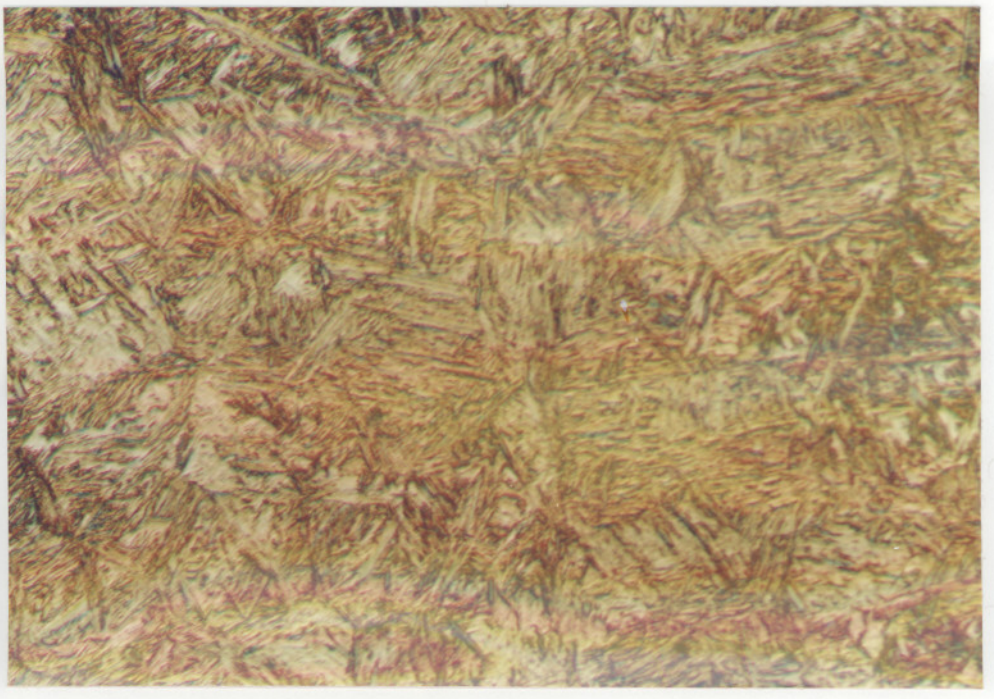


Figura 59: Aço 10B22 resfriado em óleo: microestrutura acicular martensítica. Ataque: Nital 2%. Luz polarizada.

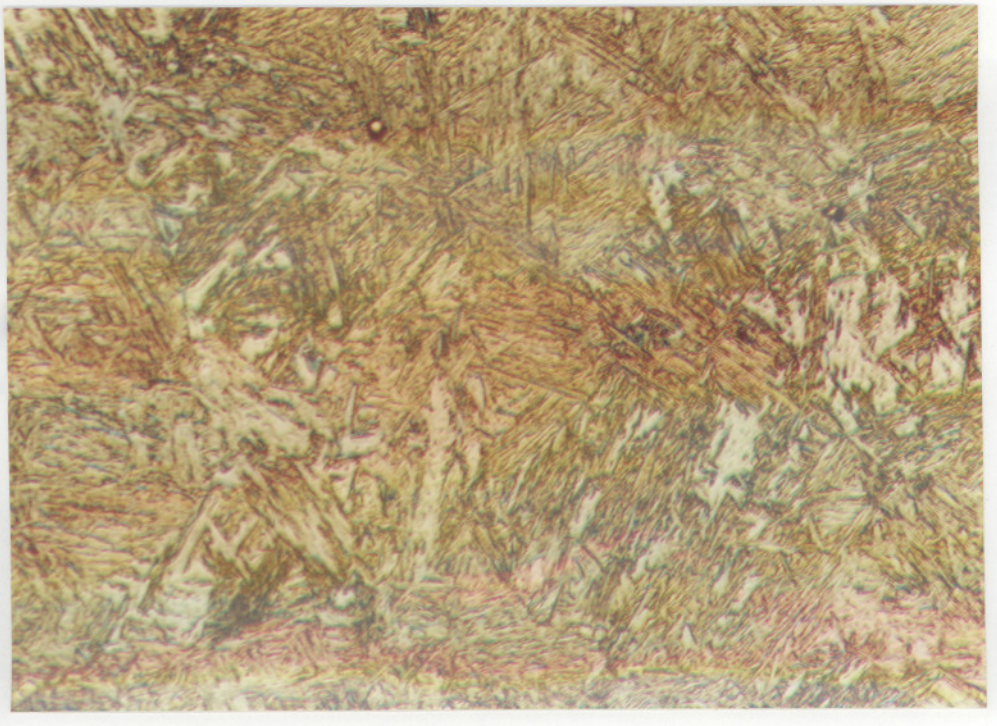


Figura 60: Aço 10B22 resfriado na água: microestrutura acicular martensítica. Ataque: Nital 2%. Luz polarizada.

5 - Discussão.

Nos últimos 30 anos muitas características dos aços contendo boro foram estudadas, o que permitiu um maior conhecimento das propriedades metalúrgicas dessa classe de aço, abrindo um campo de maior produção e aplicação destes. Melhoraram as técnicas de fabricação, conforme destacam PAJU (1992) e KERN (1979). Tem-se hoje conhecimento do teor ideal de boro a ser adicionado nos aços de baixa liga e baixo carbono (GONZALES et alli, 1984) para se obter o efeito de temperabilidade desejado. Conhecem-se suas características microestruturais (GUSEINOV - 1991, MAITERPIERRE et alli - 1978), fenômenos relacionados com a precipitação de borocarbonetos (DJAHAZI et alli - 1988 e HONEYCOMBE - 1985) e segregação nos contornos de grãos da austenita (HE et alli, 1989).

Estudos dilatométricos sobre a influência do boro na temperabilidade de aços de baixa liga e baixo carbono são escassos na literatura internacional (PAJU, 1991) e nulos na literatura brasileira. Trata-se de um fato um tanto estranho, uma vez que a dilatometria é uma técnica que fornece resultados que permitem uma avaliação mais direta da capacidade de temperabilidade de um material, quando comparado com os ensaios de temperabilidade Jominy, usualmente mais utilizados.

Os resultados deste trabalho mostram que a temperabilidade de um aço ao boro pode ser prontamente avaliada, comparando-se as curvas de expansão versus temperatura, nas condições de resfriamento contínuo, e quando também comparadas com as curvas de um aço sem boro de composição química equivalente, submetido aos mesmos ensaios térmicos que o aço ao boro.

A utilização de um aço C-Mn sem boro e de composição química equivalente ao do aço com boro, foi fundamental para o controle e comparação dos resultados dilatométricos.

O aço AISI 10B22 com 30 ppm de boro, aqui utilizado, foi fabricado com proteção por titânio (0.043%) e alumínio (0.03%) (KOVAL'CHUK e YARMOSH, 1988 e PAJU, 1992), que conferiu ao material uma grande quantidade de precipitado de nitreto de titânio (TiN) em sua estrutura, conforme mostra a figura 22. Este precipitado, que foi identificado por análise difratométrica de raio-X, tende a permanecer insolúvel mesmo em altas temperaturas de austenitização.

O resultado das análises de imagens feitas para a quantificação e distribuição de precipitados e inclusões no aço 10B22, indicado na figura 23, mostram claramente que a grande maioria das partículas precipitadas são pequenas e com área inferior a $20\mu m^2$. As partículas de TiN destacam-se pelo seu tamanho superior. A uniformidade da distribuição dessas partículas, conforme indica a figura 20(a), deve-se ao efeito da homogenização do aço na austenitização prévia dos materiais.

Em relação ao tratamento térmico prévio dado aos aços, antes da usinagem dos corpos de prova, objetivou-se uma completa homogenização dos materiais, para que nos ensaios no dilatômetro, todos os corpos de prova partissem da mesma condição inicial de microestrutura e tamanho de grão.

A temperatura de 1200°C e a permanência nesta por 30 minutos, associada à baixa taxa de aquecimento (6°C/min), garantiram essa homogenização e uma dissolução completa de carbonetos e impurezas. A escolha dessa temperatura, até um tanto quanto elevada, está baseada em dados de GUSEINOV (1991), segundo o qual a austenitização dos aços ao boro deve ser feita a uma temperatura um pouco acima

de (Ac_3 + 50°C), onde as fases do tipo $M_{23}(BC)_6$ e $M_3(BC)$ são facilmente dissolvidas.

Um outro fator que também foi considerado é que, conforme KAPADIA (1978), aços ao boro são produzidos comercialmente com grãos finos, e o boro tem a tendência de promover o crescimento de grãos. Portanto, uma temperatura elevada permitiria um crescimento de grãos e, consequentemente, uma maior temperabilidade. Uma temperatura de austenitização baixa poderia provocar a não dissolução do boro presente nos carbonetos e, portanto, não haveria uma contribuição para a temperabilidade.

A usinagem dos corpos de prova obedeceram o formato cilíndrico não-tubular. O uso de um corpo de prova cilíndrico tubular, embora apresente uma inércia térmica menor, é mais utilizado no caso de ensaios isotérmicos (CASARIN, 1993), onde o controle da temperatura é mais difícil, em função da liberação de calor latente da amostra ensaiada. Nesses casos pode ocorrer o fenômeno da recalescência, resultando em uma reação que se complementará em temperaturas maiores que aquela na qual se iniciou.

Nos ensaios por resfriamento contínuo, o uso de corpos de prova cilíndricos não-tubulares não afetam os resultados, mesmo porque, a taxa de aquecimento usada no dilatômetro foi muito baixa (0.25°C/s), permitindo que o material, ao atingir a temperatura de austenitização programada de 1000°C, estivesse totalmente homogêneo. Durante o resfriamento, o fluxo de hélio injetado sobre a amostra provoca um resfriamento adequado da mesma, não ocorrendo interferências da liberação de calor latente da amostra.

Nos ensaios dilatométricos, a temperatura de austenitização adotada (1000°C), está baseada no modelo

proposto por TAYLOR e HANSEN (1990). Nesta temperatura, para um aço com 0.20%C, como é o caso do aço 10B22, evitar-se-ia a segregação e precipitação de fases do tipo $M_{23}(BC)_6$,o que comprometeria o efeito do boro na temperabilidade. O modelo aqui citado, está indicado na figura 05 e leva em conta o produto de solubilidade (B)(C). No caso do aço 10B22 esse produto é igual a $6x10^{-4}$. Pelo diagrama então proposto, entra-se em uma região de não segregação, favorável, portanto, ao tratamento térmico.

A reprodutibilidade dos ensaios dilatométricos é garantida a partir da verificação prévia da calibração do equipamento. Isto é confirmado por vários autores como MORREL (1989) e AMANTUNI et alli (1976), uma vez que o sistema de detecção da expansão dos corpos de prova, o LVDT (transdutor diferencial de variável linear), possui elevada sensibilidade e resolução.

A verificação da calibração do equipamento foi feita utilizando-se uma liga padrão, sem transformação de fase em um grande intervalo de temperatura, denominada "pyros" (82% Ni - 8% Cr - 4% W - 3% Mn - 3% Fe). Aquecida até 1000°C a uma taxa de 0.25°C/s, cria-se um arquivo de valores de expansão experimental (ΔL_{exp}), que são comparados com valores teóricos de expansão (ΔL_T). Para o equipamento estar calibrado, (ΔL_{exp}) - (ΔL_T) $\approx$ 0, conforme mostram as tabelas A e B indicadas no apêndice.

5.1 - Ensaios dilatométricos: transformação $\alpha \rightarrow \gamma$.

Da observação das curvas indicadas nas figuras 24 até 30, as temperaturas de início e fim de transformação

do ferro α, no aquecimento de 0.25°C/s, não apresentaram, na média, nenhuma diferença significativa entre o aço com boro e o aço sem boro. Isto está indicado nas respectivas temperaturas críticas Ac_1 e Ac_3 desses materiais que são: Ac_1 = 736°C e Ac_3 = 835°C para o aço 10B22, e Ac_1 = 735°C e Ac_3 = 831°C para o aço E1522. Esses resultados são consistentes com os da literatura se compararmos, por exemplo, com as temperaturas críticas do aço AISI 86B20 (0.20%C, 0.76%Mn e 25ppm B) e do aço SAE 1020 (0.20%C, 0.76% Mn): Ac_1 = 721°C, Ac_3 = 788°C para o primeiro e Ac_1 = 710°C, Ac_3 = 843°C para o segundo, conforme o Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Diagrams (1977).

No aquecimento, o boro não afeta a transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ nessa taxa de aquecimento, para um aço com 0.20%C, apesar de afetar o diagrama Fe-C como indica a figura 06.

A transformação do ferro $\alpha \rightarrow \gamma$ é caracterizada por uma alta intensidade assim que o material é aquecido a uma temperatura um pouco acima de 735°C. A porção quase vertical dos diagramas de expansão versus temperatura, no intervalo de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, é um forte indicativo do pequeno tamanho de grão do material, resultante do tratamento térmico prévio de normalização, concordando com a teoria de KVASHA et alli (1988).

O valor médio experimental do coeficiente de dilatação da fase α, independente do aço ensaiado, baseando-se apenas nos seus teores de carbono, calculado a partir de todos os ensaios dilatométrico aplicando-se a equação 01, iguala-se ao valor tabelado da literatura conforme CHENG et alli (1988) que é de $14.5 \times 10^{-6}\ °C^{-1}$. ALI et alli (1993), em estudos dilatométricos com um aço C-Si-Mn encontrou o valor de $14.43 \times 10^{-6} °C^{-1}$ para o

coeficiente de dilatação da fase α, para um aço com 0.22%C, aquecendo-o a uma taxa de 0.01°C/s.

Nos aços ao carbono, toda perlita se transforma bruscamente em austenita no intervalo de 725 a 740°C, aproximadamente (APRAIZ BARREIRO, 1985). A partir dessa temperatura, o aço passa a ser constituído por austenita e ferrita livre, a qual, a medida em que aumenta a temperatura, começa a dissolver na austenita.

5.2 - Curvas de Resfriamento.

Os corpos de prova, após serem aquecidos até 1000°C e permanecido nesta temperatura por 2 minutos, foram linearmente resfriados em várias taxas de resfriamento, através da injeção de hélio sobre sua superfície.

Na sequência das figuras 24 a 30, podemos observar a curva característica dos aços tratados termicamente, onde a medida em que aumenta-se a taxa de resfriamento, a temperatura de transformação de fase diminui. Essa diminuição deve-se ao mecanismo atuante no processo, ou seja, a difusão deixa de ser predominante, dando lugar ao mecanismo de cisalhamento da rede austenítica nas taxas de resfriamento mais elevadas.

A ferrita poligonal é o primeiro produto de transformação a se formar, para taxa de resfriamento lento. Ela nucleia nos contornos de grãos da austenita e cresce rejeitando o carbono para a austenita. A temperatura na qual a ferrita se forma aumenta assim que a taxa de resfriamento é diminuída, porque sua taxa de crescimento é controlada pela difusão do carbono na austenita. Como resultado, o tamanho de grão da ferrita

poligonal aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento, por causa da menor taxa de nucleação que acompanha temperaturas de transformação maiores.

Após o término da transformação ferrítica, a austenita enriquecida de carbono decompõe-se em produtos de transformação secundários (perlita, bainita e martensita).

Das figuras 24(a) e 24(b), onde as taxas de aquecimento e resfriamento são iguais (0.25 °C/s) foram determinados os pontos críticos superiores e inferiores Ac_1, Ac_3, Ar_1, Ar_3, para o aquecimento e resfriamento, respectivamente. Observa-se que há uma defasagem entre as transformações no aquecimento e resfriamento. Essa diferença que existe entre as temperaturas críticas no aquecimento e resfriamento, revela a resistência que opõem os sistemas cristalinos a transformar-se (SMIRNOV e NOSENKO, 1993). Obteve-se para os aços 10B22 e E1522 as seguintes temperaturas críticas de resfriamento: Ar_1 = 640°C e Ar_3 = 729°C (aço com boro) e Ar_1 = 625°C e Ar_3 = 741°C (aço sem boro).

Observa-se que as transformações são pouco afetadas pela taxa de resfriamento até 5°C/s onde as transformações de fases ocorrem em um amplo intervalo de temperatura, entre 735 e 565 °C.

Ao atingir a taxa de resfriamento de 10 °C/s, as curvas começam a apresentar um comportamento diferenciado. Nota-se, pela figura 26(a), que no aço com boro o início da decomposição da austenita está bem atrasado em relação ao aço sem boro da figura 26(b). Esta diferença aproxima-se de 100°C. Portanto, já nesta taxa de resfriamento de 10°C/s é significativa a ação do boro na inibição da formação ferrítica.

A medida em que a velocidade de resfriamento aumenta, produtos de transformação intermediários surgem,

sendo registrados nos diagramas de resfriamento dos corpos de prova. A inflexão da curva, no aço com boro, ocorre em um intervalo de temperatura bem mais baixo, apresentando duas regiões distintas de transformação a partir de 560 °C (figura 27(a)). O que se nota porém, é que essa característica da curva de resfriamento surge para uma taxa de resfriamento menor (20 °C/s) no aço 10B22, enquanto que para o aço E1522 isto só é apreciável a partir de 40 °C/s, conforme a figura 28(b).

O efeito de temperabilidade do boro intensifica-se em taxas de resfriamento a partir de 20°C/s, onde já possível determinar-se a temperatura Ms do aço que é de 419°C, compatível se compararmos com o aço 86B20 (0.20%C, 0.76%Mn, 25ppm B) que tem Ms= 388°C, segundo o Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Diagrams (1977). Para taxas de resfriamento maiores, 40, 60 e 90°C/s (figuras 28(a), 29(a) e 30(a)) as curvas apresentam comportamento semelhante, caracterizando uma transformação martensítica completa.

A maneira regimentada na qual os átomos mudam de posição na transformação martensítica levou a denominá-las de "militar", em contraste à difusão controlada, chamada "civil" (PORTER e EASTERLING, 1990). A martensita é capaz de crescer independentemente da ativação térmica.

Para o aço E1522, a transformação martensítica apresenta-se a partir de 40 °C/s (figura 28(b)) combinada porém, com uma segunda transformação (provavelmente bainita inferior). A transformação martensítica intensifica-se a partir de 60°C/s (figura 29(b)), repetindo o mesmo comportamento a 90°C/s (figura 30(b)). Para esse aço a temperatura Ms é de 412 °C, bem próxima à do 10B22 e próxima dos resultados da literatura, se compararmos com a temperatura Ms = 426°C do aço SAE 1020

segundo o Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Diagrams (1977).

Quanto as dificuldades encontradas na realização dos ensaios dilatométricos, alguns problemas previsíveis ocorreram tais como: falha no termopar, falhas no resfriamento dos corpos de prova (insuficiência no fluxo de ar e/ou hélio), queda de tensão, erro de programação do ciclo, etc. Para contornar esses problemas, o equipamento possui um sistema de diálogo (monitoramento), que permite ao operador checar todas as variáveis que regem o ciclo programado. Se alguma dessas variáveis estiver fora do padronizado, o ensaio não inicia ou é, como aconteceu algumas vezes, imediatamente interrompido no caso de uma falha.

Nos primeiros ensaios, durante o tempo de manutenção do corpo de prova na temperatura de austenitização de 1000 °C, registrou-se uma contração do mesmo, provavelmente devido a alguma deformação de acomodação a quente de rebarbas na base dos corpos de prova, não eliminadas antes dos ensaios. Esse problema desapareceu quando passou-se a lixar levemente as bases dos corpos de prova antes de cada ensaio.

Um outro problema, agora relacionado ao modo de resfriamento, ocorreu na programação desse segmento. Inicialmente os corpos de prova estavam sendo resfriados somente com injeção de ar. Como o fluxo de ar resfria basicamente o sistema de aquecimento, isto é, as lâmpadas e não o corpo de prova, os resultados obtidos no resfriamento não estavam satisfatórios. Nos novos ensaios, reprogramados, o resfriamento dos corpos de prova foi realizado com ar e hélio. O fluxo de hélio atua diretamente sobre o corpo de prova, com sua vazão controlada por uma servoválvula, fornecendo um melhor resultado, pois o decréscimo de temperatura registrado

pelo termopar é o mais próximo possível daquele que realmente ocorre no corpo ensaiado.

A análise das curvas de aquecimento e resfriamento $dL/Lo = f(\theta)$, para determinação das temperaturas de transformação de fases, ficou facilitada pelo emprego da respectiva curva derivada $d(dL/Lo)/d\theta = f'(\theta)$. Os produtos de transformação da austenita no resfriamento, registrado nas curvas, só podem ser especificados por metalografia através de microscopia ótica, determinando-se também a fração volumétrica (porcentagem de cada fase) transformada.

5.3 - Metalografia ótica.

Os resultados dilatométricos puderam ser confirmados metalograficamente. A evolução das transformações estão indicadas na sequência das figuras 31 a 37, em função das taxas de resfriamento ($d\theta/dt$) utilizadas. Os resultados metalográficos confirmam a pré-análise das curvas de resfriamento discutidas e concordam com muitos outros estudos realizados (BODNAR e HANSEN, 1994; ALI et alli, 1993; CHEN et alli, 1994).

A ferrita de Widmanstatten que observa-se nas microestruturas do aço ao boro resfriado em taxas intermediárias de 5 e 10°C/s, é comum em aços com teores de carbono entre 0.20 e 0.40%, resfriados nessas condições, segundo BODNAR e HANSEN (1994). O aumento da taxa de resfriamento contribui para isso.

Comparando-se os aços 10B22 e E1522, resfriados entre 5 e 10°C/s, dois fatores entram em conflito com a teoria de BODNAR e HANSEN (1994), segundo a qual um

tamanho de grão austenítico pequeno (≤ 30μm) diminui a tendência à formação de ferrita de Widmanstatten, bem como a presença de nitreto de titânio.

Os aços aqui estudados, apresentaram tamanho de grão próximos a 20μm, refinados portanto. Isto no entanto não impediu a formação de ferrita intragranular, principalmente no aço com boro, nas taxas de 5 e 10°C/s, muito mais que no aço E1522 onde ocorrem colônias de ferrita intragranular para a taxa de 10°C/s.

Por outro lado, uma característica do aço 10B22, como já foi discutido, é a presença de partículas de TiN que, segundo BODNAR e HANSEN (1994), limita a formação de ferrita intragranular. O TiN seria sítios adicionais para nucleação de ferrita poligonal e a formação de ferrita intragranular seria limitada pela incidência de grãos de ferrita crescente. Isto não foi observado no aço 10B22.

Observou-se que no caso do aço E1522, a composição microestrutural predominante para $d\theta/dt$ até 5°C/s é exclusivamente ferrítica-perlítica, com um acentuado refinamento da fase perlítica com o aumento de $d\theta/dt$. A fase ferrítica é do tipo poligonal. Estas transformações estão totalmente de acordo com as curvas de resfriamento. Ao atingir a taxa $d\theta/dt$ = 10 °C/s, a estrutura ferrítica do aço E1522 adquire um caráter misto (poligonal + intragranular) predominante, onde o refinamento da fase perlítica atinge tal ponto que confunde-se com a ferrita intragranular, formada em colônias.

A mesma análise descrita acima aplica-se ao aço 10B22, para taxas $d\theta/dt$ de até 2.5 °C/s, onde predominam exclusivamente as fases ferrita-perlita. O refinamento da fase perlítica porém, não é tão acentuado como no aço E1522. Para taxas $d\theta/dt$ intermediárias entre 5 e 10 °C/s, a ferrita adquire um forte caráter intragranular

predominante, associada a bainita superior. Esse aspecto intragranular, agora associado a uma estrutura bainitica é destacado para $d\theta/dt$ = 10°C/s, apresentando ainda um resíduo de perlita refinada. Ao atingir $d\theta/dt$ = 20 °C/s, os aços E1522 e 10B22 apresentam nitidamente uma microestrutura diferenciada. O aço E1522 caracteriza-se por uma microestrutura de ferrita intragranular e poligonal (regiões claras) compactada e regiões de bainita ferrítica escuras (ALI et alli, 1993) e perlíticas.

Por sua vez, o aço 10B22 apresenta uma estrutura bainítica-martensítica mais pronunciada associada a ferrita intragranular (não observa-se regiões perlíticas). Isto indica uma tendência de temperabilidade maior do aço 10B22, em função do teor de boro (30 ppm), para uma taxa $d\theta/dt$ não tão elevada.

Para taxas $d\theta/dt$ elevadas, isto é, acima de 40 °C/s, a microestrutura do aço 10B22 é predominantemente martensítica, enquanto que o aço E1522 apresenta microestrutura bainítica-martensítica para $d\theta/dt$ entre 40 e 60 °C/s com um resíduo de ferrita acicular e martensítica/bainítica para $d\theta/dt$ = 90 °C/s. Em ambos os casos, porém, essas microestruturas estão sobre uma matriz ferrítica.

Quanto à morfologia martensítica, em aços de médio e alto carbono ou em aços de alto níquel, esta muda de "lath" para "plate". Isto está associado com uma menor temperatura Ms e mais austenita retida (PORTER e EASTERLING, 1990).

A martensita formada em temperaturas maiores ou em taxas menores de resfriamento, cresce por um mecanismo de escorregamento, enquanto que a aquela formada nas temperaturas menores, para maiores $d\theta/dt$, cresce pelo mecanismo de maclagem ("twinning").

Conforme KRAUSS (1978), a morfologia da martensita é função do teor de carbono da liga. Aços com alto teor de carbono apresentam uma martensita em forma de placa ("plates"), ocorrendo em um intervalo de temperatura de transformação menor. Inversamente, aços de baixo e médio carbono apresentam martensita acicular ("lath"). A fina estrutura da martensita acicular consiste de uma alta densidade de discordâncias arranjadas em densos "emaranhados", dentro das placas de martensita.

5.4 - Análise de Imagem.

Para se obter um resultado satisfatório nas medidas feitas no analisador de imagens, alguns cuidados são fundamentais e foram criteriosamente controlados, tais como a qualidade da amostra, a ampliação e o número de medidas realizadas.

Quanto a qualidade das amostras, nas medidas de tamanho de grão ASTM, o uso de um analisador de imagem automático é difícil em muitos casos, porque o sistema não detecta acuradamente os contornos de grão se uma amostra polida contém riscos ou um ataque inadequado, não revelando completamente os contornos de grãos (FRIEL E PRESTRIDGE, 1991). Além disso, quando maclas de recozimento ("annealing twins") aparecem (comum em aços duplex, segundo RUSS (1991)), o uso de um analisador de imagem também torna-se difícil. A norma ASTM 112-88 (1991), especifica que um cristal e suas maclas devem ser considerados como um único grão. Portanto, maclas devem ser detectadas e removidas quando se está usando um analisador automático de imagens.

Para uma ótima acuracidade na detecção da característica de interesse da amostra, esta deve ter o melhor contraste possível entre as fases. Daí a necessidade de aplicar-se o reagente mais adequado para revelar a microestrutura que irá ser quantificada conforme especificam BANDOH et alli (1988).

Técnicas de ataque usadas em medidas manuais são, frequentemente, inadequadas para análise de imagens segundo RUSS (1991). Reagentes seletivos segundo BREWER et alli (1991) e LE PERA (1980), técnicas de tingimento (BANDOH et alli, 1988), assim como o uso de luz polarizada (CALVO et alli, 1991) são alternativas úteis por causa da sua alta seletividade, facilitando, em muitos casos, a análise.

Outros dois fatores extremamente importantes, que afetam significativamente os resultados em análises quantitativas, são a ampliação da imagem e o número de campos medidos, conforme destaca ITO (1990). Resultados estatísticos demonstram que a acuracidade relativa das medidas melhoram acentuadamente com o número crescente de campos medidos. De maneira inversa, quanto menor a ampliação, melhor a acuracidade relativa dos resultados.

No caso de inclusões, por exemplo, a baixa fração volumétrica presente e a não distribuição uniforme das mesmas, gera um "espalhamento" substancial dos resultados, no caso de utilizar-se grandes ampliações e poucos campos medidos (menos de dez). Ainda a partir de dados estatísticos, ampliações menores permitem medir áreas maiores, diminuindo a influência de heterogeneidades da amostra.

Medidas envolvendo o dimensionamento de área são afetadas pelo fato da partícula ou grão interceptar a borda da imagem. Um procedimento simples está em deletar todas as partículas ou grãos que interceptam a borda da

imagem, como foi feito para análise do tamanho de grão das figuras 18 e 19.

Baseando-se no exposto acima e comparando-se essas teorias com os resultados aqui apresentados, não há dúvida de que é fundamental, por exemplo, escolher um reagente adequado para ataque de contorno de grão.

O reagente usado no aço sem boro (CRNKOVIC et alli, 1983) não foi tão eficiente como desejado para o caso desse aço, porém revelou os contornos de grãos de uma maneira possível de ser avaliada através de análise de imagem. No aço com boro, tal reagente só atacava a microestrutura.

O reagente descrito por ZANG e GUO (1993) aplicado no aço 10B22 proporcionou uma melhor definição dos contornos de grãos, com o inconveniente porém de se manter a amostra por um tempo muito prolongado (quatro horas) com o reagente em alta temperatura (110°C).

No caso do analisador de imagens MOCHA, ele não possui um programa para determinação do tamanho de grão ASTM. A sua aplicação em conjunto com o COREL DRAW e o PAINTBRUSH, torna o processo demorado e cansativo. O método manual, aqui também aplicado - métodos de Jeffries e o método do intercepto - é muito rápido e fornece os mesmos resultados.

Para auxiliar ainda mais na determinação dos contornos de grãos, a eficiência da aplicação de luz polarizada deve ser destacada.

O ataque com nital 2% para revelação microestrutural proporcionou um contraste entre fases altamente satisfatório para análise de ferrita e perlita. A crítica feita ao nital por alguns pesquisadores, tal como VANDER VOORT (1986), que considera o picral mais eficiente para aplicação em análise de imagem, porque este não atacaria

os contornos de grão da ferrita, não descarta sua aplicação.

As ampliações usadas para a análise das imagens digitalizadas também concordam com as teorias acima citadas. A ampliação de 200X adotada para a determinação da fração da fase ferrítica formada foi a mais ideal e, associada ao número de campos medidos em cada amostra (10 campos), permitiu uma ótima avaliação estatística. As ampliações de 500X adotadas para determinação da distribuição de precipitados e tamanho de grão, justifica-se pela pequena dimensão dessas características.

Para os dois materiais aqui estudados, a partir de uma certa taxa de resfriamento, a microestrutura resultante tende a ter um caráter misto e muito mais refinado. Em determinadas taxas de resfriamento a ferrita passa a apresentar uma morfologia acicular (ferrita de Widmanstatten) semelhante ao da bainita, confundindo-se portanto com tal estrutura. Nesses casos fica impossível fazer medidas de análise de imagem para quantificação de fases, porque o sistema não tem como distinguir uma fase da outra, gerando resultados imprecisos. Em função dessas limitações, a contagem de fases nos dois aços foi feita em microestruturas formadas em taxas de resfriamento de até 10 °C/s, onde a morfologia ferrítica - perlítica predomina. Os resultados dessa quantificação estão indicados no diagrama da figura 38. É evidente que nas taxas acima de 5 °C/s há um refinamento de ambas estruturas e a ferrita apresenta-se tanto na forma poligonal ou alotriomórfico (matriz) como acicular (Widmanstatten) ou microestruturas de placas laterais, segundo PORTER e EASTERLING (1990). Daí a porcentagem de ferrita computada considerar somente o primeiro tipo de morfologia. Há de se considerar também que nas taxas de

resfriamento acima de 5°C/s, principalmente no aço 10B22, já existe uma certa porcentagem de bainita formada.

Ainda segundo PORTER e EASTERLING (1990), nas temperaturas mais altas, onde a perlita e bainita crescem competitivamente, é difícil distinguir as colônias de perlita e da bainita superior. Entretanto, as duas microestruturas são formadas de maneira diferente, sendo a maior diferença a cristalografia.

Do diagrama da figura 38, observa-se que a partir da velocidade de resfriamento de 2.5 °C/s em diante, a fração de ferrita formada diminui fortemente, no aço 10B22, predominando microestruturas intermediárias. A formação dessas microestruturas intermediárias é favorecida pela adição do boro no aço, onde seu efeito de temperabilidade começa a se manifestar.

Por outro lado, a taxa de formação da ferrita no aço E1522 não apresenta uma queda brusca. A tendência na diminuição de formação de ferrita com o aumento da velocidade de resfriamento é mais suave.

Um outro dado interessante ilustrado pela figura 38 é que, para taxas de resfriamento mais baixas, isto é, de até 1 °C/s, a diferença entre as porcentagens de ferrita formada nos aços 10B22 e E1522 é mínima. A diferença entre as frações de ferrita formada nas altas velocidades de resfriamento tornam-se significativas, chegando a ser três vezes maior para o aço E1522.

5.5 - Dureza e microdureza.

Os valores aqui encontrados aproximam-se daqueles verificados em literatura (APRAIZ BARREIRO, 1985),

segundo a qual, a dureza média da fase ferrítica é de 90 HB (110 HV) crescente porém com o teor de carbono e com o aumento de $d\theta/dt$. Ela pode aparecer de maneira acicular intragranular (Widmanstatten) orientadas em direção dos planos cristalinos da austenita. Em aços hipoeutetóide temperados, a ferrita pode aparecer mesclada com a martensita.

No caso da fase perlítica, dependendo da taxa de resfriamento, ela pode aparecer mais ou menos espaçada. Quando o resfriamento é rápido as lamelas aproximam-se muito, ficando difícil de ser distinguidas. Seus valores de dureza podem variar desde 200 HB (218 HV) para perlita grossa obtida por resfriamento lento até 300HB (320HV) para perlita fina.

Quanto à martensita, sua dureza é fortemente influenciada pelo teor de carbono, podendo variar entre 50 e 68 HRC (520 a 940 HV).

KRAUSS (1978) mostra que dureza da martensita varia em função de teor de carbono. A variação nos níveis de dureza, principalmente para teores de carbono entre 0.60 e 0.80%, deve-se provavelmente a maior quantidade de transformação da austenita retida, quando a têmpera é realizada em nitrogênio ou hélio líquido. Por outro lado, a queda nos níveis de dureza, a partir de 0.90%C, deve-se a presença significativa de austenita retida.

O uso clássico de aços ao boro está em tratá-los termicamente para que endureçam por resfriamento rápido e atinjam uma conveniente relação entre resistência e tenacidade no revenido.

Estudando as propriedades mecânicas de aços com 0.10 e 0.25% de carbono, com teores de boro entre 15 e 25 ppm, MAITREPIERRE et alli (1978) observaram que após serem temperados e revenidos, esses aços apresentavam propriedades diferentes. No aço com 0.10% de carbono as

propriedades melhoraram substancialmente, enquanto que no aço com 0.25% de carbono não houve essa melhoria. A explicação dada é que no aço com 0.25% C, mesmo sem boro, obtiveram uma estrutura totalmente martensítica resfriando o aço no óleo, sendo que a adição de boro não trouxe nenhuma melhoria na resistência mecânica. Concluíram a partir desses resultados que o boro não endurece a martensita.

Dos resultados mostrados na tabela 03 de microdureza, observamos que o nível de dureza da martensita no aço 10B22 é cerca de 10% superior aos níveis de dureza da martensita do aço sem boro. No caso da figura 39, que relaciona a variação de dureza dos corpos de prova em função da velocidade de resfriamento, essa diferença é ainda mais acentuada, cerca de 30%.

Não se pode concluir que essa variação de dureza deva-se ao boro. No caso da maior dureza dos corpos de prova do aço 10B22, deve-se aos tipos de microestruturas formadas nas respectivas taxas de resfriamento. Para $d\theta/dt = 90°C/s$, por exemplo, o aço com boro apresenta estrutura totalmente martensítica, enquanto que no aço sem boro a microestrutura é mista (martensita + bainita), daí a menor dureza do aço E1522.

5.6 - Curvas CCT.

Com base nos resultado das análises das curvas de resfriamento, metalografia ótica, medidas de dureza e microdureza foram traçadas as curvas CCT dos dois aços estudados. Estas curvas estão ilustradas nas figuras 55 e 56.

Uma característica importante dos diagramas CCT, está no controle microestrutural dos aços. Esse controle microestrutural pode ser considerado um mecanismo de

reforçamento dos aços, segundo STRAATMANN et alli (1988), uma vez que dependendo das condições de resfriamento, da composição química do aço e da espessura da chapa, a obtenção de uma microestrutura refinada ou acicular é possível, garantindo uma boa combinação de resistência e tenacidade.

Os diagramas CCT aqui plotados tomam como tempo zero por convenção, segundo LEE et alli (1989), quando a temperatura no resfriamento atinge A_{c3}. Esta é a temperatura na qual ocorre a transformação completa da ferrita em austenita. Quando a amostra é resfriada a partir da região austenítica a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ não tem possibilidade de ocorrer acima de A_{c3}.

A curva CCT do aço 10B22 mostra nitidamente a diminuição do campo ferrítico (F), em função da supressão da nucleação da ferrita provocada pela adição do boro, a partir de taxas de resfriamento intermediárias. O campo bainítico (B) do aço 10B22 extende-se desde a curva de resfriamento de 5 °C/s até 60 °C/s, enquanto que para o aço E1522 situa-se entre as curvas de 10 °C/s até 60°C/s, aproximadamente. O campo martensítico é mais abrangente para o aço 10B22 devido a sua maior temperabilidade. O campo perlítico, por sua vez, é suprimido a partir de taxas intermediárias de resfriamento em função do refinamento da estrutura perlítica com o aumento da taxa de resfriamento e o surgimento da bainita ferrítica ou superior.

Tomando os resultados dos tratamentos térmicos aplicados no aço 10B22 - recozimento, normalização, têmpera em óleo e em água - cujas microestruturas estão indicada na sequência das figuras 57 a 60, para comparação com sua curva CCT, pode-se concluir que:

i) para apresentar-se na condição de recozido, o aço 10B22 pode ser resfriado até a uma taxa $d\theta/dt \leq 2.50°C/s$;

ii) para apresentar-se na condição de normalizado, a taxa $d\theta/dt$ aplicada a este deve ser tal que:

$$2.50°C/s < d\theta/dt < 20°C/s;$$

iii) para apresentar-se na condição de temperado no óleo: $20°C/s \leq d\theta/dt < 40°C/s$;

iv) para apresentar-se na condição de temperado na água: $d\theta/dt \geq 40°C/s$.

Aplicando-se a mesma análise ao aço E1522, com base em sua curva CCT e nos resultados metalográficos dos ensaios do dilatômetro,tem-se que:

i) Recozido: $d\theta/dt \leq 5°C/s$;

ii) Normalizado: $5°C/s < d\theta/dt \leq 20°C/s$;

iii) Temperado em óleo: $20°C/s < d\theta/dt \leq 60°C/s$;

iv) Temperado em água: $d\theta/dt > 60°C/s$.

A análise acima mostra estar plenamente consistente com os resultados metalográficos extraídos dos corpos de prova ensaiados no dilatômetro.

5.7 - Ensaios dilatométricos isotérmicos.

Os ensaios dilatométricos isotérmicos obedeceram os ciclos térmicos programados conforme figura 13. Os resultados obtidos estão indicados na sequência das figuras 43 a 54.

Para o aço 10B22 observa-se que para o ensaio isotérmico a 420°C, a taxa de resfriamento de 90 °C/s não

foi suficiente para que toda transformação ocorresse na temperatura programada. Uma parte da transformação ocorreu durante o resfriamento, aproximadamente entre as temperaturas de 480 e 420°C, e o restante prosseguiu isotermicamente a 420°C. Nas demais isotérmicas (450, 500 e 550°C), todas as transformações se processaram no patamar programado.

Análise semelhante aplica-se ao aço E1522. No ensaio isotérmico a 420°C, uma fração da transformação processou-se na faixa de temperatura entre 540 e 420°C, embora não de maneira tão acentuada como no caso do aço 10B22, nas mesmas condições de resfriamento. Apesar de ser mais destacada, a fração de transformação não isotérmica no aço 10B22 ocorreu em um intervalo de temperatura mais curto que o do aço E1522: 480 a 420°C e 540 a 420°C, respectivamente. Isso mostra que o aço 10B22 tem uma capacidade de reter a estrutura austenítica em um intervalo de temperatura maior (contado a partir da temperatura de austenitização) que o do aço E1522, caracterizando dessa maneira o efeito da adição do boro.

O comportamento do aço E1522 nas demais temperaturas isotérmicas estudadas ocorreu de maneira esperada, onde as transformações processaram-se no patamar isotérmico programado.

Quanto ao intervalo de temperatura adotado para os ensaios isotérmicos, 420 a 550 °C, essa escolha deve-se ao fato de ser este intervalo onde o boro apresenta maior efetividade. É nessa região onde predomina à formação de bainita e martensita, permitindo assim uma melhor avaliação do efeito de temperabilidade do boro. O tempo de manutenção nos patamares isotérmicos basearam-se nos resultados revelados nas curvas CCT dos dois aços.

As curvas de transformações isotérmicas do aço 10B22 indicam que, na temperatura de 420°C, o início da transformação da austenita é imediato prosseguindo rapidamente até a transformação completa. As transformações nas temperaturas maiores, embora apresentem um tempo de incubação mínimo (menos de 2 segundos), processam-se em uma cinética mais lenta. Na isotérmica de 550°C o atraso no início da transformação é marcante, indicando também um comportamento diferenciado em relação às outras curvas.

Fazendo a mesma análise para o aço E1522, observa-se que o comportamento das curvas de transformações isotérmicas assemelham-se em todas as temperaturas estudadas. O início da transformação da austenita é praticamente imediato em todos os casos, estabilizando-se porém em um tempo mais curto ao compararmos com as curvas do aço 10B22. Até na temperatura de 550°C a característica da transformação isotérmica não se apresenta diferenciada das demais.

Concordando com MAITREPIERRE et alli (1978) os resultados das tranformações isotérmicas nas temperaturas mais elevadas, mostram que o boro aumenta o tempo de incubação.

A análise das curvas de transformações isotérmicas tornam-se mais difíceis se reações de microestruturas mistas ocorrem. A acuracidade da análise diminui com a diferença entre os volumes específicos dos microconstituintes que, em muitos casos, não é registrado pelo diagrama de dilatação versus tempo.

Nas figura 45(a) e 48(a) do aço 10B22 nas isotérmicas de 420 e 450°C, respectivamente, a morfologia microestrutural é muito semelhante, onde observa-se a formação de uma estrutura mista não-lamelar de carbonetos e ferrita. Essa estrutura tem sido denominada "bainita

nodular", segundo CHEN et alli (1994), formada entre os grupos de cristais de ferrita. A cinética de formação dessas microestruturas é muito rápida, como podemos observar nas respectivas curvas de transformação isotérmica das figuras 44(a) e 47(a).

Com o aumento da temperatura a característica morfológica das microestruturas diferenciam-se notadamente das anteriores, assemelhando-se porém em 500 e 550°C - figuras 51(a) e 54(a). A 500°C a microestrutura é mais refinada com características de bainita inferior sobre uma matriz ferrítica. Na temperatura de 550 °C, a estrutura de carbonetos apresenta-se mais grosseira e dispersa.

O aço E1522 apresenta uma diferenciação morfológica microestrutural mais nítida nas temperaturas mais baixas - 420 e 450°C, figuras 45(b) e 48(b) - e muito semelhantes nas temperaturas maiores - 500 e 550°C, figuras 51(b) e 54(b).

Na temperatura de 420°C, há uma predominância de uma estrutura acicular sobre uma matriz ferrítica. Neste aço não ocorre a formação de bainita nodular. Na isotérmica de 450 °C, o aspecto acicular da microestrutura praticamente desaparece, dando lugar a uma estrutura mais grosseira (provavelmente bainita superior).

Nas temperaturas mais elevadas (500 e 550°C) não há diferenças entre as morfologias, a não ser no refinamento. A microestrutura formada a 500 °C é mais refinada que a de 550°C. As curvas de expansão isotérmica - figuras 50 (b) e 53(b) - concordam com essa tendência.

De uma maneira geral, a comparação entre as microestruturas formadas por resfriamento contínuo e aquelas obtidas nos tratamentos isotérmicos requer muito cuidado e atenção. Segundo HABRAKEN e ECONOMOPOULOS

(1967), elas são diferentes nos dois casos, embora os mecanismos fundamentais envolvidos na sua formação não são necessariamente diferentes.

5.8 - Análise de segregação do boro.

A segregação de boro nos aços está intimamente ligada ao seu efeito de temperabilidade. Vários pesquisadores vem desenvolvendo seus estudos, procurando explicar esse fenômeno. No caso dos aços ao boro resfriados continuamente a partir da temperatura de austenitização, predomina a chamada "segregação de não-equilíbrio" (SHENHUA et alli, 1991) segundo a qual para uma mesma taxa de resfriamento ela cresce com o aumento da temperatura inicial de resfriamento e, para uma mesma temperatura inicial de resfriamento, ela diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Por outro lado, nos casos de tratamentos isotérmicos, tem-se a chamada "segregação de equilíbrio", segundo TAYLOR (1992). A primeira é influenciada por fatores cinéticos e a segunda por parâmetros termodinâmicos.

Em seus estudos, HE et alli (1989) concluiram que a segregação do boro, durante o resfriamento, é resultante da difusão de complexos boro-vacâncias através das zonas empobrecidas de boro. A distribuição de boro permanece constante somente no interior dos grãos. Em aços C-B (com teores de boro entre 14 e 33 ppm), resfriados a partir de 850 °C, não observaram bandas de segregação, mas sim precipitação (massiva) de borocarbonetos formados no resfriamento. O estudo da segregação de boro tem um papel importante em aços tratados termomecanicamente.

Conforme observaram TAYLOR e HANSEN (1990), os precipitados de boro que ocorrem em aços, os chamados borocarbonetos de ferro, do tipo $M_{23}(BC)_6$, possuem uma estrutura cúbica de faces centrada e um parâmetro de rede de aproximadamente 10,7 Å. Esses precipitados ocorrem em aços tratados com boro que possuem baixos teores de nitrogênio solúvel.

Na análise dos corpos de prova do aço 10B22, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se a ocorrência de precipitados de aspectos semelhantes àqueles observados por TAYLOR (1992) que, trabalhando com aços com 50 ppm de boro, observou "pits" atacados de tamanho não superior a 2 μm, presumivelmente partículas precipitadas de $M_{23}(BC)_6$.

A micrografia extraída por microscopia eletrônica da figura 61 ilustra a ocorrência de precipitados nos corpos de prova resfriados nas taxas entre 0,25 e 5 °C/s a partir de 1000 °C. Nos corpos de prova resfriados em taxas igual ou superior a 10 °C/s não foi possível observar a ocorrência de nenhum precipitado. A característica desses precipitados é que eles se alinham formando um tipo de "cordão" internamente aos grãos de ferrita ou em contornos de grão. O tamanho desses precipitados variam entre 3 e 10 μm, maiores que aqueles observados por TAYLOR (1992).

A identificação desses precipitados como prováveis borocarbonetos estava baseada, até então, por simples comparações com outros resultados da literatura (TAYLOR, 1992; MAITREPIERRE et alli, 1975).

A aplicação do MEV para análise desses precipitados não é a mais indicada, embora tenha permitido obter alguns resultados para comparação com aqueles obtidos por MAITREPIERRE et alli (1975) através de microscopia iônica

secundária e pelos resultados da técnica PTA de SHENHUA et alli, (1991).

Resultados de microanálise de raios-X obtidos em um analisador modelo QX2000, mostram que as partículas indicadas na figura 61, são ricas em Fe (36.5%), Mn (24.1%) e Mo (39.4%), eliminando assim a possibilidade de ser precipitado de boro do tipo $M_{23}(BC)_6$.

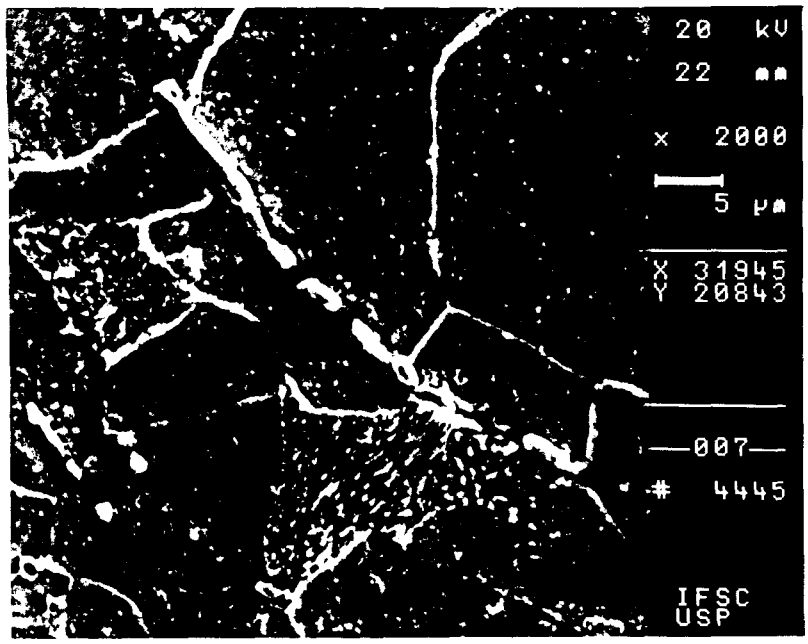


Figura 61: Micrografia eletrônica (MEV) de precipitados ricos em Fe, Mn e Mo no aço 10B22.

Na tentativa de localizar o boro na microestrutura do material, algumas amostras do aço 10B22 foram bombardeadas com neutrons térmicos no reator do IPEN-CNEN. A técnica PTA vem sendo desenvolvida no Brasil somente no IPEN, onde já foram obtidos até agora alguns resultados com aços com teores de boro acima de 50 ppm. A dificuldade em controlar as várias variáveis que envolvem o processo, principalmente o fluxo de neutrons térmicos, tem impedido a obtenção de bons resultados.

No caso do aço 10B22 em estudo, com 30 ppm de boro, não foi possível obter nenhum resultado por esta técnica,

que permitisse alguma análise. As possíveis causas da não observação da segregação do boro nesse aço são:

a - provável distribuição homogênea do boro no material, gerado pelo tratamento térmico de normalização;

b - formação de "clusters", isto é, boro isolado em colônias, dificulta sua localização.

A melhor distribuição, que favoreceria a análise de segregação, seria aquela onde o boro estaria localizado nos contornos de grãos. Um outro contratempo que geralmente dificulta a análise desses precipitados de boro, é que eles dissolvem-se facilmente usando reagentes comuns para ataques microestruturais, segundo TAYLOR (1992). Para o aço 10B22 foi utilizado nital 2% na análise ao MEV.

Se uma temperatura de austenitização superior a 1000°C fosse aplicada, uma maior supersaturação de defeitos de ponto poderia ser obtida, segundo FAULKNER (1982), e elevaria a tendência de segregação de não-equilíbrio, dado a aglomeração de pares boro-vacâncias. Isto porém, iria contra o diagrama proposto por TAYLOR e HANSEN (1990),indicado na figura 05 que, embora seja apenas orientativo, é o que mais concorda com os resultados analisados nos corpos de prova.

HE et alli (1989) que trabalharam com aços ao boro com teores entre 14 e 33 ppm, mostraram que a quantidade de boro segregado em um dado contorno de grão está somente relacionado ao número de vacâncias aniquiladas no contorno. Como a temperatura de 1000°C não permite a geração de uma grande quantidade de vacâncias, comparado com temperaturas maiores, uma tímida precipitação nesse aço concordaria com essa teoria.

6 - Conclusões.

6.1 - Em relação às curvas de expansão dilatométrica, os dois aços apresentaram um comportamento semelhante para taxas de resfriamento de até 10 °C/s. Para esta taxa, no aço com boro, o início da decomposição da austenita apresenta um atraso maior, iniciando-se aproximadamente a 600 °C enquanto que no aço E1522 essa decomposição inicia-se em torno de 700 °C.

6.2 - A partir de $d\theta/dt$ = 20 °C/s, as curvas dilatométricas dos dois aços diferenciam-se notadamente. No aço com boro a indicação de formação de produtos de transformação intermediários é bem nítida no diagrama, fato este confirmado por metalografia. Ainda no aço com boro, já ocorre a formação de uma fração de martensita próximo a 400 °C.

6.3 - A transformação martensítica completa ocorre no aço com boro a uma taxa $d\theta/dt$ = 40 °C/s. Isso tende a ocorrer no aço sem boro a uma taxa superior a $d\theta/dt$ = 90 °C/s.

6.4 - As temperaturas críticas de aquecimento A_{c3} e A_{c1} não apresentaram diferenças significativas entre os dois aços, indicando que o boro não afeta o intervalo de temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, na taxa de aquecimento de 0.25°C/s. Por outro lado, as temperaturas críticas de resfriamento A_{r1} e A_{r3} mostraram uma pequena diferença: 640 - 729 °C para o aço 10B22 e 625 - 741 °C para o aço E1522.

6.5 - As temperaturas de início de transformação martensítica Ms dos dois aços não apresentaram diferenças significativas, mostrando que o boro não afeta a temperatura Ms. As temperaturas Ms obtidas experimentalmente aproximam-se satisfatoriamente dos valores teóricos, obtidos a partir da composição química dos materiais e também dos valores comparados da literatura.

6.6 - A evolução dos produtos de transformação analisados pelas curvas dilatométricas, puderam ser confirmadas por metalografia ótica. Para taxas de resfriamento de até 10°C/s os produtos são basicamente ferrita e perlita, com um refinamento da microestrutura com o aumento de $d\theta/dt$. No aço com boro, a microestrutura apresenta um aspecto acicular mais intenso que no aço sem boro, acentuando o fato do boro elevar a temperabilidade do material. A presença de microestrutura bainítica é marcante nos dois materiais para intervalos de taxa de resfriamento entre 10 e 40 °C/s, extendendo-se até 90°C/s para o aço E1522.

6.7 - A influência do boro na supressão da formação de ferrita poligonal é marcante. O aço com boro apresenta uma queda brusca na fração de ferrita formada com o aumento de $d\theta/dt$, enquanto que no aço sem boro esse declínio é mais suave.

6.8 - O fato do aço 10B22 apresentar tamanho de grão pequeno ($\approx$ 20μm) e grande quantidade de TiN precipitado (que teoricamente seriam sítios para nucleação de ferrita poligonal), não limitaram a formação de ferrita intragranular contrariando as teorias de BODNAR e HANSEN (1994).

6.9 - A variação da dureza dos produtos transformados é equivalente para os dois aços, para taxas de resfriamento de até 10 °C/s. A partir daí ocorre um aumento de dureza mais acentuado nos corpos de prova do aço com boro, sendo que para $d\theta/dt = 90°C/s$, o pico de dureza do aço com boro aproxima-se de 400 HV contra 320 HV do aço sem boro. Essa diferença deve-se principalmente aos diferentes tipos de microestruturas dos dois aços e não ao efeito do boro.

6.10 - Os ensaios isotérmicos permitiram observar que a cinética das transformações de fases dos dois aços são muito próximas, nas temperaturas de 420 °C e 450 °C. Na isotérmica de 500 °C, já é possível notar uma transformação mais lenta no aço com boro. Esse atraso na transformação é muito nítido a 550 °C, o que mostra que o boro efetivamente desloca a curva de transformação para a direita, aumentando o tempo de incubação.

6.11 - Metalograficamente, pode observar-se que a morfologia dos produtos de transformação isotérmico diferenciam-se daqueles formados em condições de resfriamento contínuo. Destaca-se a formação de bainita nodular, no aço 10B22, na isotérmica de 450°C.

6.12 - A curva CCT do aço 10B22 mostra nitidamente a diminuição do campo ferrítico, em função da supressão da nucleação da ferrita provocada pela adição do boro. Os campos bainítico e martensítico são mais abrangentes no aço com boro, devido a sua maior temperabilidade.

O campo perlítico é suprimido a partir de taxas intermediárias de resfriamento, em função do refinamento da estrutura perlítica, com o aumento da taxa de resfriamento e o surgimento da bainita ferrítica.

6.13 - Das curvas de resfriamento contínuo que permitiram a obtenção das curvas CCT, pode-se concluir que para a obtenção de uma estrutura acicular predominante no aço com boro, este deve ser resfriado em taxas de resfriamento entre 10 e 40 °C/s, o que equivale submeter o material a um meio de têmpera com severidade próxima à do óleo, para uma temperatura de austenitização de 1000°C. Essas transformações ocorrem predominantemente, conforme indicam as curvas de transformação por resfriamento contínuo, no intervalo de temperatura entre 600 e 400 °C.

6.14 - O uso de nital 2%, para revelação microestrutural e posterior aplicação no analisador de imagens para quantificação de fases, apresentou um bom contraste entre as microestruturas de ferrita e perlita, contrariando algumas críticas feitas à esse reagente. Para taxas de resfriamento intermediárias, com a formação de microestruturas mistas, o uso de nital não permite uma diferenciação contrastada entre as fases.

7 - Sugestões de trabalhos futuros.

7.1 - Devido a dificuldade de se quantificar as fases formadas nas várias taxas de resfriamento, através do sistema de análise de imagens, a realização de ataques com reagentes seletivos (reativo de Le Pera, por exemplo) permitiria uma quantificação mais abrangente dos produtos transformados nos corpos de prova.

7.2 - Um refinamento dos tipos de produtos microestruturais analisados poderia ser executado, analisando os corpos de prova através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

7.3 - Uma vez que não foi possível analisar-se a distribuição do boro na microestrutura do aço 10B22 pela técnica PTA, sugere-se, alternativamente, a aplicação da microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando-se réplicas de extração, para atingir esse objetivo.

7.4 - Através da dilatometria é possível também verificar se o boro afeta ou não o início da transformação bainítica. Há muita controvérsia sobre esse efeito do boro e que não foi verificado neste trabalho.

Referências bibliográficas.

AKSELSEN, O.M.; GRONG, O.; KVAALE, P.E. A comparative study of the heat affected zone (HAZ) properties of boron containing low carbon steel. Metallurgical Transaction A, v.17A, n.9, p.1529-1536. Sept., 1986.

ALI, A.; AHMED, M.; HASHMI, F.H.; KHAN, A.Q. Incomplete reaction phenomenon in high strength bainitic steels. Metallurgical Transactions A, v.24A, n.10, p.2145-2150 Oct., 1993.

AMANTUNI, A.N.; MALYUTINA, T.I.; CHEKHOVSKI, V.Ya.; PETRUKHOV, V.A. Standard samples for dilatometry. H. Temp. H. Press., v.8, n.5, p.565-570. 1976.

ANGERS, R.; DUBÉ, D. The alpha-gamma transformation mechanims in iron particles. Metallurgical Transactions A, v.18A, n.6, p.1151-1153, Jun., 1987.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. STANDARD TEST METHODS FOR DETERMINING AVERAGE GRAIN SIZE (E122-88). Metals Test and Analytical Procedures, v.03.03,Metallography: Nondestrutive Testing, p.280-305. 1991.

APRAIZ BARREIRO, J. Tratamientos termicos de los aceros. 8ª ed., Madrid, Dossat, cap.II, p.56. 1985.

APRAIZ BARREIRO, J. Tratamientos termicos de los aceros. 8ª ed., Madrid, Dossat,p.42, cap.II. 1985.

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams. ASM, Metals Park, Ohio, p.8 e 261. 1977.

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams. ASM, Metals Park, Ohio, p.380-381. 1977.

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams. ASM, Metals Park, Ohio, p.414-415. 1977.

ARMIJO, J.S.; ROSENBAUM, H.S. Boron detection in metals by alpha particle tracking. Journal of Applied Physics v.38, n.5, p.2064-2069. April, 1967.

AZEVEDO, A.L.T.; GODOY, A.C.; JUSTE, P.S. Levantamento da curva CCT do aço SAE 1050. Metalurgia ABM, v.32, n.221, p.235-241. Abril, 1976.

AZEVEDO, A.L.T.; STASIULEVICIUS, R. Aplicação da auto-radiografia em aços estruturais. Metalurgia ABM, v.41, n.330, p.251-254. Maio, 1985.

BANDOH, S.; MATSUMARA, O.; SAKUMA, Y. An improved tint etching method for high strenth steel sheets with mixed microstructures. Transactions ISIJ, v.38, n.7, p.569-574. 1988.

BASARGIN, O.V.; LONGINOV, M.F.; BAIKOV, A.M.; SVISTUNOVA, E.L.; ALIPOV, A.N. Aspects of high speed dilatometry as a method of examining transition in steels and alloys. Measure Technology, v.29, n.10, p.967-970. Oct., 1986.

BELLON, J.C.; MEI, P.R.; KESTENBACH, H.J. Efeito das condições de tratamento termomecânico nas propriedades de um aço baixo carbono, microligado ao Nb, Ti e B. Metalurgia & Materiais - ABM, v.48, n.412, p.742-747. Dez., 1992.

BODNAR, R.L.; HANSEN, S.S. Effect of austenite grain size and cooling rate on Wdmanstatten ferrite formation in low-alloy steels. Metal. and Materials Trans. A, v.25A, n.4, p.665-675, April, 1994.

BROWN, I.H.; IDE, B.H. Dilatometer for measuring dimensional change in dental amalgama. J. Phys. E., v.19, n.2, p.123-124, Feb., 1986.

BREWEW, A.W.; ERVWN, K.A.; KRAUSS, G. Etching and image analysis for prior austenite grain boundary in hardened steels. Materials Characterization, v.27, n.1, p.53-56, 1991.

CAHN, J.W. Transformation kinetics during continuos cooling. Acta Metallurgica, v.4, p.572-575. Nov.,1956.

CALVO, M.; GAUTIER, E.; SIMON, A. Association of polarized light metallography with quantitative image analysis for the characterization of microstructures. Journal of Materials Science, v.26, n.5, p.1236-1246. 1991.

CASARIN S.J. Transformações de fases isotérmicas medidas por dilatometria do aço SAE 1070: Curva TTT. São Carlos, 1993. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1993.

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Controlled rolled low carbon bainitic pipe plates. Niobium Technical Report - NbTR - 10/87, p.1-2. Sept., 1987.

CHENG, A.R.; BRAKMAN, C.M.; KOREVAAR, B.M.; MITTEMEIJER, E.J. The tempering of iron-carbon martensite: dilatometric and calorimetric analysis. Metallurgical Transactions A, v.19A, n.10, p.2415-2426. Oct., 1988.

CHEN, J.K.; VANDERMEER, R.A.; REYNOLDS Jr, W.T. Effects of alloying elements upon austenite decomposition in low-C steels. Metallurgical and Materials Trasactions A, v.25A, n.7, p.1367-1379. July, 1994.

COHEN, M.; HANSEN, S.S. On the fundamentals of HSLA steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS' 85. HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference, p.251-252.

CRNKOVIC, O.R. et alli. Delineamentos de contornos de grãos austeníticos originais em aços temperados e revenidos. Metalurgia ABM, v.39, n.312, p.607, Nov., 1983.

DAVENPORT, E.S.; BAIN, E.C. Transformation of austenite at constant subcritical temperatures. Metallurgical Transactions, v.1, n.12, p.3479-3530. Dec., 1970.

DJAHAZI, M.; HE. X.L.; JONAS, J.J.; RUDDLE. G.E. Influence of boron distribution on recrystallization and precipitation in a Nb-Ti HSLA steels. Proceeding of an International Symposium on Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels.,3-5,Nov. 1987. Edited by A.J. DeArdo. The Minerals, Metals & Materials Society. Pittsbug, p.69-78. 1988.

DUCOIN, A.; KLEIN, G.; ROLAND, J.M. Modélisation mathématique de la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ mesurée par dilatométrie et analyse thermique. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, v.82, n.7-8, p.365-371. Juillet-Aout, 1985.

ELDIS, G.T. A critical review of data sources for isothermal transformations and continuous cooling transformations diagrams. Hardenability concepts with application to steel. Ed. D.V. Doane & J.S. Kirkaldy. Proceeding of Symposium, Oct., 24 - 26, 1977, Chicago. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Comitte/ASM Activity on Phase Transformations. p.126-157. 1978.

EVSYUKOV, M.F. Differencial dilatometer. Industrial Laboratory, v.50, n,2, p.52-53. Feb., 1984.

FAULKNER, R.G. Non-equilibrium grain boundary segregation in steels. In: ADVANCES IN PHYSICAL METALLURGY AND APPLICATIONS OF STEEL. Liverpool, Sept. 21-24, 1981. Proceeding Conference, p.266-271. 1982.

FRIEL, J.J.; PRESTRIDGE, E.B. Grain sizing by image analysis. Advanced Materials & Processes, v.139, n.2, p.33-37. 1991.

GAVRILOVA, A.M.; MARCHENKO, V.A.; BABENKO, N.P. Substructural features of hardened low-alloy steel with boron. Metals Science and Heat Treatment, v.32, n.1-2, p.92-95. 1990.

GARLIPP, W.; GOMES,S.I.N.;CILENSE, M. Decomposição da austenita em um aço C-Mn microligado ao boro. Metalurgia - ABM, v.48, n.404, p.188-192. Abril, 1992.

GARCIA do Ó, A.M.P.; CHAVES, C.A.; MARQUES, J.C.R. Aços ao boro: efeitos sobre as propriedades mecânicas do aço SAE 1020. Metalurgia - ABM, v.34, n.242, p.15-20. Jan., 1978.

GOL'DSHTEIN, Ya. E.; MIZIN, V.G. Some peculiarities of the structure of high boron steels. Metals Science and Heat Treatment, v.30, n.7-8, p.479-484. 1988.

GONZALES, G.S.; PASSOS, S.R.M.; KAJITA, T.; JESZENSKI, G. Influência da adição do boro nas propriedades de um aço de baixa liga. Metalurgia - ABM, v.40, n.314, p.11-14. Jan., 1984.

GRINBERG , E.M.; LARICHEVA, G.G. Effect of boron on the structure of carbon and low-alloy steels produced during slow cooling. Metals Science and Heat Treatment v.33, n.3-4, p.215-220. 1991.

GRINBERG, E.M.; LARICHEVA, G.G.; MIROSHNIK, E.S. Influence of boron on the transformations of steels in tempering. Metals Science and Heat Treatment, v.33, n.9-10, p.650-654. 1991.

GROSSMANN, M.A. Hardenability of steels calculated from chemical composition. Metal Progress, v.42, n.1, p.80. 1942.

GUSEINOV, R.K. Properties of structural steel doped with boron. Metals Science and Heat Treatment, v.33, n.7-8, p.536-540. 1991.

HADRICH, W.; KAISERBERGER, E.; PFAFFENBERGER, H. Modern dilatometry in industrial R&D and quality assurance. Industrial Research & Development, v.22, n.10, p.165-167. Oct., 1980.

HAWBOLT, E.B.; KAMAT, R.; CHAU, B.; BRIMACOMBE, J.K. Application of isothermal phase transformation kinetics to predict continuous cooling behaviour. In: PHASE TRANSFORMATION'87. Cambridge, 6-10, July, 1987. Proceeding Conference, Inst. of Metals, p.522-525. 1987.

HAWBOLT, E.B.; CHAU, B.; BRIMACOMBE, J.K. Kinetics of austenite-ferrite and austenite-pearlite transformation in a 1025 carbon steel. Metallurgical Transaction A, v.16A, n.4, p.565-578. Apr., 1985.

HABRAKEN, L.J.; ECONOMOPOULO, M. Bainitic microstructures in low-carbon alloy steels and their mechanical properties. TRANSFORMATION AND HARDENABILITY IN STEELS Proceeding Symposiun. Ann Harber, Climax Mo. Corp., Michigan, p.69-107. 1967.

HE, X.L.; CHU, Y.Y.; JONAS. J.J. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling. Acta Metallurgica, v.37, n.1, p.147-161. 1989.

HE, X.L.; DJAHAZI, M.; JONAS, J.J.; JACKMAN, J. The non-equilibrium segregation of boron during the recrystallization of Nb-treated HSLA steels. Acta Metall. Mater., v.39, n.10, p.2295-2308, 1991.

HONEYCOMBE, R.W.K. Fundamental aspects of precipitation in microalloyed steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS'85. HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference. p.243-250.

ITO, K. Effect of magnifications of images automatically measured grais size. ISIJ International, v.30, n.7, p.490-495. 1990.

KAPADIA, B.M. Prediction of hardenability effect in a steel - a comprehensive review. Hardenability concepts with application to steel. Ed. D.V. Doane & J.S. Kirkaldy. Proceeding of Symposium, Oct., 24 - 26, 1977, Chicago. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Comitte/ASM Activity on Phase Transformations. p.448-482. 1978.

KANG, M.K.; CHEN, D.M.; YANG, S.P.; HU, G.L. The time - temperature - transformation diagram within the medium temperature range in some alloys steels. Metallurgical Transaction A, v.23A, n.3, p.785-795. March, 1992.

KASPAR, R.; HOPPE, H. Modified deformation dilatometry. Materialprüfung, v.32, n.6, p.186-189. 1990.

KENNON, N.F. Schematic transformation diagrams for steel Metallurgical Transaction A, v.9A, n.1, p.57-66. Jan., 1978.

KERN, R.F.; SUESS, M.E. Steels Selection: A guide for improving performance and profits. John Wiley & Sons, cap.15, p.116. 1979.

KHALID, F.A.; EDMONDS, D.V. Interphase precipitation in microalloyed engineering steels and model alloy. Materials Science and Technology, v.9, n.5, p.384-396. May, 1993.

KIM, N.J.; KIM, Y.G. Effect of boron on the structure and mechanical properties of intercritically annealed Fe-1.5Mn-0.06C steel. Material Science and Engineering A.129, p.35-44. 1990.

KORCHYNSK, M. New trends in science and technology of microalloyed steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS'85. HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference. p.229-234.

KOVAL'CHUK, G.Z.; YARMOSH, V.N. Effects of boron dopping on the structural transformations and properties of low manganese steels. Metals Science and Heat Treatment, v.30, n.7-8, p.489-493. 1988.

KRAUSS, G. Principles of heat treatment of steels. Metals Park, Ohio, ASM, cap.6, p.128. 1980.

KRAUSS, G. Martensite transformation, structure and properties in hardenable steels. Hardenability concepts with application to steel. Ed. D.V. Doane & J.S. Kirkaldy. Proceeding of Symposium, Oct., 24 - 26, 1977, Chicago. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Comitte/ASM Activity on Phase Transformations. p.229-248. 1978.

KUNZE, C.T.; RUSSEL, J.E. The generation of accurate Jominy data: its to use to improve the Grossmann hardenability factors. Hardenability concepts with application to steel. Ed. D.V. Doane & J.S. Kirkaldy. Proceeding of Symposium, Oct., 24 - 26, 1977, Chicago. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Comitte/ASM Activity on Phase Transformations. p.290-308. 1978.

KUBAN, M.B.; JAYARAMAN, R.; HAWBOLT, E.B.; BRIMAKOMBE, J.K. An assessment of additive principle in predicting continuous cooling austenite to pearlite transformation kinetics, using isothermal transformation data. Metallurgical Transaction A, v.17A, n.9, p.1493-1503. Sept., 1986.

KVASHA, A.V.; D'AYACHENKO, V.S.; D'AYACHENKO, S.S. Effect of the grain size on the inhibition of $\alpha - \gamma$ transformation in continuous heating of steel. Metals Science and Heat Treatment, v.30, n.3-4, p.259-263. 1988.

LAKHTIN, Y. Engineering physical metallurgy. 3ª ed., Moscow, Mir, cap.4, p.63-65. 1968.

LANG. C.; MEYER, L. Pearlitic transformation and properties of high carbon steels. In: PHASE TRANSFORMATION'87. Cambridge, 6-10, July, 1987. Proceeding Conference. Inst. of Metals. p.455-458.

LAMBERT, N.; COLIN, R.; ECONOMOPOULOS, M. Dilatothermy - a new quantitative research method for allotropic transformation. Materials Technology - Steel Research, v.58, n.7, p.327-335. 1987.

LEE, J.L.; WANG, S.C.; CHENG, G.H. Transformation processes and products for C-Mn steels during continuos cooling. Materials Science and Technology, v.5, n.7, p.674-681. July, 1989.

LE PERA, F.S. Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high strenth dual-phase steel. Journal of Metals, v.32, n.3, p.38-39. 1980.

LIFANOV, I.I.; SHERSTYUKOV, N.G.; CHIRULOV, L.N.; EVEGEN'EVA,L.N.; KOLBANISKOVA, A.I. Testing of dilatometer of the DKV-1 and Chevenard types. Measure Technology, v.8, n.8, p.1068-1070. 1969.

LIN, H.R.; CHENG, G.H. Hardenability effect of boron on carbon steels. Materials Science and Technology, v.3, p.855-859. Oct., 1987.

LIN, H.R.; CHENG, G.H. Analysis of hardenability effect of boron. Materials Science and Technology, v.6, p.724-729. Aug., 1990.

LI, P.L.; GEORGE, E.P.; POPE, D.P. The effects of boron on the high temperature ductility of iron and steels. Scripta Metallurgica, v.20, n.12, p.1785-1789. Dec., 1986.

MAITREPIERRE, Ph; THIVELLIER, D.; ROFÈS-VERNIS, J. ROUSSEAU, D.; TRICOT, R. Microstructure and hardenability of low - alloy boron containing steels. Hardenability concepts with application to steel. Ed. D.V. Doane & J.S. Kirkaldy. Proceeding of Symposium, Oct., 24 - 26, 1977, Chicago. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Comitte/ASM Activity on Phase Transformations. p.421-447. 1978.

MAITREPIERRE. Ph.; THIVELLIER, D.; TRICOT, R. Influence of boron on the decomposition of austenite in low carbon alloyed steels. Metallurgical Transactions A, v.6A, p.287-301. Feb., 1975.

MAYNIER, Ph.; DOLLET, J.; BASTIEN, P. Prediction of microstructure via empirical formulae based on CCT diagrams. Hardenability concepts with application to steel. Ed. D.V. Doane & J.S. Kirkaldy. Proceeding of Symposium, Oct., 24 - 26, 1977, Chicago. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Comitte/ASM Activity on Phase Transformations. p.163-178. 1978.

MARDER, A.R.; BRANFITT, B.L. Effect of continuous cooling on the morphology and kinetics of pearlite. Metallurgical Transaction A, v.6A, n.11, p.2009-2014. Nov., 1975.

MARDER, A.R. Structure-property relationships in ferrous transformation products. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHASE TRANSFORMATION IN FERROUS ALLOYS. Philadelphia, Pennsylvania, 4-6, Oct., 1983. Proceeding Conference. Metallurgical Society of AIME. p.11-41.

MAVROPOULOS, T.; JONAS, J.J.; RUDLE, G.E. Effect of boron on dynamic and static recrystallization in ultra low carbon Nb steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS'85. HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference p.229-234.

McMAHON, C.J. The role of solute segregation in promoting the hardenability of steels. Metallurgical Transaction A, v.11A, p.531-535. March, 1980.

METALS HANDBOOK. Metallography, structure and phase diagrams. 8th ed., v.8, ASTM, Metals Park, Ohio. p.270. 1973.

METALS HANDBOOK. Metallography, structure and phase diagrams. 8th ed., v.8, ASTM, Metals Park, Ohio. p.400. 1973.

MIZOUCHI, N. High pressure dilatometer up to 22 kbar. Rev. Sc. Instr.(resumo), v.44, n.1, p.28-31. Jan.,1972.

MOSTERT, R.J.; VAN ROOYEN, G.T. Novel model for accurate calculation of hardenability and continuous cooling transformation. Materials Science and Technology, v.7, n.9, p.803-811. Sept., 1991.

MORREL, R. Dilatometry in materials science. In: PHYSICAL AND ELASTIC CHARACTERIZATION. London, 8 March 1989. Proceeding Conference. Inst. of Metals. p.24-54.

MOYER, J.M.; ANSELL, G.S. The volume expantion accompanying the martesite transformation in iron-carbon alloys. Metallurgical Transactions A, v.6A, n.9, p.1785-1791, Sept., 1985.

MORRAL, J.E.; CAMERON, T.B. A model for ferrite nucleation applied to boron hardenability. Metallurgical Transactions A, v.8A, n.11, p.1817-1819. Nov., 1977.

MUKERJEE, D.; MEDIRATTA, S.R.; RAMASWAMY, V. Dilatometric study on some medium carbon constructional steels. Trans. of the Japan Inst. of Metals, v.27, n.2, p.108-114. 1986.

NAKASATO, F.; TAKAHASHI, M. Effects of boron, titaniun and nitrogen on the hardenability of boron-treated steels for heavy machinery. Metals Technology, n.6, p.102-105. March, 1979.

ONUFRIEV, S.V.; PETUKHOV, V.A.; CHEKHOSKOI, V. Ya. High temperature photoelectric dilatometer. Meas. Tech., (resumo),v.29, n.10, p.950-953. Oct., 1986.

PAJU, M. Effects of boron protection methods on properties of steels. Ironmaking and Steelmaking, v.19, n.10, p.495-500. 1992.

PAJU, M.; GRABKE, H.J.; HOUGARDY, H.P. Effects of boron alloying on properties of a low carbon low alloyed steel. Part 2: Austenite decomposition. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.20, n.2, p.135-140. 1991.

PORTER, L.F.; REPAS, P.E. The evolution of HSLA steels. Journal of Metals, p.14-21. April, 1982.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. Phase transformation in metals and alloys. London, Chapman and Hall. cap.1, p.1-3, 1990.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. Phase transformation in metals and alloys. London, Chapman and Hall. cap.5, p.346. 1990.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. Phase transformation in metals and alloys. London, Chapman and Hall. cap.5, p.326.- 344, 1990.

PRADO, J.M.; CATALAN, J.J.; MARSAL, M. Dilatometric study of isothermal transformation in C-Mn steel. Journal of Materials Science, n.25, p.1936-1946. 1990

PRESSOUYRE, G.M.; PRIMON, G.; BLONDEAU, R.; BEGUINOT, J.; THOMAS, J.M. Recent development in HSLA boron steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS'85. HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference. p.335-350.

PROKOSHIKIN, S.D.; MOZZHUKHIN, V. Ye.; KARABASOVA, L.V.; SAVEL'YEVA, V.V.; YERMACHENKO, I.V.; KAPUTKIN, D. Ye. Dilatometric effects and structures changes during tempering of quenched carbon steel. Physics of Metals and Metallography, v.62, n.3, p.81-91. 1986.

QIYING, Z.; KANGYUAN, X. Prévision de la trempabilité de l'acier par la vitesse critique de refroidissement. Mémoires et Etudes Scientifique Revue de Métallurgie, n.2, p.105-110. Fèvrier, 1988.

RUSS, J.C. Computer - aided quantitative microscopy. Material Characterization, v.27, n.4, p.185-197. 1991.

SANTOS, R.M.; RIBEIRO, D.B. Desenvolvimento de aço grão grosso com temperabilidade equivalente à dos aços ao boro. Metalurgia & Materiais - ABM, v.48, n.410, p.621-624. Out., 1992.

SHEN, X.P.; PRIESTNER, R. Effects of boron on the microstructure and tensile properties of dual phase steels. Metallurgical Transactions A, v.21A, n.9, p.2547-2553. Sept., 1990.

SHENHUA S.; ZHEXI, Y.; TINGDONG, X. Non-equilibrium segregation of boron at austenite grain boundaries. Journal of Materials Science Letters, v.10, n.20, p.1232-1234. 1991.

SHARLANDJIEV, P.; MINTCHEV, G.; GOSPODINIV, M.; SLAVTCHEVA, A. Laser dilatometer. Opt. Lasers Eng. (resumo), v.7,n.2., p.91-99. 1986.

SMIRNOV, L.I.; NOSENKO, V. Yu.. On the kinetics of phase separation in solid solutions. Phys. Met. Metall., v.75, n.4, p.437-440. 1993.

SPEICH, G.R.; SCOONOVER, T.M. Continuous cooling transformation behaviour and strength of HSLA-80 (A710) steel plates. Proceedings of an International Symposium on Processing, Microstructures and Properties of HSLA Steels. 3-4, Nov., 1987. Ed. by A. J. DeArdo. The Minerals, Metals & Materials Society Pittsburg, p.263-285. 1988.

STRAATMANN, J.A.; DOANE, D.V.; PARK, Y.J. Using CCT diagrams in the development of low-carbon high strength steels. Proceedings of an International Symposium on Processing, Microstructures and Properties of HSLA Steels. 3-4, Nov., 1987. Ed. by A. J. DeArdo. The Minerals, Metals & Materials Society Pittsburg, p.287-303. 1988.

TANWAR, L.S.; WASAN, V.P.; KUNZMANN, H. New dilatometer based on an electro - optical measurement technique. J. Phys. E., (resumo), v.19, n.12, p.1037-1038. Dec., 1986.

TAKAHASHI, M.; BHADESHIA, K.K.D.H. The interpretation of dilatometric data for transformation in steels. Journal of Materials Science Letters, v.8, n.4, p.477-478. April, 1989.

TAMEHIRO, H.; MURATA, M.; HABU, R. Effect of combined addition of niobiun and boron on thermomechanically processed steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS'85. HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference. p.325-333.

TAYLOR, K.A.; HANSEN, S.S. The boron hardenability effect in themomechanically processed, direct quenched 0.20 pct C steels. Metallurgical Transactions A, v.21A, n.6, p.1697-1708. June, 1990.

TAYLOR, K.A. Grain boundary segregation and precipitation of boron in 0.20% carbon steel. Metallurgical Transactions A, v.23A, p.107-119. Jan., 1992.

VANDER VOORT, G.F. Image analysis. American Society for Metals. Metals Park, Ohio. Metals Handbook, 9ª ed., vol.10. Materials Characterization, p.309-322. 1986.

XUE, H.; BAKER, T.N. Influence of aluminium on carbide precipitation in low carbon microalloyed steels. Materials Science and Technology, v.9, n.5, p.424-429. May, 1993.

ZHANG, S.; HE, X.; KO, T. Boron segregation on moving boundary during recristalization in Fe-3%Si alloy. Scripta Metallurgica et Materialia, v.26, n.4, p.567-571. 1992.

ZHANG, L.; GUO, D.C. A general etchant for revealing prior austenite grain boundaries in steels. Materials Characterization, v.30, n.4, p.299-302. June, 1993.

ZHAO, J. Continuous cooling transformation in steels. Materials Science and Technology, v.8, p.997-1003. Nov., 1992.

ZHUK, A.Z.; PATUKHOV, V.A.; CHEKHOVSKOI, V. Ya. Laser high temperature dilatometer. Meas. Tech., (resumo), v.29, n.10, p.947-950. Oct., 1986.

ZHURAVSKII, E.P.; ZAKHARENKO, V.G.; SIVOLODSKAYA, N.N.; SEMENOV, V.V.; Dilatometer for determining polymer vitrification temperature. Meas. Tech., (resumo) v.29, n.10, p.970-972. Oct., 1986.

WOODHEAD, J.H.; KEOWN, S.R. The history of microalloyed steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HSLA STEELS'85 HSLA STEELS: METALLURGY AND APPLICATIONS. Beijing, China, 4-8, Nov., 1985. Proceeding Conference. p.15-28.

WU, C.T.; PAN, Y.T. Microstructural development during accelerated cooling of a plain carbon steel. Proceeding of an International Symposiun on Processing, Microstruture and Properties of HSLA Steels. 3 - 5, Nov., 1987, Pittsburg. Edited by A.J. DeArdo. The Minerals, Metals & Materials Society. p.345-358. 1988.

APÊNDICE

Tabela A: Valores teóricos de expansão da liga de calibração pyros, com os valores dos coeficientes de expansão.

T (°C)	dL/Lo	α_m ($x10^{-5o}C^{-1}$)
50	0.00039	1.278
100	0.00106	1.325
150	0.00175	1.346
200	0.00245	1.361
250	0.00317	1.378
300	0.00391	1.397
350	0.00471	1.425
400	0.00552	1.453
450	0.00635	1.475
500	0.00721	1.502
550	0.00809	1.526
600	0.00899	1.550
650	0.00991	1.573
700	0.01085	1.596
750	0.01181	1.618
800	0.01279	1.640
850	0.01379	1.660
900	0.01480	1.682
950	0.01583	1.701

Tabela B: Valores experimentais de expansão da liga de calibração pyros.

T (°C)	dL/Lo	αm ($x10^{-6}°C^{-1}$)
50	0.000374	1.248
100	0.001018	1.273
150	0.001688	1.298
200	0.002356	1.309
250	0.003061	1.331
300	0.003789	1.351
350	0.004563	1.379
400	0.005338	1.405
450	0.006147	1.430
500	0.007022	1.460
550	0.007876	1.486
600	0.008760	1.509
650	0.009659	1.531
700	0.010580	1.555
750	0.011530	1.578
800	0.01250	1.602
850	0.01347	1.621
900	0.01446	1.642
950	0.01542	1.657