

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AO BORO 50B35  
COM DIFERENTES TAMANHOS DE GRÃOS**

Ricardo Jonatas Cerutti Santos

São Carlos  
2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AO BORO 50B35  
COM DIFERENTES TAMANHOS DE GRÃOS**

Ricardo Jonatas Cerutti Santos

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

São Carlos  
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237e Santos, Ricardo Jonatas Cerutti  
Estudo das propriedades mecânicas do aço ao boro  
50B35 com diferentes tamanhos de grãos / Ricardo  
Jonatas Cerutti Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
77 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. Tratamento térmicos. 2. Aços ao boro. 3.  
Tamanho de grão. 4. Propriedades mecânicas. 5.  
Temperabilidade. I. Título.



## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCAR ( 2005)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ricardo Jonatas Cerutti Santos, realizada em 22/07/2015:

---

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini  
UFSCar

---

Prof. Dr. Walter José Botta Filho  
UFSCar

---

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva  
UFF



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, saúde e pela força que me deu para que, através de muito esforço, conseguisse concluir esse trabalho e alcançar mais essa vitória. Agradeço à minha esposa Pâmela pela imensurável ajuda, paciência, cumplicidade, amor e dedicação em, estando ao meu lado, ser participativa me apoiando e dando forças a todo tempo, me motivando quando a vontade era desistir, abrindo mão de momentos de descanso e distração, para me deixar concentrado horas e horas em cada linha desse projeto. Agradeço à minha família, minha mãe Benedita e meu pai Júlio pela garra, pela vontade de batalhar e vencer e do pouco fazer muito por nunca perderem a fé de que as sementinhas que eles tanto se esforçaram para plantar e regar estão se transformando em árvores, mesmo sem serem grandes mestres e estudiosos, acreditaram que a ação que estavam tendo geraria uma reação futura. Aos meus irmãos Tiago e Julie pela torcida, pelos abraços e pelo cuidado constante.

Agradeço também ao meu querido amigo e professor Claudemiro, que não somente me orientou nesse trabalho, mas contribuiu para meu crescimento profissional e pessoal. Continue assim, mais que um professor-doutor e excelente pesquisador, sendo um formador de pessoas. Agradeço aos professores da banca, André Luiz e Walter Botta por terem aceitado fazer parte dessa minha jornada, conhecê-la, questioná-la e ao final enriquecê-la.

Aos meus co-orientadores Thomas Clements e Michael Pershing que são, igualmente, excelentes pessoas e pesquisadores, por acreditarem e reconhecerem o meu trabalho.

Aos meus diretores, gerentes e supervisores que me apoiaram e acreditaram, muito obrigado. Um agradecimento especial ao Leonardo Fernandes e toda a equipe do laboratório metalúrgico, em especial ao Eng. Cezar Petrini pela ajuda -impagável- pela sua capacidade de tornar simples, tarefas complexas, pela capacidade crítica, conhecimento e comprometimento.

Ao pessoal do CCDM-Centro de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais pela ajuda nas micrografias e análises microscópicas.



## RESUMO

A principal característica dos aços ao boro é a excelente temperabilidade com a adição de pequenos percentuais de boro. O boro diminui a taxa de nucleação da ferrita e bainita [1]. A temperatura e tempo de austenitização e a taxa de resfriamento são os principais fatores que influenciam a perda de temperabilidade do boro nos aços. A temperatura de austenitização está associada à precipitação de borocarbeto durante o tratamento térmico. Já o tempo de austenitização define a condição de tamanho de grão da austenita que, durante o resfriamento, se transformará, ou não, em martensita sendo portanto decisivo para as propriedades finais do material. O objetivo desse estudo foi simular diferentes tamanhos de grão austenítico para determinado aço ao boro (50B35), mantendo constante a temperatura de austenitização e a taxa de resfriamento, de modo que a única variável fosse o tamanho de grão austenítico. Observou-se, para grãos finos (ASTM N.5), o aparecimento de martensítica; para tamanhos de grãos intermediários (ASTM N.4), notou-se aparecimento de bainita, caracterizando perda de temperabilidade e para tamanhos de grãos maiores (ASTM N.3), reabilitação da temperabilidade, aumentando o percentual de martensita formada. Os resultados mostraram que há um limite de tamanho de grão austenítico para o qual o boro é efetivo na manutenção da temperabilidade; a partir de certo tamanho de grão, o efeito da temperabilidade é influenciado pelo tamanho de grão do material, efeito observado nos aços convencionais. Houve perda de ductilidade com o aumento do tamanho de grão austenítico. Para o tamanho de grão intermediário houve perda de tensão de escoamento e de limite de ruptura, efeito esse associado à presença de bainita. Porém para os tamanhos mais grosseiros houve reabilitação tanto da tensão de escoamento quanto de ruptura, chegando a níveis próximos daqueles observados na condição de grãos finos, porém com perda da ductilidade.



## **STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF BORON STEEL 50B35 FOR DIFFERENT GRAIN SIZES**

### **ABSTRACT**

Boron steel has excellent hardenability due to the addition of small quantities of boron. Boron atoms reduces the nucleation rate of ferrite and bainite [1]. It is known that austenitizing temperature and time and cooling rate are the main factors responsible for hardenability loss on boron steel. The austenitizing temperature relates to the boroncarbide precipitation that happens during the heat treatment. The boroncarbide precipitation is related to the austenitization temperature during heat treatment. The austenitization time defines the grain size condition that during cooling may or not transform into martensite which is decisive to the final properties. This study was conducted to simulate different grain sizes for a given boron steel (50B35), keeping the austenitizing temperature and the cooling rate constant, so that the only variable was the grain size. Therefore, the objective of this study was to understand the grain size effect on boron steel by keeping or not the hardenability effect and characterize the non-martensitic phases like ferrite and bainite and its consequences on the mechanical properties. It was observed fully martensitic structure for finer grain size (ASTM N.5), loss of hardenability characterized by the presence of bainite, for intermediate grain size (ASTM N.4) and hardenability recovery, by increasing the martensite percentage for bigger grains size (ASTM N.3). To conclude, there is a limit for the boron atom to lead the hardenability effect, from a given grain size the effect of hardenability is driven by the grain size itself, like in a normal carbon steel. There was loss on the ductility when increasing the austenitic grain size. For intermediate grain size both yield and tensile strength were reduced and it can be associated to the presence of bainite. For bigger grain size, both yield and tensile strength were recovered to levels near those observed at that for smaller grain size but without recovering ductility.



## PUBLICAÇÕES

CERUTTI, R.; BOLFARINI, C. "Study of Hardenability Loss in Heat-Treated Boron Steel and its Effects on Microstructures and Mechanical Properties" submetido à **Journal of Materials Engineering and Performance**. Julho, 2016.



## INDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
INDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa e Objetivos.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aços Liga.....	3
2.2 Elementos de Liga nos Aços.....	3
2.3 Aços ao Boro.....	4
2.4 Metalurgia dos Aços ao Boro.....	9
2.5 Segregação de Equilíbrio.....	10
2.6 Segregação de Não-Equilíbrio.....	10
2.7 Efeito da taxa de resfriamento.....	13
2.8 Precipitação.....	15
2.9 Aços ao Boro: Formação de Precipitados.....	18
2.10 Tratamento Térmico.....	19
2.11 Curva TTT e CCT dos aços ao Boro.....	20
2.12 Efeito da Temperatura de Austenitização.....	23
2.13 Tamanho de Grão e Crescimento de grão.....	27
2.14 Cinética de Crescimento de Grão da Austenita.....	28
2.15 Efeito do Tamanho de grão.....	30
2.16 Efeito dos Elementos de Liga no Tamanho de Grão.....	31
2.17 Cinética de Crescimento de Grão nos Aços Ligados.....	32
2.18 Temperabilidade.....	32
2.19 Propriedades Mecânicas.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais Utilizados.....	37

3.1.1	Metalografia .....	37
3.1.1.1	Preparação de corpos de prova .....	37
3.1.1.2	Medição de Tamanho de Grão Austenítico .....	37
3.1.1.3	Ataque Químico .....	38
3.2	Métodos .....	38
3.2.1	Etapa I: Análise Cinética de Crescimento de Grão .....	40
3.2.1.1	Cálculo Cinético .....	42
3.2.2	Etapa II: Estudo do Comportamento Mecânico .....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
4.1	Resultados da Cinética de Crescimento de Grão .....	55
4.2	Resultados dos Ensaios Mecânicos .....	57
5	CONCLUSÃO .....	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	73
7	BIBLIOGRAFIA .....	75

**ÍNDICE DE EQUAÇÕES**

Equação 1 Fator Beta para aços ao Boro .....	8
Equação 2 Relação de equilíbrio para formação de complexos .....	11
Equação 3 Equação de Hall-Petch .....	27
Equação 4 Equação do Crescimento Ideal de Grão. ....	29
Equação 5 Equação da Lei do Crescimento de Grão Ideal. ....	29
Equação 6 Relação entre tamanho inicial $D_0$ , temperatura de tratamento e mecanismo de crescimento de grão. ....	29



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Composição química do aço 50B35.....	37
Tabela 2 Composição do reagente para ataque de contorno de grão austenítico.....	38
Tabela 3 Tempos de tratamento térmico a 1100 °C.....	41
Tabela 4 Condição de tratamento térmico. ....	43
Tabela 5 Relação entre os tempos de tratamento térmico e os tamanhos de grãos austeníticos médios encontrados. ....	48
Tabela 6 Resultados experimentais usados para calculo do expoente de crescimento de grão.....	56
Tabela 7 Condições estabelecidas para tratamento térmico. ....	58
Tabela 8 Perfil de dureza em seção transversal para as três condições de tratamento térmico. ....	59
Tabela 9 Resultado do ensaio de tração. Média das três réplicas.....	59



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Solução sólida substitucional (a) e Solução sólida intersticial (b)[4]. ...	4
Figura 2 Produto da solubilidade de diferentes formadores de Nitretos, em função da temperatura[9][10]. .....	6
Figura 3 Efetividade do boro na temperabilidade quando da variação de Ti, dadas diferentes concentrações de N[11]. .....	7
Figura 4 Influência da concentração de Boro na Temperabilidade de um aço baixo carbono e baixa liga[7]. .....	8
Figura 5 Raio Atômico de Elementos de Liga dos Aços.[2] .....	9
Figura 6 Efeito da temperatura na concentração (at.%) de segregação de boro[12]. °C .....	13
Figura 7 Diagrama esquemático do efeito da taxa de resfriamento na segregação de não-equilíbrio, para diferentes temperaturas[18]. .....	15
Figura 8 Diagrama de fases Fe-B; à direita projeção da região limite de solubilidade nas fases $\alpha$ e $\gamma$ [9] [10]. .....	16
Figura 9 (a) Projeção <i>Liquidus</i> ; e seções isotérmicas (b) 1000°C; (c) 900°C e (d) 700°C para o sistema Fe-B-C [9]. .....	17
Figura 10 Estado do boro no aço em função da variação da temperatura de têmpera com o produto de solubilidade (B) (C) [10]. .....	18
Figura 11 Diagramas CCT para os Aços 1010 Mo e 1010Mo-B No diagrama inferior, com adição de boro, nota-se o aumento do campo austenítico, caracterizando o aumento da temperabilidade[15]. .....	22
Figura 12 Diagrama TTT para aços 1/2% Mo com diferentes percentuais de boro.[15] .....	23
Figura 13 Distribuição de Boro ao longo dos contornos de grão, revelado através da técnica PTA para um aço Nb-B, em função da temperatura de têmpera. Têmpera em óleo precedido de 600 s de encharque, nas respectivas temperaturas [32]. .....	25
Figura 14 Macrografias iônicas de SIMS mostrando a distribuição de boro de um aço Nb-B temperado a partir de diferentes temperaturas [32]. .....	26
Figura 15 SIMS de aço ao boro mostrando a distribuição desse elemento, em amarelo, e dos borocarbeto, em vermelho[3]. .....	27

Figura 16 Esquema mostrando a concentração de soluto e a concentração total de boro segregado no contorno de grão austenítico no aço B-Mo austenitizado em (a) baixa temperatura e (b) alta temperatura. Círculo vermelho indica a precipitação do borocarbeto[3].	31
Figura 17 Tamanho de grão austenítico em função da temperatura de austenitização[3].	32
Figura 18 Quadro comparativo entre propriedades de tração e impacto de aços ao Boro temperados e revenidos sobreposicionados nas faixas esperadas para os aços de baixa liga sem boro[5].	34
Figura 19 Efeito do boro solúvel no Limite de Resistencia a Tração para um aço SAE 8620, temperado e revenido[15].	35
Figura 20 Distribuição esquemática da retirada dos corpos de prova a partir da barra de 50B35.	40
Figura 21 Corpo de prova retirado da barra laminada.	41
Figura 22 Diagrama com as condições determinadas de tratamento térmico do experimento.	43
Figura 23 Barras de 50B35 antes do tratamento de têmpera.	44
Figura 24 Tratamento térmico das barras de 50B35.	45
Figura 25 Corpos de prova de tração.	46
Figura 26 Corpos de prova embutidos em baquelite.	47
Figura 27 Micrografia da amostra tratada com 5 minutos. Aumento de 100x.	48
Figura 28 Micrografia da amostra tratada com 10 minutos. Aumento de 100x.	49
Figura 29 Micrografia da amostra tratada com 50 minutos. Aumento de 100x.	49
Figura 30 Micrografia da amostra tratada com 75 minutos. Aumento de 100x.	50
Figura 31 Micrografia da amostra tratada com 100 minutos. Aumento de 200x.	50
Figura 32 Micrografia da amostra tratada com 100 minutos. Aumento de 100x.	51
Figura 33 Micrografia da amostra tratada com 240 minutos. Aumento de 200x.	51
Figura 34 Micrografia da amostra tratada com 240 minutos. Aumento de 100x.	52

Figura 35 Micrografia da amostra tratada com 360 minutos. Aumento de 100x. .....	52
Figura 36 Micrografia da amostra tratada com 360 minutos. Aumento de 100x. .....	53
Figura 37 Micrografia da amostra tratada com 840 minutos. Aumento de 100x. .....	53
Figura 38 Micrografia da amostra tratada com 840 minutos. Aumento de 100x. .....	54
Figura 39 Relação entre tamanho de grão austenítico e o tempo de tratamento térmico a 1100°C. ....	55
Figura 40 Comparativo entre as curvas de cinética de crescimento de grão com os valores experimentais e calculados.....	57
Figura 41 Gráfico comparativo entre as três condições de tratamento térmico. Amostras austenitizadas a 1100°C. ....	60
Figura 42 Micrografia evidenciando a presença de inclusões de Sulfeto nas três condições.....	62
Figura 43 Micrografia da amostra tratada na condição 1. Ataque com Nital 2%. Aumento de 100x. ....	64
Figura 44 Micrografia da amostra tratada na condição 1. Ataque com Nital 2%. Aumento de 500x. ....	64
Figura 45 Micrografia da amostra tratada na condição 2. Ataque com Nital 2%. Aumento de 100x. ....	65
Figura 46 Micrografia da amostra tratada na condição 2. Ataque com Nital 2%. Aumento de 500x. ....	65
Figura 47 Micrografia da amostra tratada na condição 3. Ataque com Nital 2%. Aumento de 100x. ....	66
Figura 48 Micrografia da amostra tratada na condição 3. Ataque com Nital 2%. Aumento de 500x. ....	66
Figura 49 Micrografia da amostra tratada na condição 1. Ataque com Nital 2%. Aumento de 1000x. ....	67
Figura 50 Micrografia da amostra tratada na condição 2. Ataque com Nital 2%. Aumento de 1000x. ....	67
Figura 51 Micrografia da amostra tratada na condição 3. Ataque com Nital 2%. Aumento de 1000x.....	68

Figura 52 Superfícies de fratura dos corpos de tração..... 69

Figura 53 Imagens de MEV das três condições de tratamento térmico. .... 69

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CCT	<i>Continuouscoolingtransformation</i> (Transformação sob resfriamento contínuo)
$B_{Tot}$	Concentração de boro total
$E_{vs}$	Energia vacância-soluto
$\beta$	Fato beta de Boro livre
$\gamma$	Fase austenita
$\alpha$	Fase ferrita
TTT	Transformação Tempo-Temperatura



## 1 INTRODUÇÃO

Diversos tipos de aços são utilizados atualmente nas mais variadas especificações da indústria. Cada um desses aços seguindo determinadas e específicas classificações que os diferem de acordo com o uso ou função. Em se tratando especificamente de componentes que sofrem altas solicitações mecânicas, há demanda por materiais com elevada resistência mecânica que é conferida aos aços, principalmente através de tratamento térmico por têmpera. Como se sabe a resposta do aço à têmpera é relativa tanto à sua composição química quanto aos parâmetros do processo de tratamento térmico. Portanto, é possível, definidas as condições de tratamento térmico bem como a composição química do aço, obter respostas mecânicas que servirão como referência no momento de se estabelecer critérios para a fabricação de componentes.

Os aços mais indicados para têmpera são chamados aços ligados, denominação que deriva da adição de elementos de liga que alteram, metalurgicamente, as características dos mesmos. Dentre os diferentes tipos de aços ligados estão os aços ao boro. Aços esses usados em peças temperadas e revenidas, devido à capacidade do Boro em aumentar a temperabilidade em aço baixo e médio carbono sem a necessidade de adição de outros elementos de liga como Ni, Mo e Cr [2]. Isto se reflete em custos menores de matéria prima.

Todavia, o boro é um elemento bastante reativo podendo perder a sua capacidade de aumento da temperabilidade quando submetido às condições adversas durante o tratamento térmico. A diminuição da temperabilidade é consequência da formação de borocarbeto nos contornos de grão [3], além da consequente formação de subprodutos não desejados, como a bainita. Portanto, é esperado que haja uma variação nas propriedades mecânicas do material quando ocorre alteração nas condições de tratamento térmico.

## 1.1 Justificativa e Objetivos

Aços ao boro são muito usados na indústria e suas características, referentes à perda de temperabilidade e conseqüente formação de precipitados, e respostas mecânicas em diferentes temperaturas de tratamento térmico foram e, ainda são muito estudadas. Porém, pouco se sabe do comportamento mecânico desses aços sob condições microestruturais diferentes dos padrões estabelecidos nas normas internacionais no que se refere ao tamanho de grão. Condições essas que podem ocorrer num ambiente fabril, que atualmente são associadas à rejeição de componentes e, portanto, perdas.

O objetivo desse estudo é verificar o comportamento mecânico bem como as alterações microestruturais de aços ao boro quando tratados a partir de diferentes tamanhos de grão austeníticos, que podem ocorrer a partir de condições corretas, mas também de condições adversas, de temperatura e tempo de tratamento térmico.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Aços Liga**

De maneira geral os aços são designados de acordo com sua composição química. Os aços liga, por definição são aqueles que possuem, além do carbono, elementos adicionais podendo chegar até 5%. Esses elementos adicionais são principalmente: cromo, cobalto, molibdênio, níquel, titânio além de outros em ainda menores concentrações, como o boro. Esses aços são, basicamente, utilizados na fabricação de componentes estruturais que serão tratados termicamente para obtenção de propriedades mecânicas específicas como resistência à abrasão, resistência mecânica e tenacidade. São aços normalmente utilizados na fabricação de eixos, engrenagens e peças de desgaste [4].

### **2.2 Elementos de Liga nos Aços**

Os elementos de liga quando se dissolvem nas fases cristalinas do ferro formam soluções sólidas, novas fases e compostos. A solução sólida é a composição de um sólido constituído de dois ou mais elementos dispersos atômica e molecularmente em fases.

A solução sólida pode ser tanto substitucional (Figura 1a) quando intersticial (Figura 1b). Dependendo do tamanho do átomo do elemento de liga adicionado, pois, quanto maior o raio atômico tanto maior a tendência de se formar uma solução sólida substitucional e quanto menor o raio atômico do elemento adicionado, em relação ao átomo da rede, maior a chance de se formar uma solução sólida intersticial.

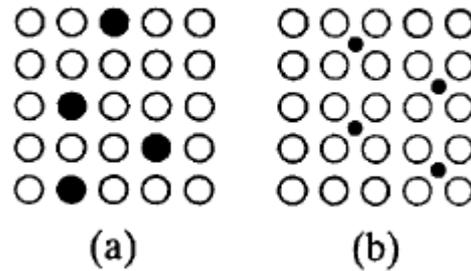


Figura 1 Solução sólida substitucional (a) e Solução sólida intersticial (b)[4].

### 2.3 Aços ao Boro

Os aços ao boro foram introduzidos na década de 40. Diversos trabalhos foram realizados no sentido de estudar o efeito de diferentes elementos de liga, incluindo o boro, na temperabilidade dos aços [5]. Concluiu-se através desses estudos que o boro é o elemento que apresenta melhor efeito de aumento da temperabilidade nos aços liga. Durante a II Guerra Mundial, ocorreu uma falta generalizada dos chamados, clássicos elementos de liga promotores de temperabilidade, tais como níquel e cromo, criando uma onda de incentivo ao uso de boro como uma alternativa a esses elementos estratégicos, além do atrativo econômico, uma vez que diminuiu-se a quantidade de elementos de liga adicionados nos aços. Portanto, a partir dessa data, teve-se um grande desenvolvimento e estudos aprofundados dos aços ao boro.

O boro é adicionado em pequenas quantidades, variando de 5 ppm a 30 ppm e tem a capacidade de retardar a decomposição da austenita e, conseqüentemente, a formação de produtos de transformações difusionais. A escolha do boro para aumento da temperabilidade de aços foi motivada tanto econômica quanto metalurgicamente. O boro é o elemento de liga mais efetivo na melhoria da temperabilidade dos aços [5]. Entretanto, essa efetividade no aumento da temperabilidade que se espera, também é fortemente influenciada por parâmetros de processo de tratamento térmico, principalmente temperatura de austenitização e taxa de resfriamento [3]. O boro é eficiente em aços com

teores baixos e médios de carbono. Para aços com altos teores de carbono o boro perde a eficiência e seu efeito é suprimido [6].

O efeito de aumento da temperabilidade exercido pelo boro só ocorre quando se tem esse elemento na condição de solução sólida ou na forma de precipitados coerentes, no contorno de grão [3]. Todavia, para que o boro possa exercer tal efeito, é necessário um controle bastante grande do processo produtivo na aciaria, uma vez que o boro é um elemento bastante reativo, podendo reagir com oxigênio formando o óxido de boro ( $B_2O_3$ ) e com o nitrogênio, formando nitreto de boro (BN). A fração do boro que forma esses compostos é chamada de boro insolúvel [7]. Na aciaria, para se evitar a perda do boro solúvel, deve-se evitar as reações formadoras dos compostos acima citados. Para evitar a reação entre boro e oxigênio, deve-se adicioná-lo após a adição de elementos desoxidantes como manganês, alumínio e silício. Para evitar a formação de nitretos de boro (BN) deve-se adicionar elementos fortes formadores de nitretos. Nesse caso, os mais utilizados são titânio e zircônio, como mostrado na Figura 2; na mesma figura observa-se ainda que o nitreto de titânio (TiN) é mais estável que o de boro (BN) para toda faixa de temperatura [8], o que leva a preservação do boro solúvel quando se adiciona titânio no processo de fabricação do aço, garantindo assim a eficiência do boro enquanto agente promotor da temperabilidade.

Dessa forma, a perda da efetividade do boro pela formação do nitreto de boro (BN) é evitada através da adição, controlada, de agentes formadores de nitretos, cuja afinidade seja maior do que aquela do boro.

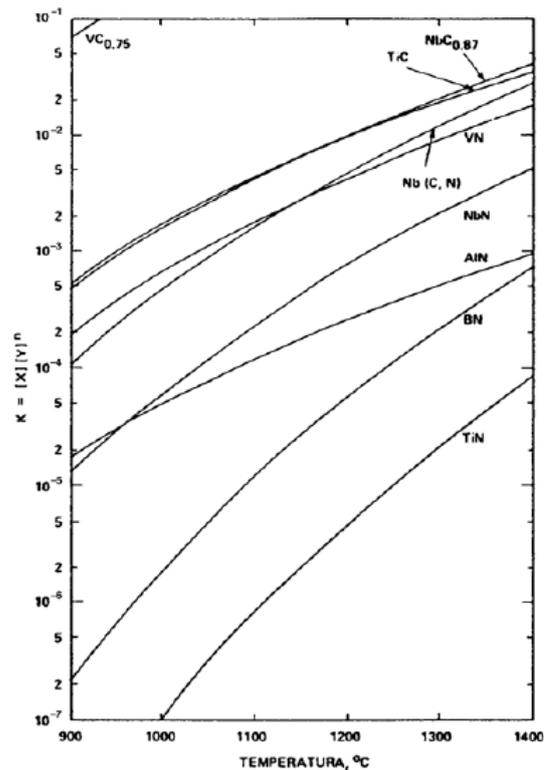


Figura 2 Produto da solubilidade de diferentes formadores de Nitretos, em função da temperatura[9][10].

Na Figura 3, na qual podemos observar que a efetividade do titânio na manutenção da temperabilidade de um aço ao boro frente a adição de nitrogênio no aço. Percentuais maiores de titânio garantem uma temperabilidade maior ao aço ao boro.

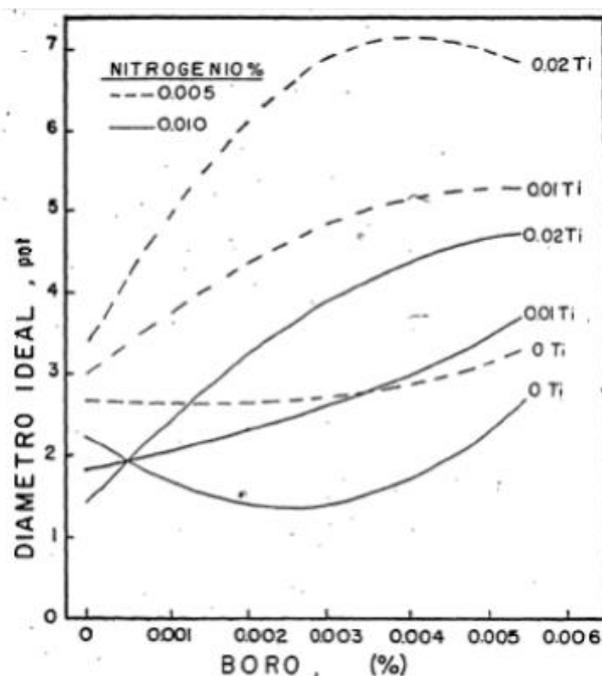


Figura 3 Efetividade do boro na temperabilidade quando da variação de Ti, dadas diferentes concentrações de N[11].

O efeito desses elementos no aço foi estudado em 1968 por Kapadia e colaboradores [7]; eles desenvolveram um parâmetro chamado Fator Beta que representa o percentual efetivo de boro, excluindo o percentual que reage com nitrogênio e oxigênio.

O Fator Beta definido por Kapadia está relacionado com a influência do nitrogênio, titânio e zircônio no efeito de aumento da temperabilidade causado pelo boro em aços temperáveis. A partir do estudo do efeito desses elementos desenvolveu-se uma importante correlação física desses elementos com a variação da temperabilidade dos aços ao boro, que ficou então definida como o fator beta. Como mostrado na Equação 1, os símbolos químicos representam o percentual em peso de cada um dos elementos contidos no aço e o  $\beta$  representa o boro efetivo que participa do efeito de aumento da temperabilidade. De acordo com essa equação, o boro combinado com o nitrogênio, é equivalente ao percentual de nitrogênio disponível após o mesmo reagir com alumínio, silício e vanádio, os quais juntos representam uma quantia

fixa de 0.002% em peso de nitrogênio. O resultado dessa equação é representado graficamente na Figura 4.

Equação 1 Fator Beta para aços ao boro

$$\beta = \left\{ BT_{ot} - \left[ (N - 0.002) - \frac{Ti}{5} - \frac{Zr}{15} \right] \right\}$$

Dessa fórmula, conclui-se que existe um máximo percentual de B efetivo para o qual o efeito na temperabilidade do aço é mantido, como mostrado na Figura 4. Observa-se que a máxima temperabilidade é alcançada para um percentual de 10 ppm de boro efetivo. A partir desse percentual, para todo incremento de boro, nota-se uma diminuição da temperabilidade. Além do percentual de Ti e Zr, outros fatores que influenciam a efetividade do boro são tempo e temperatura de austenitização.

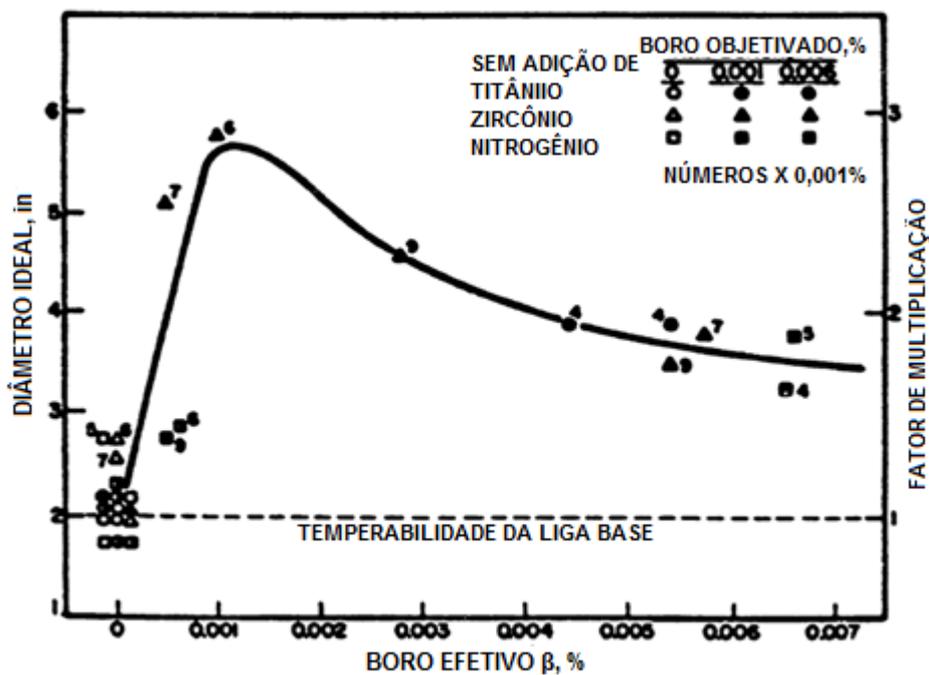


Figura 4 Influência da concentração de Boro na Temperabilidade de um aço baixo carbono e baixa liga[7].

Da Figura 4 é possível inferir a razão pela qual se limita o percentual de boro para o limite de até 30 ppm. Para percentuais mais altos, é evidente a perda do efeito, não justificando, portanto, o incremento de custo da adição de boro e abaixo de 5 ppm há uma queda brusca na temperabilidade e o controle desses baixos percentuais é ainda mais complicado.

## 2.4 Metalurgia dos Aços ao Boro

Do ponto de vista metalúrgico, é sabido que o átomo de boro pode se comportar tanto como um elemento de liga substitucional quanto intersticial, devido ao seu tamanho intermediário. O raio do átomo de boro, vide Figura 5, é semelhante ao raio do átomo de carbono, apresentando até cinética difusional semelhante. O efeito de aumento de temperabilidade se dá devido ao comportamento intersticial dos átomos de boro dissolvidos na rede do ferro gama, retardando tanto a taxa de formação de núcleos quanto o crescimento dos núcleos até o tamanho crítico para início da transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

A localização do átomo de boro na rede cristalina da austenita tem sido motivo de controvérsia. Alguns estudos mostraram que as taxas de difusão e as energias de ativação envolvidas no processo encontradas, correspondem a valores da magnitude de átomos de uma solução sólida intersticial. Outros resultados experimentais mostraram uma expansão volumétrica dentro da região austenítica, fato este que sugere que há uma transição em posições, substitucionais, da rede de átomos de boro com posterior aumento de temperatura [2].

Elemento	N	C	B	Fe	Mn	Mo	Ti	Nb
Raio Atômico Å	0.71	0.77	0.97	1.274	1.312	1.40	1.462	1.468

Figura 5 Raio Atômico de Elementos de Liga dos Aços.[2]

A determinação da posição do átomo de boro na rede cristalina do ferro é dificultada pelo fato de que há uma competição do boro com o carbono, uma

vez que ambos se comportam como intersticial, ou mesmo o silício competindo como um substitucional.

De maneira geral, o átomo de boro interage tanto com átomos quanto com defeitos de rede tais como vacâncias, defeitos de linha e contornos de grão. Entender como essa interação ocorre, é importante para a compreensão de como o boro atua no aumento da temperabilidade dos aços. Bem como entender o porquê esse efeito é sentido apenas com pequenas adições de boro e também porque é necessária a proteção do boro para que seu efeito seja sentido.

Como colocado, o boro só aumenta a temperabilidade do aço quando presente no contorno de grão austenítico, na forma atômica. E a difusão atômica para os contornos de grão austeníticos pode acontecer através de dois fenômenos distintos que são segregação fora do equilíbrio e segregação no equilíbrio [12].

## **2.5 Segregação de Equilíbrio**

A segregação de equilíbrio é um processo termodinâmico que ocorre quando se mantém um material a uma temperatura constante e alta. A segregação no equilíbrio refere-se ao movimento de átomos de soluto do interior do grão para regiões de menor densidade atômica tais como contornos de grão, diminuindo assim a energia livre nos contornos de grão. Geralmente, a segregação no equilíbrio está restrita a poucas camadas de átomos em relação ao contorno de grão. A segregação no equilíbrio aumenta com a diminuição da temperatura cuja tendência é dispersar os átomos de boro [13].

## **2.6 Segregação de Não-Equilíbrio**

A segregação de não-equilíbrio é um processo cinético e ocorre durante o resfriamento rápido do material à partir de uma temperatura alta [10]. Durante o tratamento isotérmico em altas temperaturas é gerada uma concentração de equilíbrio de vacâncias distribuída ao longo da rede cristalina. Adicionalmente,

pode ocorrer a formação de complexos vacância-soluto cujo coeficiente de difusão é maior que aquele da vacância pura. Durante o resfriamento do material, a concentração de vacâncias se torna supersaturada e, portanto, os contornos de grão servem como locais para dissipação dessas vacâncias formadas. Consequência disso é que um gradiente de vacâncias poderá se formar próximos dos contornos de grão e aquelas cujas distâncias para o contorno de grão estão dentro de uma distância plausível, tenderão à migrar para essas regiões para serem aniquiladas. Quanto mais ocorrer a difusão das vacâncias para os contornos de grão, maior será a concentração de átomos de soluto para os contornos de grão. Portanto, a crescente difusão de átomos de soluto e consequente aumento dos mesmos na região de contorno de grão está termodinamicamente relacionada com a diminuição da energia livre associada à aniquilação do excesso de vacâncias nos contornos.

A segregação fora do equilíbrio dos átomos de boro para os contornos de grão ocorre durante o resfriamento do aço e é resultado de alteração no equilíbrio termodinâmico entre o número de vacâncias [V], átomos de soluto-nesse caso o Boro-[B] e complexos[C], vide Equação 2 que mostra o equilíbrio entre vacâncias, solutos e complexos. Os complexos são o resultado da interação entre vacâncias móveis e impurezas (átomos de soluto, por exemplo) [14].

Equação 2 Relação de equilíbrio para formação de complexos



Portanto, há uma relação direta entre a temperatura na qual o aço está sendo austenitizado, a taxa de resfriamento usada e a segregação de átomos de boro para os contornos de grão.

Existe muita indefinição[9], [12] quanto aos processos mais preponderantes e responsáveis pela segregação do boro para os contornos de grão e consequente aumento da temperabilidade dos aços ao boro, e alguns serão mostrados mais adiante. De qualquer maneira, há um consenso de que a temperatura de austenitização afeta, necessariamente, a temperabilidade e por consequência, as propriedades mecânicas dos aços ao boro[15].

Para que se possa ter um melhor controle da segregação para os contornos de grão durante o resfriamento dos aços desde a temperatura de austenitização, alguns aspectos devem ser considerados como[10]:

1. Usar temperatura de austenitização tão baixa quanto possível;
2. Reduzir ao mínimo a concentração de elementos com grande atração vacância-impureza;
3. Definir uma taxa de resfriamento bem distante daquelas críticas.

Xiao Huang et al.[12] realizaram um experimento no qual analisaram a segregação do boro para os contornos de grão numa liga 718 fundida. Para amostras temperadas em água, desde a temperatura de austenitização, cuja taxa de resfriamento foi da ordem de 400 °C/s, utilizando SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*) não se notou segregação de não-equilíbrio, devido ao tempo insuficiente para que, de fato, ocorresse a difusão do complexo soluto-vacância. Portanto, em meios com alta severidade, os átomos de boro tendem a segregar mais através do mecanismo de segregação no equilíbrio, a qual obviamente diminui com o aumento da temperatura de austenitização.

Já a segregação de não-equilíbrio está relacionada à formação de complexos entre vacâncias-solutos e que possuam  $E_{vs}$  (energia de ligação entre vacância e átomos de soluto) positiva. Diversos autores estudaram o comportamento do boro na formação desses complexos, bem como a energia de ligação associada ao átomo de boro[16], porém o aspecto termodinâmico está fora do escopo desse trabalho.

Portanto, desses estudos foi possível obter a relação entre a temperatura de tratamento térmico, o tipo e a intensidade de segregação que ocorrerá no material[12], como pode ser observado na Figura 6. Todavia, vários fatores (como o caso da taxa de resfriamento) devem ser considerados quando se avalia qual tipo de segregação é preponderante para determinada temperatura de tratamento. No caso dos aços ao boro, que são temperados para melhoria das propriedades mecânicas, a taxa de resfriamento é um fator importante de

se controlar, pois ela fornece uma referência indireta da quantidade de segregação que poderá haver nos contornos de grão. Haja vista que quanto maior a concentração de átomos de boro nos contornos de grão, haverá uma tendência de formação de precipitados[3] os quais podem ser deletérios para as propriedades esperadas (basicamente, temperabilidade) nos aços ao boro tratados, que se relaciona, conseqüentemente, ao percentual de martensita formada e o efeito final no material é a mudança das suas propriedades mecânicas.

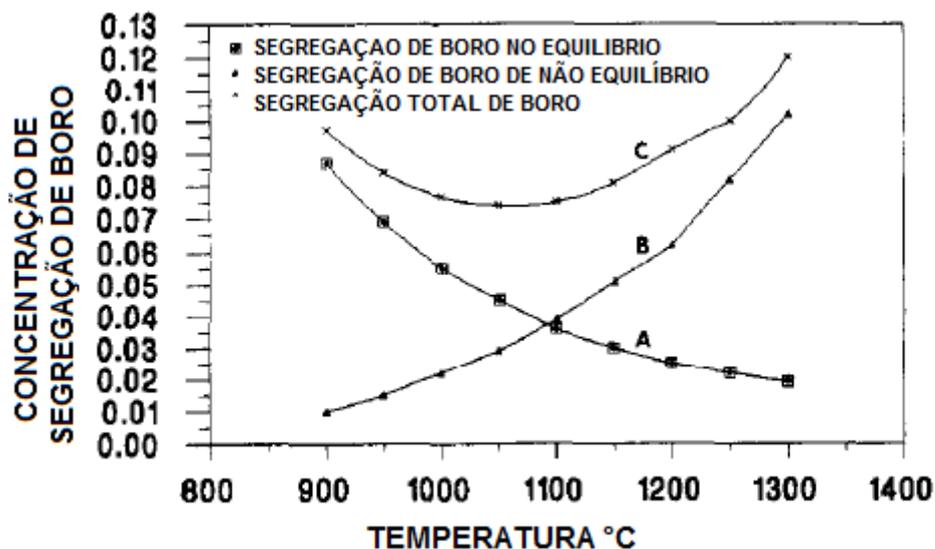


Figura 6 Efeito da temperatura na concentração (at.%) de segregação de boro[12].°C

## 2.7 Efeito da taxa de resfriamento

Devido à natureza cinética do fenômeno de segregação de não-equilíbrio, que ocorre durante o resfriamento rápido do material desde a temperatura de austenitização, acredita-se que o efeito preponderante na segregação dos átomos de boro para os contornos de grão é o da segregação de não-equilíbrio. Esse tipo de segregação é altamente dependente da taxa de resfriamento à que se submete o material. Sendo que o grau de segregação mais alto ocorre em taxas intermediárias de resfriamento, para as quais há

tempo suficiente para que ocorra a difusão do par vacância-soluto para os contornos de grão, porém evitando a difusão reversa ocorrer.

Karlsson et al.[17] mostraram que há um aumento da segregação de não-equilíbrio resfriando-se o material a partir de uma temperatura de austenitização de 1075°C quando, a partir daí, se diminui a taxa de resfriamento (de 530°C/s para 27°C/s). A mesma segregação diminui quando essa taxa cai para níveis ainda mais baixos (0.25°C/s). Dessa maneira, é inferido que a taxa de resfriamento crítica (definida uma quantidade máxima de segregação de não-equilíbrio em dada temperatura) é maior quando se trata termicamente o material em temperaturas mais altas. A Figura 7 mostra de maneira geral as conclusões que podem ser tiradas em relação ao efeito da taxa de resfriamento:

- (a) Dada uma temperatura específica de austenitização, sempre haverá uma taxa crítica de resfriamento; se resfriado abaixo desse valor, pode haver segregação contrária (do contorno de grão para o interior do mesmo) e quando resfriado acima desse valor pode não haver tempo suficiente para que ocorra a difusão dos complexos para os contornos de grão.
- (b) Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico, a taxa crítica também aumenta.
- (c) Fixando-se a taxa de resfriamento, haverá mais segregação quanto maior for a temperatura de tratamento térmico.
- (d) Para temperaturas de tratamento baixas, a segregação é menos sensível às taxas de resfriamento.

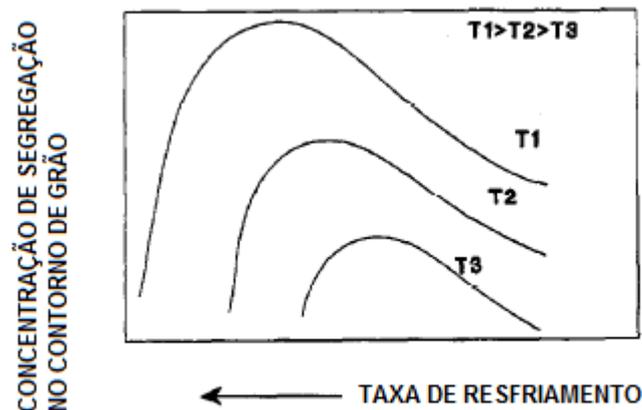


Figura 7 Diagrama esquemático do efeito da taxa de resfriamento na segregação de não-equilíbrio, para diferentes temperaturas[18].

## 2.8 Precipitação

Outro fator importante a ser considerado quando se analisa a questão de difusão e presença dos átomos de boro na solução sólida é a questão da solubilidade do boro tanto na ferrita quanto na austenita, que é extremamente baixa, como pode ser observado no diagrama de fases Fe- B da Figura 8. Devido à baixa solubilidade há uma alta propensão à segregação dos átomos de boro nas interfaces de microestruturas e nos contornos de grão ou ainda formar precipitados, diminuindo ainda mais sua solubilidade [10].

Boro efetivo é aquele responsável pelo efeito de ganho de temperabilidade e corresponde basicamente àquela quantidade de boro disposto como soluto na matriz ou ainda na forma de borocarbeto do tipo  $M_{23}(B, C)_6$  ou  $Fe_3(BC)$ . Sendo que o M pode corresponder ao Fe, Cr, Ti, Mn, etc. Sendo boro insolúvel correspondente àquele percentual que forma o nitreto (BN) de boro ou mesmo o óxido  $Fe_3BO_6$ .

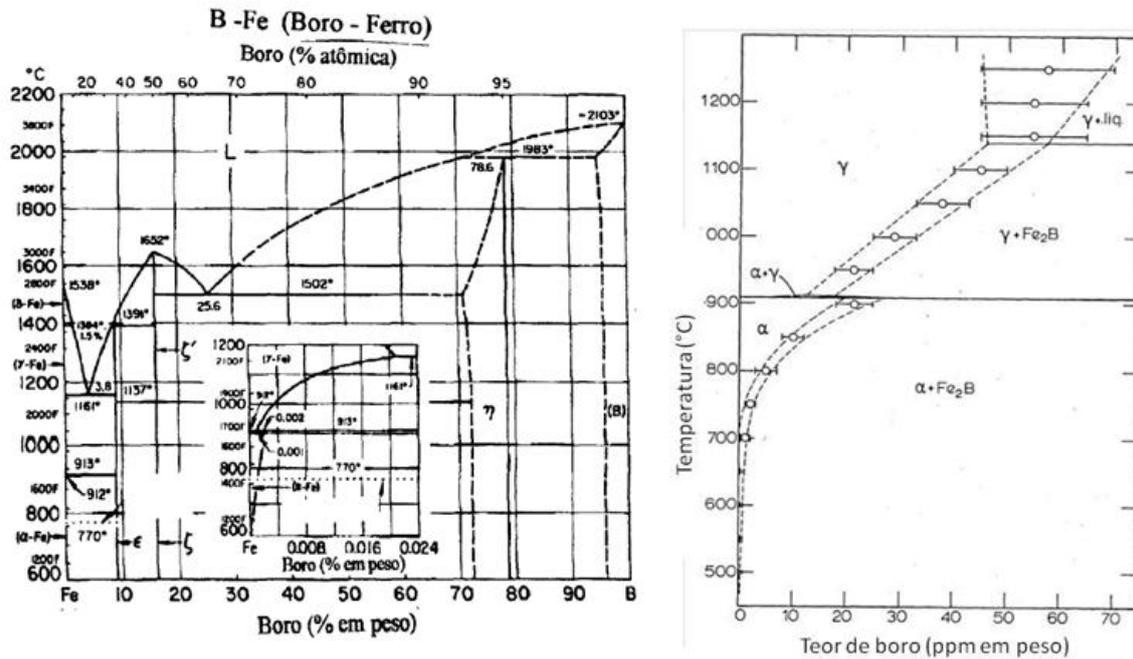


Figura 8 Diagrama de fases Fe-B; à direita projeção da região limite de solubilidade nas fases  $\alpha$  e  $\gamma$  [9] [10].

Na Figura 9 é mostrada a projeção *Liquidus* e algumas seções isotermas (1000°C, 900°C e 700°C) do sistema ternário Fe-B-C. É possível notar a presença de um precipitado presente até temperaturas próximas de 1000°C, quando então é dissolvido, trata-se da fase  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ , também chamado borocarbeto. Existem diferentes tipos de borocarbeto que foram descobertos e caracterizados [9] [19], porém não são objeto de estudo desse trabalho.

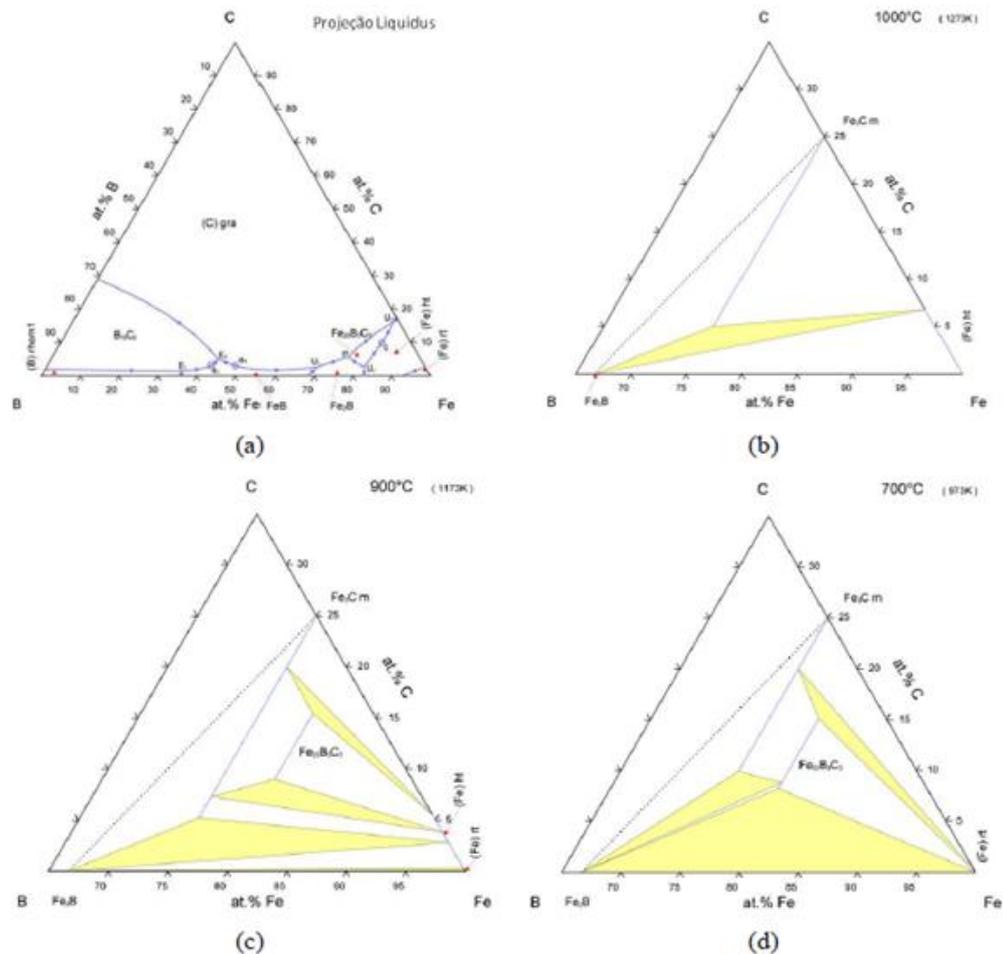


Figura 9 (a) Projeção *Liquidus*; e seções isotérmicas (b) 1000°C; (c) 900°C e (d) 700°C para o sistema Fe-B-C [9].

A formação dos precipitados ocorre em detrimento da perda do boro efetivo que estaria na região do contorno de grão, uma vez que se formam esses precipitados, eles passam a atuar como sítios de nucleação de ferrita. Portanto, é importante relacionar a temperatura de tratamento térmico com a faixa de temperatura na qual se terá a precipitação do borocarbeto. Acima de 965°C o  $M_{23}(B, C)_6$  passa a apresentar instabilidade, sendo essa a máxima temperatura na qual a precipitação do borocarbeto é esperada [10]. MAITREPIERRE et al [20] realizaram um experimento no qual demonstraram que, para baixas temperaturas de austenitização ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ), alguns precipitados de boro não eram dissolvidos, enquanto que para temperaturas de austenitização acima de

1000°C eles eram totalmente dissolvidos. Esse comportamento é explicado através do diagrama mostrado na Figura 10.

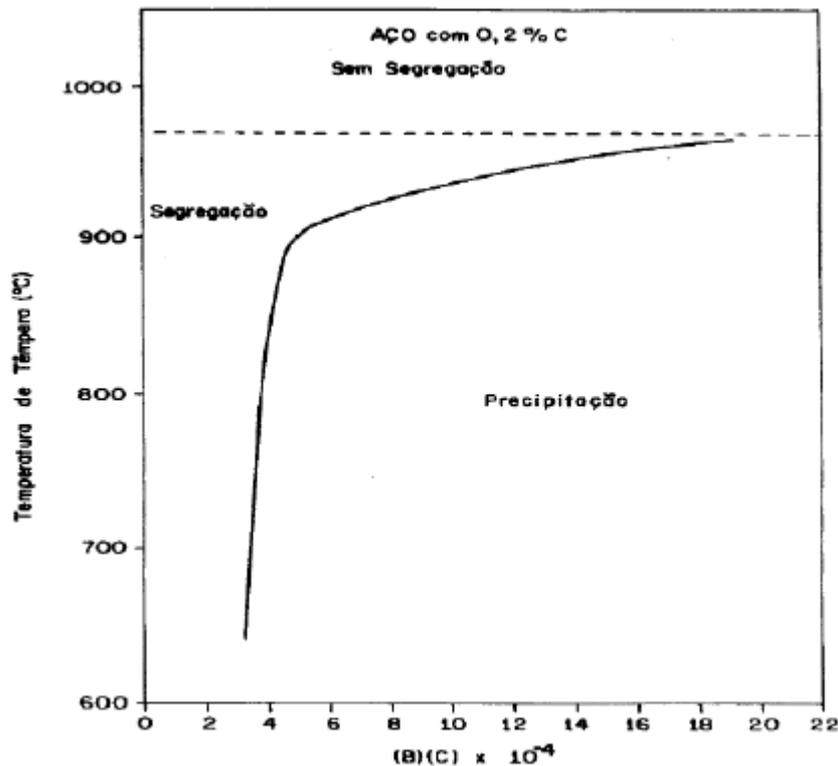


Figura 10 Estado do boro no aço em função da variação da temperatura de têmpera com o produto de solubilidade (B) (C) [10].

Com isso é possível estimar quando o boro irá segregar e permanecer no contorno de grão na forma de soluto ou se precipitará na forma de borocarbeto, em função da temperatura de têmpera.

## 2.9 Aços ao Boro: Formação de Precipitados

Nos aços ao boro, a segregação dos átomos de boro, na forma de soluto, para o contorno de grão austenítico, reduz a nucleação da ferrita pró-eutetóide através da diminuição da energia interfacial entre os grãos de austenita na região adjacente, levando ao aumento da temperabilidade[20]. Entretanto, o excesso de átomos de boro nos contornos de grão leva à formação de

borocarbeto do tipo  $M_{23}(C, B)_6$  os quais podem agir como pontos de nucleação para a ferrita.[21][22]. Portanto, a concentração e a forma do boro distribuído ao longo dos contornos de grãos austeníticos é fundamental para se manter a temperabilidade efetiva, esperada e característica dos aços ao boro.

Os aços ao boro utilizados na indústria mecânica são tratados termicamente, convencionalmente, através de têmpera e revenimento com o objetivo, como já comentado, de obter propriedades de tenacidade e elevada dureza superficial. Mais adiante discutiremos o aspecto inerente ao processo de tratamento térmico e seus efeitos nos aços ao boro. Porém, baseado na teoria acima descrita, é aceito que a segregação de não-equilíbrio é esperada nas dadas condições de tratamento térmico dos aços por têmpera direta (rápido resfriamento desde uma temperatura de austenitização).

A medida que a temperatura de austenitização dos aços ao boro aumenta, há um conseqüente aumento no número de vacâncias sendo geradas e conseqüentemente, maiores concentrações de complexo vacância-soluto; logo, átomos de boro migrando para o contorno de grão, durante o resfriamento. Dessa maneira, aumentando a quantidade de átomos de boro na região do contorno de grão, o que favorece a precipitação dos borocarbeto.

## **2.10 Tratamento Térmico**

Os aços que requerem alta resistência mecânica devem ser submetidos a tratamento térmico de têmpera para formação de microestrutura martensítica. Subseqüentemente, esse material deve ser revenido em temperaturas intermediárias, para aumentar a tenacidade do aço sem perda considerável da resistência mecânica.

O primeiro passo na realização do tratamento térmico é a austenitização do aço. Os controles para se obter um aço ao boro que efetivamente apresente temperabilidade melhorada já começam desde a definição da temperatura de austenitização e, conseqüentemente, encharque do material. Quando se tem a combinação de tempo e temperatura, o resultado é que pode-se ter um crescimento de grão no material acima do desejado. No caso dos aços ao boro,

como foi mostrado, o aumento do tamanho de grão influencia na precipitação do borocarbeto, logo perda da temperabilidade e consequente aparecimento de fases indesejáveis, do ponto de vista da têmpera: ferrita, perlita e bainita. O que poderá ocasionar alteração nas propriedades finais esperadas no material. Portanto, a questão do tamanho de grão austenítico é bastante importante na definição das propriedades finais dos aços ao boro.

A têmpera é um tratamento térmico que ocorre através do resfriamento, desde o campo austenítico do material, suficientemente rápido para evitar a decomposição da austenita durante o resfriamento de maneira tal a evitar a formação de ferrita, perlita ou mesmo bainita. A efetividade da têmpera está relacionada, inicialmente, a três fatores: a geometria e dimensões da peça, composição química do material e a severidade do meio de têmpera.

Já o revenimento é necessário para aliviar as tensões internas da microestrutura martensítica, resultante da têmpera direta. O revenimento é, normalmente, realizado em temperaturas entre 250°C e 650°C.

## **2.11 Curva TTT e CCT dos aços ao Boro**

Os diagramas TTT e CCT são usados como referência durante o resfriamento do material para indicar quais as possíveis fases que podem surgir, de acordo com a taxa de resfriamento à qual o material estará submetido.

Um método de plotar a curva TTT é através da austenitização de diversos corpos de prova em banho de sal, em seguida coloca-se os corpos de prova num segundo banho de sal, com temperatura variando numa faixa abaixo da temperatura de transformação Ae1. As amostras são mantidas por diferentes períodos de tempo. A seguir são removidas e temperadas em água mantida à temperatura ambiente. Com a análise da microestrutura de cada amostra, determina-se o ponto, em tempo, em que a transformação para ferrita, perlita ou bainita se inicia e também a taxa (ou percentual) que a transformação ocorreu com o aumento do tempo no segundo banho à temperatura constante. A limitação dos diagramas TTT (*time-temperaturetransformation*) acontece

quando temos diferentes taxas de resfriamento para um mesmo material, uma vez que esses diagramas são plotados isotermicamente.

Em contrapartida, os diagramas CCT (*continuouscoolingtransformation*) ou diagramas de transformação sob resfriamento contínuo são obtidos a partir do resfriamento de um aço austenitizado, com determinadas taxas de resfriamento e posterior análise microestrutural. Esses diagramas reproduzem o progresso da transformação com o resfriamento para uma série de taxas de resfriamento conhecidas.

Devido ao fato de que os aços ao Boro são estratégicos comercialmente, não se encontra muita informação relacionada às suas propriedades. Porém, alguns estudos [15] revelaram algumas curvas CCT para determinados aços ao Boro com o objetivo de compará-los com os aços sem adição de boro. De maneira a mostrar o deslocamento do cotovelo da curva para a direita, o que evidencia o aumento da temperabilidade do aço após a adição de boro. Na Figura 11 nota-se o deslocamento da curva, efeito esse causado pela adição de boro.

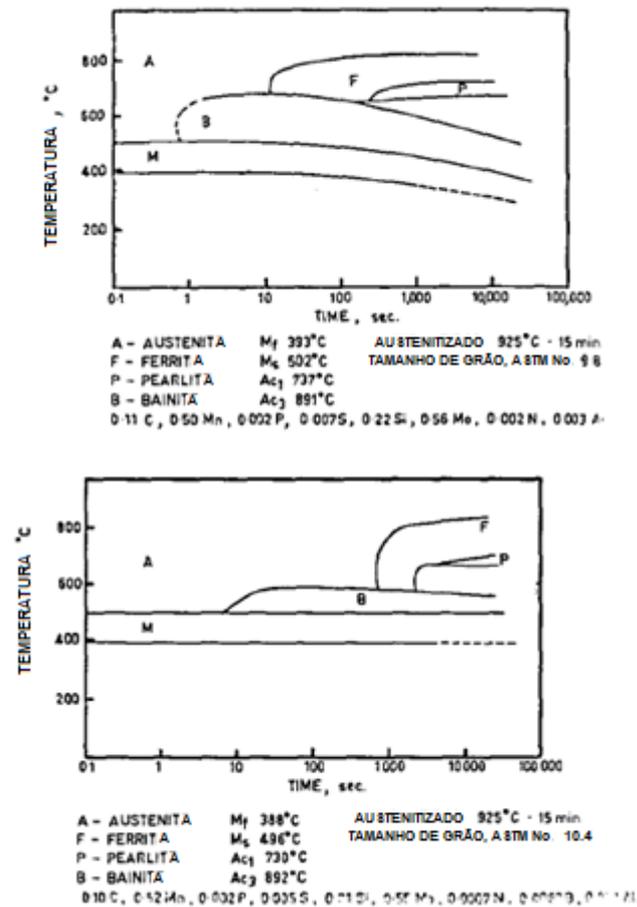


Figura 11 Diagramas CCT para os Aços 1010 Mo e 1010Mo-B No diagrama inferior, com adição de boro, nota-se o aumento do campo austenítico, caracterizando o aumento da temperabilidade[15].

Esse mesmo efeito pode ser visto ao se observar a curva TTT da Figura 13, a qual foi plotada a partir de um experimento com um aço comercial 1/2 Mo, realizado por Irvine and Pickering [15]. Nesse experimento mostrou-se o efeito de diferentes adições de boro no deslocamento da curva TTT do ponto de vista de microestrutura, tendo como resultado o retardamento da formação de ferrita durante o resfriamento.

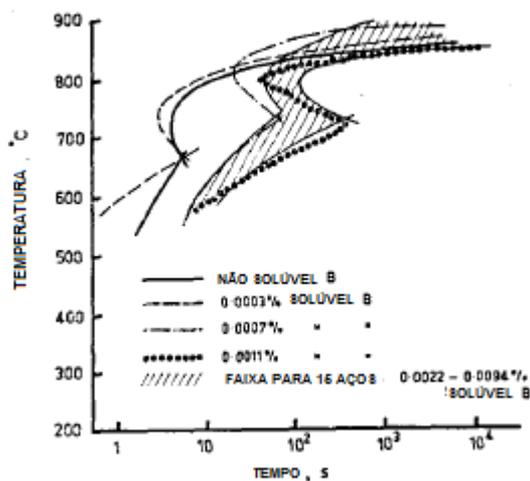


Figura 12 Diagrama TTT para aços 1/2% Mo com diferentes percentuais de boro.[15]

Essas curvas servem como base para compreender o efeito do aumento da temperabilidade nos aços ao boro, entretanto não está no escopo desse trabalho, estudar as curvas TTT e CCT para o aço 15B50.

## 2.12 Efeito da Temperatura de Austenitização

A temperabilidade dos aços ao boro é altamente influenciada pela temperatura de tratamento térmico. Diversos estudos mostram que, diferentes temperaturas de austenitização, bem como tempo de encharque, tem grande influência na microestrutura e propriedades finais dos aços ao boro. Em [5] Kapadia austenitiza o aço 50B35 a 871°C, enquanto que Simcoe [23] varre uma faixa de temperaturas desde 815°C até 1200°C. Llewellyn em [6] tratou aços ao boro com diferentes percentuais de carbono a 900°C. Hwang[3] também publicou recentemente um trabalho no qual aços ao boro de baixo carbono foram austenitizados na faixa de 900°C a 1100°C e analisou-se o efeito dessa temperatura na temperabilidade. Todos os estudos concordaram sobre o fato de que temperaturas de tratamento elevadas influenciam na segregação dos átomos de boro para os contornos de grão. A temperatura de austenitização

influencia também a concentração de boro segregado e, como consequência, a precipitação de borocarbeto. Além disso, o aumento do tamanho de grão favorece o aumento da concentração do boro dissolvido nos contornos e facilita a precipitação de compostos de borocarbeto, diminuindo a temperabilidade e favorecendo a perda de propriedades mecânicas.

Jang-Chul Shin et al. [24] realizaram alguns experimentos com dois tipos de aços de alta liga e estudaram o efeito da temperatura de austenitização e revenimento desses aços. Ficou evidenciado que as propriedades mecânicas dos aços são muito dependentes da temperatura de austenitização, uma vez que essa define a quantidade de precipitados, como carbeto, que estará presente na microestrutura.

Em [25] Jahaziat al. estudaram o comportamento do aço ao boro, em relação à segregação de não-equilíbrio, quando submetido a diferentes temperaturas de austenitização. Pode-se observar na Figura 14 que há uma diminuição na quantidade de boro segregado nos contornos de grão a medida que se diminui a temperatura de têmpera. A técnica utilizada para análise qualitativa do boro mostrada na Figura 14 é chamada "*particle tracking autoradiography*" (PTA).

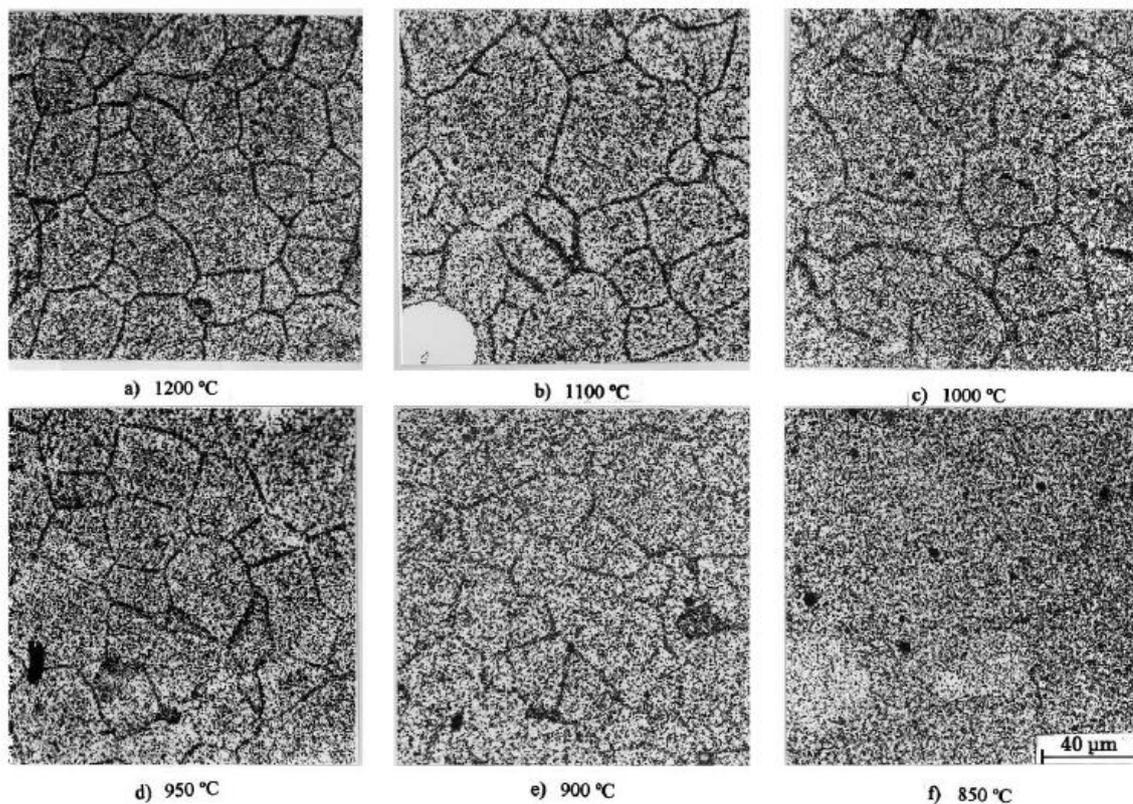


Figura 13 Distribuição de Boro ao longo dos contornos de grão, revelado através da técnica PTA para um aço Nb-B, em função da temperatura de têmpera. Têmpera em óleo precedido de 600 s de encharque, nas respectivas temperaturas [32].

No mesmo trabalho, para confrontar os resultados obtidos por PTA, foram realizadas análises de “*secondaryionmassspectroscopy*” SIMS. Observa-se, na Figura 15, que o comportamento de segregação do boro segue o mesmo padrão observado nas micrografias de PTA. Com isso, a concordância entre as duas técnicas valida a teoria da segregação do boro em função da temperatura de tratamento térmico.

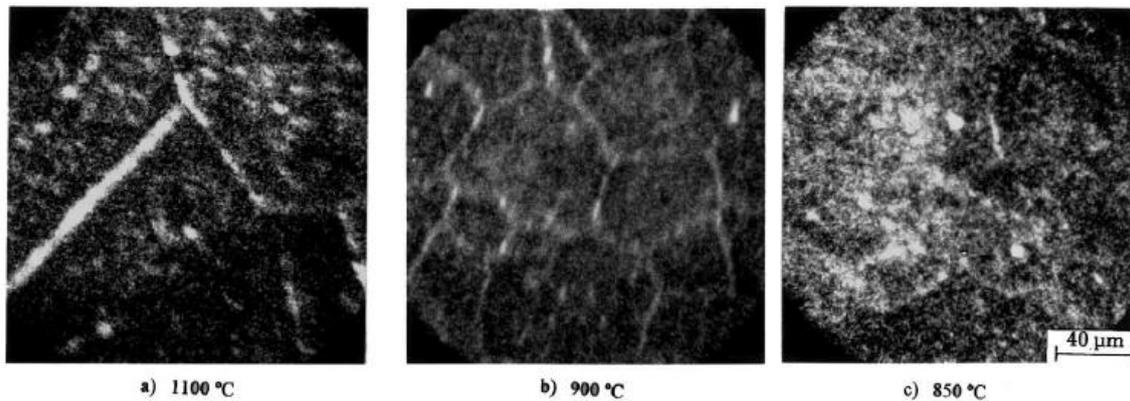


Figura 14 Macrografias iônicas de SIMS mostrando a distribuição de boro de um aço Nb-B temperado a partir de diferentes temperaturas [32].

Em [3]Hwang et al. estudando o comportamento de aços ao boro quando austenitizados em diferentes temperaturas, mostrou um conjunto de imagens, obtidas através de SIMS, comparativas da quantidade de precipitados de borocarbeto nos contornos de grão.

Na Figura 16 é possível observar na imagem obtida por SIMS (*secondaryionmassspectroscopy*) as regiões dos contornos de grão nas quais se concentram os átomos de boro, em amarelo, os quais migraram durante o resfriamento, enquanto que aquelas regiões de pontos vermelhos indicam a presença dos precipitados de borocarbeto. Nas amostras austenitizadas na temperatura mais baixa, 900°C quase não se nota a presença dos precipitados, enquanto que a 1100°C já é visível a presença desses compostos.

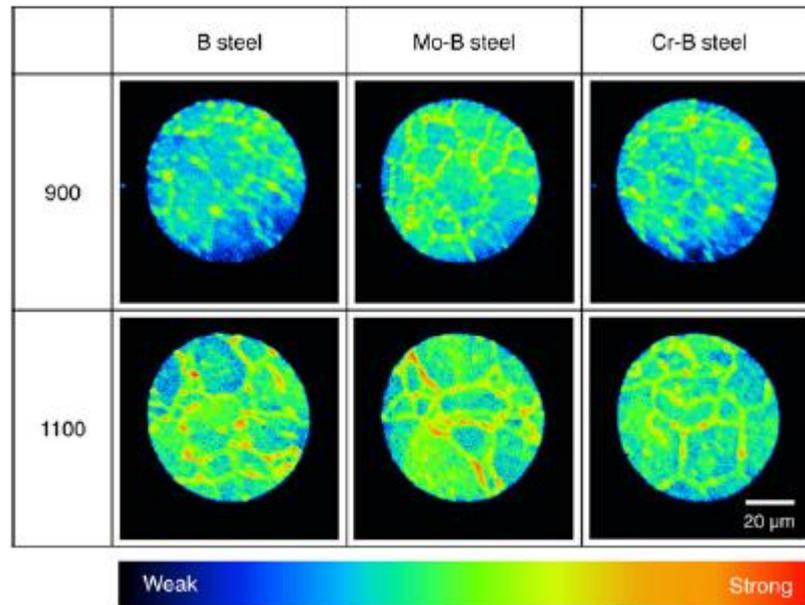


Figura 15 SIMS de aço ao boro mostrando a distribuição desse elemento, em amarelo, e dos borocarbeto, em vermelho[3].

### 2.13 Tamanho de Grão e Crescimento de grão

Nos aços, o tamanho de grão tem grande importância sobre as propriedades do material tais quais resistência, tenacidade, fadiga etc. A equação de Hall-Petch relaciona o limite de escoamento  $\sigma$  com o diâmetro médio do grão “d” onde  $\sigma_0$  e k são valores constantes, de acordo com a Equação 3 [26].

Equação 3 Equação de Hall-Petch

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

A teoria da linha de discordância pode explicar a relação acima citada, na qual se assume que os contornos de grão atuam como obstáculos para a locomoção das linhas de discordâncias; dessa maneira, durante uma deformação essas discordâncias que perdem mobilidade passam a se empilhar nos seus respectivos planos de escorregamento, nas regiões de contorno de

grão. As discordâncias que tentam passar de um grão para outro adjacente, deverão mudar suas direções de deslocamento, devido à desorientação cristalográfica existente nos materiais policristalino [27]. Há um aumento no número de discordâncias quando se aumenta a tensão aplicada para um menor tamanho de grão; dessa maneira, um material que possui um tamanho de grão reduzido possui um limite de escoamento maior quando comparado com um material que possui maior tamanho de grão, uma vez que para que uma discordância possa migrar através do contorno de grão, necessitaria de uma tensão aplicada maior.

Dessa forma, para que se possa estimar as propriedades de um aço em função das variáveis de tratamento térmico, a cinética de crescimento de grão deve ser conhecida e entendida.

#### **2.14 Cinética de Crescimento de Grão da Austenita**

A energia motriz para o crescimento de grão é a energia livre de superfície dos contornos de grão. Em altas temperaturas, quando ocorre o crescimento de grão, através de difusão, o número total de grãos diminui, à medida que grãos maiores consomem os grãos menores. À medida que os grãos crescem, ocorre uma diminuição de suas áreas de contorno de grão e, conseqüentemente, diminuição da energia de superfície dos contornos de grão, o que termodinamicamente é esperado. É sabido que a diminuição da energia superficial, através do crescimento de grão, é a força motriz para o crescimento de grão que ocorre nos materiais [26]. Como se trata de um material policristalino, o tamanho de grão médio é usado como medida do tamanho de grão final do material como um todo.

A lei do crescimento de grão ideal, que explica esse comportamento, relaciona o diâmetro médio do grão com o tamanho inicial e o tempo, sob temperatura, como mostrado na Equação 4.

Equação 4 Equação do Crescimento Ideal de Grão.

$$D^2 - D_0^2 = Kt$$

Onde D é o diâmetro médio do grão,  $D_0$  é o tamanho de grão inicial, k é a constante de proporcionalidade a qual está relacionada com a temperatura de tratamento térmico e a energia de ativação para crescimento de grão e t é o tempo sob temperatura. Ainda, a lei do crescimento de grão ideal pode ser escrita de maneira mais geral substituindo-se o expoente por uma variável m.

Equação 5 Equação da Lei do Crescimento de Grão Ideal.

$$D^m - D_0^m = Kt$$

Trabalhos anteriores [28] relacionados ao estudo da cinética de crescimento de grão em aços ligados, estabeleceram uma relação e um modelo cinético de crescimento de grão simplificado, como mostrado na Equação 6.

Equação 6 Relação entre tamanho inicial  $D_0$ , temperatura de tratamento e mecanismo de crescimento de grão.

$$D = D_0 + kt^{1/n}$$

Onde D é o tamanho de grão médio,  $D_0$  é o tamanho de grão inicial e k é dependente da temperatura, processo de transporte de massa, energia específica de contorno de grão e o expoente n reflete o mecanismo de crescimento de grão.

O fator n, também chamado de expoente cinético está relacionado ao mecanismo de crescimento de grão do material específico sendo analisado. Em sistemas puros, o expoente é 2, o que significa que o sistema não apresenta defeitos ou precipitados. Para o valor de 3, diversos fenômenos como precipitação de fases com difusão no interior do grão são produzidos. Se o

expoente for 4, significa que há precipitação de fases e difusão na região dos contornos de grão [29].

### **2.15 Efeito do Tamanho de grão**

O tamanho de grão do material tem um efeito importante na segregação de não-equilíbrio. De acordo com o modelo de Faulkner [30], foi predito que quanto maior o tamanho de grão maior será a intensidade da segregação. Outros pesquisadores [31] também mostraram que o enriquecimento de boro nos contornos de grão aumenta com o aumento do tamanho de grão, como mostrado na Figura 17, onde é explicado através das curvas em a) a relação entre a quantidade total de boro necessária para se precipitar borocarbeto nas regiões de contornos de grão (ponto vermelho) para baixas temperaturas de austenitização, logo pequenos tamanhos de grão. Já no caso b) para tamanhos de grãos grandes, para uma mesma concentração de boro em solução, a concentração total de boro necessária para se precipitar borocarbeto nos contornos de grão é consideravelmente menor [3].

De acordo com as curvas, é possível observar que a concentração total de boro necessária para a precipitação do borocarbeto aparenta ser menor quando se têm maiores temperaturas de austenitização, uma vez que se tem menor área de contorno de grão devido ao maior tamanho de grão, quando se compara com tamanhos de grão e temperaturas de tratamento menores. Desta maneira, altas concentrações de boro nos contornos de grão podem acelerar a precipitação dos borocarbeto devido à diminuição da área do contorno de grão resultante do crescimento de grão e do aumento da concentração total de boro resultante do comportamento de segregação fora do equilíbrio do boro para os contornos de grão.

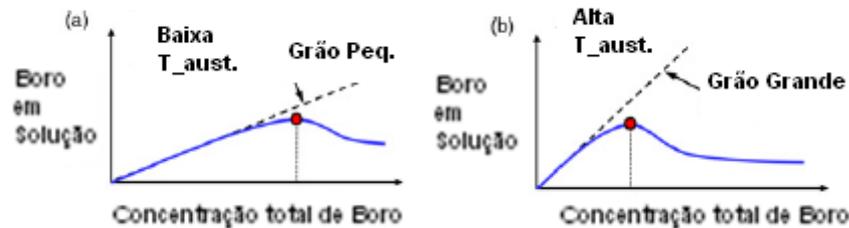


Figura 16 Esquema mostrando a concentração de soluto e a concentração total de boro segregado no contorno de grão austenítico no aço B-Mo austenitizado em (a) baixa temperatura e (b) alta temperatura. Círculo vermelho indica a precipitação do borocarbeto[3].

Esses resultados corroboram aqueles encontrados por outros autores anteriormente mencionados. Como resultado dessa precipitação do borocarbeto, temos perda da temperabilidade, devido ao fato de que esses precipitados atuam como sítios nucleadores de ferrita, além de perda de propriedade mecânica, devido à fragilidade dos borocarbeto precipitados nos contornos de grão e do aparecimento de fases indesejáveis.

## 2.16 Efeito dos Elementos de Liga no Tamanho de Grão

Hwang B at al [3], mostraram que aços ao boro sem adição de molibdênio ou com adição de cromo apresentam um comportamento distinto, no que se refere à variação do tamanho de grão e precipitação de borocarbeto. Sendo que nesses aços, não se observou um crescimento de grão exagerado, como aquele observado nos aços B-Mo, como pode ser visto na Figura 18. Portanto, diferentes elementos de liga podem gerar efeitos adversos nos aços ao boro, no que se refere à capacidade de retardar o crescimento de grão austenítico [32]. Entretanto, nenhum desses elementos influencia na perda da temperabilidade, a qual é regida, exclusivamente, pela segregação do boro para o contorno de grão.

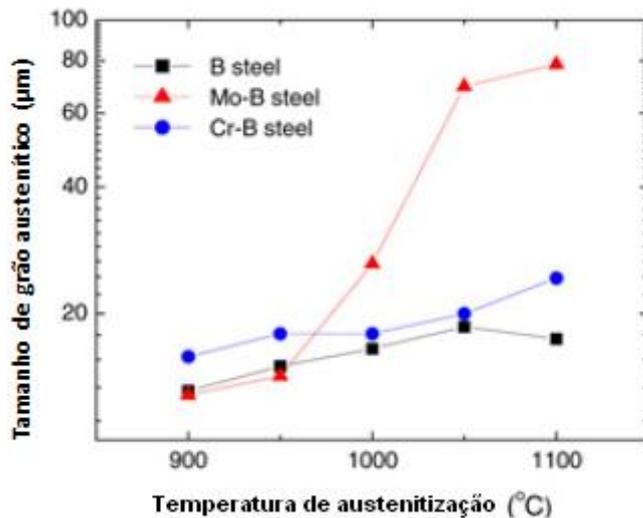


Figura 17 Tamanho de grão austenítico em função da temperatura de austenitização[3].

## 2.17 Cinética de Crescimento de Grão nos Aços Ligados

O controle do tamanho de grão é muito importante nesse tipo de material. Existem dois parâmetros principais que devem ser controlados quando se busca, especificamente, propriedades mecânicas nos aços, que são tamanho de grão austenítico e a distribuição de tamanho de grão. Visto que o tamanho de grão austenítico é um dos principais fatores que influenciam na transformação de fase da austenita, nesse caso, através de têmpera [28].

## 2.18 Temperabilidade

A temperabilidade de um aço está ligada à sua capacidade de transformação de fase durante resfriamento rápido, desde um domínio austenítico. Há ainda outras definições tais como a susceptibilidade ao endurecimento por resfriamento rápido ou à propriedade, em ligas ferrosas, que determina a profundidade e distribuição de dureza produzida pelo tratamento térmico de têmpera [10].

Como pode ser observado nos tópicos acima, diferentes fatores interagem influenciando a propriedade final esperada dos aços ao boro, que é a temperabilidade elevada. A interação dos diferentes fatores, como composição química, temperatura e tempo de tratamento térmico, taxa de resfriamento além de outros fatores não abordados, levam a um resultado final que, para os aços ao boro pode variar mesmo dentro de uma mesma família de aço, caso algum desses fatores tenha sido negligenciado ou mesmo modificado.

Sabe-se que, no caso de peças tratadas com têmpera e revenimento, tenacidade e alta resistência mecânica são requisitos fundamentais. Caso haja perda da eficiência do boro, pela falta de controle ou mesmo alteração de qualquer um dos fatores acima listados, tem-se uma alteração microestrutural e onde se esperava uma microestrutura totalmente martensítica, com a perda da temperabilidade, pode aparecer produtos de transformação cuja resposta às solicitações mecânicas difere daquela esperada. Dessa maneira, a propriedade mecânica final de uma peça produzida a partir de um aço ao boro pode ser diferente daquela esperada originalmente, daí a necessidade de se conhecer como os aços ao boro respondem a alterações nessas variáveis de processo, através da medição das propriedades mecânicas.

## **2.19 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas dos aços ao boro têm sido estudadas, principalmente no que se refere à resistência mecânica, tenacidade e fadiga. Diversos trabalhos foram publicados [5], [33] nos quais são feitos comparativos entre os diferentes aços ligados e aços ao boro. É sabido que o teor de boro presente nos aços precisa ser bem controlado de modo a manter o equilíbrio entre propriedade mecânica e excelente temperabilidade. Teores excessivos ou insuficientes de boro podem levar a aumento da temperabilidade e perda de tenacidade do aço [33].

Um estudo realizado por Kapadia [5] mostrou que os aços ao boro apresentam tenacidade similar àquelas apresentadas por aços ligados temperados. Além

de confirmar estudos anteriores que afirmavam que os aços ao boro apresentavam propriedades mecânicas similares as dos aços ligados de mesma classificação. Na Figura 19 observa-se que não há grandes variações entre as propriedades mecânicas dos aços ligados para tratamento térmico por têmpera e dos aços ao boro com temperabilidades similares, isso justifica a eficiência do aço ao boro frente aos custos mais elevados dos aços ligados [34].

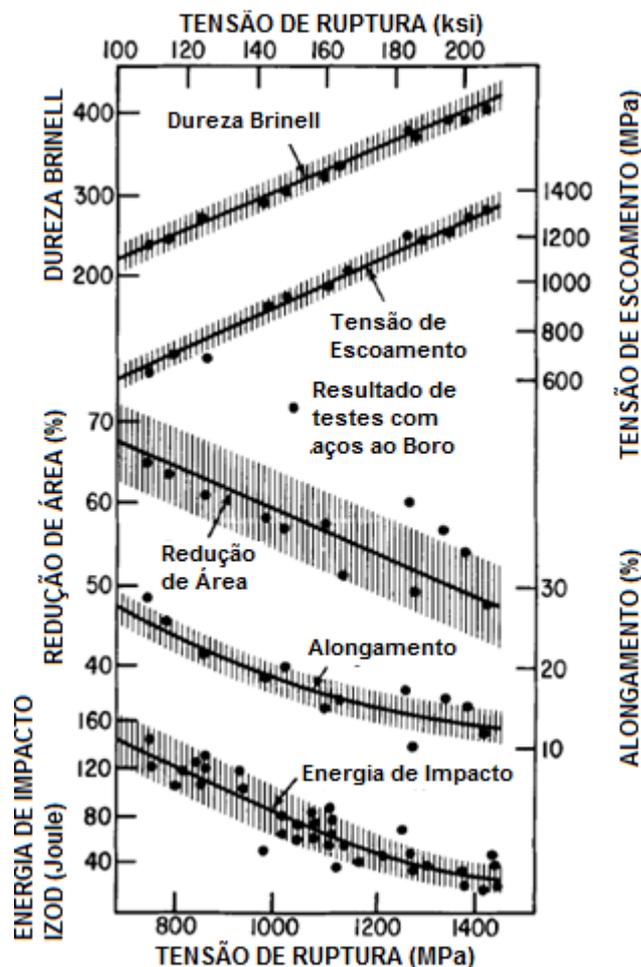


Figura 18 Quadro comparativo entre propriedades de tração e impacto de aços ao Boro temperados e revenidos sobreposicionados nas faixas esperadas para os aços de baixa liga sem boro[5].

Diversos autores [34][15] têm estudado as propriedades mecânicas dos aços ao boro, porém quase que a totalidade dos estudos está relacionada à variação das propriedades mecânicas com o percentual de boro adicionado ao aço.

Outros [5]comparam a eficiência dos aços ao boro em relação aos aços ligados, principalmente ao níquel e cromo, do ponto de vista da temperabilidade, através de ensaios de dureza e tenacidade. Há resultados controversos na literatura [35], quando se analisa o efeito do ganho de propriedade mecânica com a adição de teores crescentes de boro, mesmo considerando o limite máximo para que se mantenha o efeito da temperabilidade. Nota-se da Figura 19 que há um ganho constante de propriedade mecânica quando, para uma mesma condição de tratamento térmico, se aumenta a concentração de boro; porém, a partir de um certo ponto passa-se a perder propriedade mecânica. Esse efeito tem sido usualmente associado com a precipitação de borocarbeto de grandes dimensões. Não se pode generalizar essa afirmação, uma vez que, como foi mostrado em [10], a temperatura na qual se realizou o tratamento térmico pode ter sido suficiente para solubilizar ou não os borocarbeto. Além disso, a taxa de resfriamento usada também influencia os resultados.

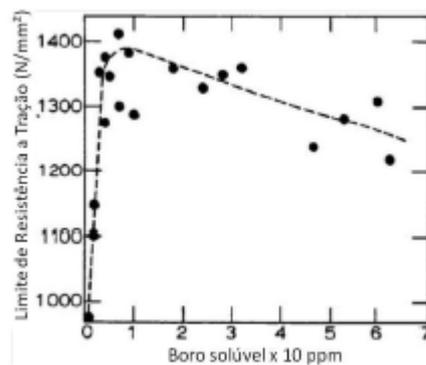


Figura 19 Efeito do boro solúvel no Limite de Resistência a Tração para um aço SAE 8620, temperado e revenido[15].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

Para a realização desse trabalho, utilizou-se barras laminadas a quente do material 50B35 cuja composição está mostrada na Tabela 1:

Tabela 1 Composição química do aço 50B35.

Elem.	C	Mn	Si	S	P	Al	Cr	Ni	Mo	Ti	B
%peso	0.34	1.18	0.22	0.03	0.022	0.016	0.35	0.04	0.02	0.04	0.0021

#### 3.1.1 Metalografia

##### 3.1.1.1 Preparação de corpos de prova

Os corpos de prova foram embutidos em resina, lixados com lixas de granulometria entre 200 e 1200 e polimento realizado em pano de polimento com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  e finalizadas com 1  $\mu\text{m}$ .

##### 3.1.1.2 Medição de Tamanho de Grão Austenítico

Utilizou-se a norma ASTM E112 e a metodologia planimétrica a qual baseia-se na utilização de um círculo de área conhecida. Esse círculo é sobreposto à micrografia e então conta-se os grãos internos ao círculo e os que interseccionam a linha do mesmo. De posse dessa contagem, conhecendo o aumento utilizado no microscópio, é possível calcular o diâmetro médio dos grãos. Essa é uma das metodologias mais utilizadas na indústria para medição de tamanho de grão austenítico, devido a sua facilidade e maior precisão, quando comparado com o método comparativo de imagens.

### 3.1.1.3 Ataque Químico

Para esse estudo foram feitos dois ataques químicos distintos. O primeiro para visualização da microestrutura formada, Nital 2%. O segundo para definição dos contornos de grão austeníticos, baseado numa solução de ácido pícrico, conforme descrito abaixo na Tabela 2:

Tabela 2 Composição do reagente para ataque de contorno de grão austenítico.

Reagentes	Quantidade
Água Deionizada	100 ml
Ácido Pícrico	2 g
HCl	2 ml
Detergente neutro	1 g

Tomou-se cuidado de misturar, inicialmente a água destilada ao detergente e então adicionar o ácido pícrico seguido ácido clorídrico. Vale lembrar que a adição do ácido clorídrico é função do tipo de aço, portanto deve-se avaliar a efetividade da solução, primeiramente, sem a adição do ácido clorídrico [36].

O ataque foi realizado dentro de capela com ventilação, sendo que a solução deve ser aquecida próximo de 80°C e as amostras submergidas por 3 minutos. Em seguida sendo lavadas com água e álcool isopropílico.

## 3.2 Métodos

O objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades mecânicas do aço ao Boro AISI 50B35 para diferentes tamanhos de grão, medidos pela ASTM E112, bem como o comportamento de segregação do boro, quando tratado em alta temperatura e com diferentes tamanhos de grão.

Estabeleceu-se três tamanhos de grãos, tendo como referência o tamanho padrão mínimo industrialmente utilizado, ASTM N.5, mínimo para os grãos finos e ASTM N.0 ou N.1 como grosseiros. Foram feitos três experimentos, na mesma temperatura de austenitização, 1100 °C, variando-se o tempo de encharque, o qual corresponde ao tempo que se mantém o material sob tratamento isotérmico.

Foram preparados corpos de prova para os ensaios de tração, seguindo as normas ASTM E8, além de caracterização metalográfica e dureza.

Definido três tamanhos de grão, procedeu-se com os mesmos ensaios para as três condições e suas propriedades mecânicas foram comparadas. Além desse comparativo, ainda foi examinada a relação entre o tamanho de grão obtido e o efeito de temperabilidade do Boro, se mantido ou não. Através da investigação da microestrutura final do corpo de prova bem como da análise dos resultados de propriedades mecânicas.

Ao final dos experimentos, foi possível comparar as respostas mecânicas para um mesmo aço, com diferentes tamanhos de grão, obtidos a partir da mesma condição inicial de tratamento térmico.

Dividiu-se a parte experimental desse trabalho em duas partes. A primeira é referente ao comportamento cinético da transformação de fase e crescimento de grão do aço 50B35. Definiu-se a temperatura de tratamento térmico para esse experimento como sendo 1100 °C pois é uma temperatura alta suficiente para se ter solubilizado completamente os borocarbeto do aço em questão [9]. Como o objetivo é conhecer o comportamento do aço ao boro com diferentes tamanhos de grão, deve-se conhecer o comportamento cinético do material, de modo a se determinar, em função das características como coeficiente de crescimento de grão  $n$  e temperatura de tratamento, a curva cinética [28]. Dessa forma, pode-se, dado o tamanho de grão que se quer obter, definir quanto tempo de tratamento é necessário para que haja o crescimento de grão.

### 3.2.1 Etapa I: Análise Cinética de Crescimento de Grão

Para a realização do estudo do comportamento cinético do aço 50B35, foram preparados corpos de provas cúbicos, com aresta de 25mm, obtidos a partir da barra de 89mm. Foi descartada a parte central da barra, na qual se concentra a maior parte da segregação do aço, oriunda do processo de fabricação, como esquematizado na Figura 20. Na Figura 21 é possível ver a forma final do corpo de prova.

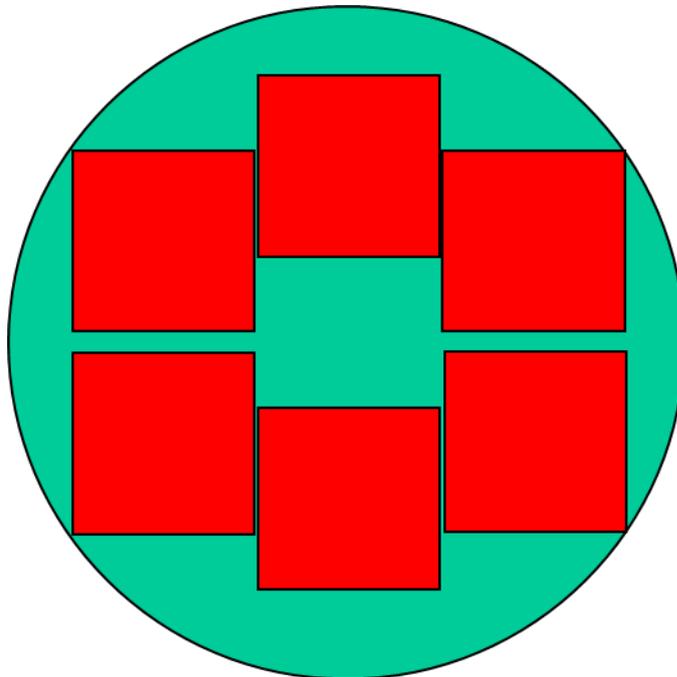


Figura 20 Distribuição esquemática da retirada dos corpos de prova a partir da barra de 50B35



Figura 21 Corpo de prova retirado da barra laminada.

Uma vez preparados os corpos de prova, foram definidos os tempos de tratamento térmico, de acordo com a Tabela 3. Para cada tempo, foram feitos três corpos de prova e para cada corpo de prova foram feitas análises de tamanho em três diferentes campos, através do método de planimétrico. Assim, foi possível associar o tamanho de grão austenítico para cada tempo de tratamento térmico e, através de da Lei de Crescimento de Grão [28], possibilitou-se calcular a curva cinética de crescimento de grão austenítico do aço ao boro 50B35 em questão.

Tabela 3 Tempos de tratamento térmico a 1100 °C.

T= 1100°C								
T(min.)	5	10	50	75	100	240	360	840

Respeitados os tempos de homogeneização ou encharque, os corpos de prova foram temperados em solução 4% de polímero com agitação. Dessa maneira, foi possível observar o crescimento de grão do aço em questão para diferentes tempos.

As amostras foram embutidas, atacadas com ataque revelador de grão austenítico e analisadas em microscópio ótico. As imagens foram obtidas com aumentos de 100x e 200x e então, através do método planimétrico, foram feitas as medidas de tamanho de grão.

### **3.2.1.1 Cálculo Cinético**

Para a definição do coeficiente de crescimento de grão, utilizou-se a Equação 4, a qual associa o tamanho de grão  $D$ , com o tamanho de grão inicial  $D_0$  e o tempo de tratamento à determinada temperatura [28]. Utilizando-se os resultados de tamanho de grão encontrado para os 8 tempos distintos acima mencionados, foi possível determinar o coeficiente  $n$  que representa o mecanismo pelo qual ocorre o crescimento de grão. De posse dessas informações, possibilitou-se a definição das condições de experimento da etapa II, na qual realizou-se os ensaios mecânicos em três condições de tamanho de grão. Uma vez que o objetivo é estudar o comportamento do aço ao boro, tomou-se o cuidado de manter constantes todas as variáveis que, como discutidas na revisão bibliográfica, poderiam influenciar no comportamento do boro, em relação ao seu efeito esperado de temperabilidade. A única variável foi o tempo de tratamento térmico.

### **3.2.2 Etapa II: Estudo do Comportamento Mecânico**

Nessa etapa, uma vez conhecidas as condições de evolução do tamanho de grão austenítico do aço ao boro 50B35, o objetivo foi estudar a variação das propriedades mecânicas do aço na dada condição de experimento, uma vez que há uma relação direta entre o tamanho de grão, segregação e precipitação de boro no contorno de grão e finalmente tipo de microestrutura final do material.

Como visto, para tamanho de grão fino, é esperada baixa ou nenhuma precipitação de boro, logo pequena ou nenhuma perda de temperabilidade, o que resulta microestrutura 100% martensítica. E ao passo que quando se

aumenta o tamanho de grão, sabe-se que há perda da temperabilidade; entretanto, a relação com o tamanho de grão e microestrutura, pouco foi quantificada na literatura. Dessa forma, nessa segunda parte do experimento, considerou-se a condição de tratamento térmico como está descrito na Tabela 4. Sendo as temperaturas e durezas abaixo estabelecidas são referidas à prática de materiais confidenciais, que não serão aqui apresentados.

Tabela 4 Condição de tratamento térmico.

	<b>Austenitização °C</b>	<b>Dureza (HRC)</b>
<b>Têmpera</b>	1100	53
<b>Revenimento</b>	540	30

Sendo que tratou-se barras em 3 condições de tratamento térmico, como mostrada na Figura 21, onde se considerou o tempo de tratamento necessário para produzir um tamanho de grão considerado fino, médio e grosseiro, considerando-se a variação do tamanho de grão austenítico de acordo com a norma ASTM E112.

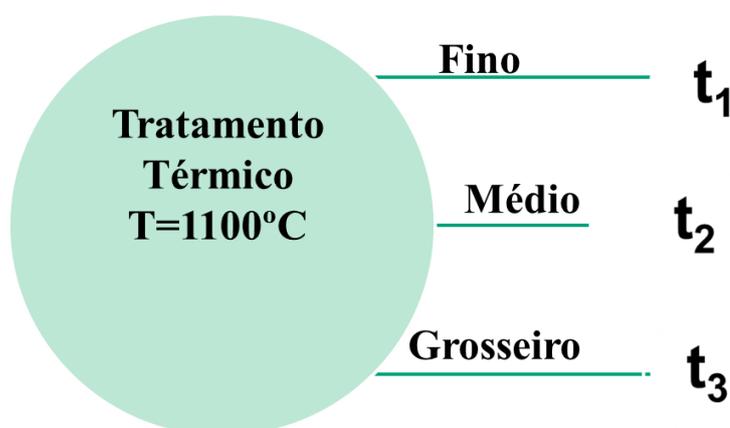


Figura 22 Diagrama com as condições determinadas de tratamento térmico do experimento.

Os corpos de prova para ensaio de tração foram retirados de barras de seção quadrada de lado 25 mm, como mostrado na Figura 23. Os corpos de prova foram amarrados em arames de aço e colocados no forno pré-aquecido. Respeitando-se os tempos de tratamento térmico, as barras foram retiradas do forno e imediatamente temperadas, como mostra a sequência de fotos da Figura 24.



Figura 23 Barras de 50B35 antes do tratamento de têmpera.



Figura 24 Tratamento térmico das barras de 50B35.

Em seguida as barras foram submetidas ao tratamento térmico de revenimento e seguiu-se a etapa de usinagem das mesmas de modo a obter corpos de prova para tração. Removendo-se toda a decarbonetação existente nas barras, de modo que nenhuma decarbonetação permanecesse no corpo de prova do ensaio de tração, de modo a não interferir nos resultados. Na Figura 25, estão três corpos de prova para ensaio de tração, de acordo com a norma ASTM A370 para ensaio de tração.



Figura 25 Corpos de prova de tração.

Após o ensaio de tração, realizou-se análise metalográfica do material seguida de microscopia eletrônica de varredura na região da fratura para análise de fratura. Com isso, foi possível caracterizar o tipo de fratura bem como se evidenciar a presença ou não de precipitados na superfície de fratura. Além disso, é possível obter informações a respeito da ductilidade do material através da análise da superfície de fratura, e comparar os resultados entre si, como função da condição de tratamento.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa I, foram realizados os tratamentos térmicos a 1100 °C, de acordo com os tempos definidos. Em seguida as amostras foram embutidas, como mostrados na Figura 26. Na Tabela 5 estão os resultados dos tamanhos de grãos médios encontrados para cada tempo de tratamento térmico.



Figura 26 Corpos de prova embutidos em baquelite.

Tabela 5 Relação entre os tempos de tratamento térmico e os tamanhos de grãos austeníticos médios encontrados.

<b>T= 1100°C</b>		
<b>Amostra(tempo- minutos)</b>	<b>Tamanho de Grão Austenítico(μm)</b>	<b>Tamanho de Grão G( ASTM E112)</b>
<b>1(5)</b>	55	5.5
<b>2(10)</b>	65	5.0
<b>3(50)</b>	72	4.5
<b>4(75)</b>	83	4.0
<b>5(100)</b>	89	4.0
<b>6(240)</b>	92	4.0
<b>7(360)</b>	95	4.0
<b>8(840)</b>	110	3.0

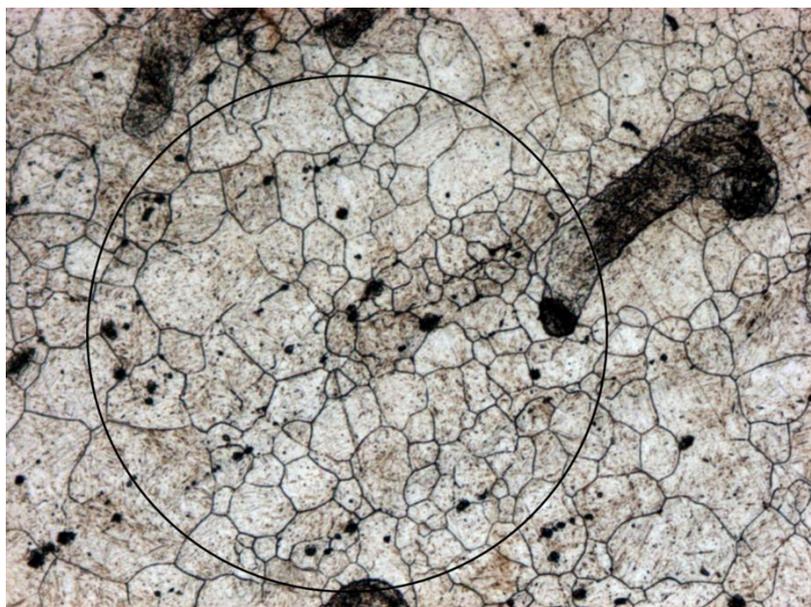


Figura 27 Micrografia da amostra tratada com 5 minutos. Aumento de 100x.



Figura 28 Micrografia da amostra tratada com 10 minutos. Aumento de 100x.

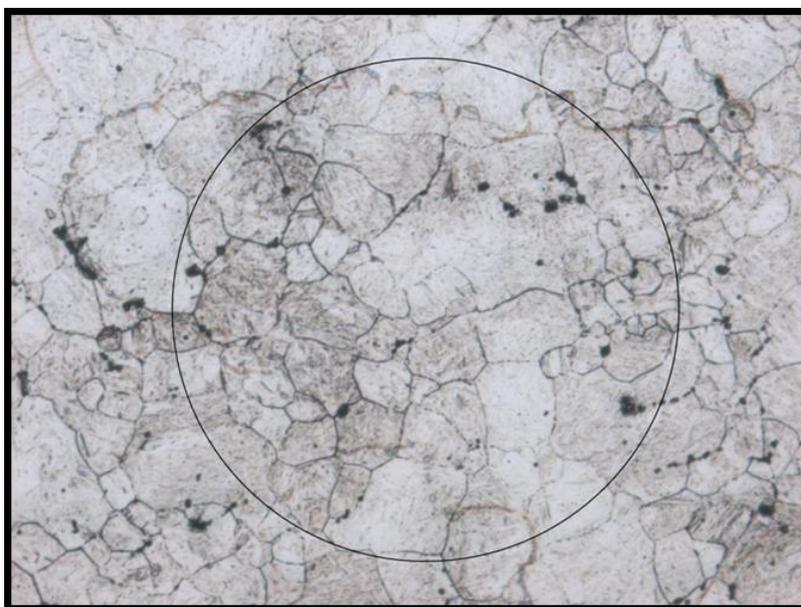


Figura 29 Micrografia da amostra tratada com 50 minutos. Aumento de 100x.

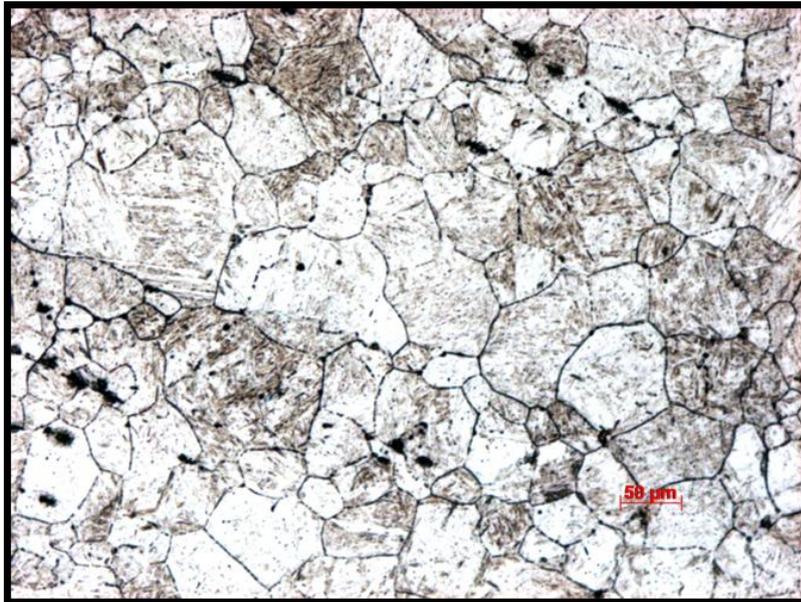


Figura 30 Micrografia da amostra tratada com 75 minutos. Aumento de 100x.

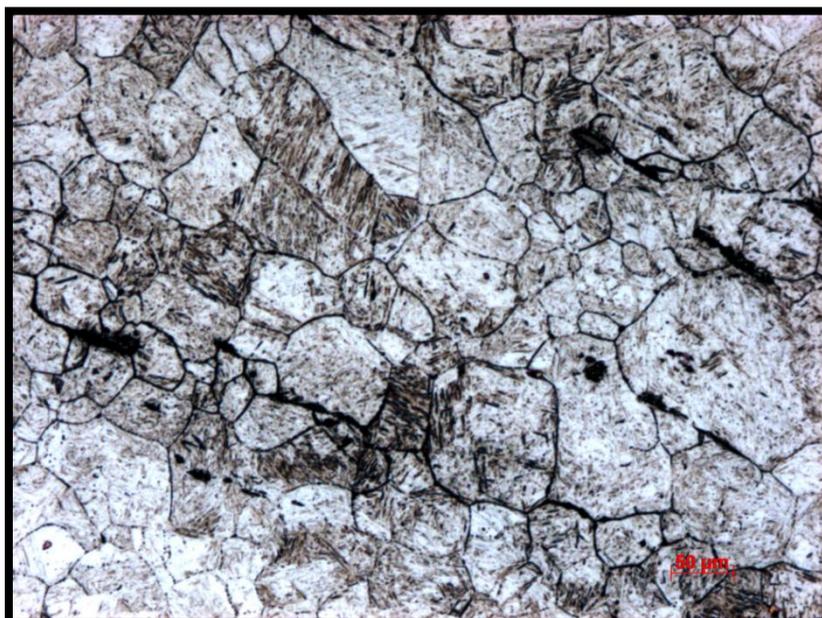


Figura 31 Micrografia da amostra tratada com 100 minutos. Aumento de 200x.



Figura 32 Micrografia da amostra tratada com 100 minutos. Aumento de 100x.

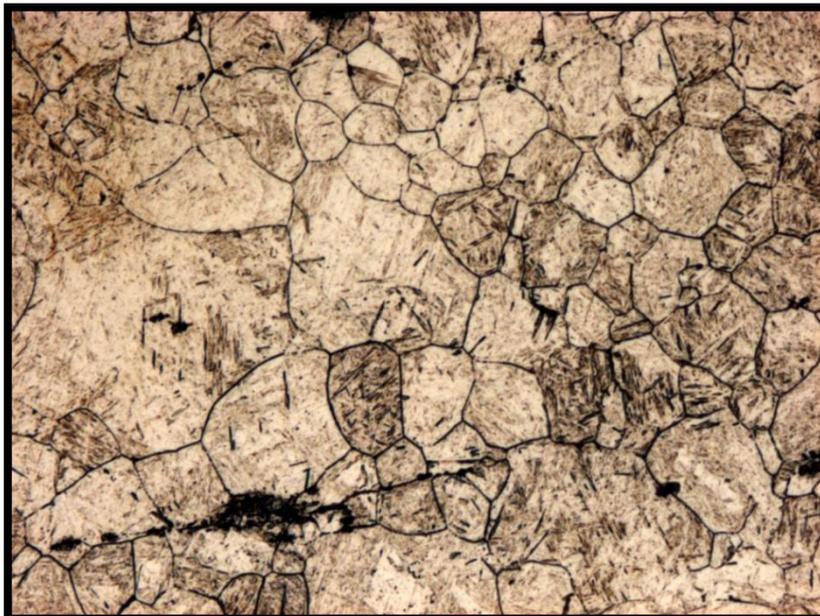


Figura 33 Micrografia da amostra tratada com 240 minutos. Aumento de 200x.



Figura 34 Micrografia da amostra tratada com 240 minutos. Aumento de 100x.

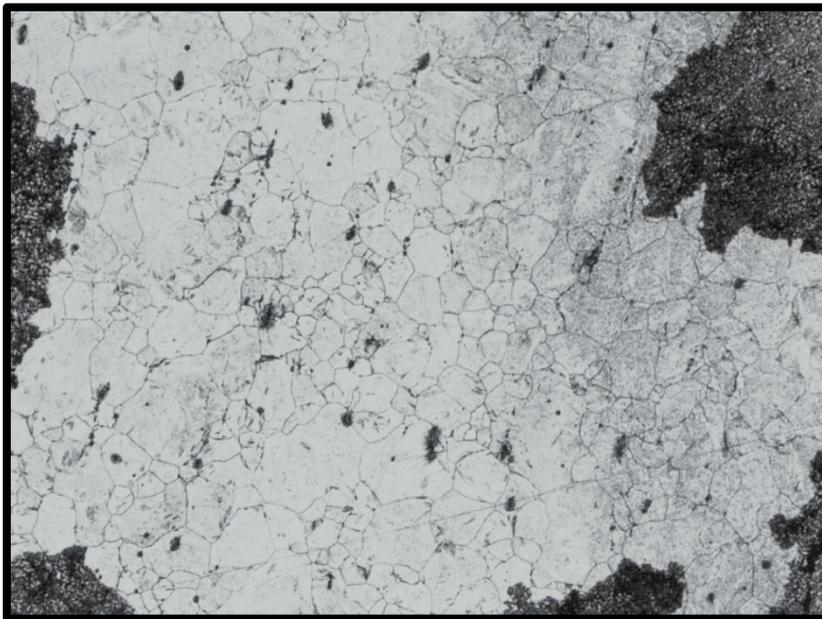


Figura 35 Micrografia da amostra tratada com 360 minutos. Aumento de 100x.

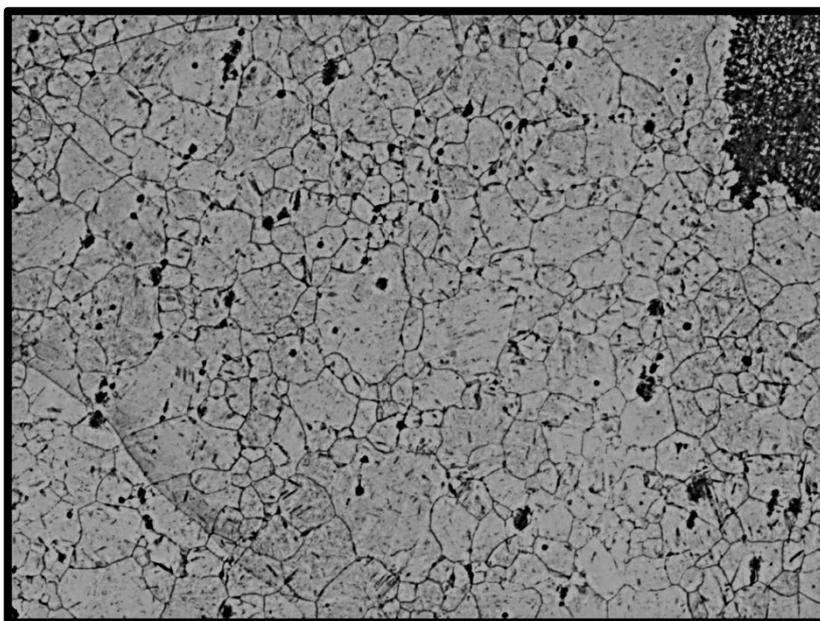


Figura 36 Micrografia da amostra tratada com 360 minutos. Aumento de 100x.

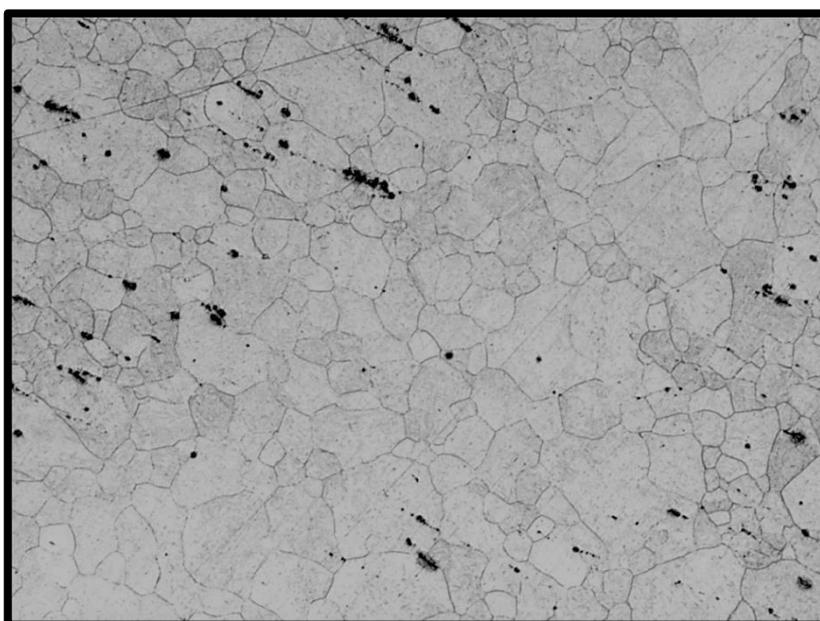


Figura 37 Micrografia da amostra tratada com 840 minutos. Aumento de 100x.



Figura 38 Micrografia da amostra tratada com 840 minutos. Aumento de 100x.

As micrografias das Figuras 27 a 38 mostram as variações de tamanho de grão para as amostras tratadas nas dadas condições de tempo. As Figuras 31 e 33, especificamente, mostram micrografias para os tempos de 100 e 240 minutos, com aumento de 200 vezes, para destacar a existência de um perfil granulométrico em acordo com os resultados obtidos por outros trabalhos que estudaram a cinética de crescimento de grão austenítico [26]. Nota-se que há uma evolução quanto ao perfil da distribuição do tamanho de grão com o aumento do tempo. Para os tempos mais curtos, como era de se esperar, há um crescimento brusco de alguns grãos em detrimento daqueles ao seu redor, formando colônias de grãos pequenos ao redor de grãos crescidos. Com o passar do tempo observa-se que esse crescimento de grão brusco diminui e diminui também as colônias de grãos pequenos. De outra maneira, ao passo que os grãos crescem em tamanho e diminuem em número, a área do contorno de grão diminui e, portanto, diminui a energia superficial livre total do sistema. De qualquer maneira, observa-se que não há uma mudança considerável entre 360 minutos e 840 minutos de tratamento isotérmico, o que leva a uma estabilização e a taxa de crescimento fica constante.

#### 4.1 Resultados da Cinética de Crescimento de Grão

O estudo dessa cinética foi baseado na teoria de crescimento de grão [28] e nas considerações de vários autores que desenvolveram, e simplificaram, a maneira de calcular a curva cinética de crescimento de grão, usando a Equação 6. Na Figura 39 observa-se a variação do tamanho de grão austenítico com o tempo de tratamento térmico, para a temperatura do experimento de 1100°C.

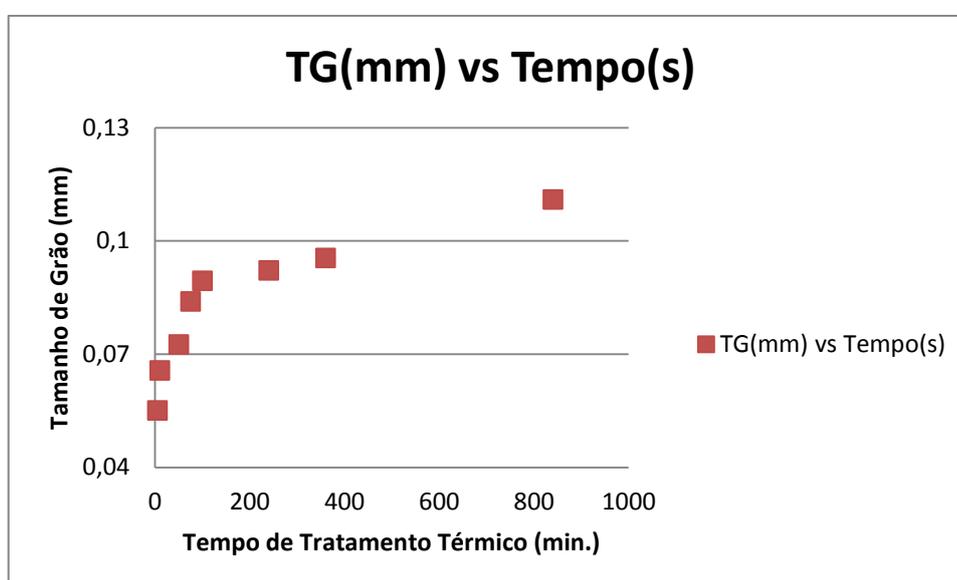


Figura 39 Relação entre tamanho de grão austenítico e o tempo de tratamento térmico a 1100°C.

É possível notar o perfil exponencial da evolução do crescimento de grão austenítico, sendo que através da lei de cinética de crescimento de grão é possível definir os parâmetros de crescimento de grão associados ao material, 50B35, especificamente.

Da Equação 6 e tomando os resultados obtidos para dois tempos quaisquer, como mostrado na Tabela 6, calculou-se o expoente de crescimento de grão  $n$ .

Tabela 6 Resultados experimentais usados para cálculo do expoente de crescimento de grão.

Amostra (tempo- minutos)	Tamanho de Grão Austenítico ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho de Grão G (ASTM E112)
1(5)	55	5.5
5(100)	89	4.0

$$D = D_0 + kt^{1/n}$$

Tomando  $t=5$  min e  $t=100$  e seus respectivos tamanhos de grão austeníticos, pela Equação 6, tem-se:

$$n = 4.1$$

O que, de acordo com a literatura, possibilita entender o mecanismo de crescimento de grão para o material em questão. No caso desse valor de  $n$ , próximo de 4 é sabido que o mecanismo de crescimento de grão esperado no material cujo expoente de crescimento de grão tende à 4, é aquele no qual há precipitação e difusão nos contornos de grão [26]. O que já era esperado para o aço 50B35, que é um aço ao boro e, necessariamente, ocorre o efeito encontrado. Dessa maneira, esse resultado valida a tese defendida sobre o comportamento dos átomos de boro nesse tipo de material.

Portanto, para o  $n$  acima definido para o aço 50B35, tratado à 1100 °C, apresentou comportamento como mostrado na Figura 40, na qual é possível ver a curva experimento, obtida a partir dos valores de tamanho de grão medidos bem como à direita, a curva obtida a partir do cálculo da equação da

cinética de crescimento de grão. Tal equação, para o aço 50B35, nas dadas condições de tratamento fica assim definida:

$$D = 22,5 + 22,129t^{0,24}$$

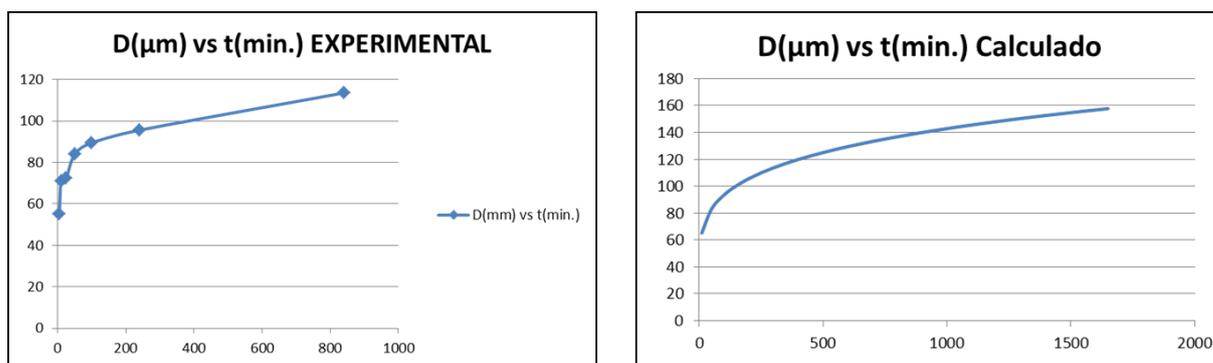


Figura 40 Comparativo entre as curvas de cinética de crescimento de grão com os valores experimentais e calculados.

É importante e interessante notar que, mesmo a altas temperaturas, a taxa de crescimento de grão austenítico do aço 50B35 tende a se tornar constante para tamanhos de grão próximos à 200  $\mu\text{m}$ , efeito esse que pode ser atribuído à presença de considerável percentual de cromo, como já havia sido confirmado por outros estudos [3].

De posse dessas informações, possibilitou-se preparar as barras para usinagem dos corpos de prova para ensaio mecânico para as definidas condições de tratamento térmico.

## 4.2 Resultados dos Ensaios Mecânicos

Para realização dos ensaios de tração definiu-se três condições de tratamento térmico, as quais são apresentadas na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 Condições estabelecidas para tratamento térmico.

<b>Condições de Tratamento Térmico T= 1100°C</b>		
<b>Experim.(min.)</b>	<b>Diam.de Grão Austenítico(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tamanho de Grão G (ASTM E112)</b>
<b>1(10)</b>	59	5.0
<b>2(100)</b>	93	4.0
<b>3(840)</b>	111	3.5

Primeiramente, preparou-se barras de seção quadrada, assim como foi feito para os experimentos da etapa I. Cortou-se amostras das barras revenidas para medição e controle das durezas ao longo da seção transversal e os valores encontrados são mostrados abaixo na Tabela 9. Todos estão de acordo com o valor mínimo estabelecido nesse trabalho. Em seguida, usinaram-se os corpos de prova para ensaio de tração, conforme Figura 25.

Como referência para o revenimento, definiu-se uma dureza final mínima de 30 HRC, portanto o tempo de revenimento à temperatura de 540 °C foi de 120 minutos. Após o tratamento térmico das barras, foram cortadas amostras para medição da dureza e camada endurecida, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 Perfil de dureza em seção transversal para as três condições de tratamento térmico.

<b>Dureza HRC na Condição de Revenido</b>			
<b>Condição TT</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
	33	31	33
	35	33	35
	36	35	35
	36	34	34
	36	35	28

Para cada condição de ensaio definida foram feitas três réplicas. Os resultados dos ensaios de tração são apresentados na Tabela 9 abaixo:

Tabela 9 Resultado do ensaio de tração, segundo ASTM A370. Média das três réplicas.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>LE(MPa) med.</b>	1.082	739	964
<b>LRT(MPa)med.</b>	1.148	901	1.068
<b>Along. (%)med.</b>	17	16	12

Para melhor visualização e comparação dos resultados, os mesmos são apresentados abaixo, na Figura 41, na forma de gráfico.

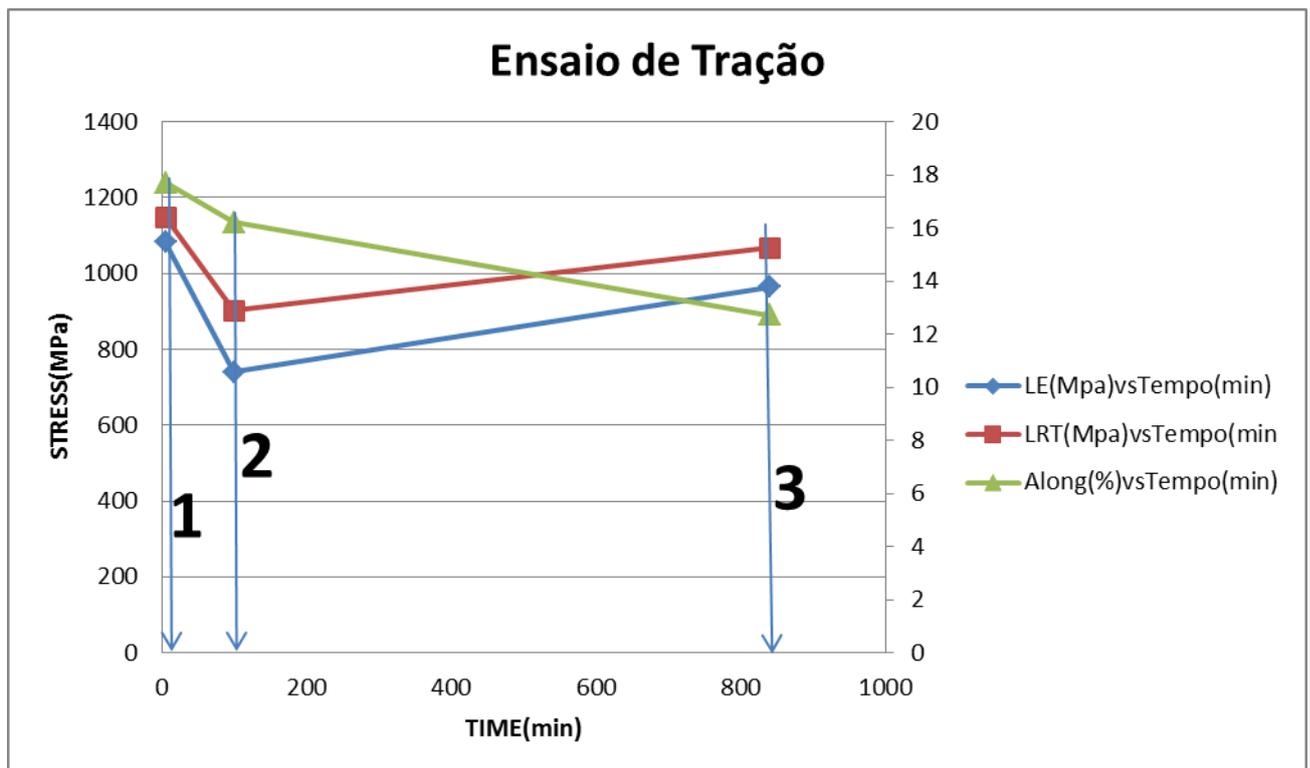


Figura 41 Gráfico comparativo entre as três condições de tratamento térmico. Amostras austenitizadas a 1100°C.

Observando-se os resultados apresentados acima, nota-se uma queda nas propriedades mecânicas entre as condições 1 e 2. Essa queda está associada com a formação de um percentual de martensita menor na amostra da condição 2 quando comparada com o resultado alcançado na condição 1, o que pode ser verificado comparando-se as microestruturas das Figuras 43 e 45. Nas quais se nota alteração no perfil de distribuição visual das fases presentes, sendo que as regiões escuras correspondem à bainita e as regiões mais claras à martensita revenida.

Essa diminuição no percentual de martensita formada está associada com a perda da temperabilidade do aço, efeito esse relacionado com a perda de efetividade do boro como agente promotor do aumento da temperabilidade em aços ao boro, como discutido na Revisão Bibliográfica. Da mesma maneira acontece para o limite de resistência à tração, o qual também diminui, justamente devido à menor resistência associada à microestrutura bainítica,

quando comparada com a martensita. Entretanto, nota-se para o tamanho de grão maior, condição 3, um aumento nas propriedades mecânicas, tanto da tensão de escoamento quanto de resistência, em relação ao tamanho de grão intermediário, condição 2. Esse efeito é justificado devido ao aumento do percentual de martensita formado ser maior do que no caso de tamanho de grão intermediário, como pode ser observado nas micrografias das Figuras 45 e 47, que mostram, em um aumento de 100 vezes, a clara diferença no percentual de bainita formada em cada condição de tratamento. Claramente, há uma reabilitação da temperabilidade do material para tamanhos de grãos considerados grandes ou grosseiros, de acordo com a ASTM E112, em detrimento da perda do efeito do boro, uma vez que ainda assim temos formação de microestrutura bainítica. Para aços ao carbono convencionais, é esperado que o aumento do tamanho de grão austenítico favoreça a formação de martensita, justamente pelo fato de, aumentando-se o tamanho de grão austenítico, diminui-se a área de contorno dos grãos austeníticos, com isso diminui-se os sítios de precipitação ou nucleação de ferrita, aumentando, portanto a temperabilidade do aço em questão. Todavia, esse efeito se contrapõe ao que se espera de um aço ao boro, uma vez que, como revisado, tendo o aumento do tamanho de grão, diminui-se a área dos contornos de grão austenítico, concentrando, portanto, maior quantidade de boro nos contornos, o que leva à formação de borocarbeto e, portanto, perda da temperabilidade.

Outra análise realizada foi das seções fraturadas no ensaio de tração, uma vez que informações valiosas são possíveis de se obter através da análise metalográfica desse material, além de auxiliar no entendimento do tipo de fratura, agentes contaminantes no aço e sua preponderância na fratura encontrada. Por isso, realizou-se microscopia ótica da superfície de fratura para evidenciar a presença, ou não, de impurezas como óxidos, sulfetos etc. Na Figura 42 é possível observar a presença de inclusões de sulfetos, possivelmente sulfetos de manganês, cuja ocorrência nesse tipo de aço já é esperada. Sempre associa-se um efeito deletério ao aço a presença de

inclusões de sulfetos; porém, nesse caso alguns aspectos devem ser observados:

- As superfícies de fratura das três condições de tratamento térmico apresentam similaridades quanto ao comportamento dúctil da fratura, como pode ser observado na Figura 40.
- O nível de sulfeto é praticamente o mesmo para os três casos, independentemente do tamanho de grão final do material.
- O boro já foi comprovado como um redutor do efeito de fragilização [10] do enxofre em aços, uma vez que o boro apresenta preferência nos contornos de grão, desta maneira, evitando que o sulfeto se forme justamente nos contornos de grão, o que fragilizaria o aço.

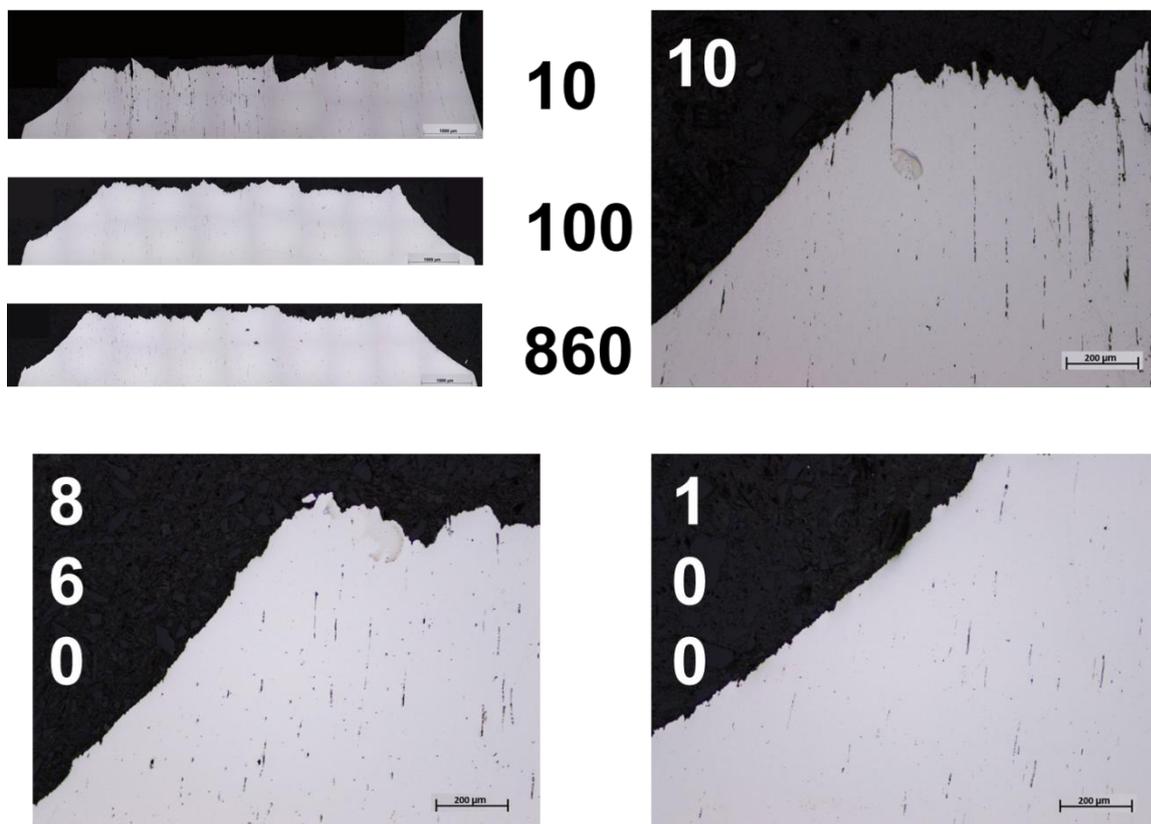


Figura 42 Micrografia evidenciando a presença de inclusões de Sulfeto nas três condições.

É importante observar que nas Figuras 43 e 44, que representam a condição de tratamento térmico 1, na qual tem-se os grãos austeníticos mais finos, evidencia-se a presença de uma microestrutura puramente martensítica, com martensita revenida. Já nas Figuras 45 e 46, que representam o tratamento térmico na condição 2, com tamanhos de grão intermediários, nota-se a presença tanto de martensita, regiões mais claras, quanto bainita, que são as regiões mais escuras. Apesar do percentual de bainita ser, qualitativamente, baixo, o efeito do seu aparecimento é sentido no aço com perdas de aproximadamente 30% em escoamento e 20% em resistência mecânica. Nas Figuras 47 e 48, as quais representam a condição de tratamento térmico 3, com os tamanhos de grão mais grosseiros, nota-se um percentual mais baixo de bainita e maior de martensita, quando comparado com a amostra da condição 2. Isso se deve à reabilitação do efeito de temperabilidade devido a outro mecanismo: ao invés do efeito do boro, esse aumento de temperabilidade se deu devido ao aumento do tamanho de grão austenítico. Na condição 3 o tamanho de grão austenítico é, em média, 20% maior que aquele observado na condição 2 e, aproximadamente, 50% maior quando comparado com a condição 1.

O aumento do tamanho de grão austenítico na condição 2 foi seguida da perda de temperabilidade, o que seria incoerente para um aço ao carbono convencional, uma vez que, como visto, há uma diminuição dos sítios de nucleação de ferrita (contornos de grão austeníticos) porém há perda da temperabilidade com conseqüente formação de bainita. Tal efeito, portanto, é explicado, para os aços ao boro, pela precipitação de borocarbeto nas regiões dos contornos de grão austeníticos

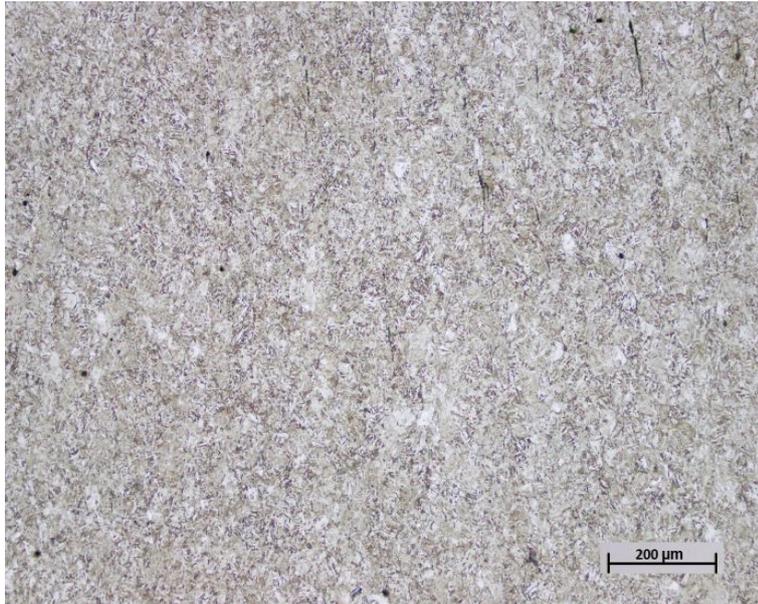


Figura 43 Micrografia da amostra tratada na condição 1. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 100x.

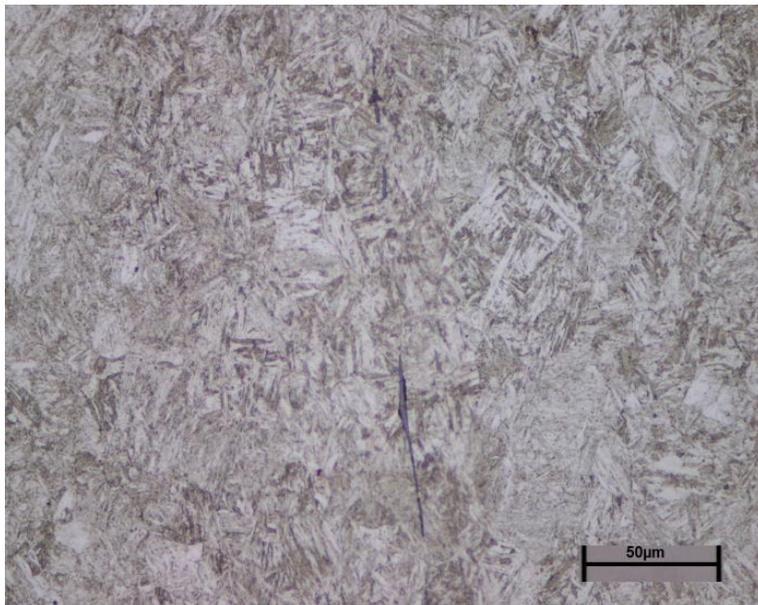


Figura 44 Micrografia da amostra tratada na condição 1. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 500x.

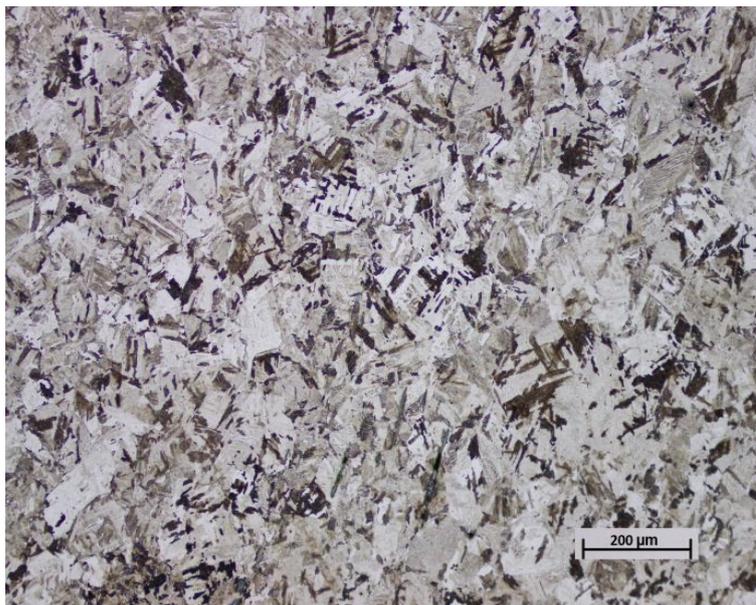


Figura 45 Micrografia da amostra tratada na condição 2. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 100x.

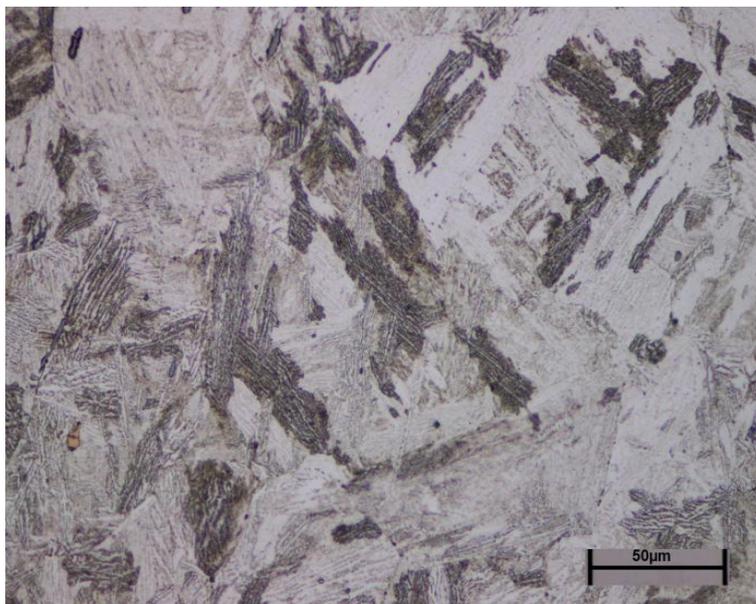


Figura 46 Micrografia da amostra tratada na condição 2. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 500x.

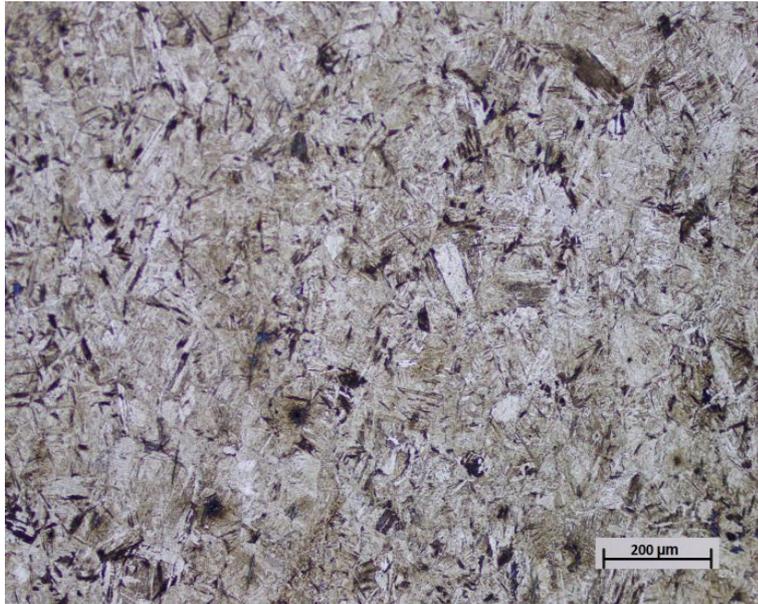


Figura 47 Micrografia da amostra tratada na condição 3. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 100x.

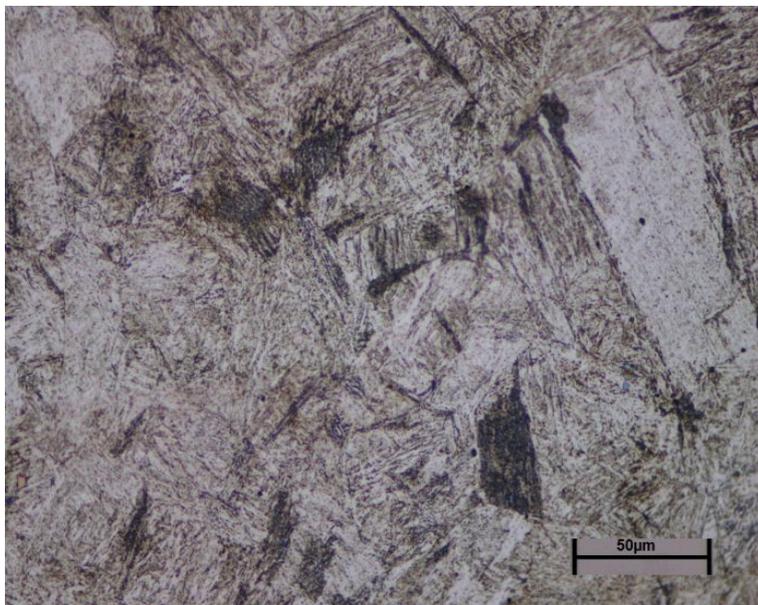


Figura 48 Micrografia da amostra tratada na condição 3. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 500x.

Nas Figuras 49, 50 e 51 pode-se observar, num aumento de 1000 vezes, a variação microestrutural nas três condições de tratamento 1, 2 e 3 respectivamente.

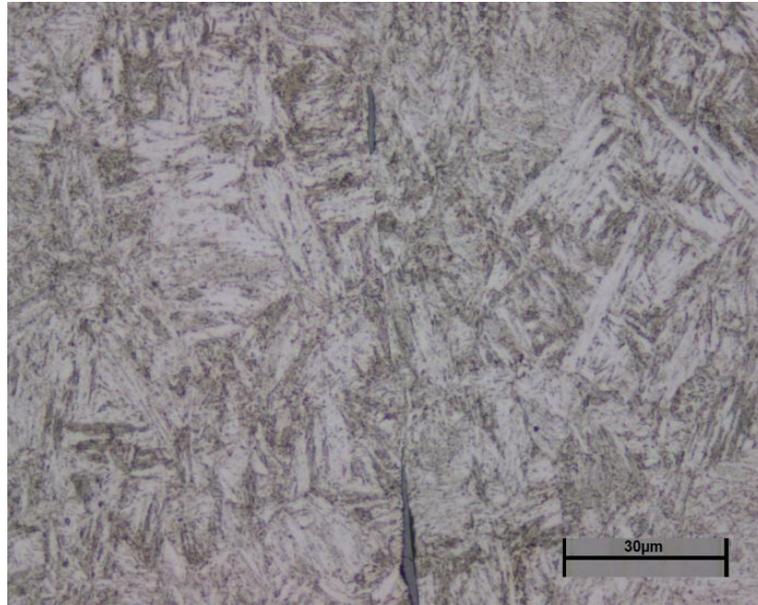


Figura 49 Micrografia da amostra tratada na condição 1. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 1000x.

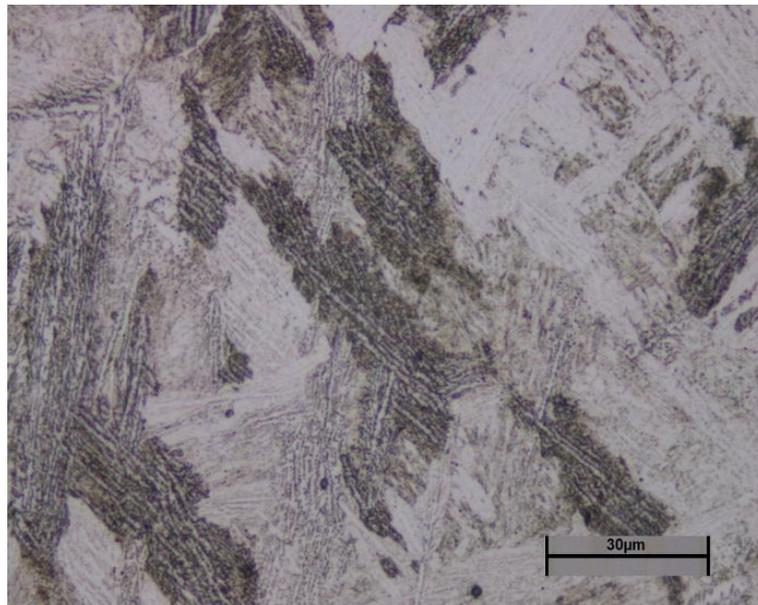


Figura 50 Micrografia da amostra tratada na condição 2. Ataque com Nital 2%.  
Aumento de 1000x.

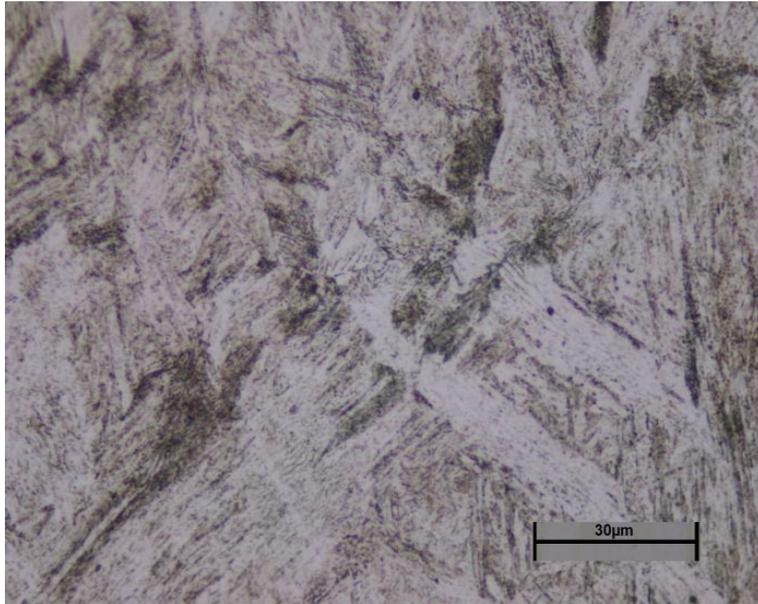


Figura 51 Micrografia da amostra tratada na condição 3. Ataque com Nital 2%. Aumento de 1000x

Na Figura 52 são mostradas as superfícies de fratura para cada uma das três condições de tratamento térmico. Dessas imagens, também é possível inferir que não houve fratura frágil, ou seja, possivelmente não houve a formação de precipitação grosseira de borocarbeto, o que poderia levar à fragilização dos contornos de grão e, conseqüentemente, fratura intergranular frágil. Conseqüentemente, é possível inferir que houve solubilização completa dos borocarbeto para a temperatura na qual se realizou os experimentos, 1100°C. Analisando-se os corpos de prova fraturados, não se notou grande diferença quanto à estrição, como se esperava devido à diferença de tamanho de grão e presença de precipitados, uma vez que encontrou-se 55%, 53% e 48% respectivamente para as condições 1, 2 e 3 de tratamento térmico. O alongamento medido apresentou uma variação de 8% entre as duas primeiras condições de tratamento térmico, enquanto que variou 28% entre as condições 1 e 3.

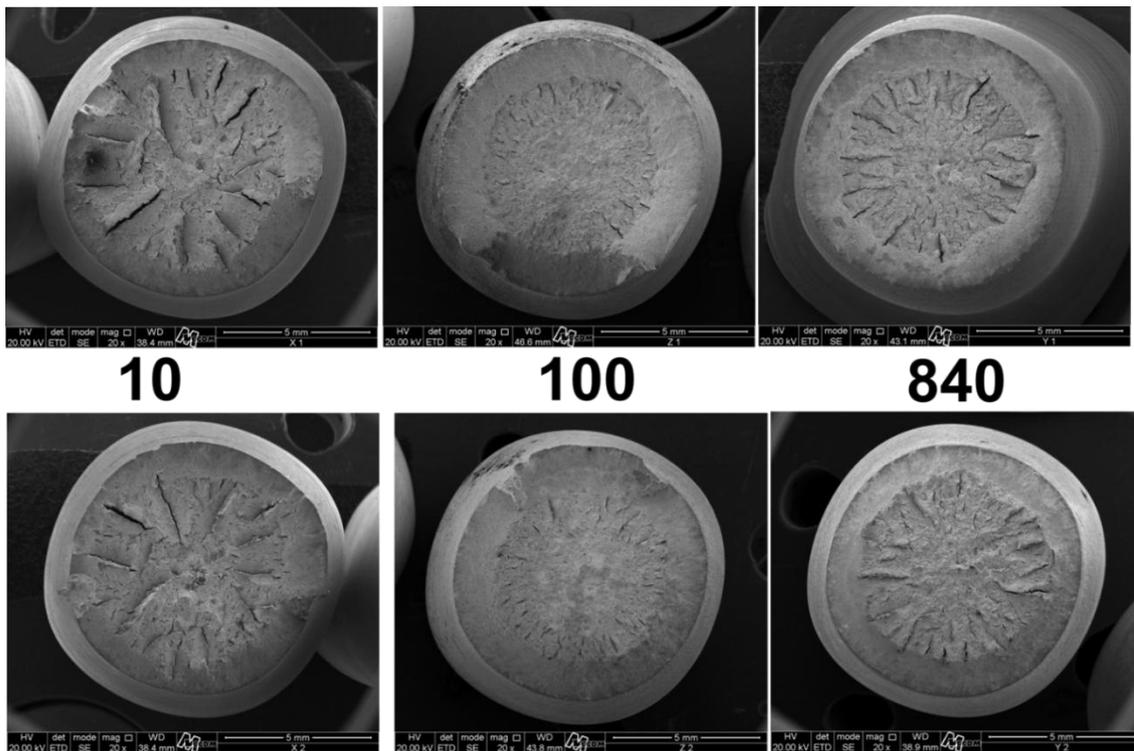


Figura 52 Superfícies de fratura dos corpos de tração.

Na Figura 53 é possível observar com maior aumento a similaridade entre as superfícies de fratura para as amostras nas três diferentes condições de tratamento térmico. Não se evidencia nenhum sinal de fratura frágil intergranular.

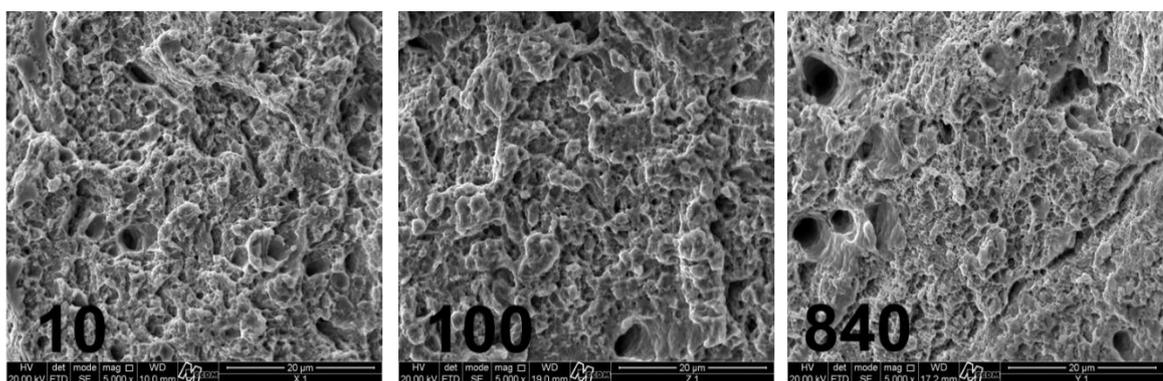


Figura 53 Imagens de MEV das três condições de tratamento térmico.

Nota-se a similaridade entre as superfícies nas três condições. Não se evidenciou fratura frágil intergranular.



## 5 CONCLUSÃO

O objetivo desse trabalho foi o estudo da temperabilidade e propriedades mecânicas do aço ao boro 50B35 quando submetido a diferentes condições de tratamento térmico.

Com os resultados de crescimento de grão austenítico, obtidos nesse trabalho, foi possível compreender o desenvolvimento cinético do aço 50B35 quando austenitizado à 1100°C. Bem como, concluir que há um efeito de segregação e precipitação nos contornos de grão, através do cálculo do expoente de crescimento de grão,  $n=4$ .

Tratando-se amostras na mesma temperatura de austenitização com diferentes tempos de austenitização, utilizando-se mesmas condições de meio de têmpera, severidade e temperaturas de revenimento foi possível observar o efeito do tamanho de grão na temperabilidade dos aços ao boro. Observou-se que quanto maior o tamanho de grão, mais evidente é a perda de temperabilidade, até o ponto em que o efeito de temperabilidade pelo tamanho de grão se torna mais preponderante em promover o aumento da temperabilidade do que a segregação de boro para os contornos de grão.

A redução da temperabilidade ocasiona o aparecimento de microestrutura bainítica. Conseqüentemente, quantificou-se o efeito dessa perda de temperabilidade através das propriedades mecânicas do material. Observou-se que há perda considerável de resistência, porém pouca ou nenhuma redução de ductilidade. Entretanto, para tamanhos de grãos grandes, recuperam-se os níveis iniciais de resistência mecânica, porém perde-se significativamente a ductilidade. Não se observou precipitação de borocarbeto ou qualquer outra fase que se fizesse responsável pela perda de propriedade mecânica.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo qualitativo da precipitação de borocarbeto através de técnicas de identificação de boro e borocarbeto, como PTA E SIMS.

Estudo da tenacidade dos aços ao boro nas diferentes condições de tamanho de grão e comparar com os aços ligados de temperabilidade similar.

Estudar o efeito do aço ao boro em relação ao tamanho de grão para temperaturas de austenitização mais baixas, principalmente dentro do domínio onde não há dissolução completa dos borocarbeto.

Estudar adição de elementos de liga, como Ni e Cr, que formam precipitados para controle do crescimento de grão.

Avaliar através de microscopia eletrônica de transmissão -TEM os precipitados presentes na martensita revenida, diferenciando aqueles oriundos do revenimento, da bainita inferior formada e dos precipitados de borocarbeto.



## 7 BIBLIOGRAFIA

- [1]. SIMCOE, C. R. . E. A. R.; MANNING, G. K. Study of the effect of boron on the decomposition of austenite. **Transaction of the Metallurgical Society of AIME**, v. 203, p. 193-200, 1955.
- [2]. MOHAMMAD , D. **INFLUENCE OF BORON DISTRIBUTION ON PRECIPITATION AND RECRYSTALLIZATION IN HOT WORKED AUSTENITE**. Montreal: Department of Mining and Metallurgical Engineering McGill University, 1989.
- [3]. HWANG, B.; SUH, D.-W.; KIM, S.-J. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steel. **Scripta Materialia**, v. 64, p. 1118-1120, 2011.
- [4]. HARPER, C. A. Ferrous Metals. In: HARPER, C. A. **HANDBOOK OF MATERIALS FOR PRODUCT DESIGN**. [S.l.]: [s.n.], 2001.
- [5]. KAPADIA, B. M. Effect of Boron Additions on the Toughness of Heat-Treated Low-Alloy Steels. **J. Heat Treat.**, 1987. 41-53.
- [6]. LLEWELLYN, D. T.; COOK, W. T. Metallurgy of boron-treated low alloy steels. **Metals Technology**, London, p. 517-529, 1984.
- [7]. KAPADIA , B. M.; BROWN, R. M.; MURPHY, W. J. **Trans. AIME**, **242**, p. 1689, 1968.
- [8]. SHEN, Y.; HANSEN, S. Effect of the Ti/N ratio on the hardenability and mechanical properties of a quenched-and-tempered C-Mn-B steel. **Metallurgical and Materials Transactions A.**, p. 2027-2035, 1997.
- [9]. COSTA, J. P. G. A. **Produção e caracterização de barras laminadas do aço ao boro DIN 39MnCrB6-2**. Lorena: Dissertação (Mestrado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
- [10]. CASARIN, S. J. **Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatometria e curvas de transformação de fases por resfriamento contínuo**. São Carlos: [s.n.], 1996.
- [11]. MAVROPOULOS, L. T. **The synergistic effect of Nb and B on recrystallization in hot worked austenite**. Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 1986.: [s.n.], 1986.
- [12]. XIAO, H. et al. The Effect of Grain Boundary Segregation of Boron in Cast Alloy 718 on HAZ Microfissuring- a SIMS Analysis. **Acta Metallurgica**, v. 45, p. 3095-3107, 1997.
- [13]. MCLEAN, D. **Grain Boundaries in Metals**. Oxiford: Clarendon Press, 1957.
- [14]. BERCOVICI, J. S.; HUNT, E. L. C.; NIESSEN, P. A model of vacancy flux induced segregation to grain-bondaries during cooling. **J. of Material Science**, v. 5, p. 326-330, 1970.
- [15]. BROWUNRIGG, A. Boron in Steel: A Literature Review 1956-1972. **J. of Australian Institute of Metals**, v. 18(3), p. 124-136, 1973.

- [16]. AUST, K. T. . H. R. E. . N. P. A. W. J. H. . *Acta metall.*, v. 291, p. 16, 1968.
- [17]. KARLSSON, L. . N. H. A. O. H. . **Acta metall**, 1, 1988. 36(1).
- [18]. XU TINGDONG, S. S. Y. S. A. Y. Z. **J. Mater. Sci.**, 1990. 25, 1739.
- [19]. ZHANG, Y. D. E. A. NMR studies in torhorhombic Fe<sub>3</sub>B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> (0.1<x) **Journal of Applied Physics**, 1987. 4358-4360.
- [20]. MAITREPIERRE, P.; ROFES-VERNIS, J.; TRICOT, R. Influence of Boron on the Decomposition of Austenite in Low Carbon Alloyed Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6A, p. 287-301, 1975.
- [21]. BANERJI, S. K. . M. J. E. Boron in Steels. **The Metallurgical Society of AIME**, Warrendale, 1979.
- [22]. WERNER, D. H. **Boron and Boron Containing Steels, second ed.**Dusseldorf: Verkag Stahleisen mbH, 1995.
- [23]. SIMCOE, R. C.; ELSEA, A. R.; MANNING, J. K. **Trans. AIME**, v. 206, p. 985, 1956.
- [24]. SHIN, J. C. Correlation of microstructure and fatigue properties of two high strength spring steel. **International Journal of Fatigue**, v. 21, p. 571-579, 1999.
- [25]. JAHAZI M., J. J. J. The non-equilibrium segregation of boron on original and austenite grain boundaries. **Materials Science and Engineering A335**, Montreal, 2002. 49-61.
- [26]. CHONGXIANG YUE, L. Z. S. L. A. H. G. Kinetic Analysis of the Austenite Grain Growth in GCr15 Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 1, p. 112-115, 2009.
- [27]. JR., W. D. C. **Materials Science and Engineering an Introduction.**[S.I.]: York: Wiley, 2007.
- [28]. S. ILLESCAS, J. F. J. M. G. Kinetic analysis of the austenitic grain growth in HSLA steel with a low carbon content. **Materials Letters**, v. 62, p. 3478–3480, 2008.
- [29]. ATKINSON, H. V. **Acta Metall**, v. V36, n. N3, p. 469-491, 1988.
- [30]. FAULKNER, R. G. . **J. Mater. Sci.**, 1981. 16,373.
- [31]. KARLSSON, L. A. N. H. . **Acta Metall.**, 1988. 36(1), 35.
- [32]. LEE, S.-J.; LEE, Y.-K. Prediction of austenite grain growth during austenitization of low alloy steels. **Materials and Design**, v. 29, p. 1840-1844, 2008.
- [33]. MELLOY, G. F.; SLIMMON, P. R.; PODGURSKY, P. P. Optimizing the Boron Effect. **Jornal of Metallurgical and Materials Transaction B**.
- [34]. VERMA, A.; GOPINATH, K.; SARKAR, S. B. Boron Steel: An Alternative for Costlier Nickel and Molybdenum Alloyed Steel for Transmission Gears. **The Journal of Engineering Research**, vol. 8(1)., 2011. 12-18.
- [35]. SUSKI, C. A.; OLIVEIRA, C. A. S. Effect of austenitizing temperature on the precipitation of carbides in quenched low carbon boron steels. **Metallography, Microstructure, and Anallysis.**, v. 2, p. 79-87, 2013.
- [36]. A. W. BREWER, K. A. E. A. G. K. Etching and Image Analysis of Prior Austenite Grain Boundaries in Hardened Steels. **Materials**

- Characterization**, v. 27, p. 53-56, 1991.
- [37]. DAVIS, J. R. **Steel Casting Handbook. Carbon and Alloy Steel Casting**. Metals Park: ASM International, 1996.
- [38]. YULIN, S.; HANSEN, S. S. Effect of the Ti/N Ratio on the Hardenability and Mechanical Properties of a Quenched-and-Tempered C-Mn-B Steel. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, 1997. 2027-2035.
- [39]. DIGGES, G. T.; IRISH, R. C.; NEABIT, L. C. Effect of Boron on the Hardenability of High-Purity Alloys and Commercial Steels. **Jornal of Research of the National Bureau of Standards**, New York, v. 41, p. 545-574, 1948.
- [40]. GARCIA DE ANDRÉS, C. et al. Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels. **Materials Characterization**, v. 46, p. 389-398, 2001.
- [41]. ASTM. **ASTM Standard E112**. [S.I.]: ASTM, v. 63, 1963.
- [42]. ASTM. **Standard Test Methods for Determing Average Grain Size**. 12. ed. [S.I.]: ASTM International, v. 63, 2010.
- [43]. NAGASAKI, C. et al. Effect of Boron on Copper Induced Surface Hot Shortness of 0.1% Carbon Steel. **ISIJ International Journal**, v. 42, p. S57-S61, 2002.
- [44]. YUTAKA, T.; NOBUKAZU, S.; TADAHISA, A. Energy Saving Steel Bars for Hot Forging. **Society of Automotive Engineers**, Detroit, v. 830639, p. 1-8, 1983.