

ANÁLISE DE PRECIPITADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO EM UM AÇO AO BORO

Cássio Aurélio Suski ¹
Carlos Augusto Silva de Oliveira ²

Resumo

Foi estudada a precipitação de carbonetos em aço baixo carbono ao boro austenitizado a 870°C, 1.050°C e 1.200°C e temperado em óleo através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Foram avaliados os sítios de nucleação e tamanho dos precipitados, além da microestrutura obtida. A análise dos precipitados por MET foi realizada através da réplica de carbono e filmes finos. Foi observada a presença de cementita, Fe₃C, e de borocarbonetos, M₂₃(C,B)₆, em todas as condições experimentais. A cementita apresentou tamanhos aproximadamente iguais em todas as temperaturas de austenitização, fato atribuído a solubilização e reprecipitação durante o resfriamento de têmpera. Observou-se a presença de borocarbonetos em todas as temperaturas de austenitização, sendo que na temperatura de 870°C a precipitação foi mais grosseira. Esta distribuição de tamanhos foi atribuída a não solubilização e coalescimento dos borocarbonetos à 870°C e a solubilização e reprecipitação durante o resfriamento de têmpera nas outras duas temperaturas. Percebeu-se ainda, uma menor precipitação de borocarbonetos no contorno de grão a 1.050°C quando comparada a 1.200°C.

Palavras-chave: Aço baixo carbono ao boro; Precipitação; Têmpera.

PRECIPITATES ANALYSIS BY SCANNING ELECTRON AND TRANSMISSION MICROSCOPY IN A BORON STEEL

Abstract

We studied the carbides precipitation of low carbon steel with boron austenitized at 870°C, 1,050°C and 1,200°C, oil-hardened by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). We evaluated the nucleation sites and size of the precipitates, in addition to the microstructure obtained. The precipitates by TEM analysis was performed using the replica and carbon thin films. It was observed the presence of cementite, Fe₃C, and borocarbides, M₂₃(C,B)₆ at all test conditions. The cementite showed approximately equal sizes in all austenitizing temperatures, which was attributed to solubilization and reprecipitation during cooling tempering. It was observed the presence of borocarbides in all austenitizing temperatures, and at a temperature of 870°C the precipitation was coarser. This size distribution was not attributed to solubilization and coarsening of borocarbides to 870°C and the solubilization and reprecipitation during cooling tempering the other two temperatures. There was also a lesser precipitation in the grain boundary borocarbides to 1,050°C compared to 1,200°C.

Keywords: Low carbon steel with boron; Precipitation; Quench.

¹Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Balneário Camboriú, SC, Brasil. E-mail: cassio.suski@ifsc.edu.br

²Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus Universitário, Florianópolis, SC, Brasil. E-mail: carlos.a@ufsc.br

I INTRODUÇÃO

Normalmente, o efeito do boro na temperabilidade é atribuído a sua segregação para o contorno de grão austenítico. A segregação do boro reduz a sua energia livre, evitando a nucleação de ferrita. Entretanto, o excesso de boro nos contornos de grãos austeníticos favorece a precipitação de borocarbonetos, $M_{23}(C,B)_6$, que atuam como sítios para nucleação da ferrita.

A segregação dos átomos de boro para os contornos de grão, devido a sua baixa solubilidade na austenita, pode ocorrer pela segregação de equilíbrio ou, principalmente, pela segregação de não-equilíbrio [1-4].

A segregação de equilíbrio ocorre pela difusão dos átomos de soluto para as camadas atômicas dos contornos de grão [5,6], na temperatura de austenitização. A adsorção dos átomos de soluto reduz a energia livre interfacial.

A segregação de não-equilíbrio ocorre durante o resfriamento de têmpera e resulta em uma ampla zona enriquecida em soluto e sua largura dependerá da velocidade de resfriamento. O enriquecimento é um efeito da difusão do par lacuna/boro para o contorno de grão austenítico [6-8]. A concentração de equilíbrio de lacunas no aço aumenta com a temperatura e com o rápido resfriamento forma-se um gradiente de lacunas que favorece a segregação de boro para os contornos de grãos austeníticos.

Ambos, a segregação de não-equilíbrio e de equilíbrio, podem ocorrer simultaneamente. No entanto, os perfis de concentração e as dependências com o tempo e a temperatura são bastante diferentes, o que torna possível separar estes efeitos.

Há um limite máximo para a segregação de boro a partir do qual ocorre a precipitação de borocarbonetos, $M_{23}(C,B)_6$, no contorno de grão austenítico que passa a agir como local preferencial para nucleação de ferrita. Este limite máximo é função dos elementos de liga e dos parâmetros de processo, como temperatura de austenitização e taxa de resfriamento. A segregação de boro e a precipitação de borocarbonetos, portanto devem ser controladas para evitar a nucleação de ferrita [6,9].

A segregação total de boro a partir da qual ocorre a precipitação de $M_{23}(C,B)_6$ é menor em temperatura de austenitização mais alta, pois a área do contorno de grão é relativamente pequena devido ao maior tamanho de grão. Portanto, a maior segregação de boro ao longo do contorno de grão pode aumentar a precipitação de borocarbonetos devido a redução da área de contorno de grão e do aumento da segregação total de boro pela segregação de não-equilíbrio [2-4].

O objetivo deste trabalho foi, portanto, estudar o efeito da temperatura de austenitização na precipitação de carbonetos/borocarbonetos em um aço baixo carbono ao boro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado foi um aço baixo carbono ao boro, laminado e usinado para um diâmetro de 14,30 mm, cuja composição química é mostrada na Tabela I. Na condição de como recebido a microestrutura era constituída de ferrita com carbonetos coalescidos. A têmpera do aço foi realizada em três temperaturas de austenitização: 870°C, 1.050°C e 1.200°C, com tempo de patamar de 30 minutos e resfriamento em óleo a 80°C.

A determinação do tamanho de grão austenítico foi realizada por microscopia óptica, utilizando como reagente químico: 200 ml de H₂O destilada, 4g FeCl₃ e 4g de ácido pícrico, sendo que antes de serem atacadas as amostras foram embebidas em um detergente neutro para otimizar a molhabilidade. O método utilizado nesta determinação foi o de interseção de linhas, utilizando-se no mínimo seis linhas por amostra.

A caracterização microestrutural do aço temperado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). O reagente utilizado para revelar a microestrutura foi o Nital 2%.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em réplicas de carbono com imagens de alta resolução e filme fino. A técnica de réplica de carbono permitiu obter a difração de elétrons dos precipitados isolando-se o efeito da matriz. A réplica de carbono foi obtida por deposição de carbono sobre as amostras através de um metalizador "sputter coater", sua posterior remoção com uma solução de Nital 5% e montagem em uma grade de cobre.

As imagens de alta resolução foram obtidas dos precipitados das réplicas de carbono. Nestas imagens foi aplicada a inversa da transformada de Fourier, obtendo-se uma máscara que gera melhor resolução dos planos cristalinos difratados, possibilitando uma medição mais precisa das distâncias interplanares dos precipitados através do software DigitalMicrograph. A identificação dos precipitados foi realizada através da comparação das distâncias interplanares medidas e dos padrões existentes na literatura [10].

A técnica de filmes finos foi utilizada para identificar precipitados e os sítios de precipitação. Os filmes finos foram obtidos a partir da usinagem de bastonetes, com 3 mm de diâmetro, corte em disco de diamante com baixa velocidade e lubrificação constante, obtendo-se pastilhas com espessura de 0,20 mm e lixadas até 0,08 mm, com lixa 600. Posteriormente, foi aberto um furo central, por polimento eletrolítico, em uma máquina de "jet polishing", Tenupol, com uma solução de 95% de ácido acético e 5% de ácido perclórico. A condição ótima de polimento foi obtida com um "flow rate" entre 3 e 4, corrente de 0,1 A,

Tabela I. Composição química do aço baixo carbono ao boro

C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Al (%)	Cr (%)	B (%)
0,33	1,240	0,016	0,012	0,230	0,032	0,530	0,0050

voltagem de 35 V e temperatura da solução de 15°C. Após o polimento as amostras foram lavadas em água destilada e álcool etílico. Para avaliação da microestrutura através de filme fino foram empregados campo claro, campo escuro e difração de elétrons.

A medição do tamanho dos precipitados foi realizada através do *software* ImageJ 1.39u, diretamente nas imagens obtidas por MEV e MET.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 e a Figura 1 mostram a variação do tamanho de grão austenítico em função da temperatura de austenitização. A análise dos tamanhos de grão mostrou o crescimento do grão austenítico de 15 μm a 23 μm com o aumento da temperatura de austenitização. Os pontos escuros são oxidações decorrentes do processo de preparação das amostras.

O crescimento de grão austenítico com o aumento da temperatura de austenitização reduz o número total

de grãos em função da movimentação dos contornos de grãos. A força motriz para este crescimento é a redução da energia total dos contornos de grão.

A Figura 2 mostra as microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas condições 870°C, 1.050°C e 1.200°C. Todas as condições apresentaram uma microestrutura mista de martensita e bainita. Pode-se perceber a presença de morfologia em ripas.

A Tabela 3 mostra a variação da porcentagem de martensita e bainita em função da temperatura de austenitização do aço. A proporção de martensita variou de 88% a 95%.

As Figuras 3 e 4 mostram imagens de precipitados com tamanhos médios de 12 nm a 60 nm, medidos por MEV e por réplica de carbono em MET, respectivamente. Foram identificados borocarbonetos $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ e cementita, Fe_3C , nas três condições de austenitização. A cementita para todas as temperaturas utilizadas apresentou tamanhos aproximadamente iguais, 16 ± 2 nm e a variação do tamanho dos borocarbonetos foi de: 60 ± 3 nm para a temperatura de austenitização de 870°C

Tabela 2. Efeito da temperatura de austenitização no tamanho de grão austenítico de um aço baixo carbono ao boro

Temperatura de Austenitização	870°C	1.050°C	1.200°C
Tamanho de grão austenítico	$15 \pm 0,9 \mu\text{m}$	$19 \pm 1,1 \mu\text{m}$	$23 \pm 0,9 \mu\text{m}$

Tabela 3. Variação da porcentagem de martensita e bainita em função da temperatura de austenitização

	870°C	1.050°C	1.200°C
Martensita (%)	$92 \pm 1,3$	$95 \pm 1,1$	$88 \pm 0,9$
Bainita (%)	$8 \pm 1,3$	$5 \pm 1,1$	$12 \pm 0,9$

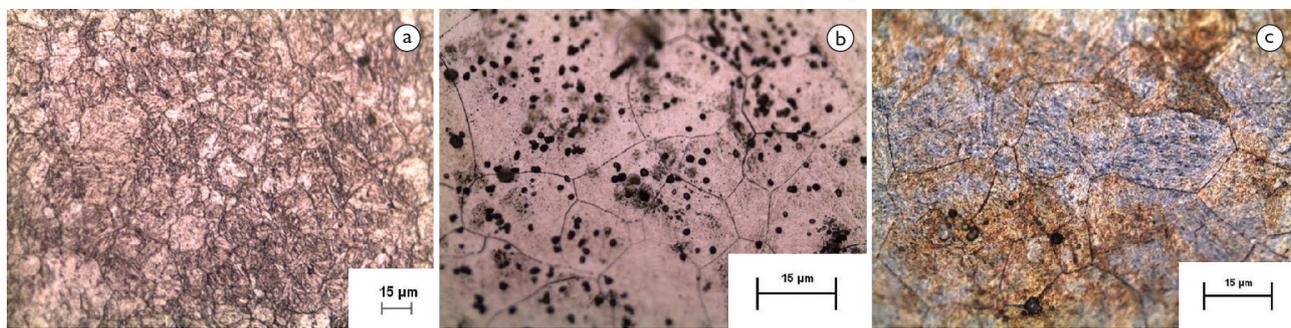


Figura 1. Efeito da temperatura de austenitização no tamanho de grão austenítico de um aço baixo carbono ao boro. (a) 870°C; (b) 1.050°C; e (c) 1.200°C.

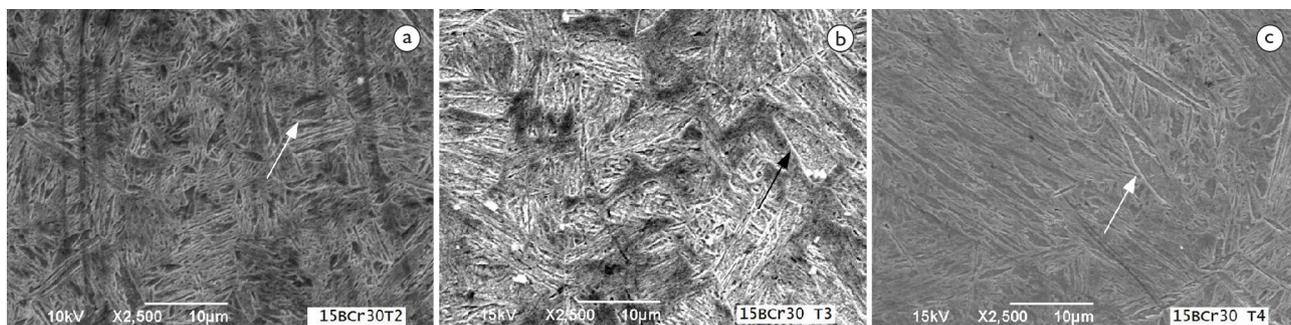


Figura 2. Microestruturas das amostras como resfriadas, nas condições: (a) 870°C; (b) 1.050°C; e (c) 1.200°C. (As setas indicam a bainita granular).

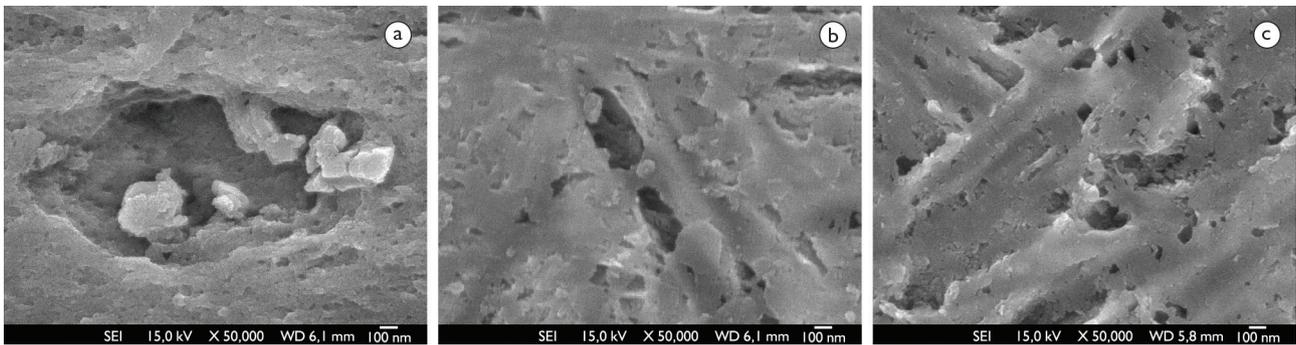


Figura 3. Precipitados observados por MEV nas temperaturas de austenitização de: (a) 870°C; (b) 1.050°C; e (c) 1.200°C.

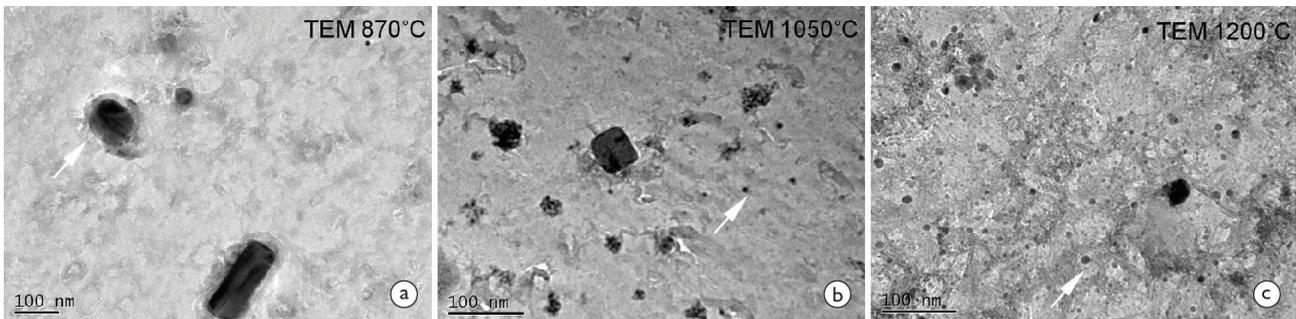


Figura 4. Imagens de réplica de carbono das amostras como temperadas, observadas por MET; (a) 870°C; (b) 1.050°C; e (c) 1.200°C.

e de 13 ± 2 nm para as outras duas temperaturas de austenitização.

A variação dos tamanhos médios dos borocarbonetos indica que na temperatura de austenitização de 870°C houve coalescimento e que nas outras duas temperaturas de austenitização houve solubilização e reprecipitação destes durante o resfriamento de têmpera. Segundo Casarin [11] a temperatura de austenitização de 870°C está abaixo da solubilização do $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, o que faz com que haja o seu coalescimento. O mesmo tamanho apresentado pela cementita em todas as temperaturas de austenitização foi atribuído a solubilização e reprecipitação durante o resfriamento de têmpera (auto-revenido) ou à formação de bainita [12]. O maior tamanho dos borocarbonetos na temperatura de austenitização de 870°C e a elevada temperatura M_1 de aços baixo carbono [11,13] também são indicativos da reprecipitação da cementita. A presença de borocarbonetos, $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, e de cementita, Fe_3C , também foi observado por Hwang et al. [6] e Han et al. [9] em aços baixo carbono ao boro.

A Figura 5 mostra a presença de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, e a Figura 6 a presença de cementita (Fe_3C) nas amostras austenitizadas na temperatura de 870°C, obtidas através de imagem de alta resolução. Estes mesmos precipitados também foram observados nas amostras austenitizadas nas temperaturas de 1.050°C e 1.200°C.

A Figura 5a mostra o borocarboneto $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ observado na temperatura de austenitização de 870°C.

As Figuras 5b e 5d mostram a imagem de alta resolução do borocarboneto, sem e com uma máscara, respectivamente. A Figura 5c representa a transformada de Fourier aplicada na obtenção da Figura 5e. As distâncias interplanares medidas são mostradas nas Figuras 5(e₁₋₅), que equivalem a 0,1874 nm; 0,1764 nm; 0,2039 nm; 0,1798 nm e 0,1796 nm. Estas distâncias correspondem aos planos (440) ($d=0,1872$ nm), (600) ($d=0,1765$ nm), (511) ($d=0,2037$ nm) e (531) ($d=0,1792$ nm) do borocarboneto $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$.

A Figura 6a mostra o carboneto Fe_3C e as Figuras 6(c₁₋₃) as distâncias interplanares, que equivalem a 0,2390 nm; 0,2392 nm e 0,2064 nm. Estas distâncias correspondem aos planos (211) ($d=0,2390$ nm) e (102) ($d=0,2074$ nm) da cementita. A Figura 6b representa a transformada de Fourier aplicada na obtenção das medições interplanares.

A Figura 7a mostra a microestrutura característica das amostras austenitizadas a 870°C. Pode-se observar uma precipitação alinhada no interior das ripas e em alguns contornos das ripas, que são características da bainita inferior (seta branca) e superior (seta preta), respectivamente. Os precipitados apresentam morfologia esférica e em placas, com tamanhos de 60 ± 3 nm (Figuras 8a e 8b). Os detalhes das Figuras mostram precipitados distribuídos, principalmente, na matriz. A temperatura de austenitização de 870°C está abaixo da solubilização do $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, o que evita a segregação do boro para os contornos de

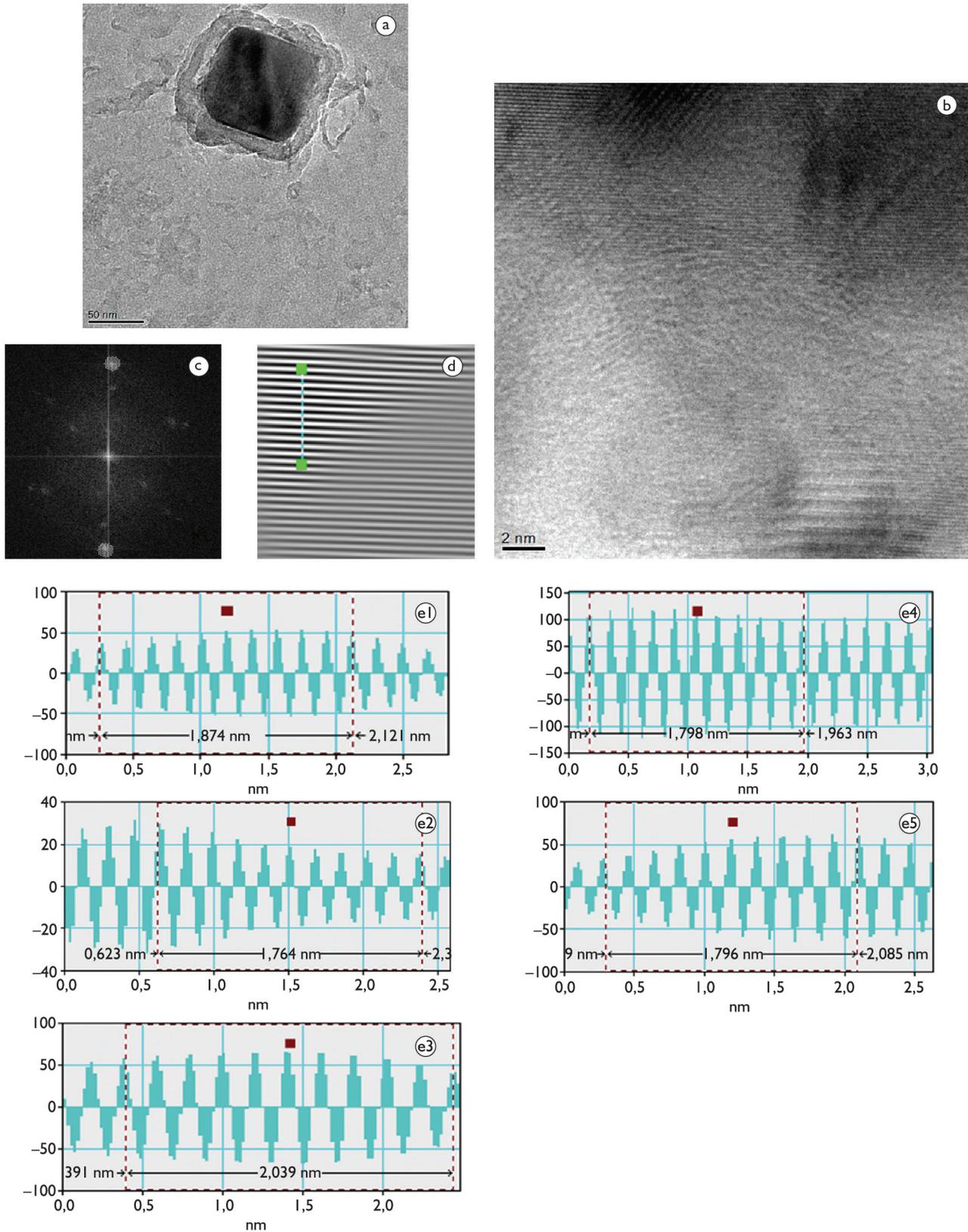


Figura 5. Imagem de alta resolução de $Fe_{23}(C, B)_6$ na temperatura de austenitização de $870^{\circ}C$ - (a) precipitado; (b) imagem de alta resolução; (c) transformada de Fourier; e (d) inverso da transformada de Fourier, (e_{1-5}) distâncias interplanares.

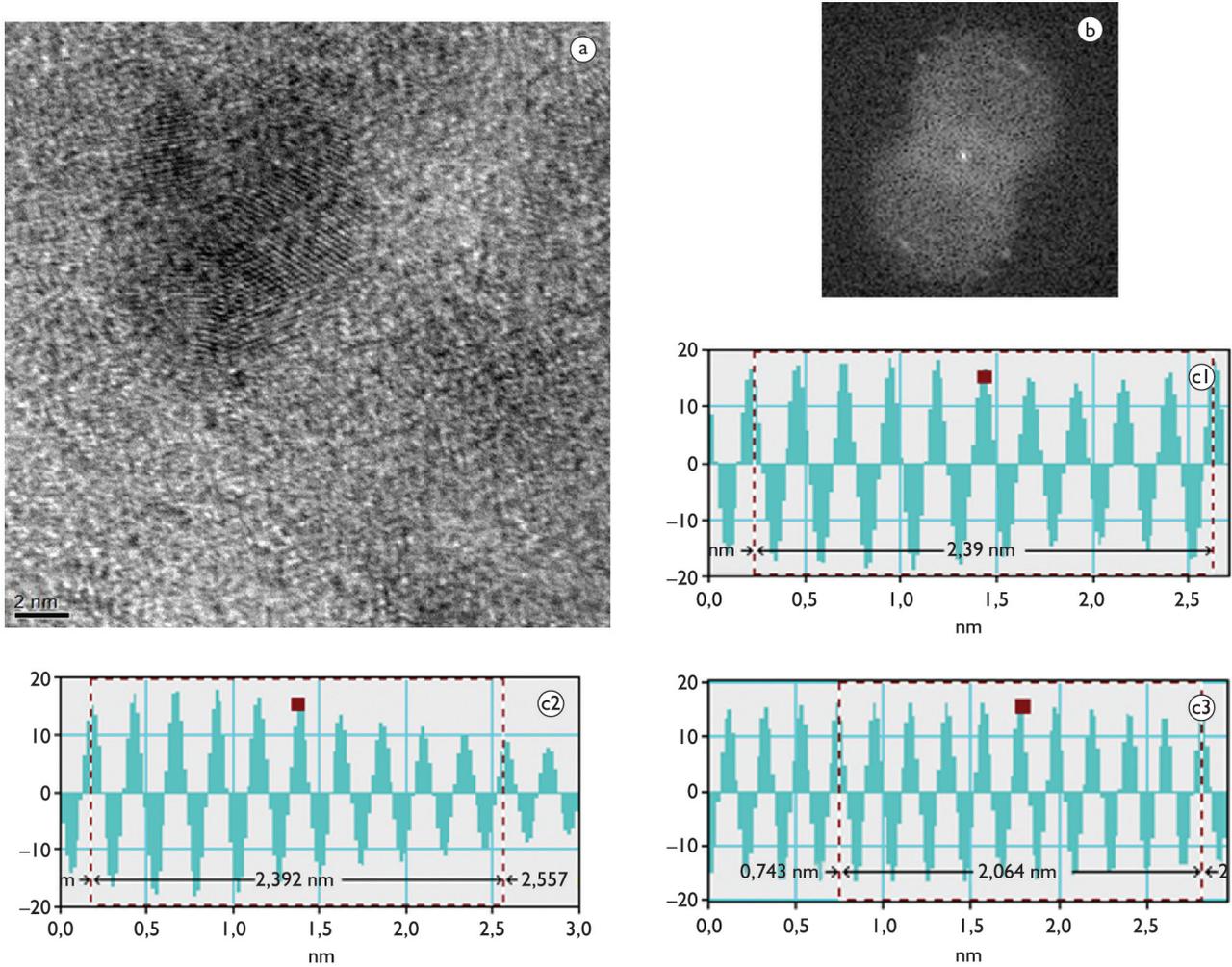


Figura 6. Imagem de alta resolução de Fe_3C na temperatura de austenitização de $870^{\circ}C$. (a) Imagem de alta resolução; (b) transformada de Fourier (c_{1-5}) distâncias interplanares.

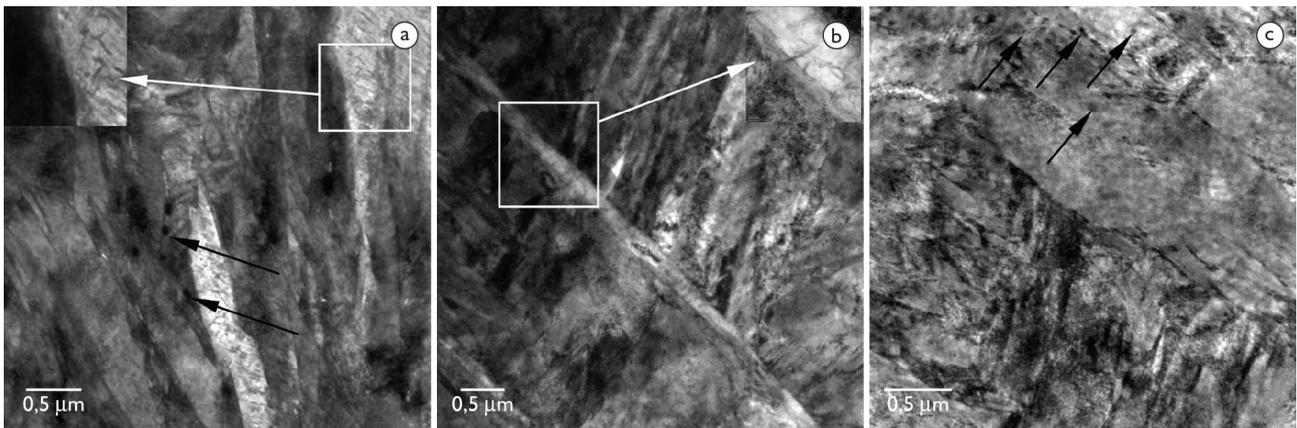


Figura 7. Microestruturas características das amostras austenitizadas e resfriadas em óleo, observadas por MET - As setas indicam os precipitados. (a) $870^{\circ}C$ - precipitação com morfologia esférica em alguns contornos das ripas (seta preta) e em placas alinhada no interior das ripas (seta branca); (b) $1.050^{\circ}C$ - precipitados alongados (placas) nos contornos de grão; e (c) $1.200^{\circ}C$ - precipitados com morfologia esférica e em placas.

grãos [11]. No entanto, o $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ precipitado coalesce e aumenta a energia de interface dos contornos de grão, reduzindo o efeito do boro no aço.

A Figura 7b mostra as microestruturas após austenitização a 1.050°C . Pode-se observar uma pequena precipitação nos contornos das ripas e nos contornos de grãos. Os precipitados apresentam tamanhos de 13 ± 2 nm, ou seja, bem menores se comparados ao aço austenitizado a 870°C . Percebe-se ainda precipitados alongados (placas), com direção de crescimento orientada pelos contornos de ripas e contornos de grãos. No detalhe da Figura 7b percebem-se precipitados em contornos de grãos.

A Figura 7c mostra as microestruturas após austenitização a 1.200°C . Os precipitados apresentam tamanhos de 12 ± 2 nm, com morfologia esférica e em placas. Comparando-se os borocarbonetos formados nas temperaturas de austenitização de 1.050°C e 1.200°C observa-se uma maior precipitação/ reprecipitação nos contornos de grão na temperatura de 1.200°C . Este fato pode ser atribuído à maior segregação de não-equilíbrio, que favorece a precipitação de borocarbonetos nos contornos de grão, na temperatura de formação da ferrita, durante o resfriamento de têmpera, reduzindo o efeito do boro.

Outro fator importante é o aumento do tamanho de grão com a temperatura de austenitização. O aumento do tamanho de grão diminui a área do contorno de grão e a redução da área de contorno de grão aumenta a concentração total de boro no contorno, o que favorece também a maior precipitação de borocarbonetos na temperatura de austenitização de 1.200°C [12,14,15].

As análises dos precipitados por difração de elétrons indicaram a presença de borocarboneto $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ e de cementita Fe_3C , não sendo observados outros precipitados. A variação máxima do ângulo foi de $1,50^\circ$ e das distâncias interplanares foi de $0,005$ nm.

A Figura 9 mostra imagens de campo claro, de campo escuro e de difração de elétrons dos precipitados. As imagens mostram diversos pontos difratados devido à abertura de difração abranger uma área maior do que os precipitados, onde, por muitas vezes, existiam diversos precipitados na mesma área, bem como a própria matriz, todos difratando. No entanto, foram identificados somente alguns pontos de difração (planos) conforme está indicado em cada imagem de difração.

As Figuras 9a₁ e a₂, mostram o campo claro e campo escuro de um precipitado e a Figura 9a₃ uma difração realizada no precipitado austenitizado a 870°C , com distâncias interplanares de $0,1200$ nm e $0,1466$ nm, bem como um ângulo entre os planos de $112,80^\circ$. Neste caso, identificados como os planos (840) e (640) do borocarboneto $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ que apresenta, respectivamente, distâncias interplanares de $0,1183$ nm e $0,1466$ nm e ângulo entre planos de $111,30^\circ$.

As demais imagens da Figura 9 também foram medidas e comparadas com as distâncias interplanares e ângulos entre planos a fim de identificar os precipitados presentes no aço estudado, conforme mostrado na Tabela 4.

A Figura 10 mostra imagens de campo claro, de campo escuro e de difração de elétrons do carboneto Fe_3C das amostras austenitizadas a 1.200°C e resfriadas em óleo. As Figuras 10a e 10b mostram o campo claro e

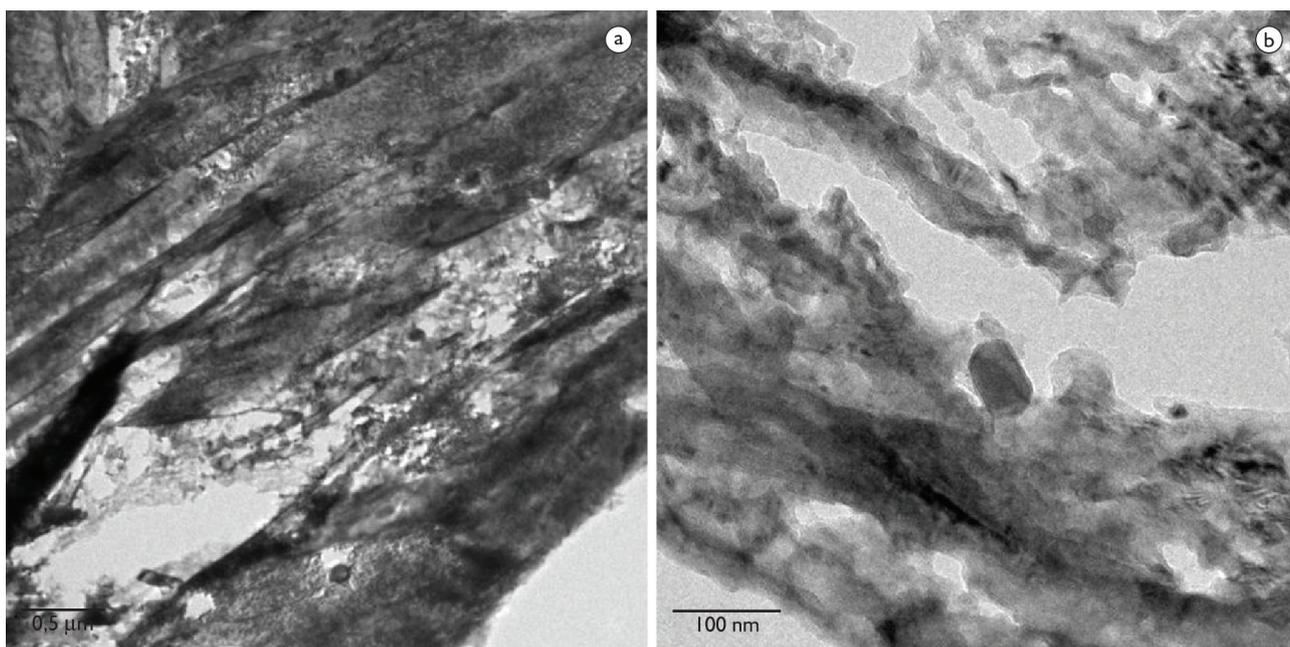


Figura 8. Imagens das amostras austenitizadas a 870°C e resfriadas em óleo, observadas por MET (a) ripas de martensita e precipitados; e (b) precipitados na matriz.

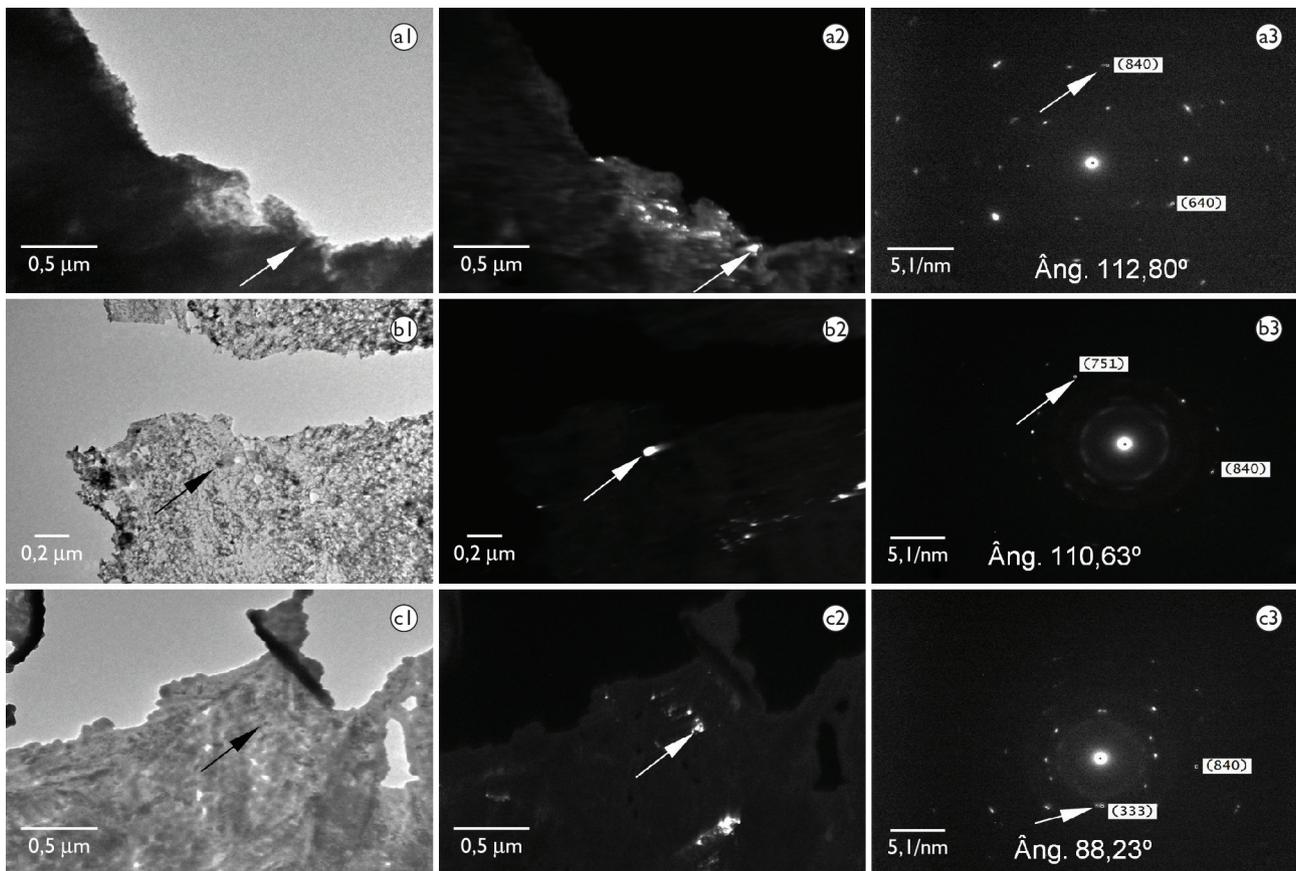


Figura 9. Microscopia eletrônica de transmissão de borocarboneto $Fe_{23}(C, B)_6$ nas amostras temperadas em óleo. (a₁; b₁; c₁ - Campo claro / a₂; b₂; c₂ - Campo escuro / a₃; b₃; c₃ - Difração de elétrons). (a) austenitização a 870°C; (b) austenitização a 1.050°C; (c) austenitização a 1.200°C.

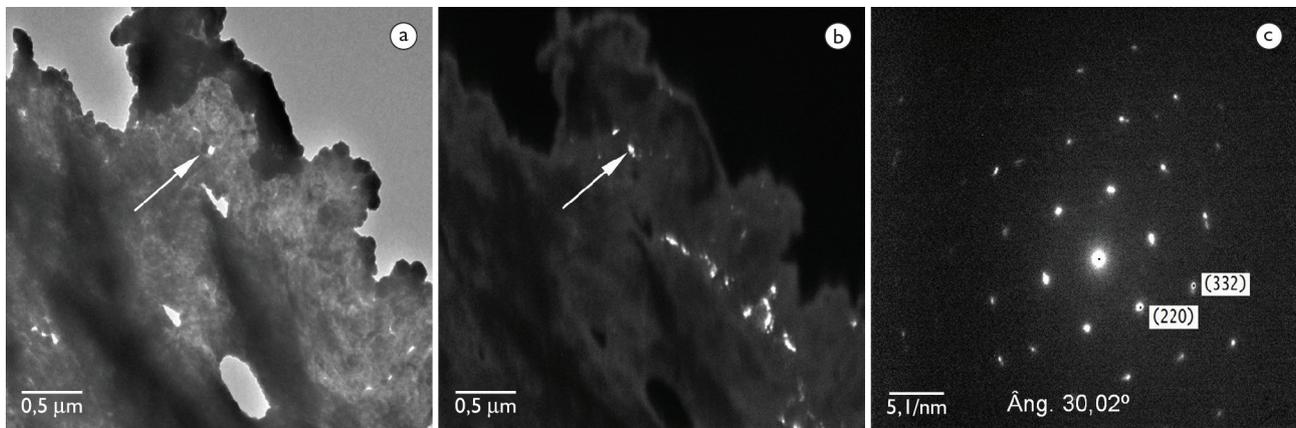


Figura 10. Microscopia eletrônica de transmissão de carbonetos Fe_3C das amostras austenitizadas a 1.200°C e resfriadas em óleo. (a) Campo claro; (b) campo escuro; e (c) difração de elétrons.

campo escuro de um precipitado e a Figura 10c a difração realizada no precipitado, com distâncias interplanares de 0,2052 nm e 0,1171 nm, bem como um ângulo entre os planos de 30,02°. Neste caso, identificados como os planos (220) e (332) do carboneto Fe_3C que apresenta, respectivamente, distâncias interplanares de 0,2040 nm e 0,1166 nm e ângulo entre planos de 28,54°.

4 CONCLUSÕES

Neste artigo os tamanhos e os sítios de nucleação dos precipitados foram estudados através de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Estes estudos foram realizados em amostras de um aço baixo carbono ao boro. As seguintes conclusões podem ser observadas:

Tabela 4. Planos e ângulos dos precipitados identificados

Condições	Precipitado	Planos	Distâncias interplanares	Ângulo encontrado
870°C	Fe ₂₃ (C, B) ₆	(840)	0,1200 nm	112,80°
		(640)	0,1460 nm	
		(321)	0,1445 nm	
1.050°C	Fe ₂₃ (C, B) ₆	(751)	0,1219 nm	110,63°
		(840)	0,1190 nm	
1.200°C	Fe ₂₃ (C, B) ₆	(333)	0,2044 nm	88,23°
		(840)	0,1173 nm	
1.200°C	Fe ₃ C	(220)	0,2052 nm	30,02°
		(332)	0,1171 nm	
		(931)	0,1112 nm	

- Para a temperatura de austenitização de 870°C percebe-se a presença de uma maior quantidade de borocarbonetos Fe₂₃(C,B)₆ grosseiros, pois os mesmos não se dissolveram nesta temperatura de austenitização e coalesceram;
- Na austenitização a 1.050°C tem-se baixa precipitação de borocarbonetos Fe₂₃(C,B)₆;
- A precipitação de borocarbonetos Fe₂₃(C,B)₆ aumenta com a variação da temperatura de austenitização de 1.050°C para 1.200°C. Este acréscimo está relacionado ao aumento da concentração total de boro nos contornos de grão austenítico. A precipitação dos borocarbonetos, nestas temperaturas, ocorre durante a têmpera (auto-revenido), ou seja, o precipitado

inicialmente é dissolvido e reprecipita durante o resfriamento da têmpera;

- Foram observadas a presença de borocarbonetos e cementita em todas as condições de austenitização. No entanto, as quantidades precipitadas variaram em função das temperaturas de austenitização utilizadas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao corpo técnico do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Huang X, Chaturvedi MC, Richards NL, Jackman J. The effect of grain boundary segregation of boron in cast alloy 718 on HAZ microfissuring - A SIMS analysis. *Acta Materialia*. 1997;45(8):3095-107. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00017-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00017-7)
- 2 Yao XX. On the grain boundary hardening in a B-bearing 304 austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering*. 1999;A271:353-59. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00280-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00280-4)
- 3 Mun DJ, Shin EJ, Koo YM. A study on the behavior of boron distribution in low carbon steel by particle tracking Autoradiography. *Nuclear Engineering and Technology*. 2011;43(1):1-6. <http://dx.doi.org/10.5516/NET.2011.43.1.001>
- 4 Lin D, Zhang Y. A theoretical investigation on non-equilibrium grain boundary segregation. *Materials Science and Engineering*. 1998;A256:39-50. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00808-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00808-9)
- 5 Jahazi M, Jonas JJ. The non-equilibrium segregation of boron on original and moving austenite grain boundaries. *Materials Science and Engineering*. 2002;A335:49-61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01905-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01905-0)
- 6 Hwang B, Suh D-W, Kim S-J. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels. *Scripta Materialia*. 2011;64:1118-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.003>
- 7 He XL, Chu YY, Jonas JJ. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling. *Acta Metallurgica*. 1989;37:147-61. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90274-5](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(89)90274-5)
- 8 Karlsson L, Norden H. Grain boundary segregation of boron - an experimental and theoretical study. *Journal de Physique - Colloque C7*. 1986;47(11):257-262.
- 9 Han F, Hwang B, Suh DW, Wang Z, Lee DL, Kim SJ. Effect of Molybdenum and Chromium on Hardenability of Low-Carbon Boron-Added. *Steels Metals and Materials International*. 2008;14:667-72. <http://dx.doi.org/10.3365/met.mat.2008.12.667>

- 10 Ahmed S, Titchmarsh JM, Kilburn MR, Grovenor CRM. Examination of the influence of boron on the microstructure and properties of low C ferritic steels using NanoSIMS and TEM. *Applied Surface Science*. 2006;252:7062-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.239>
- 11 Casarin SJ. Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatométrica e curvas de transformações de fases por resfriamento contínuo [tese de doutorado]. São Carlos: Universidade de São Paulo; 1996.
- 12 Oliveira CAS. Têmpera Direta de Aços de Baixa Liga: Aspectos Cinéticos, Microestruturais e de Propriedades Mecânicas [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 1994.
- 13 Paju M. Effects of boron protection methods on properties of steels. *Ironmaking and Steelmaking*, 1992;19(10):495-500.
- 14 Song SH, Guo AM, Shen DD, Yuan ZX, Liu J, Xu TD. Effect of boron on the hot ductility of 2.25Cr1Mo steel. *Materials and Engineering*. 2003;A360:96-100.
- 15 Wang XM, He XL. Effect of Boron addition on structure and properties of low carbon bainitic steels. *ISIJ International*. 2002;42:38-46. http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.42.Suppl_S38

Recebido em: 15/03/2013

Aceito em: 12/12/2013