

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“Mecanismos de aumento de resistência mecânica em aços de baixa liga e alta resistência micro-ligados ao Nb e Ti: Efeito da adição de boro e das variáveis de processamento TMCP”

Autor: Alisson Paulo de Oliveira
Orientadora: Prof. Dra. Berenice Mendonça Gonzalez

Junho/2022

Alisson Paulo de Oliveira

“Mecanismos de aumento de resistência mecânica em aços de baixa liga e alta resistência micro-ligados ao Nb e Ti: Efeito da adição de boro e das variáveis de processamento TMCP”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientadora: Prof. Dra. Berenice Mendonça Gonzalez

Belo Horizonte
Junho/2022

O48m

Oliveira, Alisson Paulo de.

Mecanismos de aumento de resistência mecânica em aços de baixa liga e alta resistência micro-ligados ao Nb e Ti [recurso eletrônico]: efeito da adição de boro e das variáveis de processamento TMCP / Alisson Paulo de Oliveira – 2022.

1 recurso online (92 f.: il., color.): pdf.

Orientadora: Berenice Mendonça Gonzalez.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 86-91.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física – Teses. 3. Boro – Teses. 4. Nióbio – Teses. 5. Laminação (Metalurgia) – Teses. I. Gonzalez, Berenice Mendonça. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

Folha de aprovação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A tese intitulada "**Mecanismos de Aumento de Resistência Mecânica em Aços de Baixa Liga e Alta Resistência Micro-ligados ao Nb e Ti: Efeito da Adição de Boro e das Variáveis de Processamento Tmcp**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Alisson Paulo de Oliveira**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dra. Berenice Mendonça Gonzalez
Orientadora (UFMG)

Dr. Dagoberto Brandão Santos
(UFMG)

Dra. Augusta Cerceau Isaac Neta
(UFMG)

Dr. Leandro Paulo de Almeida Reis Tanure
(RWTH Aachen University)

Dr. Odair José dos Santos
(CIT Senai)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 24 de junho de 2022

Dedico esse trabalho ao Henrique Diniz,
meu filho, que inicia sua caminhada nessa
Terra de contrastes e imensos desafios...

Agradecimentos

- A Deus, por tudo;
- À querida Michelle e ao incrível Henrique Diniz, meu filho, pelo apoio nos momentos mais difíceis, dedicados a esse trabalho;
- À professora Berenice Gonzalez pela orientação, paciência, amizade, incentivo, confiança, disponibilidade e oportunidade em me ajudar na continuação dessa pesquisa, mesmo após o evento do desligamento durante o doutorado;
- Aos colegas das áreas operacionais e laboratório de planos da Gerdau S/A, usina Presidente Arthur Bernardes, em Ouro Branco, MG, por toda o auxílio neste projeto. Agradecimentos especiais ao Jorge Adam e ao Altair Lúcio pelo apoio fundamental, na impossibilidade de minha participação direta, nas discussões e acompanhamento deste projeto no processo produtivo;
- A todos os professores, por tudo que aprendi ao longo desses anos inesquecíveis (Vocês fizeram a diferença em minha vida!). E aos servidores do PPGEM, em especial à Cida e ao Nelson (*In memoriam*);
- Aos técnicos do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais pelo apoio técnico e execução dos ensaios;
- À CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e à Fundação Dom Cabral por terem aberto suas portas para esse profissional durante as etapas finais desse doutorado;
- Ao CNPq pelo fomento e à Gerdau S/A pelas amostras fornecidas e diversos ensaios realizados em suas instalações industriais;
- À Gerdau S/A, por todo o investimento feito em minha carreira, incluindo o patrocínio do Mestrado e Doutorado junto ao PPGEM-UFMG, e diversos cursos de aprimoramento técnico, imprescindíveis para a aquisição de conhecimentos que culminaram na elaboração dessa tese de doutorado;
- A todos os “profissionais do aço”, gente que realmente frequenta o “chão de fábrica” das inúmeras usinas siderúrgicas e unidades de processamento de aço nas quais já trabalhei desde 1998. Fazem a diferença e a eles todo o meu reconhecimento, profissional e pessoal, pelas ricas discussões ao longo de minha trajetória como Engenheiro Metalurgista.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.” Albert Einstein.

Resumo

O elemento químico boro, número atômico 5 da tabela periódica, apresenta potencial para melhorar as propriedades mecânicas de um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), micro-ligado ao nióbio (Nb), embora existam controvérsias sobre os seus efeitos na tenacidade. Este fato impede a adição deste elemento aos aços de construção naval e tubos petrolíferos. Duas corridas de aço ARBL, micro-ligados ao nióbio, foram produzidas, sendo que em uma das corridas foi adicionado boro e titânio, e as placas foram laminadas como bobinas. As temperaturas críticas foram determinadas em ensaio de torção a quente. Variações nos parâmetros de processo TMCP (*Thermo-Mechanical Control Process*) foram realizadas, e os efeitos sobre as propriedades de microestrutura, tração, tenacidade e dureza foram analisados. A microestrutura acicular, que é predominante na amostra com resultados de alta tenacidade, está relacionada a uma maior quantidade de boro segregado para os contornos de grão em condições de não equilíbrio, induzindo uma supressão na nucleação de ferrita poligonal. Diferenças na redução por passe de laminação e resfriamento após a laminação estão relacionadas à distância entre as partículas carboneto de nióbio (NbC) e nitreto de titânio (TiN), o que permite o crescimento difusional do composto TiN-NbC nos contornos de grão de austenita, motivando assim a nucleação de ferrita acicular. Os contornos de alto ângulo, típicos da ferrita acicular, são eficientes no bloqueio de microfissuras antes que elas cresçam para tamanhos maiores, justificando assim a alta tenacidade encontrada em uma amostra em baixas temperaturas de ensaio. O boro e o titânio podem ser usados para atingir altos valores de propriedades de tração, mantendo a tenacidade em níveis ainda elevados e com menor custo de produção, já que o boro pode substituir parcialmente elementos com maior custo, tais como molibdênio e cromo.

Palavras-chave: Boro, nióbio, laminação, ARBL, processamento termomecânico, TMCP, ferrita acicular, propriedades mecânicas, tenacidade.

Abstract

The chemical element boron, atomic number 5 in the periodic table, has the potential to improve the mechanical properties of high-strength, low-alloy steel (HSLA), niobium (Nb) micro-alloyed, although there are controversies about its effects on toughness. This fact prevents the addition of this element to shipbuilding steels and petroleum pipes. Two heats of HSLA steel, niobium microalloyed, were produced, one of the heats with boron and titanium addition, and the slabs were rolled into coils. Critical temperatures were determined in a hot torsion test. Variations in the TMCP (Thermo-Mechanical Control Process) process parameters were performed, and the effects on microstructure, tensile, toughness and hardness properties were analyzed. The predominant acicular microstructure of the sample with a high toughness result is related to a greater amount of boron segregated to the grain boundaries in non-equilibrium conditions, inducing a suppression in the nucleation of polygonal ferrite. Differences in reduction by rolling pass and cooling after rolling are related to the distance between the niobium carbide (NbC) and titanium nitride (TiN) particles, which allows the diffusional growth of the TiN-NbC composite at the austenite grain boundaries, thus motivating the nucleation of acicular ferrite. The high-angle boundaries, typical of acicular ferrite, are efficient in blocking microcracks before they grow to larger sizes, thus justifying the high toughness found in a sample at low test temperatures. Boron can be used to achieve high values of tensile properties, keeping toughness at high levels and with lower production costs, once as boron can replace more expensive elements such as molybdenum and chromium.

Keyword: Boron, niobium, rolling, HSLA, thermomechanical processing, TMCP, acicular ferrite, mechanical properties, toughness.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Energia de impacto em ensaio Charpy em função da temperatura e do tipo de aço. Fe, 0,04%C, 0,18%Si, 1,5%Mn, 0,002%P, 0,002%S, 0,03%Al, (0,10–0,20)%Ti, 0,004%N, 0,003%O, 0,09%Mo e 0,0020%B.....	23
Figura 1.2. Diagrama TTT de um aço base (0,20%C, 1,60%Mn, 0,0034%Nb, 2,00%Cr) e de um aço com adição de boro (0,20%C, 1,60%Mn, 0,0029%Nb, 2,00%Cr, 0,0041%B).....	28
Figura 1.3. Fator de aumento de resistência mecânica do boro em função do teor de boro para um aço A514-J (0,20%C, 0,72%Mn, 0,024%Ti, 0,55%Mo, 0,29%Si).....	30
Figura 1.4. Relação entre o teor de boro e o limite de escoamento (a) e o limite de resistência (b) de um aço Q690D (Exemplo: 0,051%C, 0,21%Si, 1,60%Mn, 0,019%Ti, 0,051%Nb, 0,20%Mo, 0,0040%N e 0,0016%B).....	31
Figura 1.5. Curvas de ductilidade a quente que mostram a redução de área (RA%) em função da temperatura para diferentes teores de B: 0,039%C, 1,46%Mn, 0,297%Si, 0,0154%P, 0,0189%S, 0,0021%Al, 0,0040%V, 0,0084%N e boro.....	32
Figura 1.6. Diagrama esquemático mostrando o efeito de atraso dos átomos de boro na nucleação da ferrita.....	34
Figura 1.7. Microfotografia eletrônica de transmissão mostrando grandes precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ situados ao longo dos contornos de grãos anteriores de austenita e a nucleação de ferrita poligonal. Tratamento isotérmico a 700°C por 5.000s após austenitização a 1.220°C (Aço M-4).....	35
Figura 1.8. Diagrama esquemático mostrando a nucleação e o crescimento de ferrita primária adjacente à interface entre o $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ e a austenita. O carboneto de ferro boro está em orientação paralela com o grão de austenita γ_1 mas não está relacionado com o grão de austenita γ_2	36
Figura 1.9. Diagrama esquemático mostrando o mecanismo para supressão da formação de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ devido à adição combinada de nióbio e boro.....	39
Figura 1.10. Temperaturas A_{r1} e A_{r3} de uma liga A sem boro (a) (0,053%C, 0,25%Si, 1,90%Mn, 0,030%Ti, 0,037%Nb, 1,10%Mo+Ni+Cr) e uma liga B com boro (b)	

(0,051%C, 0,25%Si, 1,92%Mn, 0,027%Ti, 0,040%Nb, 1,10%Mo+Ni+Cr e 15ppm de boro).....	41
Figura 1.11. (a) Mudança na Temperatura de Parada de Recristalização, RST, da austenita durante a laminação em função dos elementos de micro-liga utilizados. (b) Mudança da temperatura de transformação $\gamma - \alpha$, Ar ₃ , de chapas em função dos elementos de micro-liga utilizados.....	45
Figura 1.12. Diagrama esquemático mostrando a seleção de temperaturas de bobinamento e as microestruturas resultantes.....	46
Figura 1.13. Curvas de transição dúctil-frágil dos aços investigados. Aço com boro: 0,077%C, 0,25%Si, 1,82%Mn, 1,10%Cr, 0,15%Mo, 0,018%Ti, 0,025%Nb, 0,061%Al, 0,0024%B, 0,0030%N. Aço sem boro: 0,081%C, 0,25%Si, 1,91%Mn, 1,00%Cr, 0,15%Mo, 0,016%Ti, 0,024%Nb, 0,054%Al, 0,0004%B, 0,0028%N.....	47
Figura 1.14. Efeito do teor de boro nas propriedades mecânicas de chapas. Aço: 0,029%C, 1,49%Mn, 0,047%Nb, 0,020%Ti, 0,0020%N. Nessa figura: TS, $\circ$ = Limite de Resistência, YS, $\circ$ = Limite de Escoamento, $\sqrt{E}_{-40}$, Δ = Energia de Impacto no Ensaio Charpy e $\sqrt{Tr}_s$, $\blacktriangle$ = Temperatura de Transição no Ensaio Charpy.....	48
Figura 1.15. Mudança microestrutural de chapas em função dos elementos de microliga utilizados: (a) aço de referência, (b) boro, (c) nióbio, (d) nióbio e boro, (e) titânio, (f) titânio e boro, (g) vanádio e (h) vanádio e boro.....	49
Figura 2.1. Microphotographs of steels A and B. A: Steel without boron and titanium. B: Steel with boron and titanium.....	60
Figura 2.2. Yield Strength results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).....	61
Figura 2.3. Tensile Strength results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).....	61
Figura 2.4. Elongation results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).....	62
Figura 2.5. Average Hardness (HV) results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).....	63
Figura 2.6. Results for Mean Flow Square (MPa) for the steels without boron and titanium (A), left, and with boron and titanium (B), right.....	64

Figura 3.1. (a) Rolling reduction and (b) rolling temperature per pass for Coil1-Tail and Coil3-Head.....	74
Figura 3.2. Microstructures: microphotographs for specific positions from samples 1, 2, and 3: (a) Coil1-Head, (b) Coil1-Tail, (c) Coil2-Head, (d) Coil2-Tail, (e) Coil3-Head, and (f) Coil3-Tail. Properties: (g) tensile properties (transverse) and (h) hardness (Vickers, longitudinal, at one fourth thickness).....	77
Figura 3.3. IPF maps, (a) and (b), according to electron backscatter diffraction for the Coil1-Tail and Coil3-Head, respectively. (c) Misorientation angle versus numeric fraction, (d) aspect ratio frequency, (e) grain size frequency, and (f) microstructure type frequency, for Coil1-Tail and Coil3-Head.....	78
Figura 3.4. Ductile-to-brittle transition temperature curves for longitudinal and transverse samples, 10 X 10 mm. (a) Coil1-Head, (b) Coil1-Tail, (c) Coil2-Head, (d) Coil2-Tail, (e) Coil3-Head, and (f) Coil3-Tail.....	84
Figura 3.5. Variation of tensile properties with (a) finishing temperature (FT), (b) coiling temperature (CT), and (c) (FT – CT) and average toughness versus (FT – CT) (d) +20°C, (e) 0°C, (f) –20°C, (g) –40°C, and (h) –60°C.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Composição química dos aços mostrados na figura 1.15.....	50
Tabela 2.1. Actual chemical composition of the steels used in the study, wt. %.....	56
Tabela 2.2. Planned and actual Parameters for Rolling.....	58
Tabela 2.3. Thickness reduction of rolling passes between T_{nr} and A_{r3} , %.....	58
Tabela 2.4. Analysis of variance, ANOVA, for hardness data, HV.....	63
Tabela 2.5. Results of hot-torsion test for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).....	64
Tabela 2.6. Summary of results obtained for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).....	65
Tabela 3.1. Chemical Composition of the Heat.....	73
Tabela 3.2. Tensile Properties for ASTM A1018 HSLAS Grade 65 Class 1.....	73
Tabela 3.3. Planned Process Parameters for each Coil.....	76
Tabela 3.4. Results of Numeric Fraction and Large Peaks according to some angle ranges: Coil1-Tail and Coil3-Head.....	80
Tabela 3.5. Summary of Analysis of Variance for Grain Size and Aspect Ratio for Coil1-Tail and Coil3-Head.....	81

Lista de Fórmulas

1.1. Fórmula de boro efetivo, em função de B, N, Ti e Zr.....	24
1.2. Fórmula de Fator de Aumento de Resistência Mecânica do boro, em função do teor de carbono.....	27
1.3. Fórmula de Fator de Aumento de Resistência Mecânica do boro, em função do Diâmetro Ideal	29

Sumário

CAPÍTULO 1 – Considerações iniciais.....	16
1.1. Introdução.....	16
1.2. Objetivo Geral	17
1.3. Objetivos Específicos	18
1.4. Estrutura da Tese e Descrição dos Artigos.....	19
1.5. Revisão Bibliográfica.....	20
CAPÍTULO 2 – Artigo A: The engineering behind the mechanical properties enhancement on HSLA steels, microalloyed with niobium: Effects of boron and titanium	53
Abstract.....	53
2.1. Introduction.....	51
2.2. Materials and Methods.....	56
2.3. Results.....	59
2.3.1. Metallography.....	59
2.3.2. Ferritic Grain Size Results.....	60
2.3.3. Mechanical Properties.....	60
2.3.4. Hardness.....	62
2.3.5. Hot-Torsion Tests.....	64
2.4. Discussion.....	65
2.5. Conclusions	66
2.6. Future work.....	67
2.7. Conflicts of interest.....	67
2.8. Acknowledgments.....	67
2.9. References.....	67
CAPÍTULO 3 – Artigo B: Boron and Thermomechanical Processing Effects on the Metallurgical Properties of a Niobium-Titanium High-Strength Low-Alloy Steel.....	70
Abstract.....	70
3.1. Introduction.....	71

3.2. Experimental	73
3.3. Results and Discussion	77
3.3.1. Microstructure, Tensile Properties and Hardness.....	77
3.3.2. Toughness.....	83
3.3.3. TMCP Parameters Influence on Tensile and Toughness Properties.....	85
3.4. Conclusions	89
3.5. Conflicts of Interest	90
3.6. Acknowledgments	91
References	91
 CAPÍTULO 4 – Considerações finais	 96
CAPÍTULO 5 – Conclusões	98
CAPÍTULO 6 – Contribuição original dessa tese	99
CAPÍTULO 7 – Sugestões para trabalhos futuros	100
CAPÍTULO 8 – Bibliografia Geral	101
Dados biográficos do autor	107

CAPÍTULO 1 – Considerações iniciais

1.1. Introdução

Os aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) compõem significativo percentual no volume de produção anual na indústria siderúrgica. Esses aços encontram diversas aplicações na construção civil, construção mecânica e construção naval. Apresentam projeto de liga baseado em teores reduzidos de carbono, adição de manganês, cromo, cobre, molibdênio, níquel e micro-adições de elementos tais como titânio, nióbio e vanádio, além do boro. Para muitas das aplicações citadas, resistência mecânica elevada é essencial. Dessa forma, em casos em que resistência mecânica significativamente elevada e tenacidade são necessárias, busca-se a formação de uma microestrutura acicular que pode ser obtida através do uso de processamento TMCP (*Thermo-Mechanical Control Process*) e composição química adequada.

O boro vem sendo utilizado como elemento de liga nos aços desde os anos 1970 e apresenta como principal característica a capacidade de aumentar consideravelmente sua resistência mecânica com o uso de teores extremamente reduzidos, da ordem de partes por milhão. Entretanto o uso desse elemento tem como pré-requisito o controle restrito de seus teores além de sua manutenção em solução, o que exige processos de refino e técnicas de análise bastante elaborados e controlados. Esse fato impediu o uso mais disseminado do boro uma vez que tais pré-requisitos ainda não estavam disponíveis.

Atualmente o entendimento sobre os mecanismos de aumento de resistência mecânica do boro em aços ARBL é muito melhor e houve grande evolução no processo de refino bem como nos métodos analíticos. Foi evidenciado que o boro somente pode ser efetivo como elemento que promove o aumento de resistência mecânica quando a formação de BN (nitreto de boro) e/ou precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ é evitada. Esse fato demanda a adição de elementos que sejam fortes formadores de nitretos ou carbonetos como, por exemplo, o titânio (Ti) e o nióbio (Nb). O boro remanescente em solução segrega nos contornos de grão da austenita nos passes finais da laminação, diminuindo sua mobilidade e decrescendo a taxa de nucleação e velocidade de crescimento da ferrita, retardando assim a formação dessa fase. Assim,

a formação da ferrita acicular, uma microestrutura com elevada resistência mecânica, e grande tenacidade, é promovida. Embora muitas pesquisas reportem o efeito do boro, através de sua segregação nos contornos de grão, nas transformações de fases em aços, ainda devem ser realizados trabalhos sistemáticos sobre sua influência no tamanho de grão austenítico e no esforço de laminação durante a deformação a quente. Há uma controvérsia a respeito do efeito do boro na tenacidade dos aços, se esses aços são aptos a apresentarem tenacidade adequada. As pesquisas buscam responder a essa questão uma vez que é importante haver opções de elementos de liga em um cenário onde há esgotamento das fontes, ou dificuldade de fornecimento, de elementos tradicionais, tais como cromo e molibdênio.

Neste projeto determinou-se a influência do boro na microestrutura, propriedades mecânicas, temperaturas críticas e tenacidade dos aços ARBL com adição de nióbio e titânio, em diferentes condições de processamento por TMCP. Essa influência é avaliada através da comparação dos resultados obtidos em diferentes condições de processamento TMCP para o aço com adição de boro. Busca-se, então, esclarecer como a segregação do boro nos contornos de grão é influenciada pelo processamento TMCP e como essa segregação está relacionado às microestruturas existentes, e aos precipitados formados. A influência do boro e do processo de laminação no tamanho e morfologia do grão da ferrita também é um aspecto que foi avaliado.

1.2. Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa é esclarecer a influência da variação dos parâmetros de processamento termomecânico controlado (TMCP) de um laminador de tiras (escalas de passes e temperaturas de laminação) e do boro, um elemento de liga alternativo, na microestrutura e nas propriedades resultantes de um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), micro-ligado ao nióbio (Nb) e titânio (Ti). Estudos anteriores exploraram a influência do boro na microestrutura e nas propriedades em comparação com uma liga sem adição de boro, mas com condições de laminação constantes ou pela modificação de poucos parâmetros. Assim, existe uma ausência de informações sobre como pequenas modificações em alguns parâmetros do

processo de laminação podem modificar a microestrutura do aço e se a combinação da adição do boro e modificações no processo TMCP é capaz de trazer características adequadas de resistência e tenacidade para os aços Nb-Ti-ARBL, permitindo um custo de projeto de liga reduzido.

1.3. Objetivos Específicos

Para um aço de baixo teor de carbono, micro-ligado ao nióbio, com e sem a adição de boro objetivou-se à:

- Determinação da influência da adição de boro e titânio na Temperatura de Não Recristalização (T_{nr}) e na Temperatura Ar_3 ;
- Identificação do efeito da adição do boro e titânio nas microestruturas formadas após laminação e resfriamento;
- Determinação das melhores configurações do processamento TMCP visando à melhoria das propriedades mecânicas em tração;
- Determinação das melhores configurações do processamento TMCP visando à melhoria da tenacidade;
- Determinação do tamanho e morfologia dos grãos ferríticos formados e em diversas condições de processamento TMCP.

A importância acadêmica deste trabalho reside no esclarecimento dos mecanismos responsáveis pela influência do boro na formação de microestruturas relacionadas com elevada tenacidade e resistência mecânica, além da determinação das condições de processamento TMCP, ligadas à segregação do boro para os contornos de grão, que podem ser utilizadas para a obtenção de características metalúrgicas adequadas.

1.4. Estrutura da Tese e Descrição dos Artigos

O desenvolvimento do presente trabalho resultou na publicação de dois artigos (Artigo A - Capítulo 2 e Artigo B – Capítulo 3). Além do presente capítulo que introduz o tema e os objetivos do estudo e a bibliografia, a tese também apresenta o capítulo de considerações finais (Capítulo 4) onde se fez a conexão entre os dois artigos supracitados. O Capítulo 5 é dedicado às Conclusões e o Capítulo 6 é dedicado às contribuições originais da tese. O texto é encerrado com um capítulo dedicado às sugestões para possíveis investigações futuras envolvendo o tema, Capítulo 7. A seguir são citados os artigos que são o corpo principal do presente trabalho:

- Artigo A: ***The engineering behind the mechanical properties enhancement on HSLA steels, microalloyed with niobium: Effects of boron and titanium.*** Essa etapa do projeto procurou caracterizar aços HSLA com adição de nióbio, com e sem adição de titânio e boro. O objetivo foi estabelecer as condições ideais de processamento termomecânico desses aços através de ensaios de torção, além de realizar uma primeira verificação do efeito do boro (e titânio) nas propriedades mecânicas dos aços HSLA+Nb;
- Artigo B: ***Boron and Thermomechanical Processing Effects on the Metallurgical Properties of a Niobium-Titanium High-Strength Low-Alloy Steel.*** Essa segunda etapa do projeto utilizou os conhecimentos auferidos na primeira etapa para determinar as melhores condições de processamento termomecânico para aços ARBL+Nb com adição de boro e titânio. Para tal, várias condições de processo de laminação foram utilizadas, buscando associar a segregação do boro nos contornos de grão em condições de não equilíbrio e os resultados de microestrutura e propriedades de tração e tenacidade aos parâmetros de laminação TMCP.

1.5. Revisão Bibliográfica

1.5.1. Histórico do uso do boro nos aços ARBL

Os aços ARBL, de Alta Resistência e Baixa Liga, também conhecidos como *HSLA Steels (High-Strength Low-Alloy)*, ou micro-ligados, são projetados para apresentar propriedades mecânicas superiores e/ou elevada resistência à corrosão atmosférica, se comparados aos aços carbono convencionais. A composição química de um aço ARBL pode variar em função das diferentes espessuras finais de laminação, e métodos de produção, de forma a atender aos requisitos de propriedades mecânicas. Pequenas quantidades de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio e zircônio são utilizadas em várias combinações. Esses aços são divididos em seis categorias⁽¹⁾:

- Aços resistentes à corrosão atmosférica (*Wheatering Steels*): Esses aços contêm pequenas adições de elementos de liga tais como cobre, cromo, níquel e fósforo para aumentar a resistência à corrosão atmosférica e produzir endurecimento por solução sólida;
- Aços ferrítico-perlíticos micro-ligados (*Microalloyed ferrite-pearlite steels*): Contêm adições bastante reduzidas de fortes formadores de carbonetos ou carbonitretos tais como nióbio, vanádio e/ou titânio para aumento de resistência por precipitação, refino de grão e controle da temperatura de transformação;
- Aços perlíticos como laminados (*As-rolled pearlitic steels*): Esses são os aços carbono-manganês, mas podem possuir também pequenas adições de outros elementos de liga tais como o alumínio e o silício com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, a tenacidade, a conformabilidade e a soldabilidade;
- Aços ferrítico-aciculares (*Low Carbon Bainite*): Trata-se de aços com baixos teores de carbono ($\leq 0,05\%$), com adição de manganês, nióbio, vanádio, titânio, molibdênio e boro com excelente combinação de elevados limites de escoamento (tão elevados quanto 690 MPa), boa soldabilidade, conformabilidade e tenacidade;
- Aços *Dual Phase*: Possuem uma microestrutura constituída de martensita dispersa em uma matriz de ferrita e proporcionam boa combinação de ductilidade e elevado limite de resistência. Os elementos químicos típicos

desses aços são: carbono, manganês, silício, cromo, vanádio, titânio, nióbio e boro;

- Aços com controle de forma das inclusões (*Inclusion-shape-controlled steels*): São aços que proporcionam ductilidade e tenacidade ao longo da espessura melhoradas através de pequenas adições de cálcio, zircônio ou titânio, ou terras raras, tal que a forma das inclusões de sulfeto é alterada de formato alongado para glóbulos quase esféricos, dispersos e pequenos.

As aplicações dos aços ARBL incluem tubulações de óleo e gás, veículos de carga e *off-road*, maquinário de construção, equipamentos industriais, equipamentos ferroviários, componentes automotivos, pontes, estruturas *off-shore*, torres de transmissão de energia elétrica e construção civil⁽¹⁾. O boro foi primeiramente considerado como elemento de liga em 1907. Em 1921 foi reconhecido que, com o teor de boro de até 2,00% em alguns aços, este elemento era responsável por fazer com que esses aços fossem extremamente duros e frágeis. Entretanto, esse teor de boro atualmente é considerado muito elevado⁽²⁾. A falta de entendimento sobre a dureza dos aços contendo boro e a incapacidade de controlar precisamente seu teor durante o processo de refino, acabou levando a uma lenta comercialização destes aços^(2, 3).

Um número significativo de investigações relacionadas ao efeito dos elementos de liga no aumento de resistência mecânica dos aços foi realizado durante os anos 1930 e início dos anos 1940. Entre os agentes responsáveis pelo aumento da resistência mecânica dos aços, o boro foi reconhecido como, de longe, o mais potente. O verdadeiro desenvolvimento comercial dos aços ao boro se iniciou na Segunda Guerra Mundial. A grave escassez de elementos químicos clássicos, responsáveis pelo aumento na resistência mecânica, tais como níquel e cromo, criou uma oportunidade para o boro ser uma alternativa a esses elementos. Embora o boro parecesse ser um elemento de liga alternativo muito promissor no aço, o uso pleno de aços com adição de boro acabou sendo lento devido às limitações das técnicas de refino durante a Segunda Guerra Mundial. O problema principal era como manter o boro em solução sólida⁽²⁻⁶⁾.

Porém, desde os anos 1970, o boro tem sido adicionado aos aços micro-ligados de baixo teor de carbono. Hoje em dia, com o desenvolvimento de equipamentos analíticos avançados, o entendimento dos efeitos do boro é muito melhor. As técnicas modernas de refino tornaram possível o controle restrito do boro efetivo no aço. O boro efetivo é aquele responsável pelo aumento de resistência dos aços, sem combinação com o oxigênio e nitrogênio. Portanto, as propriedades melhoradas dos aços contendo boro podem ser obtidas regularmente^(2, 3, 7). Atualmente esses aços têm sido extensivamente aplicados na produção de maquinaria pesada, estruturas de construção, plataformas marítimas e tubulações⁽⁷⁾.

Nas últimas décadas, os aços bainíticos, com baixo teor de carbono, têm sido usados na construção civil, construção de pontes, tubulações e estruturas navais devido a sua excelente combinação de resistência mecânica e tenacidade. Entretanto, com o desenvolvimento dessas estruturas, chapas de aço com resistência mecânica superior têm sido demandadas de forma a melhorar o benefício econômico. Com esse propósito, o elemento boro, além de ser de custo reduzido em relação aos elementos clássicos, é usualmente adicionado aos aços para melhoria adicional da resistência uma vez que é comumente considerado como o elemento mais efetivo para o aumento de resistência mecânica, devido a sua segregação ao longo dos contornos de grão da austenita o que atrasa a nucleação da ferrita. Entretanto, ainda há na literatura uma falta de concordância a respeito do efeito do teor de boro na tenacidade ao impacto⁽⁴⁾.

A figura 1.1 mostra a influência da composição química e da temperatura na tenacidade de amostras de aço⁽⁸⁾.

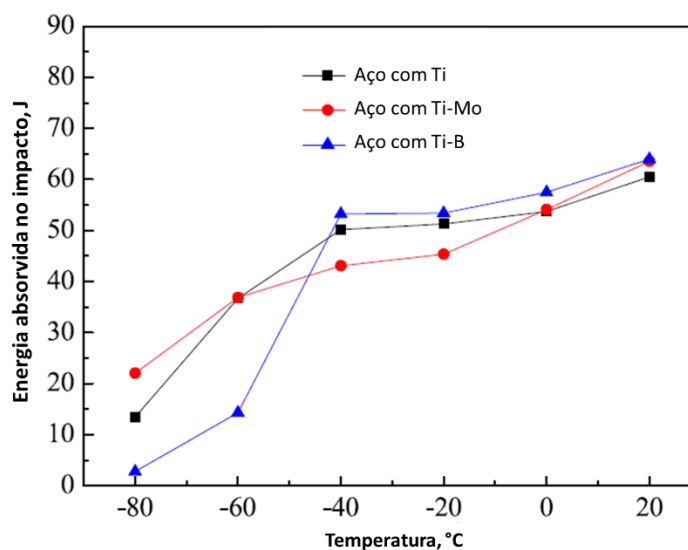


Figura 1.1: Energia de impacto em ensaio Charpy em função da temperatura e do tipo de aço. Fe, 0,04%C, 0,18%Si, 1,5%Mn, 0,002%P, 0,002%S, 0,03%Al, (0,10–0,20)%Ti, 0,004%N, 0,003%O, 0,09%Mo e 0,0020%B⁽⁸⁾.

Percebe-se que abaixo de -40°C há significativa deterioração da tenacidade para o aço Ti-B. Até essa temperatura esse aço apresenta o melhor desempenho, com tenacidade superior à dos aços com adição de titânio e titânio + molibdênio. A tenacidade ao impacto foi melhorada, embora sutilmente, devido ao refino de grão induzido pela micro-adição de molibdênio e pela formação de ferrita acicular devido ao boro⁽⁸⁾.

Durante o refino, os teores de oxigênio e nitrogênio devem ser controlados apropriadamente antes de o boro ser adicionado, devido a sua grande afinidade para com esses elementos. Se for permitido que o boro se combine com o oxigênio e o nitrogênio em um estágio inicial da etapa de refino, sua efetividade no aumento de resistência mecânica do aço será perdida. No passado as aciarias não eram capazes de manter o boro em solução através de sua proteção com a formação de óxido de boro (B_2O_3), nitreto de boro (BN) e cementita de boro $[\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})]$, ou carboboreto de ferro boro $[\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6]$. Com o desenvolvimento da tecnologia de refino, a adição de silício, alumínio e outros elementos desoxidantes, bem como outros fortes formadores de nitretos tais como titânio e zircônio, foram utilizados para limpar o aço antes da adição de boro⁽²⁾.

A equação 1.1 permite calcular o boro efetivo⁽²⁾:

$$\beta = \{B - [(N - 0,002) - Ti/5 - Zr/15]\} \quad (1.1)$$

O boro efetivo, representado por β , não está combinado com o oxigênio e o nitrogênio. Esse é o responsável pelo aumento de resistência mecânica dos aços. Pode ser visto que essa equação reflete qualitativamente os comentários vistos nos comentários anteriores, uma vez que o boro efetivo (β) aumenta com a redução de nitrogênio, o que reduz o BN, e aumenta com as adições de titânio e zircônio, que formam nitretos⁽²⁾.

No setor automotivo, o desenvolvimento de aços avançados de alta resistência mecânica, AHSS (*Advanced High Strength Steels*), com a presença de boro, tem sido incentivado pelos elevados requisitos de padrões de segurança (*Crash-Test* veicular) e redução de peso dos veículos. Tais aços possuem microestruturas multifásicas, consistindo em ferrita, bainita, martensita e austenita retida. Estes estão substituindo os aços ARBL convencionais devido a sua relação resistência-ductilidade mais favorável, ou seja, com alta resistência e boa ductilidade. Em geral os aços AHSS passaram por três gerações, com a última sendo de aços com médio teor de manganês, do tipo Q&P (Têmpera e Particionamento) e os bainíticos. Os aços bainíticos se tornaram um importante grau de aço devido a sua elevada resistência mecânica, tenacidade e conformabilidade. Tais aços bainíticos podem ser produzidos por permanência à temperatura constante (*isothermal holding*) ou resfriamento contínuo. Entretanto, a indesejável ferrita poligonal pode se formar em aços com baixa capacidade de aumento de resistência mecânica durante o processo de fabricação, sendo uma consequência do processo. Portanto, é necessário incluir nesses aços algum elemento que promova o aumento de resistência mecânica, tais como Mo, Cr, C, Ni, Mn e B. A maioria dos aços bainíticos possui elevados teores de C para aumento da resistência mecânica. No entanto, o elevado teor de C deteriorará o desempenho em soldagem desses aços. Em contraste, a adição de uma pequena quantidade de B (da ordem de ppm) é suficiente para aumentar a resistência mecânica do aço, sem que isso implique em problemas de soldabilidade. Sua adição aos aços bainíticos é

benéfica e implica em custos bastante reduzidos. Esses aços são caracterizados por uma interessante combinação de alta resistência, boa ductilidade e elevadas coeficientes de encruamento e baixa relação entre o limite de escoamento e o limite de resistência^(9, 10).

Os aços nano-bainíticos têm atraído muito interesse em pesquisa devido às suas excelentes propriedades de tração. A nanoestrutura bainítica é obtida por permanência isotérmica a baixa temperatura com duração de dias devido aos elevados teores de elementos de liga, tais como elevado teor de carbono. Tal tempo longo de transformação é consumidor de energia. Entretanto foi descoberto que o processo de *ausforming*, ou seja, a deformação plástica da austenita sem a sua decomposição, acelera a cinética de transformação bainítica no aço nano-bainítico. No entanto, o mecanismo por trás da aceleração da cinética de transformação bainítica após o *ausforming* ainda não é claro. Argumenta-se que as deslocamentos geradas durante o *ausforming* são as responsáveis pela aceleração da cinética⁽⁹⁾.

Em um típico aço ao boro a relação titânio/nitrogênio dever ser de 3,4:1, a relação estequiométrica. Uma vez que os átomos de boro formam ligações muito fortes com o nitrogênio, o objetivo primário do projeto de liga é usar o menor teor possível de nitrogênio. Para dificultar a formação de nitreto de boro nos contornos de grão, que pode afetar adversamente as propriedades mecânicas, pelo menos 0,020% de titânio dever ser adicionado ao aço com boro em caso de aço com 60 ppm de nitrogênio⁽¹¹⁾.

O efeito do boro associado a outros elementos de liga também é um importante fator que influencia o efeito do próprio boro. Nos aços baixo-carbono, a adição combinada de nióbio, boro, ou molibdênio, proporciona maior aumento de resistência mecânica do que somente a adição de boro. A adição de boro no aço pode fazer com que os grãos de ferrita fiquem mais grosseiros. Tal aumento no tamanho dos grãos de ferrita ocorre devido à formação massiva de BN que ocasiona um decréscimo no efeito ancorador de precipitados finos tais como Nb (C,N). Poucos estudos discutiram o refino do grão ferrítico causado pela adição de boro. E esse efeito necessita ser ainda considerado⁽¹²⁾.

Foi verificado que a adição de elementos tais como titânio, cálcio, zircônio e ítrio pode melhorar a ductilidade a quente do aço, o que é importante para evitar a ocorrência de defeito tais como trincas durante operações de lingotamento contínuo, por exemplo. O boro foi então considerado como um possível elemento que provavelmente poderia aumentar a ductilidade a quente dos aços. Apesar de não ser muito claro se a adição de boro poderia ser benéfica para a ductilidade a quente em uma região onde há ausência da fase ferrita, há estatísticas de produção que apontam claramente para a influência benéfica do boro na ductilidade a quente. Essa melhoria pode ser explicada por vários fatores tais como precipitação preferencial de BN, atraso da transformação austenita/ferrita, o que presumivelmente evita a formação de um filme de ferrita nos contornos de grão da austenita e aumenta a resistência ao escorregamento do contorno de grão durante as operações de endireitamento e que resultam em melhor capacidade de resistência à propagação de uma trinca⁽³⁾.

1.5.2. O teor de boro nos aços

Elementos de liga, tais como manganês, níquel, molibdênio, cromo e boro, são frequentemente adicionados aos aços de elevada resistência mecânica para melhorar a resistência e a tenacidade por meio de modificações da microestrutura. Embora o papel do boro como um elemento que melhora substancialmente o aumento de resistência mecânica dos aços há muito tenha sido reconhecido, pesquisa considerável tem sido requerida para determinar a quantidade de boro a ser adicionada a várias composições químicas para inúmeras aplicações finais dos produtos. De acordo com algumas investigações, a quantidade de boro necessária para produzir máximo aumento de resistência mecânica varia consideravelmente, de 3,3ppm a 25ppm, e depende da composição base do aço bem como de outros fatores. Alguns estudos reportaram, em particular, casos em que o aumento da adição de boro acima de certos valores resultou em menor ganho de resistência mecânica^(13, 14).

A adição de tipicamente 10ppm a 30ppm de boro aos aços de baixa liga promove o aumento da resistência mecânica através da segregação do boro para os contornos de grão da austenita, o que atrasa a nucleação da ferrita. Estudos recentes mostraram que a presença do boro nos contornos de grão da austenita reduz sua

energia superficial atrasando, assim, a nucleação da ferrita, enquanto outros acreditam que partículas de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ nos contornos de grão da austenita podem impedir a nucleação da ferrita⁽¹⁵⁾. Na deformação a quente muito pode ser aprendido sobre o comportamento do boro na austenita, particularmente em relação a sua interação com os contornos de grão, os quais são relevantes para o trabalho a quente e a recristalização da austenita^(8, 12, 15-18). O teor de boro entre 10ppm e 30ppm aumenta a resistência mecânica de forma equivalente a um teor de 0,50% de elementos tais como manganês, cromo e molibdênio^(2, 10, 19, 20). Por retardar a nucleação da ferrita, atrasar a decomposição da austenita e resultar em produtos de transformação intermediários, as pequenas adições de boro proporcionam a obtenção de excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade, especialmente em aços com adição de nióbio e nióbio-molibdênio⁽⁸⁾.

Foi proposto, entretanto, que um valor ótimo de boro em um aço C-Mn-Mo é de aproximadamente 20ppm e a deterioração tanto do fator de aumento de resistência mecânica quanto da tenacidade, é atribuída à formação do $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, ou carboneto de ferro boro, quando o teor de boro excede 25ppm. Em contraste, outros estudos concluíram que a concentração ótima de boro está em torno de 10ppm. Aumentando-se ainda mais a concentração de boro, a tenacidade ao impacto rapidamente se deteriora. Além disso, de acordo com outros estudos há um teor crítico de boro, o qual está relacionado ao teor de carbono, para atingir o efeito completo de aumento de resistência devido à transformação bainítica. Nos aços bainíticos, com teor de carbono ultrabaixo, a tenacidade não é deteriorada seriamente até que o teor de boro esteja acima de 40ppm. Entretanto, a razão para isso ainda não é clara e estudos adicionais são necessários^(4, 9, 21, 22).

A efetividade do boro no aço depende de sua composição química, especialmente do teor de carbono. Trabalhos mostram que o efeito do boro no aumento da resistência mecânica do aço diminui com o aumento do teor de carbono no aço, sendo uma condição geral para o uso conjunto de carbono e boro. O efeito do boro pode ser determinado a partir da equação 1.2⁽²⁾:

$$F_{\beta} = 1 + 1,5 (0,9 - \%C) \quad (1.2)$$

F_β é o fator de aumento de resistência mecânica do boro. A partir dessa equação pode ser visto que o boro é ineficaz para aços com teor de carbono maior que 0,90%. Outros trabalhos mostram resultados similares, porém com uma maior magnitude de inclinação, levando a uma curva de ajuste mais íngreme com maior taxa de mudança de F_β quando o teor de carbono é aumentado. Esse trabalho foi baseado nas avaliações de aumento de resistência mecânica de correntes comerciais de aços baixo carbono ligados⁽²⁾.

Para aços onde o limite de escoamento se situa entre 500 e 700MPa, o boro nem sempre é utilizado. Por outro lado, para aços bainíticos de baixo carbono com limites de escoamento acima de 700MPa, tais como os tubos API-X120, a adição de boro é crucial para promover a microestrutura necessária, bainita inferior, para alta resistência e alta tenacidade, melhorando, simultaneamente a soldabilidade e mantendo os custos com ligas em baixos níveis. Na figura 1.2 temos um diagrama TTT de aços, com e sem boro. Percebe-se claramente o efeito de retardo do boro na cinética de transformação da bainita^(9, 10, 16).

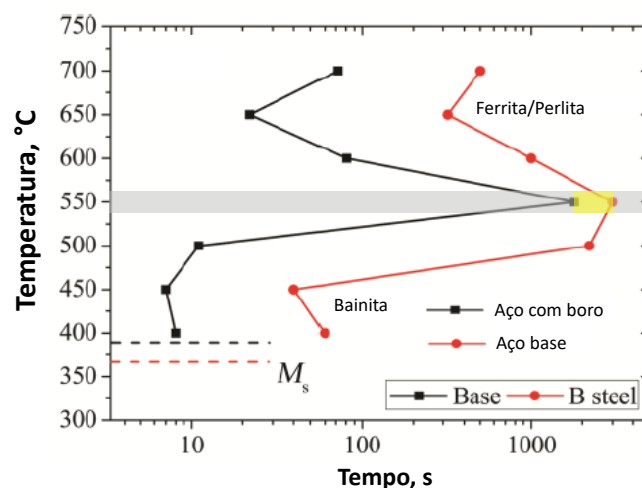


Figura 1.2: Diagrama TTT de um aço base (0,20%C, 1,60%Mn, 0,0034%Nb, 2,00%Cr) e de um aço com adição de boro (0,20%C, 1,60%Mn, 0,0029%Nb, 2,00%Cr, 0,0041%B)⁽⁹⁾.

A figura 1.2 nos mostra que o tempo de incubação aumentou e a região onde se pratica o *ausforming* (Deformação plástica da austenita sem a sua decomposição)

foi ampliada com a adição de boro, o que confirma o efeito de atraso do boro na cinética de transformação bainítica. Essa região aumentada de Ausforming é indicada pela faixa amarela na figura 1.2, em uma temperatura por volta dos 550°C como indicada pela faixa cinza. A temperatura M_s para o aço com adição de boro é menor que a temperatura M_s para o aço sem adição de boro. A transformação bainítica, a 550°C, possui o maior tempo de incubação (1800 s) para os dois aços indicando que essa é a melhor temperatura para o *ausforming*⁽⁹⁾.

A figura 1.3, logo abaixo, ilustra valores do Fator de Aumento de Resistência Mecânica em função do teor de boro, ou Fator Boro. Esse fator, B_F , é calculado através da equação 1.3⁽¹⁴⁾:

$$B_F = D_I \text{ Real} / D_I \text{ Sem boro} \quad (1.3)$$

Na equação 1.3 o “ D_I Real” é o diâmetro ideal obtido a partir da curva Jominy e o “ D_I sem boro” é o diâmetro ideal para cada composição química sem boro, calculados conforme o método de Grossmann⁽¹⁴⁾.

Nesse gráfico percebe-se um aumento constante do fator boro até um teor de aproximadamente 20ppm. Entre 20ppm e 60ppm o fator decresce e além de 60ppm o fator permanece constante em um valor de aproximadamente 2,0. Definitivamente, teores de boro entre 15ppm e 25ppm podem ser considerados como a faixa ótima a partir do ponto de vista de aumento de resistência mecânica⁽¹⁴⁾.

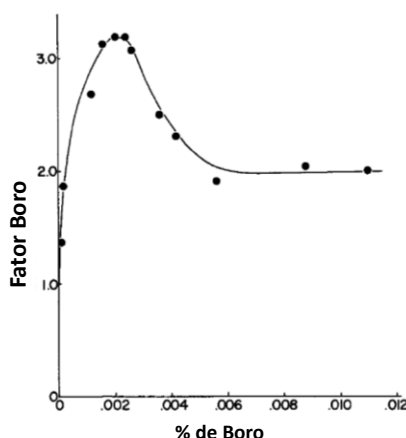


Figura 1.3: Fator de aumento de resistência mecânica do boro em função do teor de boro para um aço A514-J (0,20%C, 0,72%Mn, 0,024%Ti, 0,55%Mo, 0,29%Si)⁽¹⁴⁾.

A capacidade de influenciar significativamente o aumento da resistência mecânica do aço é devida somente ao boro presente na solução sólida. Em contraste ao que ocorre nos EUA e Japão, os metalurgistas russos não usam boro amplamente devido aos resultados de experiências contraditórias que são discutidas na literatura a respeito das concentrações ótimas em vários aços, no efeito ambíguo na tenacidade do metal, e pela necessidade de ajuste estrito do processo de fusão. Isso é explicado pela elevada atividade química do boro e pela necessidade de protegê-lo da formação de nitretos, carbonetos, carbo-boretos, e outras inclusões não metálicas⁽²³⁾.

Na figura 1.4, abaixo, pode ser vista a influência do boro solúvel nas propriedades mecânicas do aço Q690D. Conclui-se que tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência encontram-se em um patamar superior com o aumento do teor de boro solúvel. O limite de escoamento passa de um patamar próximo a 740MPa para um patamar superior a 780MPa para o aço com adição de boro, por exemplo. O Limite de Resistência com teor de boro solúvel entre 14ppm e 18ppm é superior ao encontrado com teores de boro entre 8 e 12ppm⁽¹²⁾.

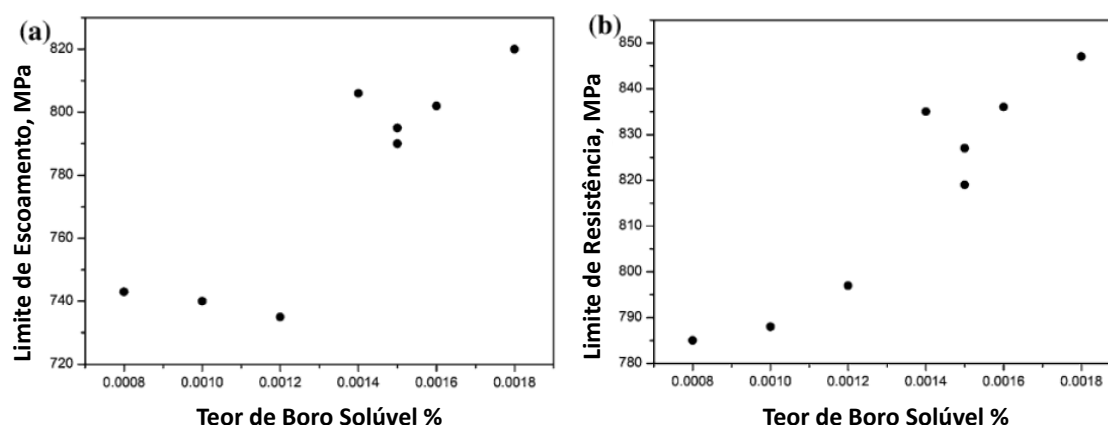


Figura 1.4: Relação entre o teor de boro e o limite de escoamento (a) e o limite de resistência (b) de um aço Q690D (Exemplo: 0,051%C, 0,21%Si, 1,60%Mn, 0,019%Ti, 0,051%Nb, 0,20%Mo, 0,0040%N e 0,0016%B)⁽¹²⁾.

O papel do boro como um agente que promove o aumento de resistência mecânica no aço tem sido amplamente reconhecido, mas há uma falta de acordo na literatura a respeito do seu efeito na transformação bainítica e na tenacidade. Trabalhos prévios mostraram que^(9, 22):

- A adição do boro é benéfica para a transformação bainítica a baixas temperaturas;
- Há um teor crítico de boro, em relação ao teor de carbono, para se alcançar a transformação bainítica completa;
- Em aços bainíticos, de ultrabaixo teor de carbono, a tenacidade não é significativamente deteriorada até que o teor do boro não seja superior a 40ppm.

A figura 1.5, abaixo, mostra um fosso de ductilidade à temperatura de 800°C em função do teor de boro. Percebe-se que a redução de área é maior para maiores teores de boro e menor para menores teores de boro. Isso ocorre provavelmente devido ao decréscimo da temperatura de formação da ferrita pró-eutetóide nos contornos de grão da austenita. A grande melhoria na ductilidade se deve, principalmente, ao aumento da coesão do contorno de grão, o que reduz a faixa de fragilidade a quente. Isso ocorre a partir da segregação do boro, o qual ocupa sítios de nucleação apropriados, preferencialmente, e reduz a energia de contorno de grão

da austenita, suprimindo sua decomposição e aumentando a coesão do contorno de grão⁽³⁾.

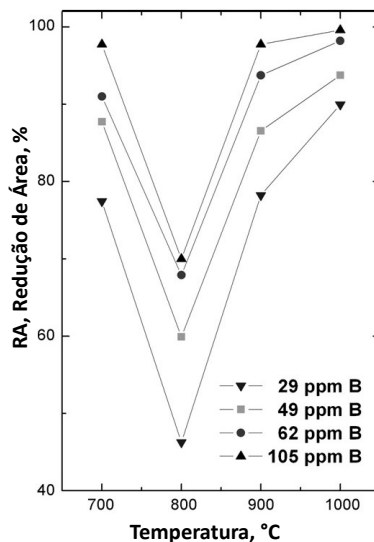


Figura 1.5: Curvas de ductilidade a quente que mostram a redução de área (RA%) em função da temperatura para diferentes teores de B: 0,039%C, 1,46%Mn, 0,297%Si, 0,0154%P, 0,0189%S, 0,0021%Al, 0,0040%V, 0,0084%N e boro⁽³⁾.

Em resumo: De acordo com a inúmeras fontes consultadas, o teor ideal de boro para promoção da resistência mecânica e manutenção da tenacidade está entre 10 e 30ppm. A investigação experimental desse efeito será realizada em aço com teores de boro entre 15 e 30ppm produzidos em laminação de tiras a quente.

1.5.3. Mecanismos de aumento de resistência pelo boro em aços ARBL

O aumento da temperabilidade é devido à segregação do boro nos contornos de grão da austenita, induzindo uma supressão na nucleação da ferrita poligonal para uma faixa de alta taxa de resfriamento devido ao efeito combinado entre o boro e o nióbio. Ao mesmo tempo, o nióbio em solução retém a nucleação da ferrita poligonal; a incidência de nitreto de titânio (TiN)–carboneto de nióbio (NbC) nos contornos de grão da austenita é capaz de ativar a nucleação de ferrita acicular. A difusão de boro no contorno de grão reforça o crescimento de NbC no composto TiN–NbC nos contornos de grão da austenita, esgotando o carbono em solução na vizinhança dos contornos, incentivando assim a nucleação da ferrita acicular. A ferrita acicular é

benéfica para melhorar as propriedades de tenacidade, uma vez que as variantes cristalográficas {Planos paralelos $(111)_\gamma // (011)_\alpha$ e direções paralelas $[-101]_\gamma // [-1-11]_\alpha$ e $[-101]_\gamma // [-11-1]_\alpha$ } responsáveis pela promoção de contornos de grão alto ângulo, HAGB's, são eficientes no bloqueio de microfissuras, que anteriormente cresciam para tamanhos maiores, de acordo com o tamanho crítico da falha de Griffith, o que permite o início da fratura frágil⁽²⁴⁻³⁰⁾. O crescimento da ferrita acicular é provavelmente auxiliado pelo esgotamento de nióbio e carbono próximo aos precipitados de TiN–NbC que estão dispersos na matriz de austenita. O controle (Espaçamento interpartículas) da precipitação do composto TiN–NbC permite controlar a fração de ferrita acicular transformada, e esta é a chave para melhorar as propriedades de tenacidade do aço. Se esse espaçamento for grande em comparação com o comprimento de difusão, os precipitados de NbC tendem a nuclear como partículas finas (<5 nm), resultando em aumento de resistência enquanto diminui a ductilidade através da interação com as discordâncias. Os resultados de tenacidade reduzida estão associados a precipitados finos e menor fração de ferrita acicular. Por outro lado, boa tenacidade está associada a precipitados em nano escala e com espaçamento entre partículas pequeno, menor que 200 nm, entre NbC e TiN, o que permite o crescimento de TiN–NbC⁽²⁵⁾.

Há cinco mecanismos que mais provavelmente explicam como os átomos de boro retardam a nucleação da ferrita, promovendo a formação da bainita e assim melhorando as propriedades mecânicas. Esses mecanismos são baseados em segregação em condições de não equilíbrio, a qual será definida na seção 1.5.4^(2, 16):

a) **Redução na energia do contorno de grão da austenita:** Como já comprovado, os átomos de boro segregam nos contornos de grão da austenita e então reduzem sua energia. A magnitude dessa redução é menor que 1%. Entretanto, estudos reportaram que, com certas formas de núcleos de ferrita e sob condições apropriadas, mesmo essa pequena redução na energia interfacial, menor que 1%, pode levar a uma redução na taxa de nucleação por um fator de 10 nos contornos de grão da austenita. Assim, a redução da energia do contorno de grão, devido à segregação de boro em condições de não equilíbrio para essas região, o que evita a formação da ferrita, é o principal mecanismo contribuindo para o aumento da resistência mecânica, uma vez que leva à formação de constituintes aciculares^(2, 16).

b) **Redução na autodifusão do ferro:** Foi reportado que a segregação do boro nos contornos de grão da austenita pode reduzir a difusão do ferro, e possivelmente a frequência de salto do carbono, através do bloqueio dos sítios intersticiais. Nos aços, a taxa de nucleação da ferrita é proporcional à frequência de salto do carbono e, portanto, a redução da frequência de salto do carbono nos contornos de grão da austenita pode resultar no atraso da nucleação da ferrita nesses contornos. Uma vez que os contornos de grão da austenita são os sítios de nucleação preferenciais para a ferrita, quando o boro segrega para esses tais sítios se tornam não efetivos^(2, 16).

c) **Redução no número de sítios de nucleação:** A maior incompatibilidade do reticulado cristalino em contornos de grão de grande ângulo sempre cria algumas regiões de baixa densidade atômica os quais são sítios favoráveis para a nucleação da ferrita. Porém os grãos do tipo CSL, de alto ângulo e baixa energia não são locais efetivos para a nucleação heterogênea de ferrita. Se há a possibilidade dos átomos de boro se difundirem para essas regiões e se posicionarem através de segregação ou por precipitação de partículas muito pequenas, a taxa de nucleação da ferrita será reduzida. A figura 1.6 mostra a redução no número de sítios de nucleação de ferrita com a adição de boro⁽²⁾.

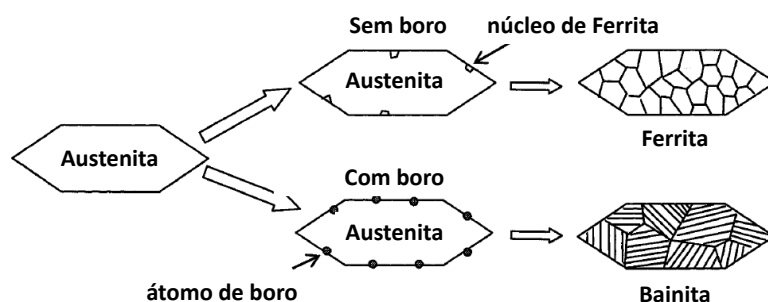


Figura 1.6: Diagrama esquemático mostrando o efeito de atraso dos átomos de boro na nucleação da ferrita⁽²⁾.

d) **Nucleação da ferrita nos carboboretos de ferro boro:** Foi esclarecido que o boro em solução retarda a nucleação da ferrita. Também é conhecido que carboboretos de ferro boro de tamanho reduzido podem suprimir a formação da ferrita tão efetivamente quanto os átomos de boro. Entretanto, carboboretos de ferro boro de grande tamanho

irão promover a nucleação da ferrita fornecendo sítios de nucleação. Os precipitados de carboneto de ferro boro, $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$, são formados de um lado dos contornos de grão durante o resfriamento. Isso significa que a interface entre os precipitados e o grão parental é coerente e, portanto, possui baixa energia interfacial comparada com a interface entre o precipitado e o contorno de grão não modificado o qual é incoerente. Por isso, espera-se que a nucleação da ferrita seja iniciada na interface incoerente. Na figura 1.7 é visto que a ferrita nucleia preferencialmente em um lado da interface do precipitado⁽²⁾.

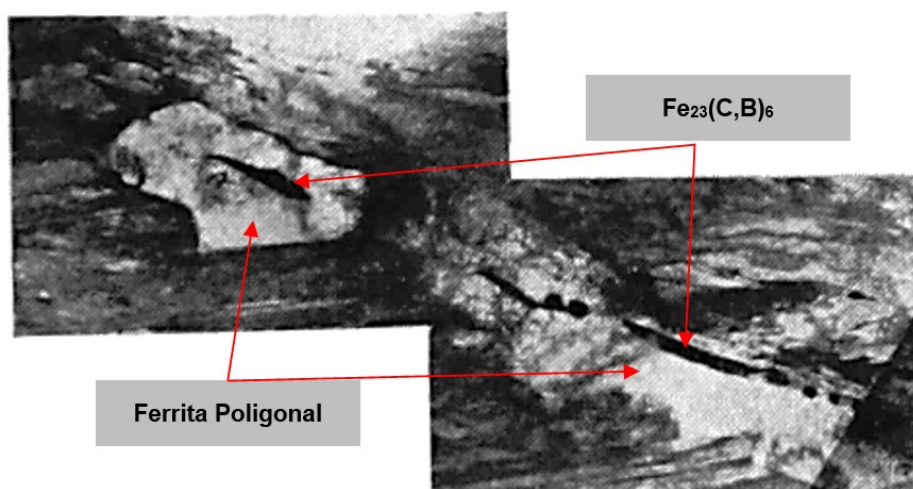


Figura 1.7: Microfotografia eletrônica de transmissão mostrando grandes precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ situados ao longo dos contornos de grãos anteriores de austenita e a nucleação de ferrita poligonal. Tratamento isotérmico a 700°C por 5.000s após austenitização a 1.220°C (Aço M-4)⁽²⁾.

A figura 1.8, abaixo, ilustra a nucleação e o crescimento da ferrita primária na interface entre o $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ e a austenita.

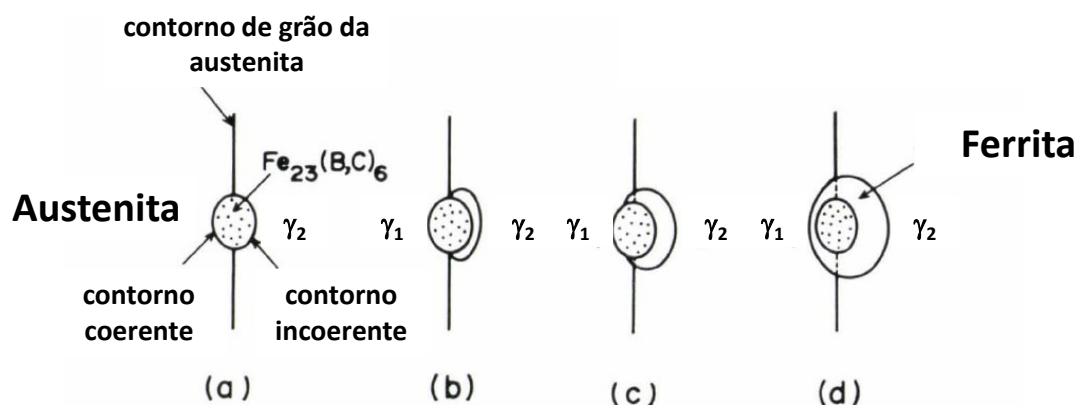


Figura 1.8: Diagrama esquemático mostrando a nucleação e o crescimento de ferrita primária adjacente à interface entre o $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ e a austenita. O carboneto de ferro boro está em orientação paralela com o grão de austenita γ_1 mas não está relacionado com o grão de austenita γ_2 ⁽³¹⁾.

Se o $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ está orientado em uma relação de orientação paralela com o grão de austenita γ_1 (figura 1.8 (a)), a ferrita primária irá nuclear na interface entre o $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ e o grão de austenita γ_2 a qual não possui nenhuma relação específica de orientação (figura 1.8 (b)). Então o grão primário de ferrita irá crescer no grão de austenita γ_1 (figura 1.8 (c)) e eventualmente irá encapsular a partícula de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ (figura 1.8 (d)), resultando em uma forma assimétrica⁽³¹⁾.

Os precipitados sendo $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, carboneto de ferro boro, e tendo nucleado em orientação paralela com o grão de austenita, temos que a interface entre o precipitado e aquele grão é, portanto, de energia substancialmente reduzida quando comparada com a energia do contorno de grão da austenita. Nota-se que a interface entre os precipitados e a austenita é frequentemente paralela aos planos $\{111\}$. Assim sendo, espera-se que a nucleação da ferrita possa ser inibida naquele lado do contorno de grão, γ_1 , coerente e com a energia reduzida. Esse fenômeno já foi experimentalmente observado. A outra interface do precipitado (γ_2 , vizinha ao grão de austenita) é totalmente incoerente e pode ser considerada como possuindo uma energia interfacial da ordem do próprio contorno de grão (vários milhares de $\mu\text{J}/\text{cm}^2$). Dessa forma, se os precipitados são pequenos o suficiente de tal forma que eles não forneçam grandes áreas extras de contornos incoerentes, o resultado líquido pode ser

a inibição da nucleação da ferrita (quando comparado com um aço sem a adição de boro). Essa situação deve ser progressivamente alterada pelo aumento de tamanho dos precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ localizados nos contornos de grão⁽³²⁾.

e) **Formação de finos boretos ao longo dos contornos de grão:** Sendo coerentes com a matriz, é menos provável que a ferrita nucleie na interface entre os boretos e a matriz, conforme explicado no item anterior, d⁽¹⁶⁾.

Um aspecto comum para algumas das explicações mencionadas acima (em “a”, “b” e “e”) é que a segregação do boro em condições de não equilíbrio nos contornos de grão da austenita influencia no processo de nucleação da ferrita⁽¹⁶⁾.

1.5.4. A segregação do boro nos contornos de grão

Em meados dos anos 80, foi estudada a influência da laminação a quente e do tratamento térmico na segregação do boro no aço. Para uma dada taxa de resfriamento, quanto maior a temperatura de início de resfriamento maior a segregação. Para a mesma temperatura de início de resfriamento quanto menor a taxa de resfriamento, maior o nível de segregação⁽²⁾.

O efeito retardador na transformação da ferrita promove a formação da bainita em aços micro-ligados laminados a quente, nos quais a alta resistência é derivada dos efeitos acumulativos tais como fino tamanho de grão, aumento de resistência por solução sólida com endurecimento adicional intersticial, endurecimento por precipitação através de partículas de carbonetos e nitretos, endurecimento por transformação e deformação. Muito pode ser aprendido a respeito do comportamento do boro na austenita a partir dos estudos de aumento de resistência mecânica, particularmente de sua interação com os contornos de grão, os quais são relevantes para o trabalho a quente e recristalização da austenita⁽³³⁾. Estudos reportaram que o boro segregado reduz a mobilidade dos contornos da austenita por um efeito de arraste pelo soluto, assim reduzindo a taxa de recristalização dinâmica da austenita deformada. Assim, é comumente entendido que o boro promove o aumento da resistência mecânica dos aços retardando a nucleação da ferrita, o que está

associado com a habilidade desse elemento em segregar nos contornos de grão da austenita^(3, 6, 20, 33, 34).

Resultados de simulação de característica de defeito pontual de boro no aço, sugeriram que o boro está essencialmente na posição de um interstício octaédrico. Resultados experimentais mostram que o mecanismo de difusão do boro na austenita é principalmente intersticial, mas este não pode ser removido completamente pois em baixas temperaturas existem átomos de boro na posição substitucional. Assim, ambos os mecanismos de difusão existem⁽³⁵⁾.

Foi verificado que elevado aumento de resistência mecânica pode ser obtido devido a uma forte sinergia que ocorre a partir do efeito combinado de boro e nióbio ou boro e molibdênio^(6, 20, 36). O boro segrega ao longo dos contornos de grão durante a laminação controlada e resfriamento rápido. Esses átomos de boro segregados podem ter um efeito não desprezível na microestrutura revenida e nas propriedades mecânicas. Entretanto poucos estudos foram realizados a respeito do efeito da segregação do boro na microestrutura durante o tratamento térmico⁽⁴⁾. Precipitações grosseiras de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ não ocorrem ao longo dos contornos de grão se o nióbio é adicionado. Assume-se que a segregação do boro nos contornos de grão é acentuada na presença de fortes formadores de carbonetos como o nióbio, o que reduz o fornecimento de carbono para os contornos de grão, evitando, assim, a formação dos precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ ⁽²⁰⁾.

O $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ começa a precipitar a 960°C e reduz o teor de carbono em solução. Como resultado, a formação de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ é reduzida na austenita, uma vez que os átomos de boro permanecem em solução. O diagrama esquemático da figura 1.9, abaixo, mostra o mecanismo para a supressão da formação do $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ devido à adição combinada de nióbio e boro⁽²⁾.

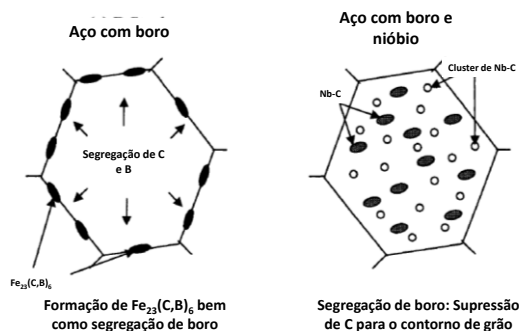


Figura 1.9: Diagrama esquemático mostrando o mecanismo para supressão da formação de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ devido à adição combinada de nióbio e boro⁽²⁾.

A segregação do boro nos contornos de grão, que ocorre durante o tratamento térmico, envolve a sobreposição de dois tipos de processo de segregação; em equilíbrio e em não equilíbrio: Em baixas temperaturas, a segregação provém principalmente de condições em equilíbrio, enquanto o processo em condições de não equilíbrio se torna dominante em amostras temperadas a partir de altas temperaturas⁽³⁷⁾.

A segregação do boro que ocorre após têmpera a partir de temperaturas abaixo de 700°C é do tipo em equilíbrio e se forma durante permanência à temperatura constante. Sua severidade é reduzida quando a temperatura de permanência é aumentada e é independente da taxa de resfriamento. Quando as amostras são rapidamente resfriadas a partir de temperaturas elevadas, a severidade da segregação no contorno de grão deve aumentar progressivamente para então atingir um valor estável. A segregação em condição de não equilíbrio se desenvolve durante o resfriamento e leva à formação de uma zona empobrecida de boro próxima às regiões segregadas. Sua severidade, como revelada pela análise PTA (Autorradiografia de Rastreamento de Partículas), aumenta com a temperatura de têmpera, de forma oposta à tendência mostrada pela segregação em condição de equilíbrio, bem como com a taxa de resfriamento e a pré-deformação. Esse fenômeno é causado pelo transporte dos átomos de boro para os contornos de grão durante o resfriamento por um mecanismo que envolve a movimentação de lacunas em excesso em direção a esses contornos. Nesse caso a concentração de átomos segregados na interface é determinada pelo número de complexos lacunas-soluto eliminados nos contornos durante o resfriamento. Essa quantidade é sensível à diferença de

temperatura e taxa de resfriamento, mas não está relacionada ao nível de segregação em equilíbrio nessa temperatura. Em contraste com a segregação em condições de equilíbrio, a segregação em condições de não equilíbrio é bastante sensível à taxa de resfriamento bem como da pré-deformação^(37, 38).

A adição de boro em conjunto com outros elementos de micro-liga também produz um efeito de sinergia que retarda o processo de recristalização em um grau maior do que a soma dos atrasos produzidos quando esses elementos são adicionados individualmente. Esse fenômeno foi atribuído por alguns autores à segregação do boro em condição de não equilíbrio nos contornos de grão da austenita⁽³⁹⁾. Levando em consideração que a presença do boro reduz a energia dos contornos de grão, pode-se assumir que a maior quantidade de boro será observada em regiões com múltiplos defeitos, onde a formação da ferrita é mais provável. Entretanto, de forma a atingir o máximo aumento de resistência mecânica em aços com uma composição química específica, em condições específicas para aumento de resistência mecânica, o teor de boro dissolvido não deve exceder o necessário para o decréscimo da energia dos contornos de grão em regiões com formação de ferrita⁽⁴⁰⁾. O comportamento da distribuição do boro no aço, tais como a segregação ao longo do contorno de grão e a formação de carboboretos de boro ou nitretos de boro, é sensivelmente sujeito à taxa de resfriamento, temperaturas de tratamento térmico e elementos de liga (N, Al e Ti)⁽⁴¹⁾.

O mecanismo da segregação que se desenvolve nos contornos móveis é baseado em observações em que as deslocações absorvidas nos contornos não são eliminadas imediatamente, assim a espessura dos contornos e as distorções associadas às deslocações são maiores. Como resultado, a concentração do boro nos contornos de grão aumenta e somente começa a retornar ao seu nível de equilíbrio quando os contornos param de se mover. Esse tipo de segregação em condição de não equilíbrio pode ocorrer enquanto elementos que possuem elevada interação com os contornos ou deslocações estão presentes. O grau de segregação então depende da densidade de deslocações na região tensionada, da temperatura de recristalização, da velocidade do contorno, da energia de ligação entre os átomos de soluto e os contornos ou deslocações, do coeficiente de autodifusão e da estrutura da

matriz⁽³⁹⁾. O boro segrega nos contornos de grão e melhora a resistência coesiva do contorno de grão. Isso causa uma supressão efetiva da formação da perlita e/ou ferrita comparado a outros elementos e amplia a região de resfriamento para obtenção de ferrita bainítica, ferrita acicular e martensita em aços deformados. A adição do boro reduz a faixa de Ar_3 e Ar_1 . Alta resistência pode ser obtida com uma reduzida taxa de resfriamento em aços com boro⁽¹³⁾.

A figura 1.10 mostra as temperaturas Ar_1 e Ar_3 de aços sem (Liga A) e com a adição de boro (Liga B)⁽¹³⁾.

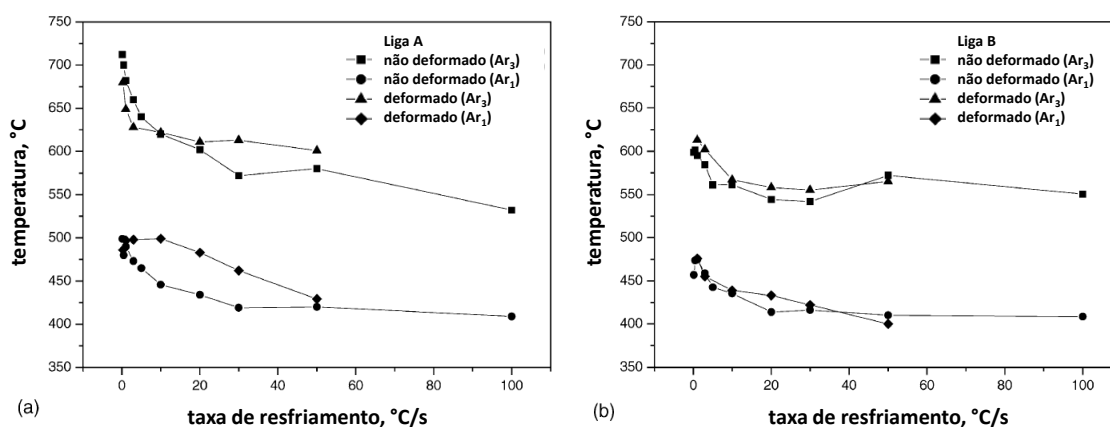


Figura 1.10: Temperaturas Ar_1 e Ar_3 de uma liga A sem boro (a) (0,053%C, 0,25%Si, 1,90%Mn, 0,030%Ti, 0,037%Nb, 1,10%Mo+Ni+Cr) e uma liga B com boro (b) (0,051%C, 0,25%Si, 1,92%Mn, 0,027%Ti, 0,040%Nb, 1,10%Mo+Ni+Cr e 15ppm de boro)⁽¹³⁾.

Conforme a figura 1.10, acima, para ambas as ligas, A e B, a deformação não aumenta efetivamente a temperatura Ar_3 . Isso pode ser explicado levando-se em consideração a recristalização e/ou recuperação durante o tempo de interpasso da deformação em variados passes e resfriamento lento de 850°C (Acabamento) a 800°C (Início de resfriamento). De outra forma, as duas ligas possuem diferenças na temperatura Ar_1 . Na liga A (sem boro) a deformação aumentou a temperatura Ar_1 na região de formação de ferrita quasi-poligonal, a qual é controlada por transformação difusional em taxas de resfriamento, de 0,10 a 30,00 °C/s devido aos caminhos de alta difusividade produzidos pela deformação. Entretanto, em elevadas taxas de

resfriamento o aumento de A_{r1} foi negligenciável, devido à transformação cisalhante a qual não é controlada por difusão. Para a liga B deformada (com boro), a temperatura A_{r1} mudou levemente em todas as taxas de resfriamento uma vez que as microestruturas formadas no resfriamento (bainita granular, ferrita acicular, ferrita bainítica e martensita) são controladas por mecanismos de cisalhamento⁽¹³⁾.

Estudos mostraram uma forte e anormal segregação de boro em novos contornos de grão móveis com o consequente atraso na nucleação e crescimento de novos grãos em aço do tipo ARBL. Esse tipo de segregação aparece principalmente nos contornos entre novos grãos, em fase de crescimento (recristalizados), e grãos deformados originais. Esse efeito persistirá e desaparecerá até que os novos grãos colidam e seu movimento seja suspenso. Devido à força de arraste do soluto, a migração de novos grãos é impedida e então a recristalização também é impedida. Adicionalmente, o nióbio e o boro mostram um forte efeito de sinergia como resultado da formação de complexos de Nb e B cuja presença nos novos contornos aumenta a velocidade de arraste de soluto dos átomos de nióbio, diminui a velocidade de movimentação dos contornos e desacelera a cinética de recristalização dos aços Nb-B^(3, 7, 42).

1.5.5. A laminação de aços ARBL com boro

O boro aumenta a janela de processamento na laminação controlada através da elevação da Temperatura de Não Recristalização (T_{nr}) e da redução da temperatura de início da transformação austenita para ferrita (A_{r3}). Essa janela ampliada de processamento permite maior deformação na fase de panquecamento, ocasionando maior refino da microestrutura do aço, melhorando as propriedades mecânicas e isso é mais acentuado nos aços com adição de nióbio e titânio^(2, 37). É necessário controlar a segregação e a precipitação, o que usualmente depende do teor total de boro no aço, da relação B/N e de parâmetros de processamento, tais como temperatura de austenitização, taxa de resfriamento e temperaturas de processamento TMCP⁽¹⁸⁾.

A sinergia entre os elementos de micro-liga em aços TMCP (*Thermo-Mechanical Control Process*) tem atraído a atenção de muitos pesquisadores. Foi mostrado que a adição combinada de nióbio ou titânio e boro eleva a temperatura mínima de recristalização, suprimindo fortemente a transformação da austenita para a ferrita e produzindo uma fina estrutura bainítica a qual consiste em ferrita bainítica, além de martensita fina de alto carbono. Nessa, os grãos prévios e alongados de austenita podem ser observados. Outros trabalhos estudaram a microestrutura e as propriedades mecânicas de aços ARBL com diferentes teores de cobre e boro utilizando TMCP e tratamentos térmicos, e considerou que aços ao boro recozidos no campo intercrítico apresentam um balanço atraente de limite de escoamento e energia de impacto devido à estrutura bifásica de ferrita fina e martensita. A adição de 1,50% de cobre acentua de forma perceptível o efeito sinérgico do titânio e do boro em aços baixo carbono como manifestado através da redução da temperatura de transformação da austenita^(21, 43).

O boro foi aplicado em aços com laminação controlada. Aços bainíticos com teor de carbono baixo e ultrabaixo para tubos petrolíferos de grande diâmetro foram desenvolvidos e colocados em uso. Esses aços são caracterizados por uma excelente combinação de resistência, tenacidade e soldabilidade, alcançadas por adição combinada de nióbio (<500ppm) e boro (<30ppm). No processo de laminação controlada, o reaquecimento das placas em altas temperaturas é seguido pela laminação em regiões de recristalização e não recristalização da austenita, os grãos de ferrita nucleiam nas bandas de deformação e contornos duplos dentro dos grãos de austenita, bem como ao longo dos contornos de grãos alongados de austenita. Portanto, a distribuição do boro e a transformação de austenita para ferrita nos aços de laminação controlada podem ser bem diferentes dos aços temperados e revenidos, os quais possuem grãos isotrópicos e livres de deformação antes da têmpera. No processo TMCP com resfriamento por água é possível utilizar a transformação para aumento de resistência com bainita através do resfriamento acelerado, o que não é aplicável no processo convencional de laminação controlada, e utilizar o endurecimento por precipitação com nióbio por têmpera direta o que não é aplicável no processo usual de reaquecimento, têmpera e revenimento. No processo TMCP a

adição de boro, o qual suprime a formação de ferrita pró-eutetóide, apresenta um papel muito importante⁽²¹⁾.

A segregação do boro em condições de não equilíbrio para os contornos de grão, para uma faixa de baixa concentração desse elemento (15 a 33ppm), e a aceleração da precipitação de Nb(C,N), contribuem para o aumento do T_{nr} . Para maiores concentrações de boro (35 a 64ppm), a redução do T_{nr} é devida, provavelmente, a uma aceleração na taxa de crescimento dos precipitados de Nb(C,N)⁽⁴⁴⁾. As figuras 1.11 (a) e 1.11 (b) ilustram a influência da adição de ligas na mudança da temperatura de parada de recristalização (RST: *Recrystallization Stop Temperature*) e Ar_3 da austenita durante a laminação. Os grãos de austenita do aço base não alongam mesmo com temperatura de laminação de 850°C. Devido à elevada temperatura de transformação de austenita para ferrita, como mostrado na figura 1.11 (b), uma faixa de temperaturas de não recristalização da austenita não pode ser definida para o aço base. Para a adição de apenas um elemento de liga, o atraso na recristalização da austenita é mais forte, pela ordem, para o nióbio, titânio e boro. Deve ser notado que o aço micro-ligado com boro retarda a recristalização da austenita durante a laminação e que a temperatura de parada de recristalização é por volta de 870°C. Embora o mecanismo de atraso da recristalização pelo boro não tenha sido completamente entendido uma probabilidade é o atraso da recuperação devido a uma forte interação entre os átomos de boro e defeitos do reticulado tais como as deslocamentos e as lacunas⁽²¹⁾.

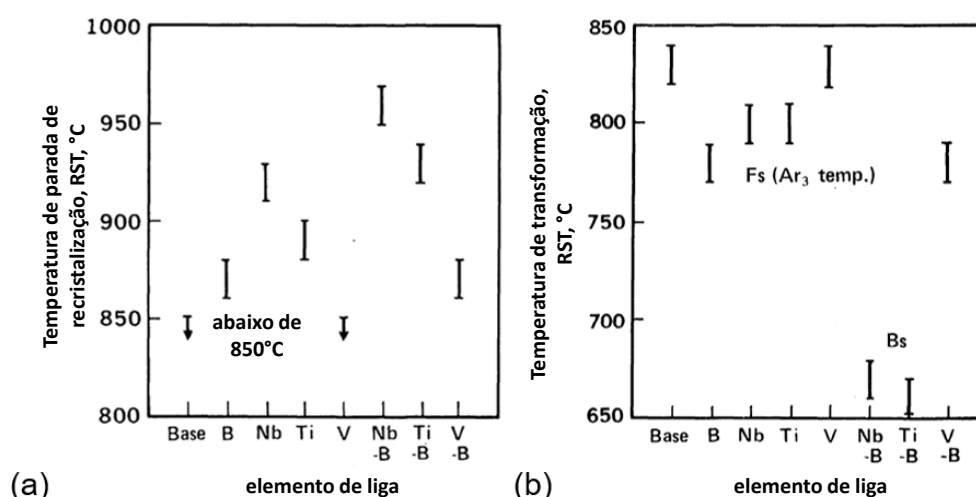


Figura 1.11: (a) Mudança na Temperatura de Parada de Recristalização, RST, da austenita durante a laminação em função dos elementos de micro-liga utilizados. (b) Mudança da temperatura de transformação $\gamma - \alpha$, Ar₃, de chapas em função dos elementos de micro-liga utilizados⁽²¹⁾.

Na laminação a quente, o estágio de bobinamento, o qual é normalmente realizado em temperaturas entre 300 e 700°C, é crítico para as propriedades mecânicas finais dos aços uma vez que algumas transformações de fase ocorrem nessa fase. Muitas investigações foram realizadas no comportamento de transformação de aços baixo carbono contendo boro. Os resultados demonstraram que o boro melhora significativamente a resistência somente em temperaturas reduzidas de bobinamento. Foi também mostrado que há uma temperatura de bobinamento crítica acima da qual a resistência cai drasticamente. A figura 1.12, abaixo, ilustra a simulação de várias temperaturas de bobinamento e as respectivas microestruturas resultantes⁽²⁾.

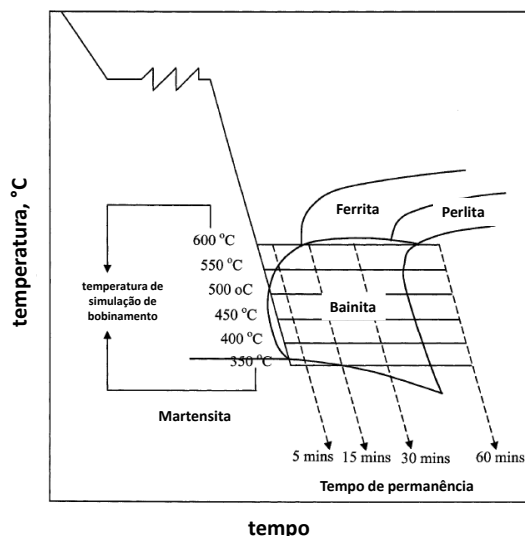


Figura 1.12: Diagrama esquemático mostrando a seleção de temperaturas de bobinamento e as microestruturas resultantes⁽²⁾.

Nessa figura é possível ver que para temperaturas acima de 600°C há a formação de ferrita e perlita, sendo que abaixo temos a formação de bainita, sendo essa uma microestrutura com resistência superior.

1.5.6. O efeito do boro na microestrutura dos aços e nas propriedades mecânicas

O efeito do boro na microestrutura e nas propriedades mecânicas em aços contendo 0,08%C e 0,020%Nb foi estudado utilizando aços com adição de boro (24ppm) e sem adição de boro e em duas diferentes temperaturas finais de laminação (820 e 920°C). Nesse estudo, verificou-se que o aço sem a adição de boro apresentava tamanho de grão menor e distribuição mais uniforme o que levava a uma menor temperatura de transição. Tal efeito era particularmente acentuado para baixos valores de temperatura final de laminação, onde a remoção do boro reduziu a temperatura de transição dúctil-frágil, de -67 para -115°C, sem perdas no limite de escoamento se comparado ao aço com adição de boro⁽⁴⁵⁾.

Esse fato foi devido à estrutura de grãos mais fina e mais uniforme encontrada no aço sem a adição de boro nas duas temperaturas finais de laminação. À 920°C, por exemplo, o tamanho de grão da austenita, na direção de laminação, para o aço

com boro, foi igual a $16,1(+/-0,7)$ μm enquanto para o aço sem a adição de boro foi igual a $14,3(+/-0,6)$ μm . A 820°C o tamanho de grão para o aço com adição de boro foi igual a $17,2(+/-0,7)$ μm e para o aço sem a adição de boro o tamanho de grão foi igual a $17,3(+/-0,9)$ μm . De forma contrária às expectativas, essa diferença não foi causada pela formação de precipitados de $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, como verificado por investigações de microscópio eletrônico de transmissão, mas através do efeito de aumento de tamanho de grão devido ao boro⁽⁴⁵⁾.

Na figura 1.13 pode-se visualizar o efeito do boro na tenacidade ao impacto.

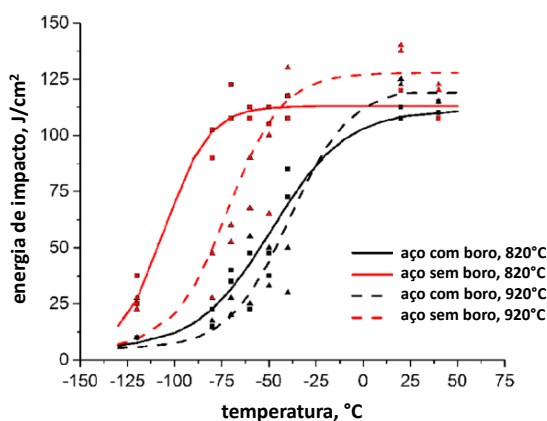


Figura 1.13: Curvas de transição dúctil-frágil dos aços investigados. Aço com boro: 0,077%C, 0,25%Si, 1,82%Mn, 1,10%Cr, 0,15%Mo, 0,018%Ti, 0,025%Nb, 0,061%Al, 0,0024%B, 0,0030%N. Aço sem boro: 0,081%C, 0,25%Si, 1,91%Mn, 1,00%Cr, 0,15%Mo, 0,016%Ti, 0,024%Nb, 0,054%Al, 0,0004%B, 0,0028%N⁽⁴⁵⁾.

A figura 1.14 mostra o efeito do boro nas propriedades mecânicas de chapas laminadas de aço ARBL micro-ligado ao nióbio e titânio. Nesses aços, o nitrogênio está combinado com o titânio, assim o boro pode ser retido em solução após o reaquecimento antes da laminação. A resistência é elevada com o aumento do teor de boro como resultado do aumento da fração de bainita e o limite de resistência alcança um máximo para teores de boro acima de 0,0020%. A tenacidade a baixas temperaturas deteriora-se abruptamente acima de 0,0010%⁽²¹⁾.

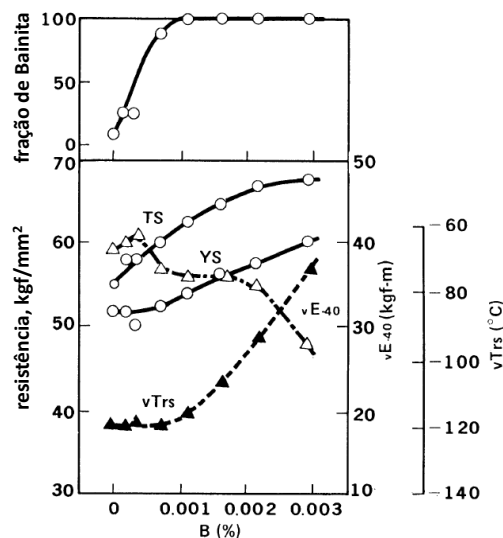


Figura 1.14: Efeito do teor de boro nas propriedades mecânicas de chapas. Aço: 0,029%C, 1,49%Mn, 0,047%Nb, 0,020%Ti, 0,0020%N. Nessa figura: TS, $\circ$ = Limite de Resistência, YS, $\circ$ = Limite de Escoamento, vE_{-40} , Δ = Energia de Impacto no Ensaio Charpy e $vTrs$, $\blacktriangle$ = Temperatura de Transição no Ensaio Charpy⁽²¹⁾.

A precipitação do carboneto de ferro boro, $Fe_{23}(C,B)_6$, é observada com a adição de aproximadamente 0,0030% de boro o qual é, portanto, o teor mais elevado para aumento de resistência efetivo. Como resultado temos que o teor ótimo de boro em aços processados através de laminação TMCP é de aproximadamente 0,0010%, levando em consideração a tenacidade a baixas temperaturas⁽²¹⁾.

A figura 1.15 mostra a mudança microestrutural de chapas de aço em função do tipo de elemento em micro-adição utilizados⁽²¹⁾.

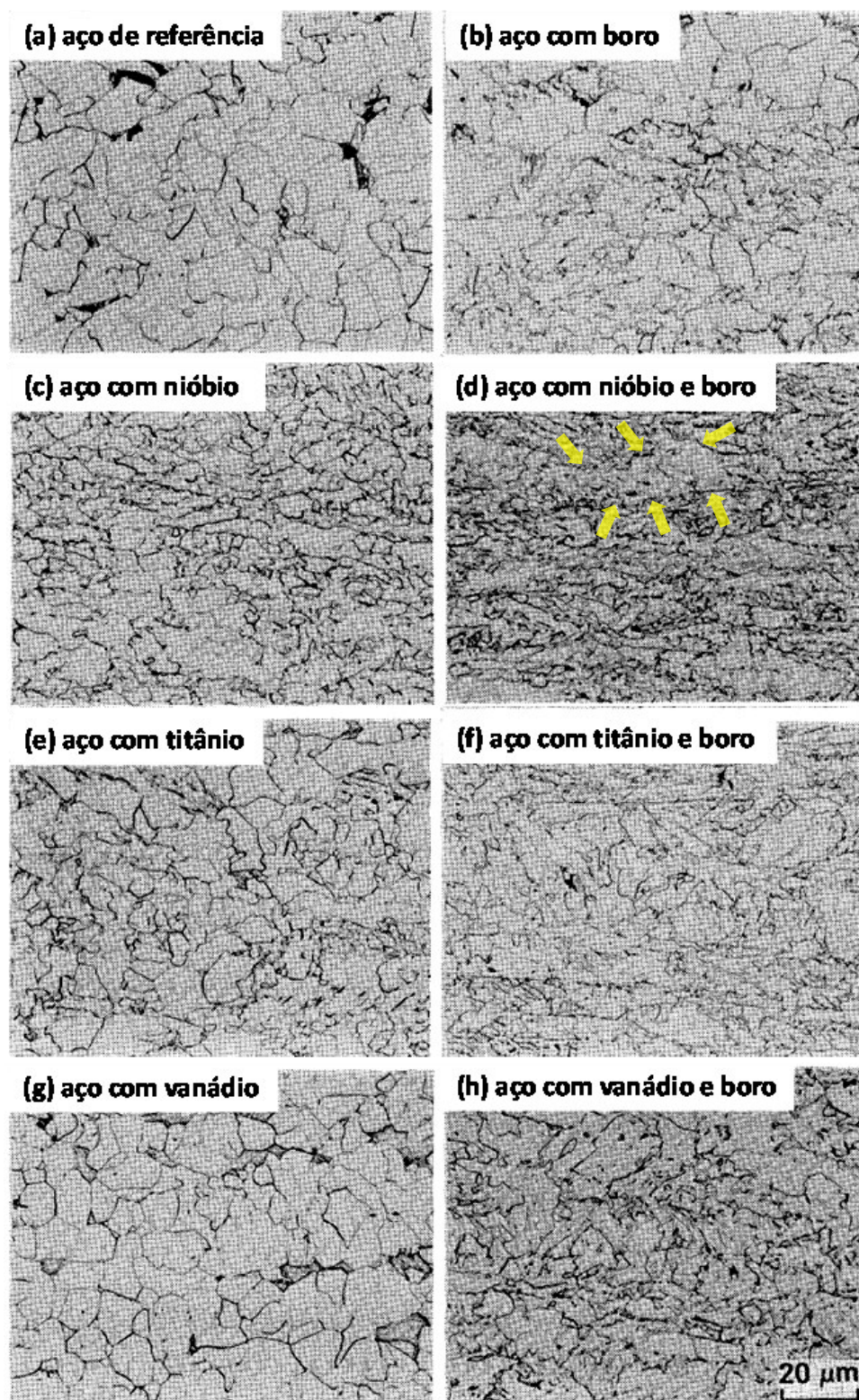


Figura 1.15: Mudança microestrutural de chapas em função dos elementos de microaliga utilizados: (a) aço de referência, (b) boro, (c) nióbio, (d) nióbio e boro, (e) titânio, (f) titânio e boro, (g) vanádio e (h) vanádio e boro⁽²¹⁾.

As composições químicas desses aços podem ser vistas na tabela 1.1:

Tabela 1.1: Composição química dos aços mostrados na figura 1.15⁽²¹⁾.

Aço	C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ti	B	Al	N
Base	0,032	0,15	1,50	0,002	0,005	-	-	0,020	-	0,025	0,0018
B	0,032	0,15	1,50	0,002	0,005	-	-	0,020	0,0011	0,025	0,0018
Nb	0,032	0,16	1,52	0,002	0,005	0,046	-	0,020	-	0,026	0,0019
Nb-B	0,032	0,16	1,52	0,002	0,005	0,046	-	0,020	0,0011	0,026	0,0019
Ti	0,032	0,16	1,50	0,002	0,005	-	-	0,071	-	0,022	0,0024
Ti-B	0,032	0,16	1,50	0,002	0,005	-	-	0,071	0,0012	0,022	0,0024
V	0,030	0,15	1,51	0,002	0,005	-	0,076	0,020	-	0,028	0,0025
V-Nb	0,030	0,15	1,51	0,002	0,005	-	0,076	0,020	0,0012	0,028	0,0025

Na figura 1.15, as microestruturas dos aços base (a), boro (b) e nióbio (c) consistem primariamente de grãos de ferrita poligonal e contém pequenas quantidades de bainita e martensita de alto carbono. Através da adição de nióbio o tamanho de grão ferrítico é reduzido e a fração em volume da bainita é aumentada. A adição de boro também aumenta a fração de bainita, mas o tamanho de grão ferrítico aumenta levemente uma vez que a nucleação dos grãos de ferrita é suprimida pelo boro. Este aumento no tamanho dos grãos de ferrita ocorre devido à formação massiva de BN que ocasiona um decréscimo no efeito ancorador de precipitados finos tais como Nb(C,N). A microestrutura do aço nióbio-boro (d) consiste em bainita de grãos finos nos quais os contornos de grão prévios da austenita podem ser observados (Conforme as setas amarelas). A microestrutura dos aços com titânio (e) ou vanádio (g) é uma estrutura bainita-ferrita similar à do aço com nióbio (c), apesar de o tamanho de grão ferrítico e da fração de bainita serem diferentes. Por outro lado, o aço titânio-boro possui uma estrutura bainítica de baixo carbono com contornos de grão prévios austeníticos como observado no aço nióbio-boro (d). Entretanto, o refino de grão é inferior nesse aço se comparado ao aço nióbio-boro. Os grãos de maior tamanho de austenita presentes após o reaquecimento são presumivelmente a causa do pobre refino de grão nos aços titânio-boro. No aço vanádio-boro a fração de bainita é maior que no aço com adição de vanádio, mas grãos prévios alongados de austenita estão pouco presentes na microestrutura⁽²¹⁾.

1.5.7. Considerações finais sobre os mecanismos através dos quais o boro aumenta a resistência mecânica dos aços micro-ligados ao Nb e Ti

Na produção dos aços ARBL busca-se a formação de uma microestrutura bainítica, o que é possível através de laminação controlada e composição química que tenham sido projetadas de forma adequada. Como já mencionado ao longo desse trabalho o boro retarda a formação da ferrita e promove a formação da bainita ou ferrita acicular, microestruturas associadas com elevada resistência mecânica, bem como aumento de tenacidade para a ferrita acicular. As adições de boro aos aços de baixa liga são, tipicamente, de 0,0010 a 0,0030%.

Há cinco mecanismos que explicam como o boro retarda a nucleação da ferrita, baseados em segregação em condições de não equilíbrio:

- a) Redução na energia do contorno de grão da austenita;
- b) Redução na auto-difusividade do ferro;
- c) Redução no número de sítios de nucleação;
- d) Nucleação da ferrita nos carboboretos de boro;
- e) Formação de finos boretos ao longo dos contornos de grão.

Na literatura consultada existem resultados e análises contraditórias a respeito dos efeitos do boro em características importantes dos aços bem como em seu processamento TMCP, conforme abaixo, e que demandam esclarecimento adicional, além de alguns fenômenos com lacunas de conhecimento, como, por exemplo, a influência do boro no tamanho de grão ferrítico.

A tenacidade é uma característica a qual o boro parece influenciar de forma ambígua, tanto em relação à sua presença quanto aos teores ideais. Há trabalhos que relatam benefícios extraordinários devido a sua adição bem como trabalhos que não recomendam sua utilização sob pena de perda de tenacidade o que limita seu uso a graus de aço sem requisitos de energia mínima de impacto. O boro, em sinergia com outros elementos, retarda o processo de recristalização de forma mais significativa que a adição individual desses elementos. Tal fenômeno foi atribuído à segregação

do boro em condição de não equilíbrio, fenômeno esse que ainda deve ser esclarecido, bem como o mecanismo de atraso da recristalização ocasionado por esse elemento.

O capítulo seguinte se refere ao artigo que trata da comparação de propriedades mecânicas em tração e dureza, além da determinação das temperaturas críticas, para o aço com adição de boro e o aço sem a adição de boro.

CAPÍTULO 2 – Artigo A: *The engineering behind the mechanical properties enhancement on HSLA steels, microalloyed with niobium: Effects of boron and titanium.*

Alisson Paulo de Oliveira¹, Berenice Mendonça Gonzalez¹.

¹ Department of Metallurgical and Materials Engineering, UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

* Corresponding author: alisson.po@gmail.com.br. Tel.: +55 031 98875-0689.

Artigo publicado no periódico *Journal of Materials Research and Technology* (JMRT):
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.075>

Abstract

The influence of boron on the mechanical properties of niobium microalloyed steels was investigated by comparing the variations of rolled strips with and without boron and titanium addition. Chemical analysis, metallography, mechanical properties, hardness and hot-torsion tests were performed to characterize rolled samples with different chemical composition. In order to meet this goal, two different chemical composition for microalloyed steel were designed: Chemical composition A, relative to an ASTM A1018 HSLA (High Strength Low Alloy) grade 50, niobium microalloyed steel, standard, low residuals and target carbon and manganese content of 0.08% and 1.25% respectively. And a chemical composition B, identical to chemical composition A, but with the addition of boron and titanium. One heat of each steel was produced in the BOF (Blast Oxygen Furnace) process, followed by Vacuum Degassing and Slab Continuous Casting. One slab of each heat was rolled into coil, on a Steckel Mill, from which diverse samples were collected at different locations along the length. The characterization tests results presented are for those samples that were rolled under processing conditions closer to the initial planning for both steels. The steel B presents highest values of the yield strength, tensile strength and hardness, lower elongation

and larger grain size. This experiment suggests that the boron addition to the HSLA steel, niobium and titanium bearing, allows the achievement of higher yield strength, tensile strength, hardness and lower elongation.

Keywords: High Strength Low Alloy Steels; Boron; Niobium; Acicular Ferrite; Mechanical Properties.

2.1. Introduction

Over the last decades low carbon bainitic steels have been used in civil engineering, bridge construction, piping and shipbuilding due to their excellent combination of strength and toughness. Boron is usually added to HSLA steels for further strength improvement as it is commonly considered to be the most effective element for increasing mechanical strength due to its segregation along the grain boundaries of austenite which delays ferrite nucleation (1). Some studies report that the presence of boron in austenite grain boundaries reduces its surface energy thus delaying ferrite nucleation, while other studies suggest that precipitates of $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ in austenite grain boundaries may prevent the nucleation of ferrite. The segregated boron in the grain boundaries of austenite does not change the thermodynamic characteristics of these contours and this may have some effect on austenite softening during hot work (2). Results from three-dimensional atomic probe tomography (APT) observation suggest that the increase in austenite mechanical strength is accentuated by the segregation of boron into the austenite grain boundaries, causing a reduction in ferrite formation. Analogous to the effect of boron in low carbon steels, solid solution niobium has a similar effect in increasing mechanical properties. Polygonal ferrite nucleation is suppressed over a wide range of cooling rates by the synergistic effect between niobium and boron on mechanical strength and consequently the transformation temperature is reduced. While niobium in solution suppresses polygonal ferrite nucleation through a mechanism still under discussion, either by reducing the energy of grain boundary due to niobium or even due to the solute drag mechanism, the occurrence of a TiN composite and NbC in the grain boundaries of austenite catalyzes the nucleation of acicular ferrite. The hypothesis is that the diffusion of boron in the grain boundary helps the accelerated growth of NbC in the TiN-NbC

composite that occurs at the austenite grain boundaries, and there is a carbon depletion in solution near the austenite boundary, thus promoting the nucleation of acicular ferrite (3, 4). It has been found that a high increase in mechanical strength can be obtained from the combined effect of boron and niobium or boron and molybdenum (5, 6, 7). Coarse precipitates of $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ do not nucleate in grain boundaries if niobium is added since this element is a strong carbide former, which reduces the carbon supply through diffusion to the grain boundaries, thus preventing the formation of the mentioned precipitates and enhancing the segregation of boron to the grain boundaries (5). The $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ begins to precipitate at 960°C and reduces the carbon content in solution. As a result, the precipitation of $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ is reduced in the austenite and the boron atoms remain in solution (6). Since boron atoms form very strong bonds with nitrogen, the primary objective of alloy design is to use the lowest possible nitrogen content, with titanium at a stoichiometric ratio of at least 3.4:1 in order to hinder the formation of boron nitride, BN, in grain boundaries, which may adversely affect the mechanical properties (8).

According to work by Tamehiro et al [9], boron increases the processing window in the Thermo-Mechanical Control Process (TMCP) rolling process by increasing the non-recrystallization temperature (T_{nr}) and reducing the onset of transformation temperature, from austenite to ferrite (A_{r3}). This large processing window allows for greater flexibility in the pancaking stage, which leads to further microstructural refining, improving mechanical tensile properties. Among the microalloying elements Nb, V and Ti, niobium is the one that most strongly delays austenite recrystallization, leading to a significant increase in Recrystallization Stop Temperature (RST), defined as the highest temperature which recrystallization of austenite is completely absent compared to steel without the addition of microalloying elements. The interpretation of this RST is like that of T_{nr} . The combined addition of boron and niobium or titanium increases Recrystallization Stop Temperature (RST) of the austenite more than the separate addition since the addition of niobium or titanium to the boron steel may increase the amount of boron in solution. The higher RST of austenite in Nb-B steels compared to Ti-B steels is advantageous for the refinement of the austenitic structure in controlled rolling. The best structural refining is obtained with larger rolling reductions in the region between T_{nr} and A_{r3} , where the structure pancakes (9). Through the addition of

niobium, the ferritic grain size is reduced and the volume fraction of the bainite is increased. The addition of boron also increases the bainite fraction, but the ferritic grain size is slightly increased as the nucleation of the ferrite grains is suppressed by boron. The microstructure of niobium-boron steel consists of fine grain bainite in which previous austenite grain outlines can be observed (9).

According to Hannula et al (10) boron increases the mechanical strength of steel by shifting the ferrite and bainite transformation curves in the CCT diagram to the right, thus increasing the transformation time. In their studies it was found that the microstructures obtained consisted mainly of mixtures of bainite and martensite with values ranging between 275 and 369HV. With cooling rates of 24°C/s the percentage of bainite was 5 to 10% and 50% with and without boron, respectively. Based on these CCT diagrams even at the highest cooling rate (96°C/s) a small amount of bainite, around 5%, still exists in non-boron steel. At sufficiently slow cooling rates, such as between 3 and 6°C/s, boron steel has a bainitic structure whereas the other steel has a ferritic structure (10).

2.2. Materials and Methods

For this study two heats of niobium microalloyed steel were produced, one with boron and titanium. The heats were produced in oxygen steelmaking, BOF, with vacuum degassing, followed by slab continuous casting. The chemical composition of the steels is presented in table 2.1.

Table 2.1: Actual chemical composition of the steels used in the study, wt. %.

Steel	C	Mn	Si	P	S	Ti	Al	N	Nb	B
A: Standard	0,08	1,21	0,16	0,015	0,007	0,002	0,029	0,0041	0,035	0,0000
B: B + Ti	0,09	1,23	0,20	0,015	0,004	0,025	0,025	0,0063	0,041	0,0027

Both heats were cast in slabs with a nominal size of 250X1,500mm. Two slabs were rolled in a Steckel hot strip mill for the final dimension of 9.50X1.500mm, in order to obtain samples for mechanical and metallographic characterization and for the hot torsion test. The results obtained in the hot torsion test will provide the parameters for

adjustment of future rolling. Samples were taken from selected regions of the coils after complete cooling. The characterization of the coils was performed as follows:

- The chemical composition was analyzed by ARL Model 4460 Optical Emission Spectrometer according to ASTM E45, Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry (11). The samples used were obtained during the continuous casting process;
- The microstructure and ferritic grain size were evaluated in specimens, referring to the longitudinal orientation, according to ASTM E112, Standard Test Method for Determining Average Grain Size (12). The attack to reveal the microstructure was performed with Nital reagent (HNO_3 + ethyl alcohol). The photographs refer to specimens taken at $\frac{1}{4}$ thickness and 500 times magnification. A Carl Zeiss Imager M2M Microscope was used;
- For the characterization of the mechanical properties test specimens were sampled in the standard position on the coils ($\frac{1}{4}$ width, transverse to the rolling direction) and prepared according to ASTM A370, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products (13). The test was performed on the Shimadzu model UH-F300KNI;
- Vickers hardness was determined in the longitudinal section of the samples according to ASTM A370 (13). The tests were performed on a Wilson BH3000 durometer. To evaluate the difference between the means, an analysis of variance (ANOVA) was performed using Excel software;
- The hot torsion tests were performed on a Gleeble 3800 system. To determine the critical temperatures (T_{nr} , Ar_3 and Ar_1) in the steel samples, hot-torsion tests with multiple deformations in continuous cooling were performed. A heating rate of 10°C/s was used until the solubilization temperature which was 1250°C . The residence time at this temperature was 5 minutes in the solubilization temperature. After solubilization, a multiple deformation test was carried out during the continuous cooling at a rate of 1°C/s and application of equivalent deformations of 0.2 at intervals of 30°C and rate deformation of 1s^{-1} . The tests were performed in high vacuum, with temperature control performed by type S thermocouples.

The planned rolling parameters: Furnace Temperature, Finishing Temperature (FT) and Coiling Temperature (CT) used were those shown in table 2.2.

Table 2.2: Planned and actual Parameters for Rolling.

Steel	Parameters	Furnace temperature, °C	FT, °C	CT, °C
A: Standard	Planned	1.200+/-30	890	550
	Obtained	1.230	860	599
B: B + Ti	Planned	1.200+/-30	820	550
	Obtained	1.203	785	607

For this initial rolling the Finishing Temperatures (FT) were chosen for comparison reasons aiming to understand the results for a standard process (steel A) and at a limit process, the lowest FT (steel B). For the future slabs rolling this temperature will be varied in order to understand the influence on the final properties but considering the real critical temperatures according to hot-torsion test.

Both steels were rolled in a Steckel type rolling mill. It was used a pass schedule with a total of 11 passes, being 6 roughing passes and 5 finishing passes, and the interruption of the process took place with a thickness of 30mm. Once reached the temperature between T_{nr} and Ar_3 , the process was resumed until the eleventh and last rolling pass. The last roughing pass for steel A presented a thickness reduction of 32.60% while for steel B it was 41.00%. For the finishing rolling the thickness reduction was 13.90% for steel A while for steel B it was 17.30%. For thickness reductions of passes between the T_{nr} and Ar_3 , the pass reduction for finishing passes 7 and 8 are according to the table 2.3. The actual rolling parameters of the chosen samples were those most adherent to the planned parameters and are shown in table 2.2.

Table 2.3: Thickness reduction of rolling passes between T_{nr} and Ar_3 , %.

Steel	Pass F7	Pass F8
A: Standard	29.60	22.40
B: B + Ti	24.20	24.50

The fact that the actual finishing and coiling temperatures were not exactly equal to or close to the planned values can be explained by the rolling mill learning process,

which requires some learning slabs to provide greater accuracy in relation to the planned parameters. These were the first two slabs of their respective steels to be rolled. Greater adherence is expected in subsequent campaigns. Afterwards the coils were submitted to laminar cooling process where the temperature was reduced aiming to meet the specified coiling temperature. After complete cooling, a sampling process was performed to cut the samples on the desired position through the coil length. The sample related to steel A (without boron addition) was taken 67 meters from the inner edge of the coil and the sample from the steel B (with boron addition) was taken 8 meters from the inner edge. These samples were then subjected to preparation for characterization in various tests. The next section will show the results obtained in the characterization of selected samples.

2.3. Results

2.3.1. Metallography

The microstructures developed during the thermomechanical rolling process are those shown in Figure 2.1. The steel A sample has a mixture of polygonal (majority) and acicular regions while the steel B sample is almost completely acicular. The grain size measured by the linear intercept method was $3.9\mu\text{m}$ for sample A and $4.2\mu\text{m}$ for sample B. Boron and titanium-added steel (B) have a larger grain size compared to steel without the addition of boron and titanium (A). In figure 2.1 the microstructural aspect of the two steels can be observed.

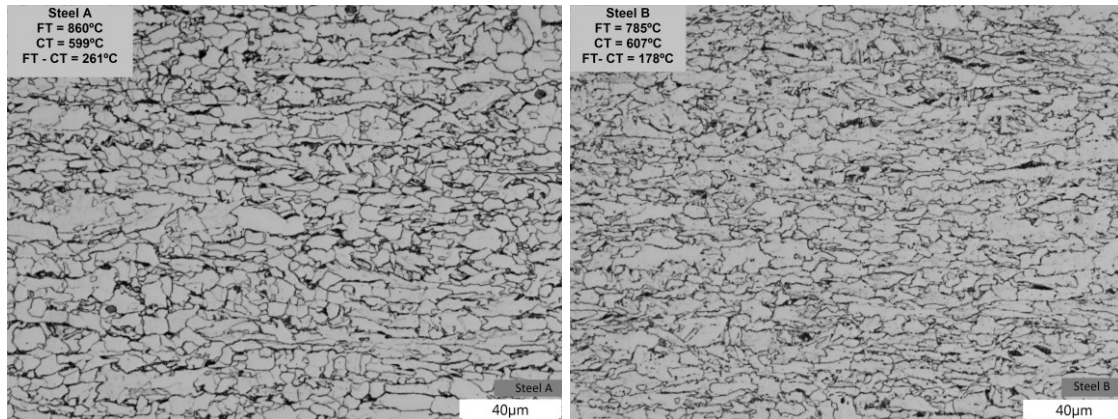


Figure 2.1: Microphotographs of steels A and B. A: Steel without boron and titanium. B: Steel with boron and titanium.

In the following sections the results of characterization of these steels will be explored.

2.3.2. Ferritic Grain Size Results

The sample of steel B, with addition of boron and titanium, presents higher result of ferritic grain size. As commented, the addition of boron increases the fraction of acicular components, but there is also a slight increase in ferrite grain size (+0.30µm) due to the suppression of ferrite grain nucleation provided by boron.

2.3.3. Mechanical Properties

These results show that steel with boron and titanium (Steel B) has higher mechanical properties compared to steel without boron and titanium (Steel A). The microstructure of steel B was more acicular if compared to the more polygonal steel A, as can be seen in figure 2.1, thus a structure with higher mechanical properties and lower elongation is obtained.

Figures 2.2, 2.3 and 2.4 shows the results for yield strength, tensile strength and elongation, respectively. Steel B, with boron and titanium addition, has a higher yield strength result compared to steel A, without boron and titanium addition, at around 17MPa. The steel B has a higher tensile strength result compared to steel A, around

31MPa. The steel B has a lower elongation result compared to steel A, with a difference of 2%.

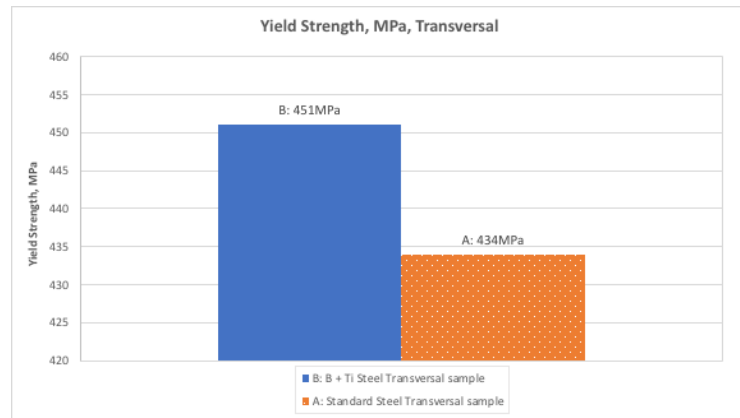


Figure 2.2: Yield Strength results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).

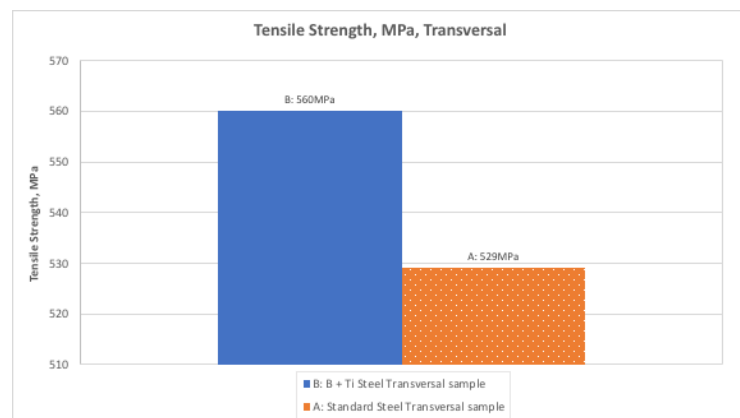


Figure 2.3: Tensile Strength results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).

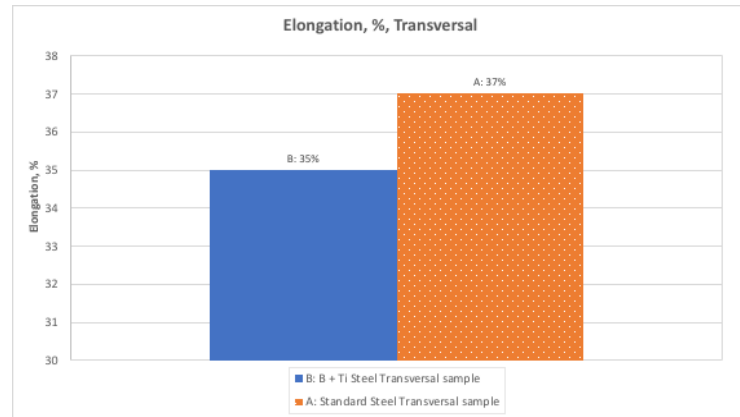


Figure 2.4: Elongation results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).

The microstructure of the steel B (B + Ti) presents higher fraction of acicular components. This fact reflects on higher yield strength and tensile strength for this steel. Because this steel is boron added it is possible to hypothesize that the diffusion of boron towards the austenite grain boundaries accelerates the growth of niobium composites (NbC and TiN-NbC). This causes a loss of carbon in solution near the boundaries what helps to promote the nucleation of acicular ferrite.

2.3.4. Hardness

Boron increases the mechanical strength of steel by shifting the ferrite and bainite curves to the right, producing higher hardness values. Figure 2.5 illustrates the average hardness values, calculated from 12 individual measurements through the thickness of the specimens of each steel. Four individual measurements for each region of the sample: The center, near the top surface and near the bottom surface. Steel B, with boron and titanium, has higher hardness values.

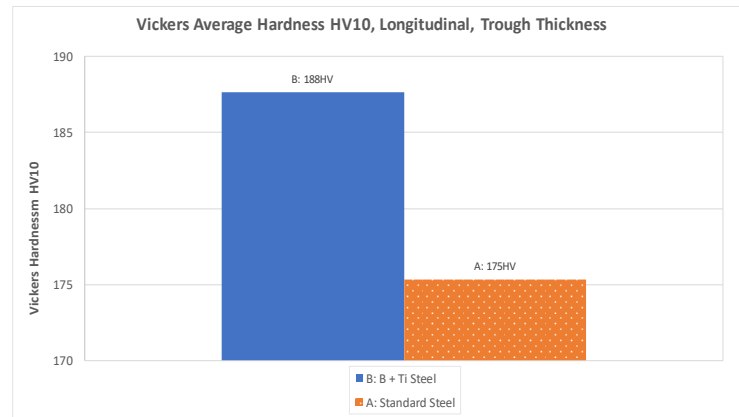


Figure 2.5: Average Hardness (HV) results for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).

Variance analysis, ANOVA, was performed for the hardness results to determine if there are differences between the means for the two groups, steels A and B. The results are shown in table 2.4.

Table 2.4: Analysis of variance, ANOVA, for hardness data, HV.

Summary						
Groups	Count	Sum	Mean	Variance		
A: Standard Steel	12	2104	175,33	20,97		
B: B + Ti Steel	12	2252	187,67	16,42		
ANOVA						
Variation Sources	SQ	gl	MQ	F	P value	Critical F
Between Groups	912,67	1	912,67	48,81	5,18E-07	4,30095
Inside Groups	411,33	22	18,70			
Total	1324	23				

The values from the analysis of variance show that the hardness averages per group of steel, A and B, are different, and steel B has higher hardness than steel A, around 13HV. The P value is lower than the significance level adopted ($\alpha = 0.05$) so we can reject the null hypothesis, which states that the means are equal. It is expected that the steel B, because it presents an acicular microstructure, has a higher hardness if compared to steel A.

2.3.5. Hot-Torsion Tests

The figure 2.6 and Table 2.5 illustrate the results for the hot torsion tests.

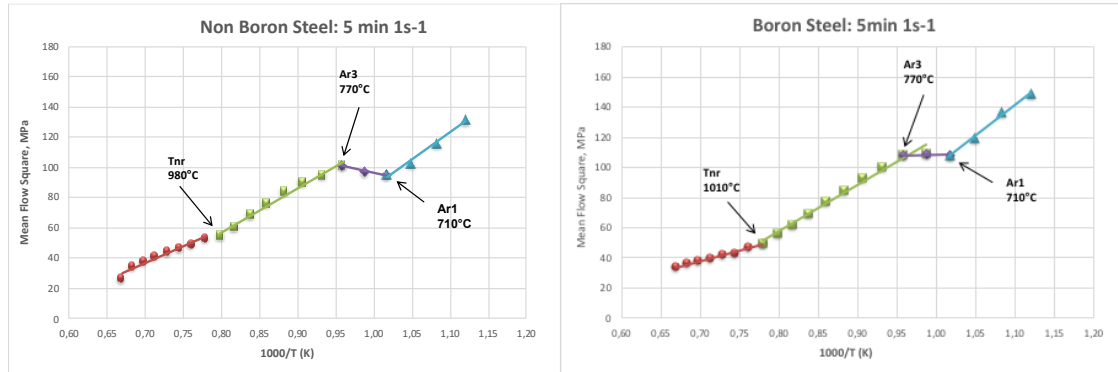


Figure 2.6: Results for Mean Flow Square (MPa) for the steels without boron and titanium (A), left, and with boron and titanium (B), right.

Table 2.5: Results of hot-torsion test for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).

Steel	Ar_1 , $^{\circ}\text{C}$	Ar_3 , $^{\circ}\text{C}$	T_{nr} , $^{\circ}\text{C}$	$T_{nr} - Ar_3$, $^{\circ}\text{C}$
With boron	710	770	1.010	240
Without boron	710	770	980	210

It is noticed that the T_{nr} of steel with boron (B) is 30°C higher than that of steel without boron (A). The Ar_1 and Ar_3 temperatures for steel with boron (B) are the same as for steel without boron (A). These data indicate a larger processing window for steel with boron (B), which allows greater flexibility in the pancaking stage, leading to greater microstructural refining which in theory improves the mechanical properties in traction. The increase in T_{nr} can be explained, in part, by the influence of boron on the precipitation kinetics of $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$. A contribution may also be due to segregation under conditions of non-equilibrium of boron in the grain boundaries of austenite. T_{nr} is increased with the addition of boron as it accelerates precipitation kinetics (14). The suppression, or reduction of the transformation from austenite to ferrite, with a consequent reduction in the Ar_3 temperature, was not observed in this test. In the literature (9, 15), significant reductions are reported, on the order of 50 to 100°C . The

reduction in A_{r3} may be a consequence of the stabilization of austenite and the delay in the diffusion of carbon due to the niobium solute. These contribute to suppress precipitation of $Fe_{23}(C,B)_6$.

2.4. Discussion

From the results obtained it was possible to compare the influence of boron on the various characteristics of HSLA steels. Table 2.6 summarizes such results. The steel A has an apparently more polygonal structure compared to steel B, which tends to be more acicular.

Table 2.6: Summary of results obtained for steels without boron and titanium (A) and with boron and titanium (B).

Tests	Characteristic	Transversal	Longitudinal
Metallography	Structure	-	A: Polygonal, B: Acicular
	TGF, μm	-	A<B (-0,30 μm)
Mechanical Properties	YS, MPa	A<B (-17MPa)	-
	TS, MPa	A<B (-31MPa)	-
	E, %	A>B (+2%)	-
Hardness	HV10	-	A<B (-13HV10)

This acicular structure is associated to a significative improvement of the mechanical properties. The acicular ferrite is nucleated because the segregation of boron to the grain boundaries causes the reduction of ferrite nucleation. The alloy design strategy used on this experiment, niobium and boron addition, causes the suppression of polygonal ferrite nucleation in a wide range of cooling temperatures by the synergistic effect between boron and niobium. This improves the mechanical properties and, at the same time, reduces the transformation temperature. While solute niobium suppresses the nucleation of polygonal ferrite, the occurrence of TiN-NbC at austenite grain boundaries catalyzes the nucleation of acicular ferrite. The hypothesis, according to the Xie et al (3), is that the accelerated growing of NbC on the TiN-NbC is helped by the diffusion on the grain boundaries, what happens on the austenite grain boundaries, that depletes the solute carbon in the vicinity of austenite boundaries and

this helps the nucleation of acicular ferrite. About the mechanical properties achieved on this experiment the steel B presents higher mechanical properties if compared to the steel A according to the tensile test. The yield strength is 17MPa higher, the tensile strength is 31MPa higher and the elongation is 2% lower. The more acicular ferrite microstructure of steel B justifies these results. It is important to verify the thickness reduction on the pass schedule for the passes between the Ar_3 and T_{nr} critical temperatures, according to table 2.3. The Pass F7 (Finishing 7) for steel B was 24.20%, although for steel A was 29.60%, 5.40% higher for steel A. The steel B appears to be more acicular if compared to steel A even with a lower reduction on this pass 7, performed between 770 and 1010°C (See table 2.5). The microstructure of steel A suggests being less acicular if compared to steel B, even with more reduction on this pass. This can be explained, as discussed before, by the promotion of acicular ferrite nucleation performed by boron, only present on steel B. Another consequence of boron addition is that the ferritic grain size of steel B was slightly higher of that obtained for steel A (4.2µm over 3.9µm). Another result that reflects the influence of boron is the superior hardness of steel B if compared to steel A. According to the ANOVA analysis, the mean hardness for steel B is 188HV and for steel A is 175HV, 13HV higher for steel B. The difference can be justified by the more acicular microstructure of steel B. The hot-torsion test show that the T_{nr} of steel with boron (B) is 30°C higher than that of steel without boron (A) and this can be explained by the influence of boron on the precipitation kinetics of Nb(C,N) and the possible contribution from the non-equilibrium segregation of boron on grain boundaries austenite. The Ar_1 and Ar_3 temperatures for steel with boron (B) are the same as for steel without boron (A).

2.5. Conclusions

As expected, due to the boron addition, the steel B (B + Ti) has a microstructure more acicular if compared to steel A, that reflects on higher yield strength, tensile stress and hardness and lower elongation. The rolling of just two coils was not able to explore all the possibilities regarding this subject but it has shown the potential of the boron addition on niobium microalloyed steels. The results of torsion tests confirm partially what was expected from previous work. This initial rolling is part of a major experiment

where some variations of the process parameters will be done to explore more the effect of boron on niobium and titanium microalloyed steels. The results obtained suggests that boron addition on HSLA steels is capable to increase the yield strength, tensile strength, hardness and slightly decrease the elongation. So, this alloy design strategy is a very viable option to improve the steel characteristics.

2.6. Future work

As a future work, the rolling of new slabs will happen according to adjusted rolling temperature conditions. For the characterization of the steels more tests will be done on additional rolling, including toughness, precipitates analyses by TEM and crystallographic orientation by EBSD.

2.7. Conflicts of interest

The authors declare no conflicts of interest.

2.8. Acknowledgments

The authors wish to thank the support from Pró-Reitoria de Pesquisa (PRPq), from Universidade Federal de Minas Gerais. This study was financed by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Gerdau.

2.9. References

1. Lan, L., Qiu, C., Zhou, P., Zhao, D., Li, C., Gao, X., et al. Effect of boron addition on the microstructures and mechanical properties of thermomechanically processed and tempered low carbon bainitic steels. *Acta Metallurgica Sinica* (Shenyang, China). Vol.24, No.6, pp 473-486, December 2011;
2. Stumpf, W., Banks, K. The hot working characteristics of a boron bearing and a conventional low carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 418, Issues 1–2, 25 February 2006, pp 86-94;

3. Xie, Z.J., Shanga, C.J., Wang, X.L., Ma, X.P., Subramanian, S.V., Misra, R.D.K. Microstructure-property relationship in a low carbon Nb-B bearing ultrahigh strength steel by direct-quenching and tempering. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 727, 6 June 2018, pp 200-207;
4. Carpenter, K, R., Killmore, C. R. The Effect of Nb on the Continuous Cooling Transformation Curves of Ultra-Thin Strip CASTRIP® Steels. *Metals* 2015, 5, 1857-1877; doi:10.3390/met5041857;
5. Zhu, K, Oberbillig, C, Musik, C, Loison, D, Lung, T. Effect of B and B + Nb on the bainitic transformation in low carbon steels. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Issue 12, 15 May 2011, pp 4222-4231;
6. Terzic, A., Calcagnotto, M., Guk, S., Schulz, T., Kawalla, R. Influence of Boron on transformation behavior during continuous cooling of low-alloyed steels. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 584, 1 November 2013, pp 32-40;
7. Hu, H., Xua, G., Wang, L., Xue, Z., Zhang, Y., Liu, G. The effects of Nb and Mo addition on transformation and properties in low carbon bainitic steels. *Materials & Design*, Volume 84, 5 November 2015, pp 95-99;
8. Kim, H-J, Jeon, S-H., Yang, W-S, Yoo, B-G, Chung, Y-D, Ha, H-Y, et al. Effects of titanium content on hydrogen embrittlement susceptibility of hot-stamped boron steels. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 735, 25 February 2018, Pages 2067-2080;
9. Tamehiro, H., Murata, M., Habu, R., Nagumo, M. Optimum microalloying of niobium and boron in HSLA steel for thermomechanical processing. In: 110th ISJI Meeting, October 1985, Niigata University, Niigata, The Iron and Steel Institute of Japan, 120-129;
10. Hannula, J., Kömi, J., Porter, D. A., Somani, A. K., Kaijalainen, A., Suikkanen, P., et al. Effect of Boron on the Strength and Toughness of Direct-Quenched Low-Carbon Niobium Bearing Ultra-High-Strength Martensitic Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, November 2017, Volume 48, Issue 11, pp 5344–5356;
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. ASTM E45, Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry. United States, 2017;

12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. ASTM E112, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. United States, 2017;
13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. ASTM A370, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. United States, 2017;
14. Bai, D. Q., Yue, S., Maccagno, T., Jonas, J. J. Static Recrystallization of Nb and Nb-B Steels under Continuous Cooling Conditions. ISIJ International, Vol. 36 (1996). No. 8, pp 1084-1093.
15. Jun, H.J., Kang, J.S., Seo, D.H., Kang, K.B., Park, C.G. Effects of deformation and boron on microstructure and continuous cooling transformation in low carbon HSLA steels. Materials Science and Engineering: A, Volume 422, Issues 1–2, 25 April 2006, pp 157-162.

O capítulo seguinte se refere ao artigo que trata da comparação de propriedades mecânicas em tração, tenacidade e dureza, para o aço com adição de boro submetido a diferentes condições de processamento termomecânico.

CAPÍTULO 3 – Artigo B: *Boron and Thermomechanical Processing Effects on the Metallurgical Properties of a Niobium-Titanium High-Strength Low-Alloy Steel.*

Alisson Paulo de Oliveira^a and Berenice Mendonça Gonzalez^b.

^{a, b} Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

* Corresponding author (a) e-mail: alissonpo@eng-min.mest.ufmg.br or alisson.po@gmail.com Tel.: +55 031 98875-0689.

* Another author (b) e-mail: gonzalez@demet.ufmg.br.

Artigo publicado no periódico *Journal of Materials Engineering and Performance*:
<https://doi.org/10.1007/s11665-022-06953-8>

Abstract

Boron shows potential to improve the mechanical properties of a niobium (Nb) and titanium (Ti) high-strength low-alloy (HSLA) steel, although there are controversies about the effects on the toughness, avoiding the boron addition to shipbuilding and line pipe steel grades. One heat of Nb-Ti HSLA steel was melted, and the slabs were rolled into coils. Variations on the thermomechanical controlled process parameters were performed, and the effects on the microstructure, tensile, toughness, and hardness properties were analyzed. The predominant acicular microstructure of the sample with high toughness result is related to a greater amount of boron segregated to the grain boundaries in nonequilibrium conditions, inducing a suppression on polygonal ferrite nucleation. Differences on the rolling reduction and cooling are related to inter particle distance between niobium carbide (NbC) and titanium nitride (TiN), which allows diffusional growth of TiN–NbC compound on austenite grain boundaries, thus building up the acicular ferrite nucleation. The high angle boundaries, typical for acicular ferrite, are efficient in blocking micro cracks before they grow to larger sizes, thus justifying

the high toughness found in one sample at very low temperatures. Boron can be used to achieve high toughness values while keeping higher tensile properties and lower cost.

Keywords: boron, niobium, rolling, HSLA, steel, thermomechanical processing, TMCP.

3.1. Introduction

The objective of this research is to clarify the influence of thermomechanical controlled processing (TMCP) rolling mill parameters (pass schedule and rolling temperatures) variation, and boron, an alternative alloying element, on the resulting metallurgical properties of a niobium (Nb)–titanium (Ti)–high-strength low-alloy (HSLA) steel. Previous studies explore the influence of boron on the metallurgical properties if compared with an alloy without boron addition, but with constant rolling conditions or by the modification of few parameters. So, there is a lack of information about how slightly modifications in many parameters of the rolling process could modify the steel microstructure and if a synergy between the boron and the TMCP process is capable to bring improved characteristics for the Nb-Ti-HSLA steels, allowing a reduced alloy design cost.

Nickel, zirconium, chromium, copper, molybdenum, vanadium, nitrogen, titanium, and niobium are usually added to HSLA steels in a variation of contents and combinations according to the end use (1). A small amount of boron can replace costly alloying elements in HSLA steels (2), increasing the hardenability of the steel (3, 4, 5). The boron steels find use in diverse sectors of engineering, such as heavy machinery, building structures, offshore platforms, and pipelines (6). There have been some discussions about the effect of boron on the toughness of the steel and even about the best content (7, 8). The full potential of boron is dependent on the boron nitride formation blockage; thus, a strong nitride former such as titanium is added to a minimum stoichiometric ratio of 3.4:1 (9, 10, 11, 12, 13). Boron has been used in many types of rolling process, such as the controlled rolling and TMCP, to produce low-carbon and ultralow-carbon bainitic steels for large-diameter line pipes (14, 15, 16, 17,

18). Boron, in TMCP process, can suppress the nucleation of ferrite and increases the rolling processing window through the increase in the nonrecrystallization temperature (T_{nr}) and by the reduction of the initiation of the A_{r3} temperature (14). The presence of boron is associated with many mechanisms, such as precipitation and segregation, and hardenability can be further enhanced by the segregation of boron toward the grain boundaries. The segregation of boron at grain boundaries can happen through equilibrium and nonequilibrium segregation. For nonequilibrium segregation, the grain boundaries work as vacancy sinks, and the diffusion of these vacancies and vacancy-boron complexes happens because of concentration differences among the grain interior and the grain boundary (19, 20, 21). The nonequilibrium segregation of boron is very susceptible to the cooling rate and predeformation or rolling reduction. This type of segregation is progressively reduced during holding with the decrease in vacancies concentration in the interior of the grain, which is created by cooling or when the deformation/reduction process is continuously weakened (21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28). Boron is capable of retarding the recrystallization of austenite after deformation at 1000°C. This impediment effect is caused by the synergy between boron and niobium, and it is greater than the sum of their separate effects (29).

The expansion in austenite hardenability is highlighted by the boron segregated on the grain boundaries, suppressing on polygonal ferrite nucleation for a high cooling rate range because of the synergy between boron and niobium. At the same time, the solute niobium withholds the nucleation of polygonal ferrite; the incidence of titanium nitride (TiN)–niobium carbide (NbC) in austenite grain boundaries is capable of activating the nucleation of acicular ferrite. The boron diffusion in the grain boundary bolsters the rise of NbC in the TiN–NbC compound on grain boundaries of austenite, depleting the carbon in solution in the neighboring of the boundaries, thus building up the acicular ferrite nucleation. The acicular ferrite is beneficial for improving toughness once the crystallographic variants responsible for the promotion of high angle boundaries are efficient in blocking microcracks, which previously grew to bigger sizes, according to the critical Griffith flaw size, which allows the initiation of brittle fracture (30, 31, 32, 33, 34, 35, 36). The growth of acicular ferrite is likely helped by the depletion of niobium and carbon near the TiN–NbC precipitates that are dispersed in the austenite matrix. The control of TiN–NbC compound precipitation enables

controlling the transformed acicular ferrite fraction, and this is the key to improving the steel toughness properties. The transformation kinetics of acicular ferrite can be controlled through the control of interparticle spacing between TiN and NbC. If this spacing is large compared with the diffusional length, the NbC precipitates are inclined to nucleate as fine particles (<5 nm), resulting in strength increases while lowering the toughness through the interaction with the dislocations. The poor toughness results are associated with fine precipitates and lower fraction of acicular ferrite. Alternatively, good toughness is associated with nanoscale precipitates and with small interparticle spacing, less than 200 nm, between NbC and TiN, which allows diffusional growth of TiN–NbC (31). The microstructure and metallurgical properties of boron-HSLA steels, such as toughness and tensile properties, were analyzed to verify the effect of slightly changes of TMCP process on these characteristics.

3.2. Experimental

For this research, on an industrial scale, one heat of steel with micro additions of boron, niobium, and titanium was melted by blast oxygen furnace and vacuum degassed. The heat was continuously cast into slabs. The chemical composition of the heat is shown in Table 3.1.

Table 3.1. Chemical Composition of the Heat.

C	Mn	Nb	Ti	B	Si	S	P	Al	N
0.09	1.23	0.041	0.025	0.0027	0.20	0.004	0.015	0.025	0.0063

It was expected that the tensile properties of this steel were according to the ASTM A1018 HSLAS Grade 65 Class 1, see Table 3.2. The toughness properties were not a requirement for this grade, although a deep investigation on this product feature were performed.

Table 3.2: Tensile Properties for ASTM A1018 HSLAS Grade 65 Class 1.

YS, MPa	TS, MPa	Elongation, %
≥ 450	≥ 550	≥ 12

The titanium-to-nitrogen ratio for the heat was 3.97:1, higher than the stoichiometric minimum valor of 3.40:1. Three slabs were rolled, in a Steckel Mill, to 9.50 x 1500 x 8000 mm coils. The reductions (roughing and finishing rolling) and the temperatures per passes for two of the three coils are shown in Figures 3.1 (a) and (b).

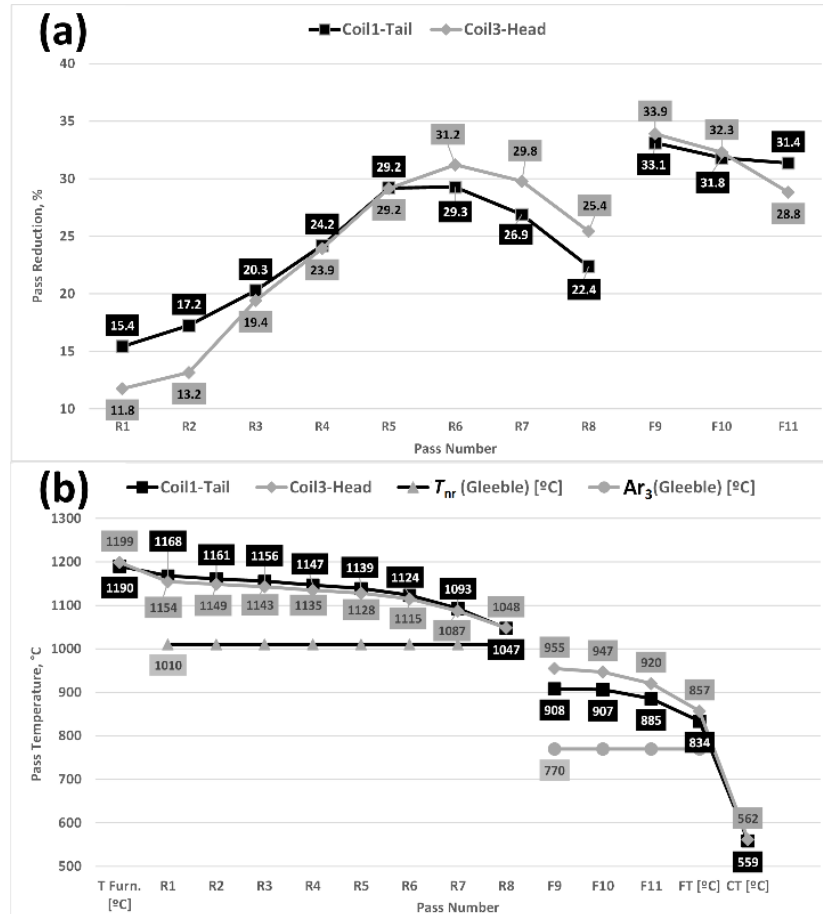


Figure 3.1. (a) Rolling reduction and (b) rolling temperature per pass for Coil1-Tail and Coil3-Head.

The samples were named according to the following codes:

- Coil1-Head and Coil1-Tail: from coil 1, positions 15m (head) and 135m (tail), respectively;
- Coil2-Head and Coil2-Tail: from coil 2, positions 14m (head) and 139m (tail), respectively;
- Coil3-Head and Coil3-Tail: from coil 3, positions 14m (head) and 130m (tail), respectively.

The rolling process parameters were designed, considering the critical temperatures determined by the hot-torsion test (37). The sample characterization was executed as follows:

- Chemical composition: analyzed by an ARL Model 4460 optical emission spectrometer. The samples were taken from the continuous casting process.
- Microstructure: analyzed by an optical microscope (Carl Zeiss Imager M2M). It was evaluated on the longitudinal orientation, at 500× magnification at one-fourth thickness. The reagent used to reveal the microstructure was nital (ethyl alcohol + HNO₃).
- Microstructure (electron backscatter diffraction [EBSD]: aspect ratio, grain size, misorientation angles, IPF, Inverse Pole Figure, maps): analyzed by FEI Quanta 3D FEG with images taken by SEM, Scanning Electron Microscope, FEI Quanta 200 FEG. Step size used was 0.18 µm, total scanned equal to 400 × 400 µm² (4.5 A and 30 kV). The ATEX Software (version 3.17) was used for data analysis (38).
- Tensile properties: evaluated on a Shimadzu model UH-F300KNI machine. Three transverse test specimens were sampled in one-fourth width of the coil.
- Vickers hardness: evaluated using a Wilson BH3000 durometer, in the longitudinal section of the samples.
- Toughness: The V-notch Charpy impact toughness tests were performed from -60°C to +20°C. The sub-size samples (7.5X10.0mm) were used, according to ASTM A370 standard. The ductile-to-brittle transition curve was determined. Sets of three specimens were obtained for each test temperature with steps of 20°C. Each individual result was converted to 10.0X10.0mm. A Zwick Roell impact test machine (model RKP750) was used.

After the hot-torsion test, the process parameters specifications for finishing temperature (FT) and coiling temperature (CT), were planned according to the Table 3.3.

Table 3.3: Planned Process Parameters for each Coil.

Coil	Pass Schedule	Furnace Temperature, °C	FT, °C	CT, °C
1	According to the mill controlling system	1150	890	570
2		1150	920	570
3		1150	890	570

The FT for the three coils were between T_{nr} and Ar_3 temperatures. A higher FT value for coil 2 were planned to evaluate how a high value for this parameter could influence the product properties. It can be noticed that the actual finishing temperature and coiling temperature were not similar, or exactly equal, to the planned values (see Figures 3.5 (a), 3.5 (b) and Table 3.3). This can be explained by the natural variation of the rolling mill process and by the learning process of the rolling mill controlling system. This learning process requires some slabs to allow the mill controlling system to supply a minimum temperature variation if compared to the planned temperatures, FT and CT. These slabs were between the first five slabs of this specific grade to be rolled. In future campaigns a reduced variation is expected. Specific regions of each coil were chosen to be sampled, aiming to have a more general view of the full process variation influence on the product properties.

A rolling pass schedule with 11 passes (eight roughing passes and three finishing passes) was used. For coils 1 and 3, two roll pass schedules were automatically set by the mill controlling system. There were some differences between them as can be seen on Figure 3.1 (a). The aim was to find the influence of these roll pass schedule differences on the product properties. After rolling in the recrystallization field, when the thickness of the draft achieved 30 mm, the TMCP rolling process was paused, at a temperature near 1000°C. Once the temperature was between T_{nr} and Ar_3 , on the nonrecrystallization austenitic field, the process resumed to the last three finishing passes. Subsequently, the temperature of the coils was reduced, intending to meet the planned coiling temperature. The difference between the finishing temperature and the coiling temperature (FT – CT) is related to the cooling rate and is used in this research instead of the cooling rate itself.

The differences on the thermomechanical processing parameters (roll pass schedule, FT and CT) between the samples were used to analyze its influence on the steel microstructure and the final product properties.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Microstructure, Tensile Properties and Hardness

The microstructures developed during the TMCP rolling process and the results of transverse tensile tests and longitudinal hardness are those shown in Figure 3.2. All the tensile properties were according to the steel grade ASTM A1018 HSLAS Grade 65 Class 1 specifications for tensile properties.

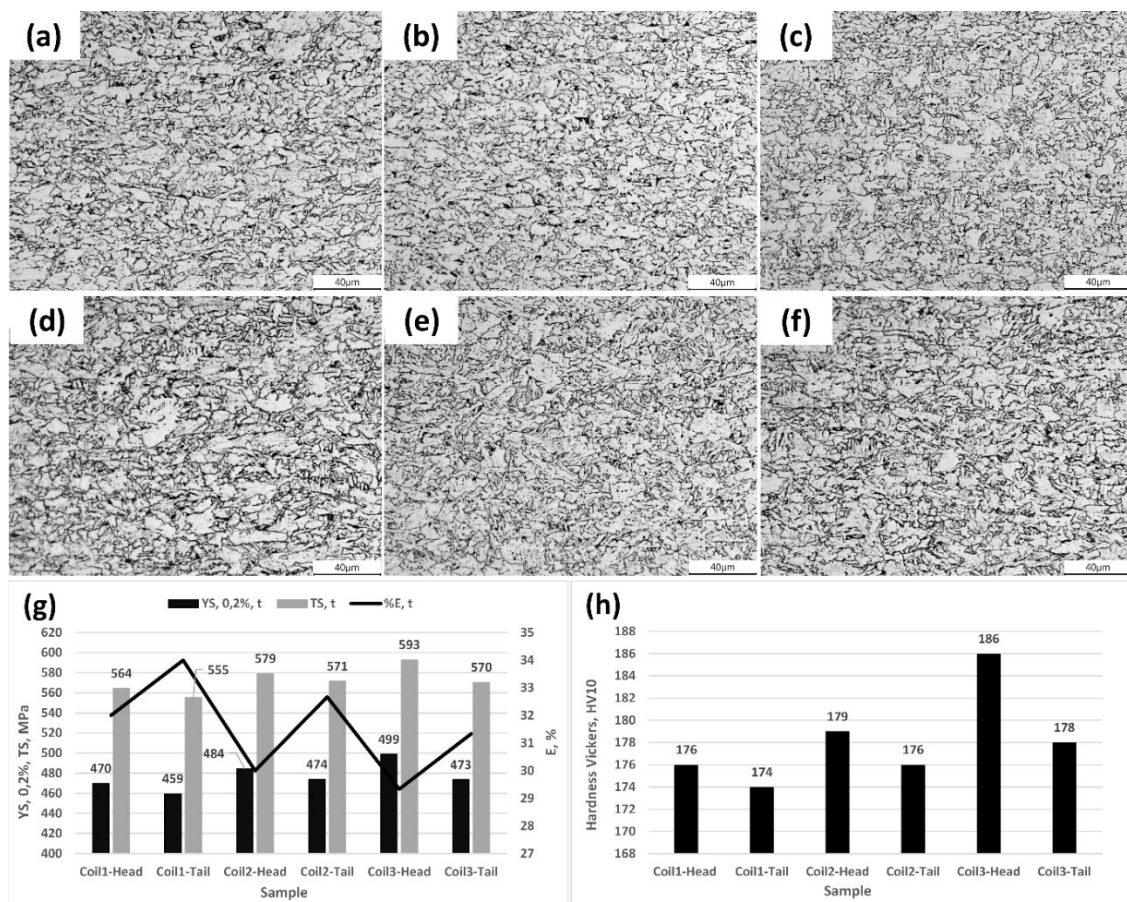


Figure 3.2: Microstructures: microphotographs for specific positions from samples 1, 2, and 3: (a) Coil1-Head, (b) Coil1-Tail, (c) Coil2-Head, (d) Coil2-Tail, (e) Coil3-Head,

and (f) Coil3-Tail. Properties: (g) tensile properties (transverse) and (h) hardness (Vickers, longitudinal, at one fourth thickness).

Figures 3.2 (a) to (f) show different microstructural aspects, ranging from more equiaxed to more acicular, according to different process parameters. It is possible to observe a significant variation in yield strength (YS), tensile strength (TS), elongation (E), and hardness according to the sample (Figures 3.2 (g) and (h)). Earlier results (37) show that boron addition in Nb–Ti–HSLA steels can increase the YS, TS and hardness and slightly decreasing the E if compared with the same steel without boron addition. Figure 3.3 shows the EBSD analysis for Coil1-Tail and Coil3-Head.

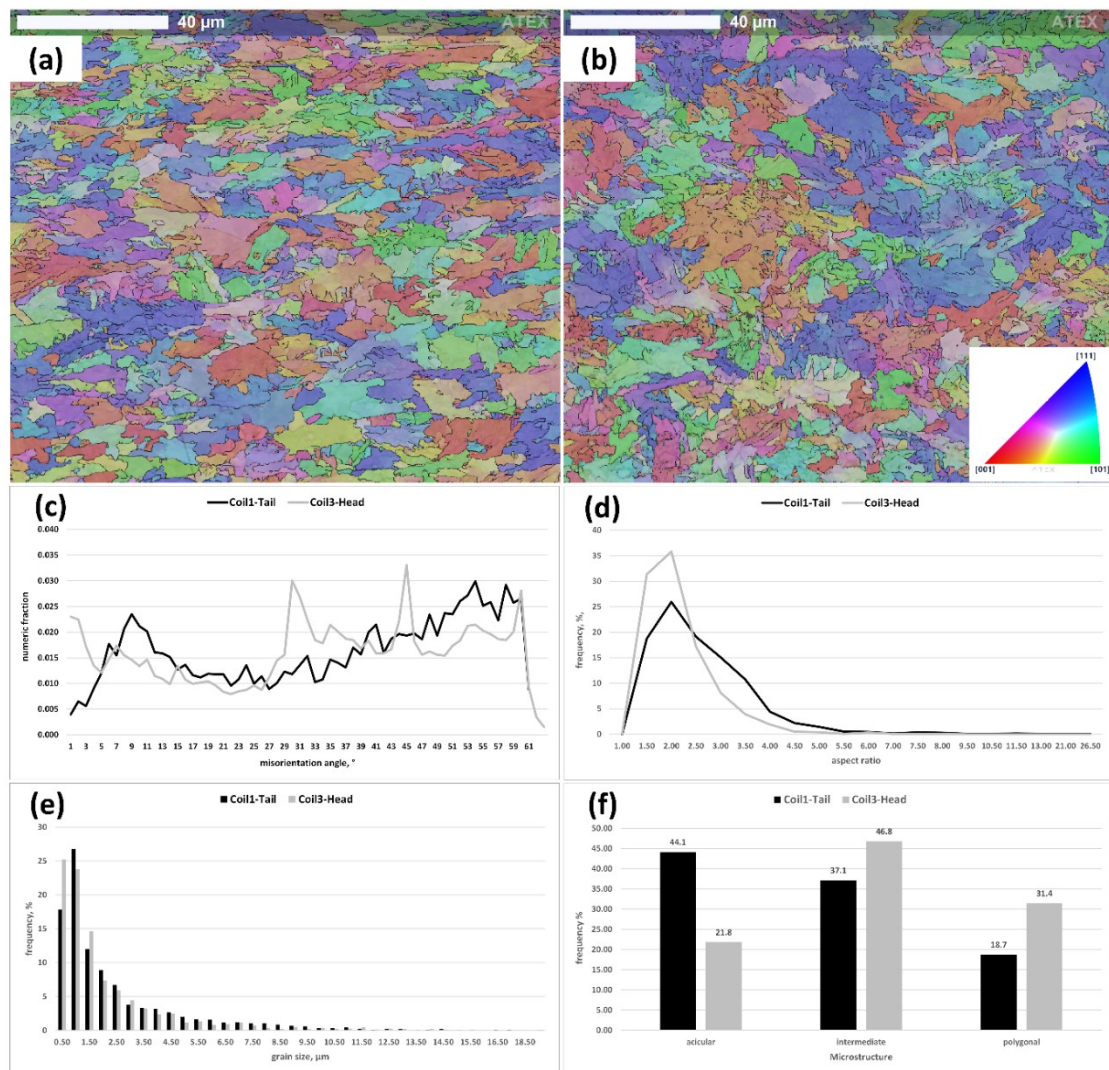


Figure 3.3. IPF maps, (a) and (b), according to electron backscatter diffraction for the Coil1-Tail and Coil3-Head, respectively. (c) Misorientation angle versus numeric

fraction, (d) aspect ratio frequency, (e) grain size frequency, and (f) microstructure type frequency, for Coil1-Tail and Coil3-Head.

The criteria developed elsewhere (39) were used to distinguish different microstructures, based on the aspect ratio and misorientation angles:

- Acicular ferrite: aspect ratio higher than 2.3 and grain boundary angles (higher numeric fraction) between 50° and 65°;
- Polygonal ferrite: aspect ratio of less than 1.5, while large polygonal ferrite grains (grain size >150 μm) with aspect ratios higher than 1.5 can be differentiated by their low mean misorientation, lower than 3°; and
- Bainite: the rest of the microstructure after the accurate classification of acicular ferrite and polygonal ferrite.

The grains that were not according to these criteria were classified as “intermediate” once the microstructures are not like the typical appearance of bainite, according to (40). The IPF maps, Figures 3.3 (a) and (b), show that Coil1-Tail appears to present a significantly more acicular microstructure than Coil3-Head, which is more polygonal. Figure 3.3 (c) compares the grain boundary misorientation angle versus the numeric fraction for the microstructures of the two samples. Figure 3.3 (d) compares the aspect ratio for the two samples. It is possible to see that Coil3-Head has a higher frequency of lower aspect ratios, lower than 2.50, if compared with Coil1-Tail, which has a higher frequency between 2.50 and 5.00. Figure 3.3 (e) shows the grain size frequency for the two samples. Coil3-Head presents smaller grain sizes if compared with Coil1-Tail. The numerical fraction according to the misorientation angles and the number of large peaks for samples Coil1-Tail and Coil3-Head can be seen in Table 3.4.

Table 3.4. Results of Numeric Fraction and Large Peaks according to some angle ranges: Coil1-Tail and Coil3-Head.

angle range	Coil1-Tail		Coil3-Head	
	% (Numeric Fraction)	Large Peaks	% (Numeric Fraction)	Large Peaks
1-24°	32.1	1: 9°	30.9	-
35-45°	19.0	-	21.8	-
50-65°	29.4	2: 54 & 58°	23.3	1: 60°

Coil1-Tail presents larger numeric fraction, 32.1%, in the range 1° to 24°, with one large peak at 9° and two large peaks at high misorientation angles, 54° and 58°, in the range 50° to 65°. Coil3-Head presents, if compared with Coil1-Tail, higher numeric fraction in the range 35° to 45°, 21.8%, and lower numeric fraction in the range 50° to 65°, with a large peak at 60°. The range 50° to 65° presented the higher numeric fraction difference between the two samples, where Coil1-Tail has a large numeric fraction of high misorientation angles, 29.4%, if compared with Coil3-Head, 23.3%. An analysis of variance was performed for the aspect ratio and grain size results to determine if there were statistical difference between the means of the two samples. The results are shown in Table 3.5.

Table 3.5. Summary of Analysis of Variance for Grain Size and Aspect Ratio for Coil1-Tail and Coil3-Head.

Aspect Ratio						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Mean</i>	<i>Variance</i>		
Coil1-Tail	1316	3163.62	2.40	1.95		
Coil3-Head	1193	2289.15	1.92	0.57		
<i>Variation Sources</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>P-Value</i>	<i>Critical F</i>
between groups	147.3	1	147.3	113.8	0.00	3.85
inside groups	3245.1	2507	1.3			
total	3392.4	2508				

Grain Size						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Mean</i>	<i>Variance</i>		
Coil1-Tail	1948	4423.31	2.27	6.92		
Coil3-Head	2154	4245.07	1.97	6.82		
<i>Variation Sources</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>P-Value</i>	<i>Critical F</i>
between groups	92.01	1	92.0	13.4	0.00	3.84
inside groups	28139.7	4100	6.9			
total	28231.7	4101				

Coil1-Tail has a mean aspect ratio of 2.40, higher than Coil3-Head with 1.92; the difference is equal to 0.48. For Coil1-Tail, the mean grain size is 2.27 μm , and for Coil3-Head, the grain size is 1.97 μm . The P value, for both analyses, was lower than the significance level adopted ($\alpha = 0.05$), so we can reject the null hypothesis, which states that the means are equal. The aspect ratio and grain size mean per sample are statistically different. Coil3-Head has a finer structure if compared with Coil1-Tail, while Coil1-Tail has a microstructure more acicular if compared with Coil3-Head. The finer microstructure, characterized by the smaller grain size, is the cause of the higher yield strength, tensile strength and hardness of the Coil3-Head if compared with the Coil1-Tail. A possible mechanism to explain the influence of cooling rate on grain size can be seen on a previous study (41), that relates small grain sizes with a higher density of lath boundaries and a higher fraction of high angle grain boundary, which are formed with an increased cooling rate from a recrystallized austenite. The microstructure of

Coil3-Head is more refined, with a small grain size, probably because of the combined densities of lath boundaries and high angle grain boundary (HAGB). The (FT – CT) parameter for Coil3-Head is equal to 338°C, higher if compared to Coil1-Tail, equal to 277°C.

- Coil1-Tail: The microstructure of this sample is composed of acicular ferrite, because it has an increased proportion of high misorientation angles in the range 50° to 65°, and the mean aspect ratio is higher than 2.3. The IPF image shows a more acicular microstructure, sometimes pancaked, if compared with the other sample.
- Coil3-Head: This sample has a mean aspect ratio higher than 1.5. According to the criteria used (20), it is not considered completely polygonal.

Figure 3.3 (f) shows the classification of both microstructures. For the acicular ferrite, Coil1-Tail presents 44.1% of the grains with the aspect ratio higher than 2.3, and the numerical fraction of misorientation grain angle between 50° and 65° is equal to 29.4%. The other sample, Coil3-Head, presents 21.8% of the grains with the aspect ratio higher than 2.3 and the numerical fraction of misorientation between 50° and 65° is equal to 23.3%. For the polygonal ferrite, the situation is inverse, once Coil3-Head presents nearly twice the grains classified as polygonal if compared with Coil1-Tail. For Coil1-Tail, most of the grains were classified as acicular ferrite (44.1%), followed by the intermediate (37.1%) and, finally, the polygonal ferrite classification (18.7%). For Coil3-Head, the situation is different, most of the grains were classified as intermediate (46.8%), followed by polygonal ferrite (31.4%) and acicular ferrite (21.8%). The samples presented different misorientation distributions according to the angle range. The grain boundary misorientation of acicular ferrite is influenced by the Kurdjumov–Sachs orientation relationships with the previous austenite, which nucleated the acicular ferrite grains (40, 42, 43). The characteristic misorientation angle distribution for acicular ferrite, according to Kurdjumov–Sachs orientation relationships, is described to have two peaks between 50° and 65°, low misorientation in the range 35° and 45°, and a considerable amount of misorientations of less than 25° (44), and this feature can be seen on Coil1-Tail. This study confirms what was seen in previous works (40, 42, 43). When a crack propagates, it deflects when it meets

with a randomly oriented acicular ferrite plate. Because of this, the steel with a microstructure based on acicular ferrite is provided with superior toughness (40).

3.3.2. Toughness

Figure 3.4 shows the ductile-to-brittle transition temperature curves for longitudinal and transverse samples, 10 X 10 mm. (a) Coil1-Head, (b) Coil1-Tail, (c) Coil2-Head, (d) Coil2-Tail, (e) Coil3-Head, and (f) Coil3-Tail. for all samples. For the test performed on the longitudinal orientation, a small variation on the results is observed for the test temperature from +20°C to -40°C for most of the samples.

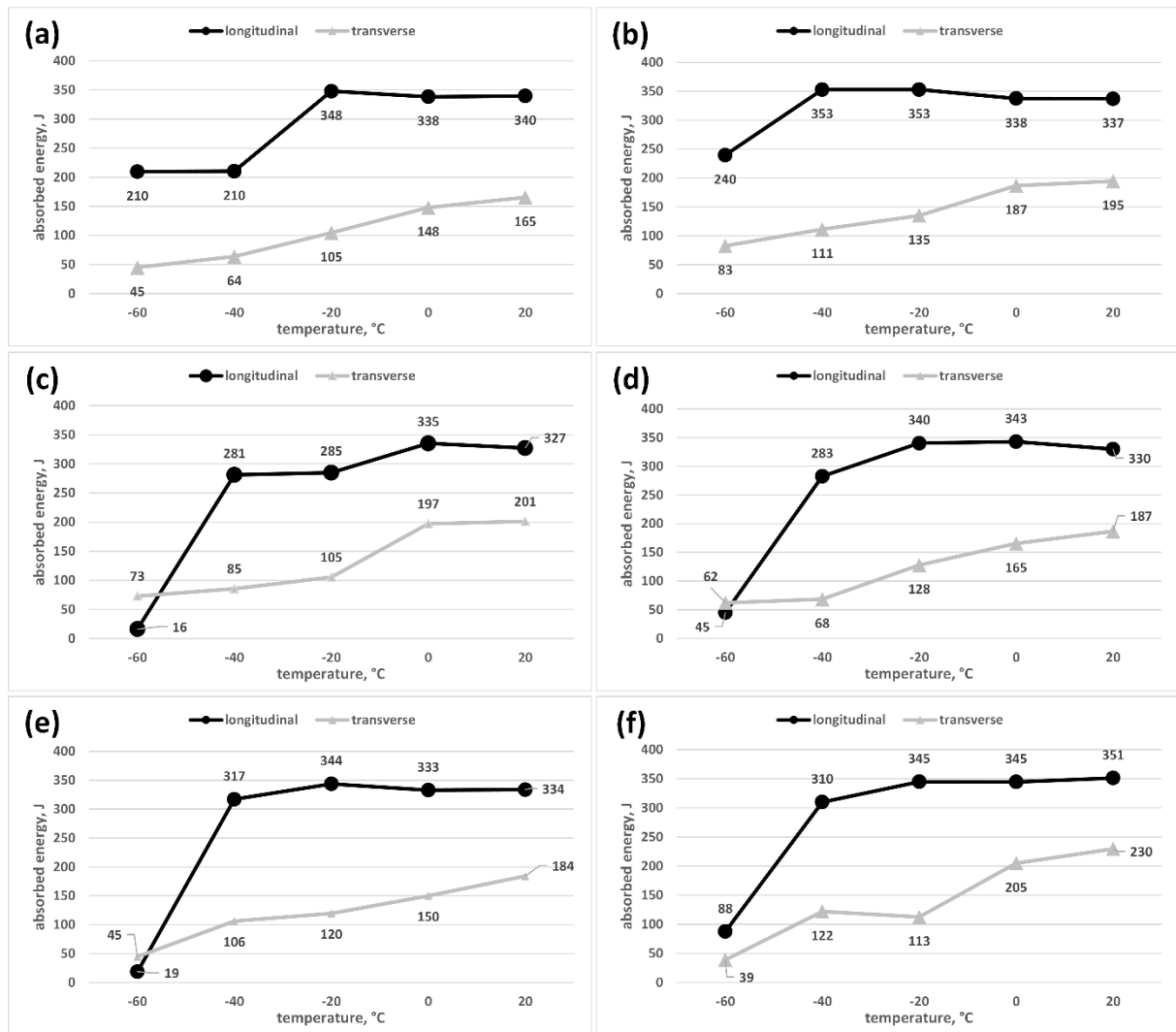


Figure 3.4. Ductile-to-brittle transition temperature curves for longitudinal and transverse samples, 10 X 10 mm. (a) Coil1-Head, (b) Coil1-Tail, (c) Coil2-Head, (d) Coil2-Tail, (e) Coil3-Head, and (f) Coil3-Tail.

The sample with the lower results for tensile properties, Coil1-Tail (Figure 3.4 (b)), shows high stability for the toughness from 20°C to -40°C. This is the sample with the higher toughness value at -40°C and -60°C. The sample with the better results for tensile properties, Coil3-Head (Figure 3.4 (e)), presents similar toughness values of Coil1-Tail from 20°C to -40°C, mainly for the transverse samples, and one of the lowest values at -60°C. The sample with the best results of toughness at the test temperature equal to -60°C is that with the acicular ferrite microstructure: Coil1-Tail, shown in Figures 3.3 (f) and 3.4 (b). The high proportion of high angle boundaries for

Coil1-Tail is mainly responsible for the superior toughness characteristics of acicular ferrite (42, 44).

3.3.3. TMCP Parameters Influence on Tensile and Toughness Properties

According to Figures 3.5 (a) to (c), it is possible to verify the influence of the temperature parameters, FT, CT, and (FT – CT), on YS and TS and (FT – CT) on toughness (Figures 3.5 (d) to (h)).

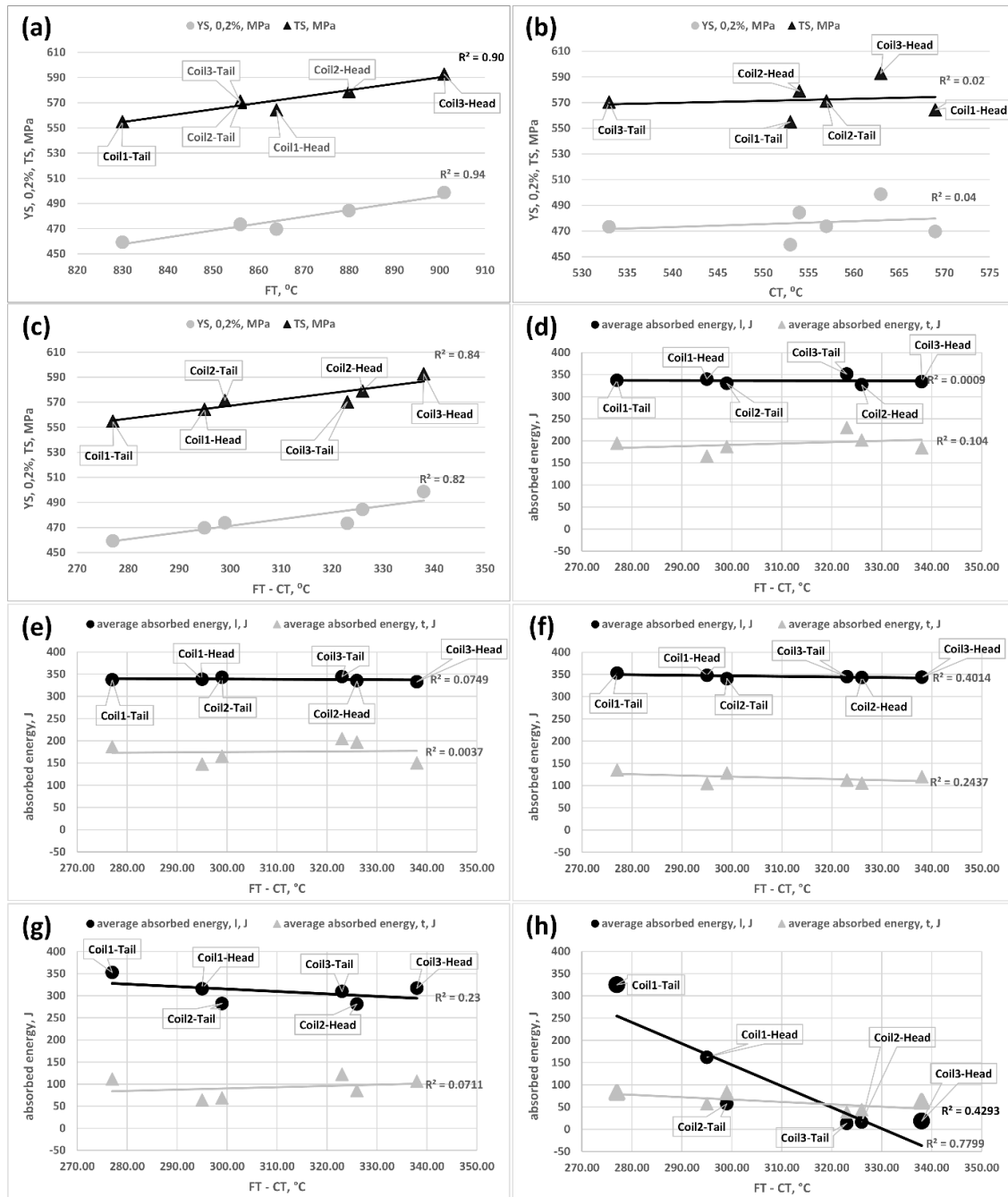


Figure 3.5. Variation of tensile properties with (a) finishing temperature (FT), (b) coiling temperature (CT), and (c) (FT - CT) and average toughness versus (FT - CT) (d) +20°C, (e) 0°C, (f) -20°C, (g) -40°C, and (h) -60°C.

Coil3-Head, with the highest tensile properties, was rolled with the highest FT. Coil1-Tail, with the lowest tensile properties, was rolled with the lowest FT (Figure 3.5 (a)). In this case, with higher values of (FT - CT), the values of YS and TS are also higher (Figure 3.5 (c)). This parameter, (FT - CT), has a considerable influence on the

tensile properties. Although the variation on the rolling temperatures, FT and CT, the variation on the tensile and toughness was rather small. It shows that the alloy design presents good robustness against rolling variation. In general, the (FT – CT) parameter does not seem to have a profound influence on the toughness values, for temperatures between +20° and –40°C. At –60°C the (FT – CT) parameter has a high influence on toughness, especially for the longitudinal samples, shown in Figure 3.5 (h).

In general, the coils presented different values of reduction on roughing passes. The finishing passes reductions, F9, F10, and F11, were similar (Figure 3.1 (a)). For both coils, the rolling temperatures, during the roughing, were higher than T_{nr} for this steel, 1010°C, according to (37) (Figure 3.1 (b)). For both coils, the rolling temperatures, during the finishing rolling, were higher than A_{r3} for this steel, 770°C, according to (37) (Figure 3.1 (b)), although the temperatures for Coil3-Head were higher for F9, F10, and F11. Because of the differences on the TMCP parameters, there were significant differences in the metallurgical properties of the samples collected. According to Figures 3.2 (a) to (f) and the IPF map, Figures 3.3 (a) and 3.3 (b), there are different microstructures, ranging from polygonal ferrite to acicular ferrite. Coil1-Tail has a predominantly acicular ferrite microstructure whereas Coil3-Head presents some polygonal ferrite microstructure (Figure 3.3 (f)). These samples show the lowest and the highest values of tensile properties, respectively, and opposite results for the toughness, with the best results for Coil1-Tail, with the high proportion of acicular ferrite. When analyzing the influence of rolling temperature parameters on the tensile properties, Figures 3.5 (a) to (c), a significant influence of FT and (FT – CT) was verified in both YS and TS, the higher the (FT – CT), the higher the YS and TS once the grain size is smaller, as discussed in the section 3.3.1. Also, because of the smaller grain size (Table 3.5), the hardness of Coil3-Head is higher (Figure 3.2 (h)). The toughness shows similarities between the two samples, from the temperatures ranging from +20°C to –40°C. However, at the test temperature of –60°C, the longitudinal average absorbed energy for Coil3-Head presents a significant drop compared with the result obtained at –40°C. For the sample with the most acicular ferrite microstructure, Coil1-Tail, there was no such a sharp drop in toughness at –60°C (Figure 3.4 (b)). These results can be a subject to be studied in another project.

The presence of a sample with most of the microstructures being acicular ferrite (Coil1Tail), and another sample with part of microstructure being acicular ferrite (Coil3Head), shows that there was boron segregation into the grain boundaries and are according to other studies that confirms that boron is capable to promote the acicular ferrite microstructure in the Nb-Ti-HSLA steels (30). This fact caused the reduction of the polygonal ferrite nucleation on this sample. The segregation of boron on the grain boundaries, on nonequilibrium conditions, is highly dependent on cooling rate and predeformation, or rolling reduction (21 to 28). These two parameters influence the boron segregation to the grain boundaries. If we consider, for both coils, the same temperature range, 1000°C, for deformation before the last three finishing passes, Coil1-Tail showed a lower percentage of rolling reduction during the last roughing pass, R8 (22.4%), if compared with Coil3-Head, 25.4%. For R7 pass, the same trend on reduction was observed, 26.9% for Coil1-Tail and 29.8% for Coil3-Head. If Coil1Tail presented a pass schedule with more reduction on the R7 and R8 passes, more boron segregation to the grain boundaries could be expected (21 to 28) causing a more acicular final microstructure (See Table 3.3 (f)), with higher toughness. Another process aspect that can influence the more pronounced segregation of boron for Coil1-Tail if compared with Coil3-Head is the temperature difference between R8 pass and F9 pass for the two samples. For Coil1-Tail, it was 139°C, and for Coil3-Head, it was 93°C, according to Figure 3.1 (b). The nonequilibrium segregation is very susceptible to cooling rate and pass reduction (21 to 28), and Coil1-Tail presented a more accentuated temperature reduction between the end of the roughing rolling (R8) and the starting of the finishing rolling (F9): The cooling between roughing and finishing of Coil1-Tail was higher when compared with Coil3-Head. The rolling parameter differences, especially the cooling, between the two coils appear to have a pronounced influence on boron segregation, increasing it for Coil1-Tail, on the grain boundaries, which is associated with the presence of more acicular ferrite on this sample. These austenitic grain boundaries can be understood as the places where the vacancies disappear and the boron concentration differences among the grain interior and the grain boundary motivate the diffusion of these vacancies and vacancy-boron complexes (19, 20, 21). The segregation of boron to the boundaries induces a suppression of polygonal ferrite nucleation over a wide range of cooling rates once there is a synergy between boron and niobium. The nucleation of acicular ferrite is

caused by the incidence of TiN–NbC in the austenite grain boundaries, and the boron diffused to the grain boundaries of the austenite helps to increase the NbC in the TiN–NbC compound, depleting the carbon on the vicinities, increasing the acicular ferrite nucleation (30–35). For Coil1-Tail, the interparticle distance between NbC and TiN, which allows diffusional growth of TiN–NbC, probably is lower than 200 nm (31), and this distance can be controlled by the amount of reduction that is performed at the last roughing passes and by the temperature difference between the end of roughing and the start of the finishing passes.

The findings of this study confirm, according to previous studies, that the boron nonequilibrium segregation towards the austenitic grain boundaries is influenced by the cooling rate between the roughing and the finishing rolling and the predeformation or rolling reduction. A predominantly acicular ferrite was associated with high cooling during the last finishing passes. With higher pass reductions on the last roughing passes, more boron segregation to the austenitic grain boundaries could be expected. The amount of segregated boron will define the final microstructure, more acicular or less acicular, according to figure 3.3 (f), improving or deteriorating the toughness.

3.4. Conclusions

The temperature and rolling reductions presented a significant impact on the tensile properties, hardness, and toughness results. The results of higher tensile properties are a function of the cooling rate between the end of the rolling (FT) and the end of the coiling (CT). It is possible to increase the tensile strength with a minor negative change in elongation. The steel microalloyed with boron, niobium, and titanium presented solid results of toughness from the test temperature of 20°C to –40°C, but these results are dependent on how the TMCP parameters are performed. The novelty of this study was to show that the boron non-equilibrium segregation to austenitic grain boundaries, due to adjustment of thermomechanical processing parameters, increases the NbC in the TiN–NbC compound, depleting the carbon in solution in the neighboring of the boundaries and promotes acicular ferrite nucleation (mechanism that involves a synergy between boron and niobium) resulting in superior toughness.

The tensile properties of the samples met the ASTM A1018 HSLAS Grade 65 Class 1 specification. The toughness results would be approved in technical standards for shipbuilding and pipelines, for example. The results suggest that boron, on an Nb-HSLA steel, is efficient for increasing tensile properties and hardness. The toughness was high, after the correct adjustments of the TMCP parameters. The variation in strength, elongation and toughness is rather small, showing that the alloy has a good robustness against process variation. The results meet the goals initially proposed, to produce coils with high tensile properties according to the Grade 65 steel and to get useful insights about the influence of TMCP process in the product characteristics, especially on the toughness.

Slight changes in the TMCP rolling process can deeply influence the metallurgical properties of Nb-HSLA steels microalloyed with boron, increasing the tensile properties and keeping high toughness values. Better toughness results could be expected with higher pass reductions on the passes R7 and R8, near 1000°C, as higher pass reduction is expected to increase the boron segregation. The cooling between the end of the roughing rolling and the starting of the finishing rolling appears to play a significant role on the boron segregation. According to other studies a higher pass reduction could be used to improve even more the toughness, through the increasing of boron segregation to the austenitic grain boundaries.

These results show that boron is a valuable alloying choice to substitute costly alloying elements, such as chromium and molybdenum when these elements are used with the objective to increase the tensile properties. As a future study, investigations about the precipitates according to different rolling parameters and boron segregation will be performed and the influence of welding parameters on the weldability of the Nb–Ti–HSLA steel used on this study.

3.5. Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

3.6. Acknowledgments

Both authors acknowledge the support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Pró-reitoria de Pesquisa (PRPq), from Universidade Federal de Minas Gerais, and Gerdau S/A. A.P.O. also thanks all the committed colleagues from Presidente Arthur Bernardes Steelworks for their valuable and indispensable support.

References

1. J. R. Davis, Carbon and alloy steels. In: Davis, J. R. High-Strength Low-Alloy Steels. Alloying: Understanding the Basics. Ed. 01, Materials Park, OH, ASM International, 2001, vol. 1, 193–206.
2. A. Terzic, M. Calcagnotto, S. Guk, T. Schulz, R. Kawalla, Influence of Boron on transformation behavior during continuous cooling of low alloyed steels, *Materials Science and Engineering: A*, 2013, vol. 584, 32–40, ISSN 0921-5093.
3. R. Bloniarz, J. Majta, C. Trujillo, E. Cerreta, K. Muszka, The mechanisms for strengthening under dynamic loading for low carbon and microalloyed steel, *International Journal of Impact Engineering*, 2018, vol. 114, 53–62, ISSN 0734-743X.
4. J. Zhao, Z. Jiang, Thermomechanical processing of advanced high strength steels, *Progress in Materials Science*, 2018, vol. 94, 174–242, ISSN 0079-6425.
5. I. Zurutuza, N. Isasti, E. Detemple, V. Schwinn, H. Mohrbacher, P. Uranga, Effect of Nb and Mo additions in the microstructure/tensile property relationship in high strength quenched and quenched and tempered boron steels. *Metals* 2021, vol. 11, 29.
6. E. Lopez-Chipres, I. Mejia, C. Maldonado, A. Bedolla-Jacuinde, J. M. Cabrera, Hot ductility behavior of boron microalloyed steels, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 460–461, 464–470, ISSN 0921-5093.
7. K. F. Rodríguez-Galeano, R. Rodríguez-Baracaldo, A. Mestra-Rodríguez, J. M. Cabrera-Marrero, J. J. Olaya-Florez, Influence of boron content on the fracture toughness and fatigue crack propagation kinetics of bainitic steels, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2016, vol. 86, Part B, 351–360, ISSN 0167-8442.

8. S. R. Amirabadizade, S. Shafinia, H. Sabet, S. Mirdamadi, H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, The effect of boron on the impact energy of low-carbon steel weld metal at low temperatures. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2018, vol. 7, 143–152.
9. H-J. Kim, S-H. Jeon, W-S. Yang, B-G. Yoo, Y-D. Chung, H-Y. Ha, H-Y. Chung, Effects of titanium content on hydrogen embrittlement susceptibility of hot-stamped boron steels, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 735, 2067–2080, ISSN 0925-8388.
10. J. R. Yang, C. Y. Huang, S. C. Wang, The development of ultra-low-carbon bainitic steels, *Materials & Design*, 1992, vol. 13, issue 6, 335–338, ISSN 0261-3069.
11. K. Zhu, C. Oberbillig, C. Musik, D. Loison, T. Lung, Effect of B and B+Nb on the bainitic transformation in low carbon steels, *Materials Science and Engineering: A*, 2011, vol. 528, issue 12, 4222–4231, ISSN 0921-5093.
12. H. Tervo, A. Kaijalainen, T. Pikkarainen, S. Mehtonen, D. Porter, Effect of impurity level and inclusions on the ductility and toughness of an ultra-high-strength steel, *Materials Science and Engineering: A*, 2017, vol. 697, 184–193, ISSN 0921-5093.
13. S. Koley, A. Karani, S. Chatterjee, M. Shome, Influence of boron on austenite to ferrite transformation behavior of low carbon steel under continuous cooling, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018, 27, 10.1007/s11665-018-3459-7.
14. H. Tamehiro, M. Murata, R. Habu, M. Nagumo, Optimum microalloying of niobium and boron in HSLA steel for thermomechanical processing. In: 110th ISJI Meeting, Niigata University, Niigata, The Iron and Steel Institute of Japan, 1985, 120–129.
15. A. Massip, L. Meyer, Heavy plate and hot rolled strip of bainitic steels with very Low carbon content, *Stahl und Eisen* 1978, vol. 98, 19, 989–996.
16. H. Nakasugi, H. Matsuda, H. Tamehiro, Alloys for the 80's, *Climax Molybdenum*, Ann Arbor, June 1980.
17. K. Matsumoto, T. Taira, K. Ume, T. Hyodo, K. Tsukada, K. Arikata, *Tetsu-to-Hagane*, 69, 51350, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1984, vol. 24, B92.
18. T. Hashimoto, H. Ohtani, M. Nakanishi, Y. Komizo, Y. Fujishiro, *Tetsu-to-Hagane*, 1983, vol. 69, A309.

19. S. Kim, Y. Kang, C. Lee, Effect of thermal and thermo-mechanical cycling on the boron segregation behavior in the coarse-grained heat-affected zone of low-alloy steel, *Materials Characterization*, 2016, vol. 116, 65–75, ISSN 1044-5803.
20. E. López-Chipres, I. Mejía, C. Maldonado, A. Bedolla-Jacuinde, M. El-Wahabi, J. Cabrera, M. Hot flow behavior of boron microalloyed steels, *Materials Science and Engineering: A*, 2008, vol. 480, issues 1–2, 49–55, ISSN 0921-5093.
21. K. Banks, S. Waldo, A. Tuling, Inconsistent flow stress in low carbon boron steels during finishing, *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 421, issues 1–2, 307–316, ISSN 0921-5093.
22. X. L. He, Y. Y. Chu, J. J. Jonas, The grain boundary segregation of boron during isothermal holding, *Acta Metallurgica*, 1989, vol. 37, issue 11, 2905–2916, ISSN 0001-6160.
23. M. Djahazi, X. L. He, J. J. Jonas, G. E. Ruddle, *Proceedings of an International Symposium on Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels*, A. J. DeArdo, ed., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1988, 69–78.
24. X. L. He, L. T. Mavropoulos, J. J. Jonas, *Conference on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steel and Other Metals*, Tokyo, Japan, Iron and Steel Institute of Japan, 1988, 106.
25. T. M. Williams, A. M. Stoneham, D. R. Harries, *Metal Science*, 1976, vol. 10, 14.
26. Y. Y. Chu, X. L. He, L. Tang, T. D. Xu, T. Ko, *International Symposium on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Minakami Spa, Japan, 1985, 587.
27. R. G. Faulkner, Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *Journal of Materials Science*, 1981, vol. 16, 373–383.
28. L. Karlsson, H. Norden, *Stainless Steels '84, 85*. Institute of Metals, London, 1985.
29. X. L. He, M. Djahazi, J. J. Jonas, J. Jackman, The non-equilibrium segregation of boron during the recrystallization of Nb-treated HSLA steels. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, vol. 39 (10), 2295–2308.
30. Z. J. Xie, C. J. Shang, X. L. Wang, X. P. Ma, S. V. Subramanian, R. D. K. Misra, Microstructure–property relationship in a low carbon Nb-B bearing ultra-high strength steel by direct-quenching and tempering, *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 727, 200–207, ISSN 0921-5093.
31. S. V. Subramanian, M. Xiaoping, N. Wenjin, Z. Xiaobing, Application of nano-scale precipitate engineering of TiN–NbC composite in 32mm K60-E2 grade plate rolling.

- In: HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels, Springer, Cham, 2015.
32. Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, D. Raabe, Segregation of boron at prior austenite grain boundaries in a quenched martensitic steel studied by atom probe tomography, *Scripta Materialia*, 2015, vol. 96, 13–16, ISSN 1359-6462.
 33. C. Fossaert, G. Rees, T. Maurickx, H. K. D. H. Bhadeshia, The effect of niobium on the hardenability of microalloyed austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, vol. 26, 21–30.
 34. X. L. Wang, Z. Q. Wang, L. L. Dong, C. J. Shang, X. P. Ma, S. V. Subramanian, New insights into the mechanism of cooling rate on the impact toughness of coarse grained heat affected zone from the aspect of variant selection. *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 704, 448–458.
 35. A. Lambert-Perlade, T. Sturel, A. F. Gourgues, J. Besson & A. Pineau, Mechanisms and modeling of cleavage fracture in simulated heat-affected zone microstructures of a high-strength low alloy steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35, 1039–1053.
 36. Y. Shao, C. Liu, Z. Yan, H. Li, Y. Liu, Formation mechanism and control methods of acicular ferrite in HSLA steels: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, vol. 34, issue 5, 737–744, ISSN 1005-0302.
 37. A. Oliveira, B. Gonzalez, The engineering behind the mechanical properties enhancement on HSLA steels, microalloyed with niobium: effects of boron and titanium. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, 9372–9379.
 38. B. Beausir and J.-J. Fundenberger: analysis tools for electron and x-ray diffraction, ATEX—software, Université de Lorraine—Metz, 2017, www.atex-software.eu, accessed 26 September 2021.
 39. S. L. Shrestha, A. J. Breen, P. Trimby, G. Proust, S. P. Ringer, J. M. Cairney, An automated method of quantifying ferrite microstructures using electron backscatter diffraction (EBSD) data, *Ultramicroscopy*, 2014, vol. 137, 40–47, ISSN 0304-3991.
 40. H. K. D. H. Bhadeshia, J. W. Christian, Bainite in steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1990, vol. 21, 767–797.
 41. H. Zhao, E. J. Palmiere, Influence of cooling rate on the grain-refining effect of austenite deformation in a HSLA steel, *Materials Characterization*, Volume 158, 2019, 109990, ISSN 1044-5803.

42. A.-F. Gourgues, H. M. Flower, T. C. Lindley, Electron backscattering diffraction study of acicular ferrite, bainite, and martensite steel microstructures, *Materials Science and Technology*, 2000, vol. 16:1, 26–40.
43. M. Díaz-Fuentes, A. Iza-Mendia, I. Gutiérrez, Analysis of different acicular ferrite microstructures in low-carbon steels by electron backscattered diffraction. Study of their toughness behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, vol. 34, 2505–2516.
44. E. Novillo, D. Hernández, I. Gutiérrez, B. López, Analysis of ferrite grain growth mechanisms during γ - α transformation in a niobium alloyed steel using EBSD, *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 385, issues 1–2, 83–90, ISSN 0921-5093.

Nos capítulos seguintes discute-se as considerações finais, as conclusões, quais foram as contribuições originais dessa tese de doutorado e sugere-se alguns trabalhos futuros, surgidos de questões levantadas ao longo desse estudo.

CAPÍTULO 4 – Considerações finais

Na primeira etapa deste projeto, conforme se discute no capítulo 2, foram laminadas duas bobinas, uma de cada aço. Os resultados dessa laminação mostraram que a adição de boro em aços micro-ligados ao nióbio proporciona aumento das propriedades mecânicas de tração e da dureza. Os resultados dos testes de torção confirmaram parcialmente o que se esperava de trabalhos anteriores, ou seja, o aumento de T_{nr} e a redução de Ar_3 , sendo que apenas o aumento de T_{nr} foi observado. Devido à adição de boro, o aço ARBL + boro apresenta uma microestrutura aparentemente mais acicular se comparado ao aço ARBL, o que se reflete em maior limite de escoamento, limite de resistência, dureza e menor alongamento. Os resultados obtidos sugeriram que a adição de boro em aços ARBL é capaz de aumentar o limite de escoamento, resistência à tração, dureza e diminuir levemente o alongamento. Nesta primeira etapa foi verificado que, em função das especificações técnicas consideradas, a adição de boro aos aços ARBL é uma opção válida para melhorar as características de resistência mecânica dos aços, com resultados de tenacidade que podem vir a atender sem comprometer a ductilidade.

Na segunda etapa do projeto, de acordo com o capítulo 3, foram laminadas três bobinas de aço ARBL + boro. Foram utilizados diferentes esquemas de laminação TMCP de modo a se verificar quais os impactos nos resultados obtidos em função de pequenas mudanças no processo de laminação. As temperaturas e reduções dos passes de laminação apresentaram impacto significativo nas propriedades de tração, dureza e tenacidade. É possível aumentar tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência com uma pequena redução no alongamento. O aço ARBL + boro apresentou bons resultados de tenacidade nas temperaturas de teste entre 20°C a -40°C, mas esses resultados foram dependentes dos parâmetros TMCP utilizados.

A segregação do boro para os contornos de grão está associada ao resfriamento entre o final da laminação de desbaste e o início da laminação de acabamento (Redução de temperatura) e reduções nos passes de laminação de desbaste em temperaturas pouco acima de T_{nr} . Os resultados mostram que determinados ajustes de processamento TMCP estão associados a maior tenacidade,

cujo mecanismo envolve a segregação de boro para os contornos de grão austeníticos. O boro segregado nos contornos acarreta a nucleação da ferrita acicular através de um mecanismo que envolve a combinação entre o boro e o nióbio. A difusão do boro nos contornos de grão promove o crescimento acelerado de NbC no composto TiN-NbC que ocorre nos contornos de grão da austenita, e há um esgotamento do carbono em solução próximo aos contornos de grão da austenita, promovendo assim a nucleação de ferrita acicular. Os resultados de propriedades mecânicas em tração são aprovados em normas técnicas para construção naval e tubos de condução de petróleo e gás, por exemplo. Os resultados de tenacidade se mantiveram elevados, de acordo com os ajustes realizados nos parâmetros TMCP. O projeto permitiu entender que mudanças sutis no processo de laminação TMCP podem influenciar profundamente a microestrutura e as propriedades dos aços ARBL + boro. É possível tornar a microestrutura mais ou menos acicular em função da escolha dos parâmetros de laminação TMCP, como verificado nos resultados de ensaio EBSD. Esses resultados mostram que o boro, em conjunto com o nióbio e o titânio, é uma opção interessante de elemento de micro-liga visando a substituição de elementos de liga de alto custo, como o cromo, o manganês, o vanádio e o molibdênio, dentre outros, utilizados para aumento de resistência mecânica dos aços. Os resultados atendem aos objetivos inicialmente propostos além da obtenção de informações úteis sobre a influência do processo TMCP nas características do produto, especialmente na tenacidade.

A novidade deste estudo foi mostrar que a segregação do boro em condições de não equilíbrio para os contornos de grãos austeníticos, devido ao ajuste dos parâmetros de processamento termomecânico, aumenta a quantidade de NbC no composto TiN-NbC, esgotando o carbono em solução na vizinhança dos contornos, promovendo assim a nucleação de ferrita acicular (mecanismo que envolve um efeito combinado do boro com o nióbio) resultando em tenacidade superior.

CAPÍTULO 5 – Conclusões

Os resultados obtidos nessa pesquisa atenderam ao objetivo geral inicialmente proposto. Foi possível determinar, para um aço ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), micro-ligado com nióbio, titânio e boro, quais os impactos de sutis variações no processamento termomecânico nas microestruturas e nas propriedades resultantes, o que inclui as propriedades mecânicas em tração, a dureza e a tenacidade. Portanto, como planejado inicialmente esta pesquisa vem suprir a ausência de informações relativas sobre como essas modificações do processo de laminação influenciam nas características finais do produto laminado.

Foi possível comparar as propriedades de tração e dureza entre os aços com e sem a adição de boro, tendo sido possível perceber que o boro proporciona aumento de resistência mecânica e dureza. Para o aço com adição de boro foi possível atingir todos os objetivos específicos propostos e com as informações obtidas entende-se que foram esclarecidos os mecanismos responsáveis pela influência do boro na formação de microestruturas que foram associadas à elevada tenacidade e resistência mecânica. As melhores condições de processamento termomecânico foram identificadas e com isso determinou-se que aços ARBL+Nb+Ti+B são aptos a proporcionar elevada tenacidade além de resistência mecânica superior a um aço ARBL+Nb.

É importante citar que os resultados obtidos de propriedades de tração e tenacidade, para os aços com adição de boro, são aprovados em graus elevados de normas técnicas onde a tenacidade seja um requisito de produto. Como exemplo cita-se o grau EH40 da norma ASTM A131 (*Standard Specification for Structural Steel for Ships*) onde os resultados obtidos são aprovados. Os resultados obtidos mostram que o boro é uma opção válida visando a substituição de elementos de liga de alto custo, como o cromo, o manganês, o vanádio e o molibdênio.

Considera-se que esse trabalho foi importante para agregar mais conhecimento a seus autores bem como dos interessados em sua leitura.

CAPÍTULO 6 – Contribuição original dessa tese

A contribuição original dessa tese reside na avaliação dos mecanismos pelos quais o boro influencia a tenacidade de aços ARBL e na determinação e análise das condições de processamento TMCP que possibilitam obter uma boa combinação de tenacidade e propriedades mecânicas. Os resultados mostram que os projetos de aço do tipo ARBL + B + Nb + Ti são adequados para serem utilizados em aplicações críticas como construção naval e setor petrolífero (óleo e gás). Foi possível testar, em condições reais de produção, inúmeras configurações de processamento TMCP e avaliar como cada uma delas influencia a microestrutura, as propriedades mecânicas em tração e a tenacidade. Mostrou-se que é possível correlacionar, com base nos ensaios de EBSD, a formação de uma estrutura de ferrita acicular com a segregação do boro para os contornos de grão da austenita em condições de não equilíbrio, o que leva a um aumento na quantidade de NbC no composto TiN–NbC, e, por consequência, a um esgotamento de carbono nas regiões próximas aos contornos.

CAPÍTULO 7 – Sugestões para trabalhos futuros

Os trabalhos futuros envolvidos nesse tema são:

- Caracterização dos precipitados formados através de microscopia de transmissão eletrônica;
- Investigar os mecanismos que influenciam a tenacidade a baixas temperaturas, como -60°C , em função do processamento TMCP;
- Conhecer como o boro influencia na soldabilidade dos aços ARBL, se provoca algum tipo de defeito no produto que sofre aquecimento e resfriamento em função do aporte de energia bem como definir condições de processamento adequado para esses aços caso haja algum tipo de ocorrência deletéria à qualidade.

CAPÍTULO 8 – Bibliografia Geral

1. Davis, J. R. Carbon and Alloy Steels. In: Davis, J. R. High-Strength Low-Alloy Steels. Alloying: Understanding the Basics. Ed. 01, Materials Park, Ohio, ASM International, December 2001, vol. 01, 193-206.
2. LU, Y. Effect of Boron on Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Microalloyed Steels. Montreal (Canadá): McGill University, 2007, 114p (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Minas, Metais e Materiais).
3. Lopez-Chipres, E., Mejia, I., Maldonado, C., Bedolla-Jacuinde, A., Cabrera, J. M. Hot ductility behavior of boron microalloyed steels, Materials Science and Engineering: A, Volumes 460–461, 15 July 2007, Pages 464-470.
4. Lan, L., Qiu, C., Zhou, P., Zhao, D., Li, C., Gao, X., Du L. Effect of boron addition on the microstructures and mechanical properties of thermomechanically processed and tempered low carbon bainitic steels. Acta Metallurgica Sinica (Shenyang, China). Vol.24, No.6, pp 473-486, December 2011.
5. Akselsen, O.M., Grong, O., Kvaale, P.E. A Comparative Study of the Heat Affected Zone (HAZ) Properties of Boron Containing Low Carbon Steels, Metallurgical Transactions A, September 1986, Volume 17, Issue 9, pp 1529–1536.
6. Zhu, K, Oberbillig, C, Musik, C, Loison, D, lung, T. Effect of B and B+Nb on the bainitic transformation in low carbon steels. Materials Science and Engineering: A, Volume 528, Issue 12, 15 May 2011, Pages 4222-4231.
7. Mejíaa, I., Bedolla-Jacuinde, A., Maldonado C., Cabrera, J.M. Hot ductility behavior of a low carbon advanced high strength steel (AHSS) microalloyed with boron. Materials Science and Engineering: A, Volume 528, Issues 13–14, 25 May 2011, Pages 4468-4474.
8. Hu, J., Du, L.-X. Ma, Y.-N., Sun G.-S., Xie, H., Misra, R.D.K. Effect of microalloying with molybdenum and boron on the micro-structure and mechanical properties of ultra-

low-C Ti bearing steel. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 640, 29 July 2015, Pages 259-266.

9. He, B., Xu, W., Huang, M. Effect of boron on bainitic transformation kinetics after ausforming in low carbon steels. *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 33, Issue 12, December 2017, Pages 1494-1503.

10. Murari, F. D., Costa e Silva, A. L. V., Avillez, R. R. Cold-rolled multiphase boron steels: microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Research and Technology* Volume 4, Issue 2, April–June 2015, Pages 191-196.

11. Kim, H.-J., Jeon, S.-H., Yang, W.-S., Yoo, B.-G., Chung, Y.-D., Ha, H.-Y., Chung, H.-Y. Effects of titanium content on hydrogen embrittlement susceptibility of hot-stamped boron steels. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 735, 25 February 2018, Pages 2067-2080.

12. Liu, W.-J., Li, J., Shi, C.-B., Wang, C.-M. Effect of Micro-alloying Element Boron on the Strengthening of High-Strength Steel Q690D. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, April 2015, Volume 4, Issue 2, pp 102–108.

13. Jun, H.J., Kang, J.S., Seo, D.H., Kang, K.B., Park, C.G. Effects of deformation and boron on microstructure and continuous cooling transformation in low carbon HSLA steels. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 422, Issues 1–2, 25 April 2006, Pages 157-162.

14. Melloy, G. F., Summon, P. R., Podgursky, P. P. Optimizing the boron effect. *Metallurgical Transactions*, October 1973, Volume 4, Issue 10, pp 2279–2289.

15. Stumpf, W., Banks, K. The hot working characteristics of a boron bearing and a conventional low carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 418, Issues 1–2, 25 February 2006, Pages 86-94.

16. Suikkanen, P. Development and processing of low carbon bainitic steels. Oulu (Finlândia): University of Oulu, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering. 2009, 486p (Dissertação acadêmica).
17. Seol, J.B., Gu, G.H., Lim, N.S., Das, S., Park, C.G. Atomic scale investigation on the distribution of boron in medium carbon steels by atom probe tomography and EELS. *Ultramicroscopy*, Volume 110, Issue 7, June 2010, Pages 783-788.
18. Devaa, A., Jha, B.K., Mishra, N.S. Influence of boron on strain hardening behaviour and ductility of low carbon hot rolled steel. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Issue 24, 15 September 2011, Pages 7375-7380.
19. Alqhadafi, W. Laser Welding of Boron and Bainitic Steels. Luleå (Suécia): Luleå University of Technology, Department of Engineering Sciences and Mathematics. 2012, 60p (Mestrado em Engenharia).
20. Terzic, A., Calcagnotto, M., Guk, S., Schulz, T., Kawalla, R. Influence of Boron on transformation behavior during continuous cooling of low-alloyed steels. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 584, 1 November 2013, Pages 32-40.
21. Tamehiro H., Murata, M., Habu, R., Nagumo, M. Optimum microalloying of niobium and boron in HSLA steel for thermomechanical processing. In: 110th ISJI Meeting, October 1985, Niigata University, Niigata, The Iron and Steel Institute of Japan, 120-129.
22. Rodríguez-Galeano, K.F., Rodríguez-Baracaldo, R., Mestra-Rodríguez, A., Cabrera-Marrero, J.M., Olaya-Florez, J.J. Influence of boron content on the fracture toughness and fatigue crack propagation kinetics of bainitic steels. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Volume 86, Part B, December 2016, Pages 351-360.
23. Titova, T.I., Shulgan, N.A., Malykhina, I. Y. Effect of boron microalloying on the structure and hardenability of building steel. *Metal Science and Heat Treatment*, January 2007, Volume 49, Issue 1–2, pp 39–44.

24. Xie, Z.J., Shang, C.J., Wang, X. L., Ma, X.P., Subramanian, S.V., Misra, R.D.K. Microstructure–property relationship in a low carbon Nb-B bearing ultra-high strength steel by direct-quenching and tempering, *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 727, 200–207, ISSN 0921-5093.
25. Subramanian, S.V., Xiaoping, M., Wenjin, N., Xiaobing, Z. Application of nano-scale precipitate engineering of TiN–NbC composite in 32mm K60-E2 grade plate rolling. In: *HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels*, Springer, Cham, 2015.
26. Li, Y. J., Ponge, D., Choi, P., Raabe D. Segregation of boron at prior austenite grain boundaries in a quenched martensitic steel studied by atom probe tomography, *Scripta Materialia*, 2015, vol. 96, 13–16, ISSN 1359-6462.
27. Fossaert, C., Rees, G., Maurickx, T., Bhadeshia, H. K. D. H. The effect of niobium on the hardenability of microalloyed austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, vol. 26, 21–30.
28. Wang, X. L., Wang, Z. Q., Dong, L. L., Shang, C. J., Ma, X. P., Subramanian, S. V. New insights into the mechanism of cooling rate on the impact toughness of coarse grained heat affected zone from the aspect of variant selection. *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 704, 448–458.
29. Lambert-Perlade, A., Gourgues, A.F., Besson, J., Sturel, T., Pineau, A. Mechanisms and modeling of cleavage fracture in simulated heat-affected zone microstructures of a high-strength low alloy steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35, 1039–1053.
30. Shao, Y., Liu, C., Yan, Z., Li, H., Liu, Y. Formation mechanism and control methods of acicular ferrite in HSLA steels: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, vol. 34, issue 5, 737–744, ISSN 1005-0302.

31. Yamanaka, K., Ohmori, Y. Effect of Boron on Transformation of Low-Carbon Low-Alloy Steels, volume 62, 1976, issue 7.
32. Maitrepierre, Ph. Thivellier, D., Tricot, R. Influence of Boron on the Decomposition of Austenite in Low Carbon Alloyed Steels. Metallurgical Transactions A, February 1976, Volume 6A, pp 287–301.
33. López-Chipres, E., Mejía, I., Maldonado, C., Bedolla-Jacuinde, A., El-Wahabi, M., Cabrera, J.M. Hot flow behavior of boron microalloyed steels. Materials Science and Engineering: A, Volume 480, Issues 1–2, 15 May 2008, Pages 49-55.
34. Gao Y.-l., Xue, X.-x., Yang, H. Influence of boron on initial austenite grain size and hot deformation behavior of boron microalloyed steels. Crystals (Open Access Crystallography Journal), Northeastern University (Shenyang, China), 5, 592-607, 2015.
35. Wang, W., Zhang, S., He, X. Diffusion of boron in alloys. Acta Metallurgica et Materialia, volume 43, issue 4, April 1995, Pages 1693-1699.
36. Hu, H., Xu, G., Wang, L., Xue, Z., Zhang, Y., Liu, G. The effects of Nb and Mo addition on transformation and properties in low carbon bainitic steels. Materials & Design, Volume 84, 5 November 2015, Pages 95-99.
37. He, X.L., Chu, Y.Y., Jonas, J.J. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling. Acta Metallurgica, Volume 37, Issue 1, January 1989, Pages 147-161.
38. He, X.L., Chu, Y.Y., Jonas, J.J. The grain boundary segregation of boron during isothermal holding. Acta Metallurgica, Volume 37, Issue 11, November 1989, Pages 2905-2916.

39. Jahazi, M., Jonas, J.J. The non-equilibrium segregation of boron on original and moving austenite grain boundaries. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 335, Issues 1–2, 25 September 2002, Pages 49-61.
40. Azarkevich, A.A., Kovalenko, L.V., Krasnopol'skii, V.M. The optimum content of boron in steel. *Metal Science and Heat Treatment*, January 1995, Volume 37, Issue 1, pp 22–24.
41. Choi, Y.-S. Kim, S.-J., Park, I.-M., Kwon, K.-W., Yoo, I.-S. Boron distribution in a low-alloy steel. *Metals and Materials*, April 1997, Volume 3, Issue 2, pp 118–124.
42. Xie, Z.J., Ma, X.P., Shang, C.J., Wang, X.M., Subramanian, S.V. Nano-sized precipitation and properties of a low carbon niobium micro-alloyed bainitic steel. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 641, 12 August 2015, Pages 37-44.
43. Kong, X., Lan, L., Hu, Z., Li, B., Sui, T. Optimization of mechanical properties of high strength bainitic steel using thermo-mechanical control and accelerated cooling process. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 217, March 2015, Pages 202-210.
44. Bai, D.Q., Yue, S., Maccagno, T., Jonas, J.J. Static Recrystallization of Nb and Nb-B Steels under Continuous Cooling Conditions. *ISIJ International*, Vol. 36 (1996). No. 8, pp. 1084-1093.
45. Hannula, J., Kömi, J., Porter, D.A., Somani, M.C., Kaijalainen, A., Suikkanen, P., Yang, J.-R., Tsai, S.-P. Effect of Boron on the Strength and Toughness of Direct-Quenched Low-Carbon Niobium Bearing Ultra-High-Strength Martensitic Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, November 2017, Volume 48, Issue 11, pp 5344–5356.
46. Kim, D.W., Suh, D.W., Qin, R.S., Bhadeshia, H. K. D. H. Dual orientation and variant selection during diffusional transformation of austenite to allotriomorphic ferrite. *J Mater Sci* 45, 4126–4132 (2010).

Dados biográficos do autor

Alisson é natural de Belo Horizonte, MG. É casado com a Michelle e pai do Henrique Diniz. Graduiu-se em Engenharia Metalúrgica pela UFMG em 1999, e possui passagem por diversas empresas do setor siderúrgico em mais de 22 anos de trajetória profissional. Tem atuado profissionalmente como consultor em diversas áreas do processo siderúrgico: Lingotamento Contínuo de Placas e *Beam Blanks*, Lingotamento Convencional, Laminação de Tiras a Quente, Trefilarias, Laminação de Fio Máquina, Barras e Perfis Estruturais. Coordenou o desenvolvimento de variados produtos para diversas aplicações e além de conduzir processos de certificações de produtos para mercado europeu e naval. Também possui inúmeras participações em projetos de melhoria visando qualidade e satisfação dos clientes das empresas onde atuou.

É mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFMG e doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, também pela UFMG. Sua dissertação de Mestrado foi desenvolvida em Modelos Matemáticos de Previsão de Propriedades Mecânicas de Perfis Laminados, utilizando técnicas de Inteligência Artificial (Redes Neurais Artificiais) e Modelamento Estatístico. Também é pós-graduado, nível MBA/especialista, em Gestão de Negócios e Gestão de Projetos, pela Fundação Dom Cabral. Foi membro do PMI-USA/BR (*Project Management Institute*) entre out./2012 e out./2020.

Atualmente é consultor, com atuação global, da CBMM S/A e de outras empresas do setor siderúrgico, através da NSigma Consulting. É Pesquisador/Professor Convidado da Fundação Dom Cabral, atuando no Núcleo de Inovação e Empreendedorismo e, também, professor do curso “Uso de Inteligência Artificial na Previsão de Propriedades Metalúrgicas de Produtos Siderúrgicos” da Associação Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineração, da qual é associado.