

UTILIZAÇÃO DE METALOGRAFIA COLORIDA NA IDENTIFICAÇÃO DOS MICROCONSTITUINTES DE UM AÇO MICROLIGADO

**C.C.A.Elisei, A.J.Abdalla, T.M.Hashimoto, M.S. Pereira
celisei@feg.unesp.br
Faculdade de Engenharia - Campus de Guaratinguetá.**

RESUMO

Nos aços multifásicos é bastante importante um perfeito entendimento dos mecanismos atuantes nas temperaturas intercrítica e isotérmicas, buscando estabelecer uma correlação entre o processamento térmico realizado, a microestrutura formada (frações volumétricas das fases presentes) e as propriedades mecânicas finais do material (resistência à tração, limite de escoamento e alongamento). Este trabalho tem como objetivo a caracterização microestrutural de um aço multifásico contendo 0,08%C, 0,13%Si e 1,55%Mn, além de adições de molibdênio (0,23%). O material foi submetido a um recozimento intercrítico (740°C, em forno mufla) seguido de tratamento isotérmico (400°C e 300°C, em banho de sal) por cinco diferentes tempos de permanência na temperatura (30s., 120s., 300s., 900s., 3600s.). A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia óptica utilizando-se o reagente Le Pera. Com a aplicação do reagente de Le Pera, foram identificadas a ferrita, bainita, martensita e austenita retida presentes na estrutura multifásica.

PALAVRAS-CHAVE: Reagente de Lê Pera, Aços Multifásicos, Efeito TRIP

INTRODUÇÃO

As mudanças que aconteceram com os materiais, principalmente com os aços, é que tornaram essencial a utilização da metalografia para verificar características e defeitos estruturais. As técnicas desenvolvidas mais utilizadas são as que se utilizam do processo de corrosão controlada (Girault, 1998). Essa técnica consiste em uma corrosão controlada dada pelas diferenças de potencial eletroquímicos que ocorre devido às diferentes áreas e composições químicas.

Os reagentes, em todos os tipos de ataque metalográfica, atuam do mesmo modo, isto é, atacam e dissolvem lentamente o metal. A maneira pela qual o reagente ataca depende do propósito do material, isto é, se ele consiste em um constituinte único no qual todas as partes do metal são exatamente da mesma composição química, ou se ele é de natureza complexa, quando existem diversos constituintes diferentes, cada um diferindo dos outros nessa composição química.

No caso em que um metal puro está sendo atacado metalograficamente, o ataque químico do reagente não se faz uniformemente em todos os grãos da superfície exposta, mas verifica-se que ele se processa sobre cada grão de um modo seletivo ao longo de determinados planos cristalográficos. Resulta disto que a velocidade de ataque varia de acordo com a orientação dos grãos na superfície, sendo evidente um contraste de grãos.

Este contraste é devido ao fato de que os planos, que são paralelos no mesmo grão, não são necessariamente paralelos aos planos nos grãos vizinhos. Nos casos em que uma liga composta de dois ou mais constituintes estruturais estiver sendo atacada, o reagente é escolhido de modo a ser seletivo em seu ataque. O resultado é usualmente um ataque parcial e o desgaste de um constituinte, enquanto que o outro permanece sem ser afetado. Isto permite que certos constituintes fiquem em relevo e produzam, quando observados pelo microscópio, o que se pode ser chamado um efeito de sombra. As partes não afetadas aparecerão em cores brilhantes, enquanto que outras, em planos inferiores, aparecerão escuras.

A revelação microestrutural tradicional emprega, em geral, solução corrosiva de ácido em álcool produzindo imagens fotográficas em tons aproximadamente cinza, resultado da corrosão diferencial que ocorre, nos contornos de grão, nas interfaces entre fases e, também, das diferentes taxas de corrosão das diversas fases. Girault, 1998

O exame metalográfico com ataque de nital para caracterização de aços bifásicos não é muito satisfatório. Este tipo de material possui uma fina camada de martensita envolvida em uma matriz ferrítica. Em virtude destes problemas é que outros métodos metalográficos foram desenvolvidos, e várias técnicas de coloração foram elaboradas.

O ataque que proporciona tons coloridos na micrografia e, conseqüentemente, melhor contraste para análise das fases e constituintes presentes baseia-se na deposição de um filme fino sobre a superfície da amostra, cuja espessura é função da composição.

Le Pera (1980) trabalhou no melhoramento de contrastes utilizando vários ataques, sendo que o que lhe forneceu melhores resultados foi o que se baseava no metabissulfito de sódio, chegando assim a uma mistura, que forneceu ótimos resultados, 1% de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) diluído em água e 4% de ácido pícrico ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})_3\text{OH}$) diluído em álcool etílico. Com este ataque, a martensita aparece branca, a bainita aparece preta e a ferrita aparece marrom e em muitos casos, os contornos de grão não são fortemente delineados (Le Pera, 1980). Neste ataque verifica-se que a composição química do material tem forte influência sobre a estrutura que será revelada e os contornos de grão não ficam sempre bem evidentes; este último problema resolve-se com um pré-ataque de nital a 2%.

Para aços TRIP, que geralmente têm 4 fases, têm sido feitas adaptações dos ataques já utilizados para aços bifásicos, com sucesso. Para uma análise através de microscópio eletrônico de varredura a melhor opção ainda é o nital. Para diferenciação das fases através de microscópio óptico o ataque que vem sendo empregado com maior sucesso é o de Le Pera Modificado (Le Pera, 1980). Este é composto de duas soluções: o reagente I e o reagente II. Utilizam-se 30 ± 2

ml do reagente I (1% de metabissulfito de sódio em água) e 30 ± 2 ml do reagente II (4g ácido pícrico em 100ml de etanol), que são colocados em diferentes béqueres. O tempo de ataque pode variar de 10 a 20 segundos, dependendo da composição química do aço. O ataque é interrompido com álcool etílico seguido de um jato de ar frio para a secagem da amostra. A amostra é pré-atacada com nital para delinear os contornos de grãos. Neste ataque, a ferrita aparece azul-esverdeada, a bainita é marrom e a austenita e a martensita aparecem brancas (Le Pera, 1980).

AÇO MICROLIGADO

Essa categoria de material é caracterizado como aço de alta resistência e baixa liga, baseado na relação microestrutura e propriedades mecânicas. Sua utilização na indústria automobilística entre outras, torna-se cada vez mais vantajosa, principalmente pela redução de peso que se obtém.

Através da combinação do uso de microligantes com um tratamento termomecânico adequado obtém-se ganhos em propriedades como, resistência, tenacidade e soldabilidade. As propriedades mecânicas são obtidas em função do refinamento do tamanho de grão ferrítico final, juntamente com um endurecimento por precipitação controlado. Os elementos microligantes tais como, Nb, Ti, facilitam o refinamento do grão através da precipitação e do ancoramento por soluto na austenita e contribuem para o aumento da resistência através da precipitação na ferrita durante e após a transformação austenita – ferrita.

Um elemento é chamado microligante quando é capaz de exercer influência nas propriedades e microestrutura de um aço em porcentagens menores que 0,1% em peso. Os principais elementos microligantes são: Nb, Ti, Al, Si, B e Mo.

Os principais efeitos da adição de microligantes são o controle do tamanho de grão austenítico no reaquecimento, o retardo da recristalização da austenita e o endurecimento por precipitação. Sugimoto e colaboradores, mostram que a austenita retida pode ser obtida por uma transformação parcial da bainita em aços com altas concentrações de silício (1,5 a 2,5% em peso). Esses trabalhos

relacionam a porcentagem de silício com as diferentes propriedades obtidas em aços multifásicos.

Originalmente a técnica de laminação a quente foi projetada para dar forma plana ou de perfil a um produto, hoje aços especiais sofrem um tratamento termomecânico, projetado para melhorar propriedades mecânicas e tenacidade de materiais.

A precipitação de compostos microligantes pode ocorrer na austenita, na transformação da austenita para a ferrita ou na ferrita.

Com o abaixamento da temperatura na região da austenita, ocorre a precipitação, devido à expulsão dos átomos do elemento microligante da rede cristalina, proveniente da redução de solubilidade. Essa precipitação leva diferentes tempos para diferentes temperaturas.

Com a deformação há aumento da cinética de precipitação, chamada de precipitação por deformação. Isso ocorre devido ao aumento do número de pontos de alta energia existentes na matriz, causado pela deformação. Como são para estes pontos que migram os átomos para a formação de precipitados, a precipitação ocorre em tempo menor.

O EFEITO TRIP

A transformação induzida por deformação da austenita em martensita é o que se chama de efeito TRIP. Este efeito foi estudado primeiramente por Zackay et al, para aços ligados ao Ni e Cr. A austenita retida é mais facilmente obtida quando usados elementos de liga como silício ou alumínio (Klaus Eberle e colaboradores, 1999).

Durante o tratamento isotérmico, parte da austenita é transformada em bainita, enquanto outra parcela da austenita residual se transforma em martensita, durante a têmpera em água.

A transformação bainítica, durante o processo isotérmico de obtenção de aços TRIP, permite o enriquecimento de carbono de parte substancial de austenita, que permanece estável após resfriamento até temperatura ambiente.

A transformação da austenita retida em martensita acontece através da ativação mecânica na região plástica ou elástica, dependendo de sua estabilidade termodinâmica. A temperatura de início da transformação martensítica M_s , que descreve a estabilidade termodinâmica da austenita retida, pode ser definida por fórmula empírica desenvolvida por Andrews (peso em %) (A).

$$M_s = 539 - 423C - 30,4Mn - 17,7 Ni - 12,1Cr - 7,5Mo \text{ (A)}$$

METALOGRAFIA COLORIDA

A metalografia é utilizada para a verificação e constatação de fases presentes na microestrutura dos materiais. A precisão dos resultados depende não só do conhecimento prévio das estruturas, mas também de uma superfície bem preparada. Para que uma micrografia ofereça bons resultados é necessário fazer a escolha do local de onde serão retiradas as amostras a serem analisadas, execução do corte, embutimento, lixamento, polimento, lavagem, secagem, ataque e observação ao microscópio. O que se vê ao microscópio são diferenças cristalinas e mecânicas evidenciadas em função da dissolução seletiva, ou da coloração seletiva do ataque químico. O papel do reagente químico neste ponto é de causar uma corrosão nos locais de maior energia e desordem, que são os contornos de grãos. Para que o ataque seja considerado de boa qualidade deve deixar uma imagem clara, limpa e nítida que não ofereça dúvidas a quem as analisa. Quando se faz uso do ataque colorido este serve para realçar fases diferentes, mostrando-as de cores diferentes, em função da composição de cada constituinte.

Com o surgimento do aço de alta resistência e com microestrutura multifásica complexa somente o ataque químico com nital não é suficiente para revelar distintamente todas as fases que encontramos neste tipo de estrutura.

Le Pera (1980) trabalhou no melhoramento de contrastes utilizando vários ataques, sendo que o que lhe forneceu melhores resultados foi o que se baseava no metabissulfato de sódio, chegando assim a uma mistura, que forneceu ótimos resultados, 1% de metabissulfato de sódio ($Na_2 S_2 O_5$) diluído em água e 4% de

ácido pícrico ($C_6H_2(NO)_3OH$) diluído em álcool etílico. Com este ataque, a martensita aparece branca, a bainita aparece preta e a ferrita aparece marrom e em muitos casos, os contornos de grão não são fortemente delineados (Le Pera, 1980). Neste ataque verifica-se que a composição química do material tem forte influência sobre a estrutura que será revelada e os contornos de grão não ficam sempre bem evidentes; este último problema resolve-se com um pré-ataque de nital a 2%.

Para aços TRIP, que geralmente têm 4 fases, têm sido feitas adaptações dos ataques já utilizados para aços bifásicos, com sucesso. Para uma análise através de microscópio eletrônico de varredura a melhor opção ainda é o nital. Para diferenciação das fases através de microscópio óptico o ataque que vem sendo empregado com maior sucesso é o de Le Pera Modificado (Le Pera, 1980). Este é composto de duas soluções: o reagente I e o reagente II. Utilizam-se 30 ± 2 ml do reagente I (1% de metabissulfito de sódio em água) e 30 ± 2 ml do reagente II (4g ácido pícrico em 100ml de etanol), que são colocados em diferentes béqueres. O tempo de ataque pode variar de 10 a 20 segundos, dependendo da composição química do aço. O ataque é interrompido com álcool etílico seguido de um jato de ar frio para a secagem da amostra. A amostra é pré-atacada com nital para delinear os contornos de grãos. Neste ataque, a ferrita aparece azul-esverdeada, a bainita é marrom e a austenita e a martensita aparecem brancas (Le Pera, 1980).

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das amostras

Os 12 corpos-de-prova selecionados para a caracterização microestrutural foram preparados no Laboratório de Metalografia e no Laboratório de Imagens de Materiais – LAIMAT da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP. O seccionamento foi realizado utilizando uma serra de precisão Buehler – Isomet 1000, com corte realizado na seção transversal. As amostras foram embutidas utilizando um equipamento Struers - Tempopress, com a resina Struers Multi Fast Brown.

Após o processo de embutimento, as amostras foram lixadas com lixas d'água com as seguintes granulometrias: 400, 600, 1000, 1500 e 2000. O lixamento foi realizado levando-se em consideração as técnicas adequadas para este tipo de operação; fazendo-se a rotação das amostras de 90° durante a seqüência do processo e utilizando-se a água como refrigerante. Após o lixamento, as amostras foram polidas em uma politriz Struers – DP –10 com pasta de Alumina Arotec - 1µm e pasta de diamante Struers - 1µm. Entre as operações de lixamento e polimento as amostras foram limpas, utilizando-se de um Ultrason por 5 minutos, com o objetivo de retirar qualquer resíduo restante do processo.

Na seqüência, as amostras foram atacadas com Nital 2% por, aproximadamente, 3 segundos. Neste trabalho utilizou-se também o ataque químico de Le Pera, que consiste em uma mistura de 1g de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_5$) diluído em 100 ml de água destilada (reagente I) e ácido pícrico diluído em 100 ml de álcool etílico (reagente II). Este ataque permite diferenciar até três tonalidades diferentes na microestrutura. Para a realização do ataque, uma vez preparada a amostra, faz-se a imersão da amostra em Nital 2% durante aproximadamente 3 segundos, como já foi dito anteriormente e em seguida limpa-se a amostra abundantemente com álcool e seca-se com jato de ar. O próximo passo é o ataque com Le Pera modificado (mistura dos reagentes I e II citados), que também é realizado por imersão, agitando-se a amostra por um período de 5 a 15 segundos. Após o ataque, limpa-se a amostra repetidas vezes com álcool e seca-se com jato de ar.

Para se chegar às condições ideais do ataque de Le Pera, foram realizadas várias tentativas, modificando-se as proporções dos reagentes I e II e o tempo de exposição ao ataque. Observou-se que mantendo o reagente Le Pera a uma temperatura próxima a 0°C a proporção dos dois reagentes utilizados foi de 1:1 e o tempo de exposição foi de 15 segundos.

A caracterização microestrutural foi realizada no microscópio óptico NIKON APOPHOT. Na determinação da fração volumétrica das fases presentes no material, utilizou-se os programas Materials Pro e Image Pro Plus.

As micrografias foram analisadas em campo claro, com resolução de 640 x 480 pixels e com aumentos de 500 x para a quantificação das fases, e 1000 x para análise qualitativa do ataque realizado.

Para cada amostra atacada com o regente Le Pera, foram capturados 20 campos conforme a norma ASTM E1382. Após este procedimento foram determinadas as frações volumétricas das fases presentes no material, utilizando-se os programas já mencionados anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Sabe-se que a proporção dos reagentes varia de acordo com a composição química do material. O próprio Le Pera (1980) utilizou uma proporção de 1:1, na caracterização de um aço bifásico de alta resistência, com baixo teor de carbono, resultando no aparecimento de uma estrutura marrom, branca e preta. Por outro lado, alguns trabalhos prévios, realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG- UNESP, utilizando aços de baixo teor de carbono, com diferentes teores de silício e manganês, mostraram que a proporção ideal foi de 12 partes de metabissulfito de sódio para 7 partes de ácido pícrico, conseguindo assim um melhor contraste entre as fases ferrita, bainita e o constituinte MA.

Neste trabalho, algumas tentativas foram realizadas para definição da proporção ideal dos reagentes. Foram aplicadas diferentes proporções das soluções de metabissulfito e ácido pícrico, como por exemplo 12:7. Porém, notou-se que o ataque realçava demasiadamente na microestrutura as tonalidades em marrom, impossibilitando a diferenciação das fases presentes. A proporção ideal encontrada foi a mesma utilizada por Le Pera em seu trabalho original, ou seja, 1:1.

Através do método de tentativas e erros, chegou-se ao tempo ideal de exposição, para cada condição de tratamento térmico do material em estudo. Estes dados encontram-se na tabela 1.1. Verificou-se que para cada amostra foi necessário a aplicação de diferentes tempos de exposição aos reagentes, para que o mesmo contraste e a mesma intensidade de cores fosse atingidos. Estes

tempos variaram entre 7 e 15 segundos, através da imersão da amostra em um recipiente com a solução a base de metabissulfito e ácido pícrico.

Outra observação importante foi que a temperatura dos reagentes deve ser mantida em temperaturas próxima de zero grau. Os ataques feitos na temperatura ambiente não atingiram o contraste de cor necessário para diferenciar as fases presentes na estrutura. Para cada amostra a ser atacada, preparou-se um reagente novo, tomando-se o cuidado necessário para que a temperatura da solução permanecesse próxima de zero grau.

Tabela I : Tempos e proporções dos reagentes para o aço em estudo.

Amostra	Nital (tempo em seg.)	Le Pera (tempo em seg.)
02	3	10
06	3	15
10	2	13
14	3	10
18	3	15
22	3	10
26	3	10
30	3	10
34	2	7
38	3	15
42	2	7

Para o aço analisado pode-se notar a presença de três colorações distintas. Branca para a austenita retida e martensita, marrom claro para a ferrita e marrom escuro para a bainita. Este método tem o inconveniente de não possibilitar a diferenciação da austenita retida da martensita.

Nas fotomicrografias a seguir pode-se observar a coloração descrita.



Figura 1: Metalografias obtidas após processamento metalográfico e utilização do reagente de Le Pera.

CONCLUSÃO

Após a definição das proporções dos reagentes e dos tempos de permanência para a efetivação do ataque a técnica de metalografia colorida tem alta eficiência para a caracterização microestrutural de aços.

Para o aço com baixo teor de carbono (0,05% em peso), com adições de molibdênio, processado termicamente através da temperatura de austenitização de 740°C e, posteriormente, mantido nas temperaturas de transformações isotérmicas de 350°C e 400°C, por intervalos de tempos diferenciados, pode-se concluir que:

A análise qualitativa que se refere a identificação das fases presentes através do reagente químico Le Pera, feita por microscopia óptica, permitiu caracterizar a microestrutura presente como multifásica. O ataque utilizado permitiu destacar os seguintes constituintes: a bainita com a cor marrom escura, a ferrita em tom marrom claro e a austenita retida + martensita aparecem branca.

Ainda na análise qualitativa obteve-se a constatação da formação de diferentes microconstituintes, ficando evidenciada a obtenção da estrutura multifásica, ou seja, as temperaturas adotadas para o tratamento intercrítico e isotérmico foram adequadas a obtenção da estrutura de aços TRIP, se considerada a presença de austenita retida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DAVEMPORT, E. S., BAIN, E. C. Trans. AIME 90. 117 (1930).
GIRAULT, E., JACQUES, P., HARLET, P., MOLLS, K., VAN HUMBEECK, J.,
AERNOUDT, E., DELANNAY, F., **Metallographic Methods for Revealing the
Multiphase Microstructure of TRIP-Assisted Steels.** In: Materials
Characterization. v.40, p. 111-118.1998.

SAKUMA, Y., MATLOCK, D.K., KRAUSS, G.K., **Intercritically Annealed and
Isothermally Transformed 0,15 Pct C Steels Containing 1.2 Pct Si- 1.5 Mn and
4 Pct Ni: Part I Transformation, Microestrutur, and Room-Temperature
Mechanical Properties.** Metallurgical Transactions vol 23 A, p. 1221-1232 , april
1992.

YANG, J.R., HUANG, C.J., HSIEH, W.H., and CHIOU, C.S., **Mechanical
Stabilization of Austenite against Bainitic Reaction in Fe-Mn-Si-C Bainitic
Steel.** Materials Transactions, JIM, vol. 37, No 4, p. 579-585, 1996.

SUGIMOTO, K., MISU, M., KOBAYAH, M. and SHITASAWA, H., **Effects of
Seconds Phase Morfology on Retained Austenite Morfology and Tensile
Properties in a TRIP-aided Dual-phase Steel Sheet.** ISIJ International, vol. 33,
No 7, p. 775-782, 1993.

LE PERA, F. S., **Improved Etching Tecnique to Emphasize Martensite and
Bainite in High-Strength Dual-Phase Steel.** In: Journal of Metals. p. 38-39, 1980.

JACQUES P., CORNET X., Ph HARLET, LADRIÉRE J., and DELANNAY F.,
**Enhancement of the Mechanical Properties of a Low-carbon, Low- Silicon
Steel by Formation of a multiphases Microestrutur Containing Retained
Austenite.** Metallurgical and Materials Transactions, volume 29 a, p.2383 – 2393,
1998.

ABSTRACT

In multiphase steels is so important the perfect understood of the mechanisms in the intercritical and isothermal temperatures, to stablish a correlation among thermal processing, microstucture (volume fractions of the present phases) and the mechanical properties of the material (yield strength, tensile strength and elongation). A microstuctural characterization and determination of the mechanical properties of multiphase steel containing 0,05%C, 0,13%Si, 1,55%Mn and 0,23%Mo was realized. The intercritical annealing (740⁰C, in the mufla furnace) followed by isothermal transformation (400⁰C and 350⁰C, in salt bath) was realized for five different times of maintenance (30, 120, 300, 900 and 3600 seconds). In the microstuctural characterization was done with optical microscope techniques using Le Pera etchant. Using this technique ferrite, bainite, martensite and retained austenite were measured in this multiphase steel.

KEY WORDS: Le Pera etchant, multiphase steel, TRIP effect.