

PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DE LIGAS Fe-Ni-C COM ESTRUTURAS AUSTENÍTICA E MARTENSÍTICA

METALLOGRAPHIC PREPARATION OF Fe-Ni-C ALLOYS WITH AUSTENIC AND MARTENSITIC STRUCTURES

Leonardo Shoji Aota¹, leonardo.sa@alunos.eel.usp.br

Kahl Dick Zilnyk^{1,2}

Hugo Ricardo Zschommler Sandim¹

1-Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, Lorena, SP

2-Instituto Federal de São Paulo – IFSP, Itapetininga, SP

Submetido em 10/02/2017

Revisado em 11/02/2017

Aprovado em 12/05/2017

Resumo: A metalografia desempenha importante papel na Engenharia de Materiais, possibilitando a quantificação de parâmetros microestruturais que são relacionados com as propriedades dos materiais. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e testar novos ataques metalográficos para revelar a microestrutura de ligas Fe-Ni-C utilizadas em estudos de transformação martensítica. Verificou-se que cada um dos diferentes ataques se mostrou seletivo para revelar diferentes fases e detalhes microestruturais com variado grau de eficácia.

Palavras chave: Metalografia. Martensita. Austenita. Ataque metalográfico.

Abstract: Metallography plays an important role in Materials Engineering, allowing the quantification of microstructural parameters related to the materials properties. The aim of this work was developing novel metallographic etchings to reveal the microstructure of Fe-Ni-C alloys used in studies on martensitic transformation. It was verified that each one of the different etchings was selective to reveal different phases and other microstructural details with a varying degree of success.

Keywords: Metallography. Martensite. Austenite. Etching.

1 – Introdução

A metalografia pode ser definida como o uso de aspectos visuais da microestrutura de um dado metal ou liga para o controle e a quantificação de suas propriedades. Desta maneira, a sua primeira aplicação surgiu por volta de 800 d.C. simultaneamente no Oriente e no Ocidente, em que se produzia uma macroestrutura observável a olho nu, utilizada para conferir tanto uma qualidade estética quanto um controle de qualidade nas espadas produzidas [1]. Savot, em 1627, relacionou a resistência ao impacto com o aspecto granulométrico proveniente da fratura de corpos-de-prova de Cu-Sn-Bi [1]. Em 1808, Widmanstätten e Thomson, trabalhando independentemente, descobriram que a utilização de uma solução de ácido nítrico diluída revelava a microestrutura de meteoritos de ferro, compostos essencialmente de ferro e níquel [2].

Até o século XIX, os metalurgistas acreditavam que a diferença nas propriedades dos aços ocorria devido a diferentes composições químicas, o que foi posteriormente refutado, visto que vários aços de composições semelhantes apresentavam diferentes propriedades mecânicas. Adolf Martens, em 1890, verificou diferentes padrões entre aços duros e aços mais moles. Nos aços duros, observou-se a presença de regiões padronizadas características, mais tarde batizadas de martensita. Neste momento verificou-se a importância da microestrutura do material e, como consequência, foi criada um novo campo de estudo: a metalografia [3]. Desde então, diversos métodos para revelar e estudar a microestrutura dos materiais foram desenvolvidos, possibilitando a relação de parâmetros microestruturais quantificáveis com as propriedades de um material.

Para estudos clássicos envolvendo a transformação martensítica, é usual se utilizar ligas que se apresentam austeníticas em temperatura ambiente, sofrendo posterior transformação martensítica quando resfriadas em temperaturas abaixo de zero. Ligas Fe-Ni-C mostram-se adequadas para este propósito [4-5]. Com o intuito de encontrar métodos metalográficos eficazes para a preparação de ligas Fe-Ni-C, foram testados diversos ataques metalográficos, alguns inéditos, cada qual com a sua finalidade, revelando diferentes aspectos da microestrutura tanto em amostras com estrutura austenítica quanto em amostras com estrutura martensítica.

2 - Procedimentos experimentais

Amostras com massas entre 1 g e 5 g das Fe-28%Ni e Fe-31Ni-0,02 (%mássica) foram fundidas em atmosfera inerte num forno a arco, utilizando correntes entre 5 e 100 A, a partir dos elementos puros (pureza comercial). Posteriormente, foi necessário promover a substituição da estrutura dendrítica característica da solidificação fora de equilíbrio, como mostrado na Figura 2.1, por grãos austeníticos equiaxiais, com composição mais uniforme. Na Figura 2.1, ainda é possível verificar regiões pretas na microestrutura da liga, exceto a região inferior, correspondente à resina fenólica. Estas regiões são martensita, as quais não deveriam ocorrer numa liga Fe-31Ni-0,02C (%p). A formação deste microconstituente é atribuída à composição não uniforme da liga, possibilitando o aparecimento da martensita em regiões contendo menos carbono e níquel.

Para tanto, as amostras foram laminadas a frio até uma redução na espessura de aproximadamente 33% e em seguida homogeneizadas por 48 h em 1150°C em um forno tubular resistivo após encapsulamento em vácuo em tubos de quartzo. Em seguida, com a finalidade de se obter uma estrutura martensítica, algumas amostras da liga Fe-31Ni-0,02C foram temperadas em nitrogênio líquido (-196°C) por tempo suficiente para promover o equilíbrio térmico de toda a amostra com o meio de resfriamento.

As amostras foram embutidas a quente utilizando resina fenólica aplicando-se uma pressão de 290 bar e temperatura de 180°C por 150 s. As amostras embutidas foram lixadas usando lixas de carbetto de silício (SiC) com as seguintes granulometrias: #800, #1200 e #2400. Foram feitas duas etapas de polimento. A primeira foi feita utilizando-se uma suspensão de diamante de 3 µm com um pano duro numa politriz rotativa. A segunda etapa foi realizada com uma suspensão de sílica coloidal misturada a uma solução de 10% HNO₃ + 20% H₂O₂ + 70% H₂O (%volumétrica) numa proporção de 5:1 num pano de polimento macio. Utilizou-se água destilada, em ambas as etapas, para umedecer continuamente os panos de polimento.

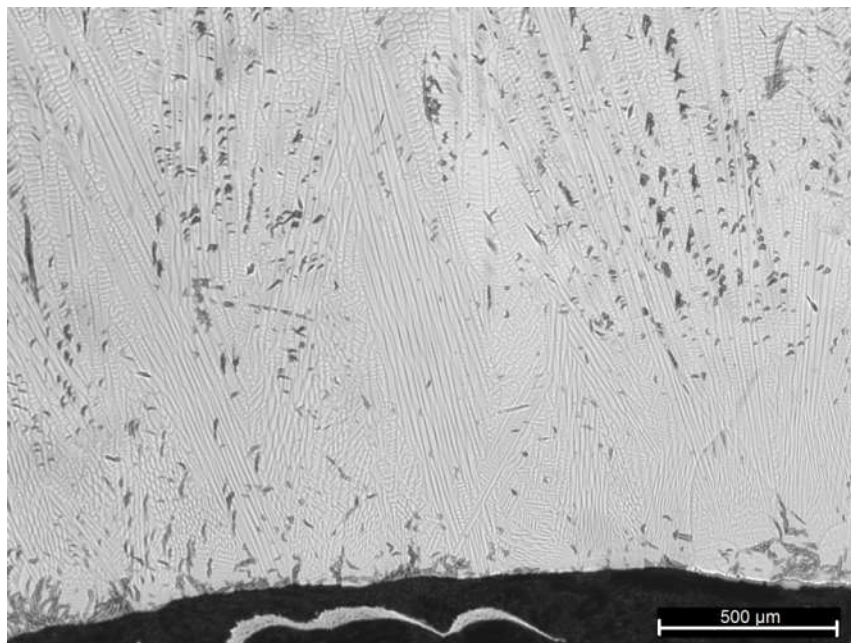


Figura 2.1 – Microestrutura dendrítica resultante da solidificação da liga Fe-31Ni-0,02C (%p) fundida em forno a arco. Preparação metalográfica convencional e ataque com Nital 2%. Ampliação de original de 50x.

Após as operações de lixamento e polimento, a superfície das amostras encontra-se como pode se observar na Figura 2.2. Vários ataques químicos, eletroquímicos e térmicos foram testados, tanto para amostras austeníticas quanto martensíticas, com diferentes variáveis (composição, tempo, voltagem e temperatura) com a finalidade de proporcionar a visualização da microestrutura. Os procedimentos de ataque foram diferentes para cada método e, deste modo, serão relatados individualmente na seção Resultados e Discussão. Após a realização do ataque, as amostras foram observadas e digitalizadas com auxílio de um microscópio ótico Axiovert 40 MAT, da Zeiss, com câmera digital sincronizado a um analisador de imagens AxioVision Rel. 4.8, instalados no DEMAR-EEL-USP.

3 – Resultados e discussões

Apresentam-se, a seguir, as micrografias resultantes das melhores condições encontradas para cada ataque metalográfico desenvolvido. Cada ataque será descrito separadamente, assim como o seu efeito sobre a microestrutura.

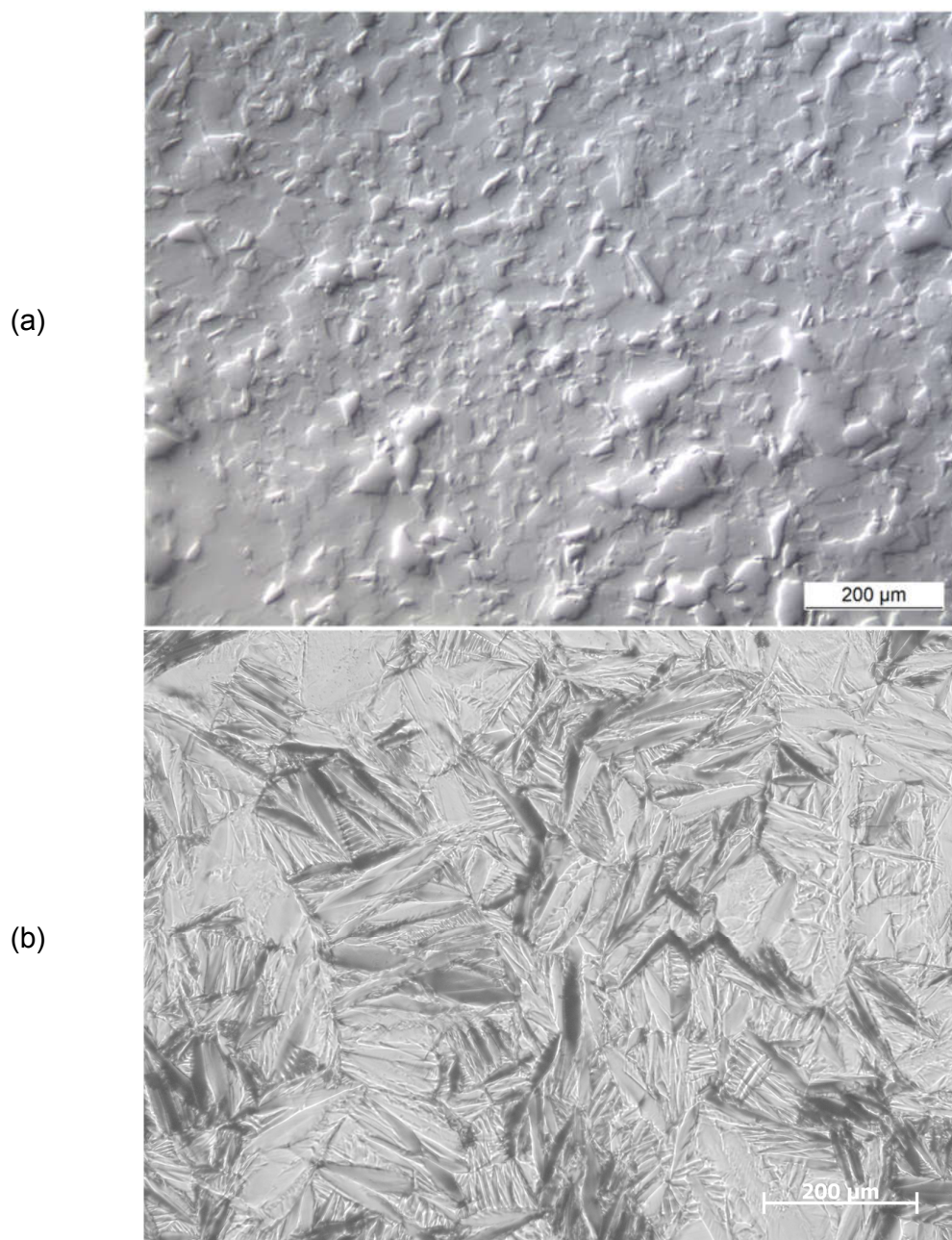


Figura 2.2 – Superfície de uma amostra austenítica (a) e uma martensítica (b) após polimento. Em ambos os casos não foi utilizado nenhum ataque metalográfico. Ampliação original de 100x.

3.1 - Amostras austeníticas

Os ataques utilizados nas amostras austeníticas tiveram como finalidade principal revelar os contornos de grão austenítico e investigar a possível existência de outras fases indesejáveis. Nas amostras da liga Fe-28%Ni foi constatada a existência de martensita induzida por deformação

(possivelmente proveniente da deformação promovida durante o lixamento e polimento das amostras), especialmente junto a contornos de grão e a contornos de macla. As amostras da liga Fe-31Ni-0,02C mostraram-se totalmente austeníticas.

3.1.1 – Nital 2%

O *Nital* é uma solução de ácido nítrico em etanol (solvente) muito utilizada como reagente metalográfico para o ataque de aços em geral [6]. Imergiu-se uma amostra da liga Fe-28%Ni a ser atacada numa solução de 2 mL de HNO_3 (63%) em 98 mL de etanol (Nital 2%) por 1 min. Durante a imersão, a amostra foi constantemente movimentada a fim de que o ataque fosse realizado homogeneamente ao longo da superfície do material. Verificou-se que o ataque não revelou contornos de grãos austenítico, mas foi eficaz para revelar a existência de martensita induzida por deformação. A microestrutura resultante deste procedimento é mostrada na Figura 3.1.1.1.

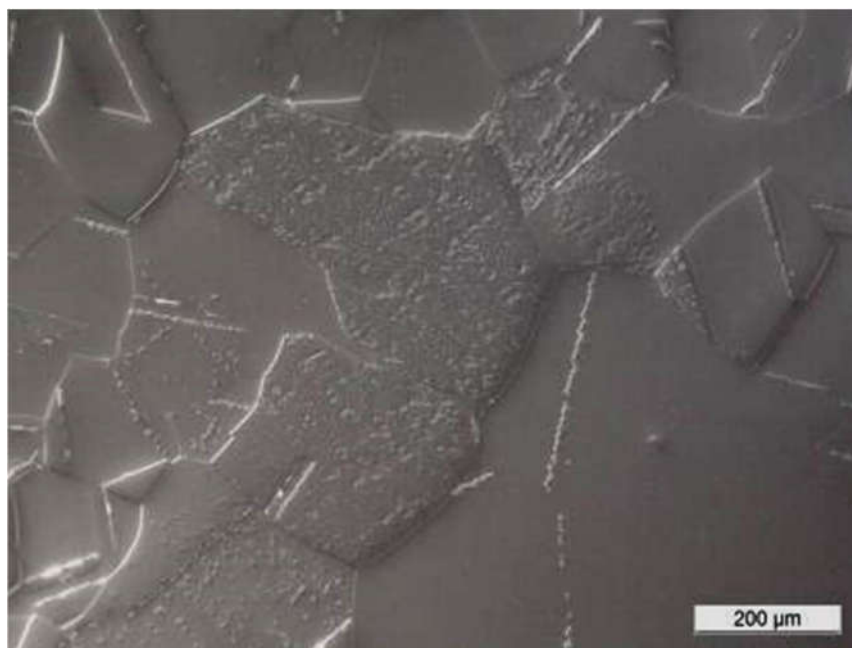


Figura 3.1.1.1 – Micrografia da amostra atacada com Nital 2% em uma amostra Fe-28%Ni. Ampliação original de 100x.

3.1.2 – Nital 2% + Água Régia

A *Água Régia* é uma mistura de ácidos utilizada em aços inoxidáveis, metais preciosos e outros materiais difíceis de atacar [6]. Este ataque químico é realizado em sequência ao ataque com Nital. Primeiro, imergiu-se uma amostra da liga Fe-28%Ni por 1 min na solução de Nital 2%, imergindo-a em seguida na solução de água régia (50% HCl concentrado + 50% HNO₃ (63%), em volume) por 40 s. A amostra foi movimentada constantemente em ambas as etapas. Foi revelada claramente apenas a martensita induzida por deformação, enquanto que os contornos de grão austeníticos não foram bem revelados. A Figura 3.1.2.1 mostra a micrografia resultante deste procedimento.

3.1.3 – Nital 2% + HCl + FeCl₃

Soluções de cloreto férrico (FeCl₃) + HCl (as vezes denominadas reagente de Hasson) são usadas para atacar ligas a base de Mo, Cu, Co, Zr e alguns tipo de aços [6]. Mergulhou-se uma amostra da liga Fe-28%Ni numa solução 20 mL de Nital 2% + 2,5 mL de HCl + 5 mL de FeCl₃ (12,5% m/v em água), sob constante movimentação por 1 min. A microestrutura resultante apresentou os contornos de grãos austeníticos revelados. A martensita induzida por deformação foi revelada e escurecida por este ataque. A Figura 3.1.3.1 mostra a microestrutura resultante deste procedimento.

3.1.4 – Ataque eletroquímico com H₂SO₄ + metanol

Ataques eletroquímicos usando soluções de ácido sulfúrico em metanol como eletrólito são costumeiramente usados para atacar superligas de níquel, alguns aços inoxidáveis e para preparar amostras para microscopia eletrônica de transmissão [6]. Uma amostra da liga Fe-31Ni-0,02C foi conectada ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua (12 V) e um eletrodo de aço inoxidável foi conectado ao polo negativo. Imergiu-se a amostra e o eletrodo na solução de H₂SO₄ (40%v/v) + metanol, separados a aproximadamente 1 cm de distância, por um intervalo de tempo que variou entre 10 a 20 s, sob constante movimentação da amostra. Este procedimento também pode ser utilizado como polimento eletroquímico. Verificou-se que os contornos de grãos austeníticos foram revelados e a martensita induzida por deformação foi atacada e colorida. A Figura 3.1.4.1 mostra a microestrutura resultante deste ataque eletroquímico

e a Figura 3.1.4.2 ilustra a martensita induzida por deformação atacada pelo ataque.

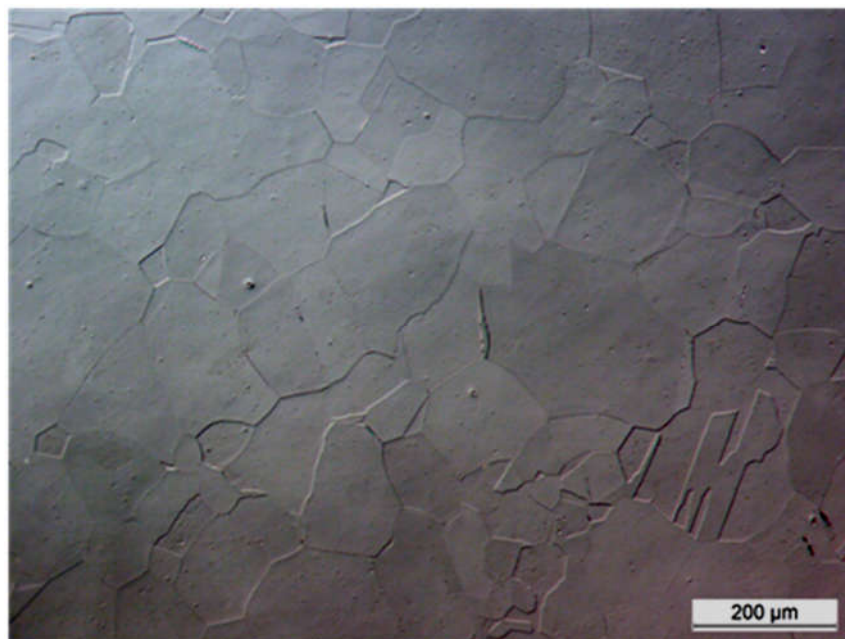


Figura 3.1.2.1 – Microestrutura resultante do ataque composto de Nital 2% + água régia em uma amostra Fe-28%Ni. Ampliação original de 100x.

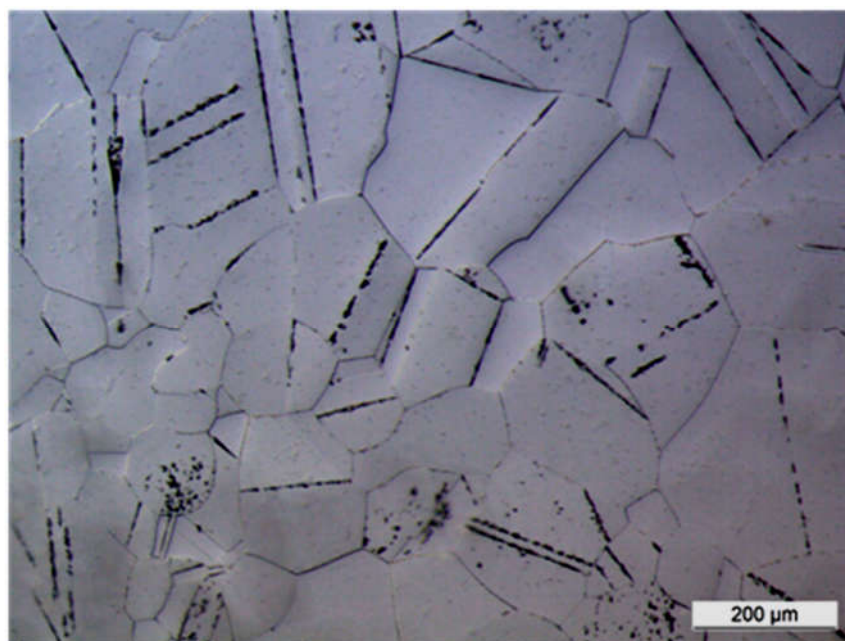


Figura 3.1.3.1 – Microestrutura após ataque químico de Nital 2% + HCl + FeCl₃ numa liga Fe-28%Ni. Ampliação original de 100x.

3.1.5 – Solução de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Imergiu-se uma amostra da liga Fe-31Ni-0,02C numa solução de 10 mL HNO_3 (63%) + 20 mL H_2O_2 + 70 mL H_2O , movimentando a amostra constantemente, por um intervalo de tempo entre 5 a 10 s. Foram revelados com intensidade os contornos de grão austeníticos. Esta solução também foi utilizada durante o polimento mecânico das amostras, sendo adicionada à suspensão de sílica coloidal para facilitar o polimento. A microestrutura resultante está representada na Figura 3.1.5.1.

3.1.6 – Ataque térmico com grafite em pó

Ataques térmicos, em geral, promovem a formação de uma camada controlada de óxido(s) na superfície do metal [7]. Como a espessura do filme varia com a orientação cristalográfica de cada grão, um efeito colorido resultante da interação entre a luz polarizada e a superfície do metal produz um contraste colorido bastante nítido. Uma amostra da liga Fe-31Ni-0,02C foi coberta por uma camada de grafite em pó e aquecida por 500°C por 30 min. O ataque foi efetivo para revelar os contornos de grão austeníticos. Além disso, a fase austenita foi colorida, com tonalidades levemente diferentes para cada grão individual. Esta diferença de tonalidades é benéfica para tarefas como, por exemplo, a medição do tamanho de grão. Em algumas amostras é perceptível a presença de linhas paralelas no interior dos grãos austeníticos. Como a direção dos riscos é única para cada grão, dificilmente se devem a riscos provenientes do lixamento e do polimento. É provável que se trate de linhas de escorregamento (do inglês, “*slip lines*”), associadas aos sistemas de escorregamento na estrutura cúbica de face centrada da austenita. Um forte indício que suporta esta afirmação é o fato destas linhas mudarem de direção de forma sistemática nas maclas de recozimento. A Figura 3.1.6.1 apresenta a microestrutura do material após este ataque térmico, permitindo observar as linhas de escorregamento. Nesta figura, é possível observar também que as linhas de escorregamento se interceptam em alguns grãos, indicando a ativação de diferentes sistemas de escorregamento nestes grãos. Em comparação com outros ataques coloridos utilizados em aços com composições semelhantes, verifica-se que o ataque térmico com grafite em pó

é realizado com reagentes mais simples do que as complexas soluções empregadas [8].

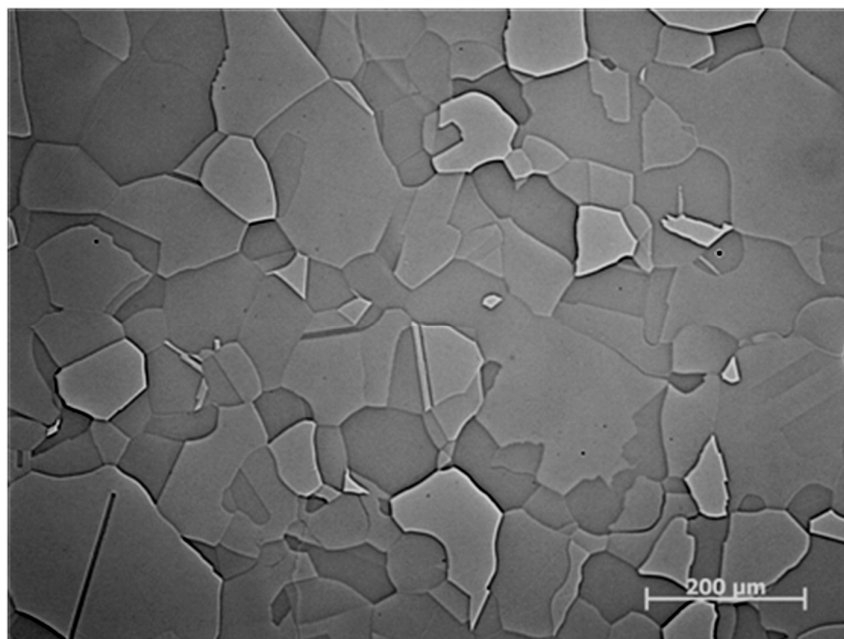


Figura 3.1.4.1 – Microestrutura da liga Fe-31Ni-0,02C após o ataque eletroquímico de H_2SO_4 (40%v/v) + metanol. Ampliação original de 100x

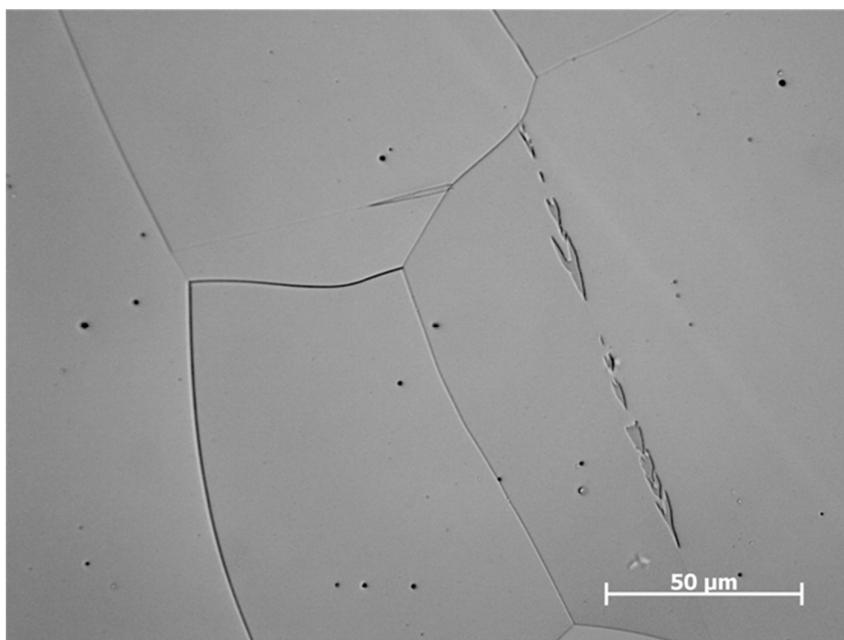


Figura 3.1.4.2 – Detalhe da martensita induzida por deformação revelada após o ataque eletroquímico de H_2SO_4 (40%v/v) + metanol. Ampliação original de 500x.

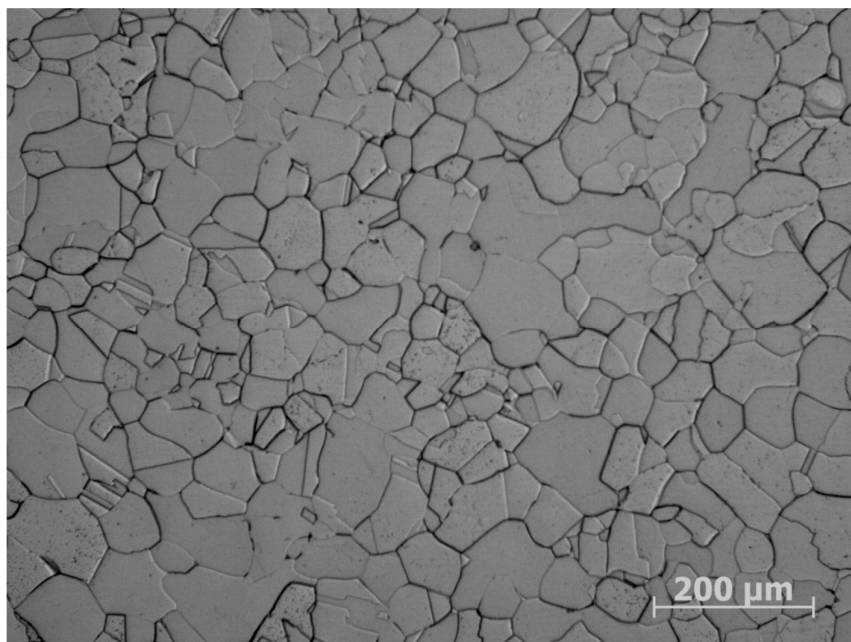


Figura 3.1.5.1 – Microestrutura da liga Fe-31Ni-0,02C após o ataque químico numa solução de HNO_3 + 20 ml H_2O_2 + 70 ml H_2O . Ampliação original de 100x.

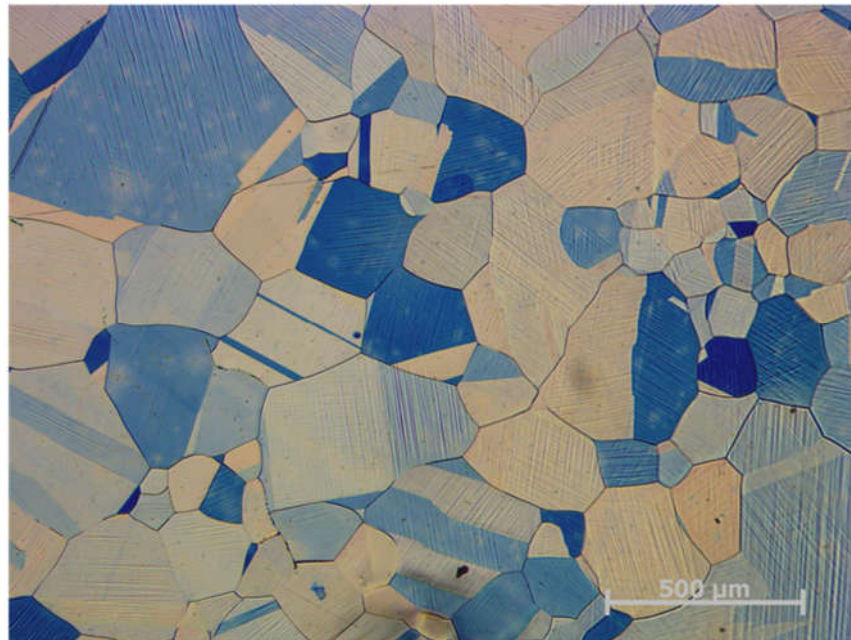


Figura 3.1.6.1 – Microestrutura da liga Fe-31Ni-0,02C após o ataque térmico com grafite em pó. Podem ser vistas linhas de escorregamento. Verifique a mudança de direção das linhas nas maclas de recozimento. Ampliação original de 50x.

3.2 – Amostras martensíticas

Após têmpera em nitrogênio líquido, amostras da liga Fe-31Ni-0,02C apresentam microestrutura martensítica com morfologia tipicamente lenticular [4,5]. Diferentes ataques foram realizados para revelar a microestrutura martensítica característica das liga Fe-31Ni-0,02C temperada. A seguir estão mostrados os diversos ataques utilizados e os seus resultados.

3.2.1 – Nital 5%

Uma amostra foi imersa numa solução de Nital 5% (5 mL HNO₃ (63%) + 95 mL etanol) por 2 min sob constante agitação. Este ataque químico revelou os contornos de grãos austeníticos primários e martensíticos. A Figura 3.2.1.1 apresenta a micrografia desta liga após o ataque químico.

3.2.2 – Solução de Nital 5% + HCl + FeCl₃

Uma amostra foi imersa, sob constante agitação, numa solução de 15 mL Nital 5% + 4 mL HCl + 10 mL FeCl₃ (12,5%*m/v*) por 1 min. Este ataque químico foi seletivo para revelar tanto os contornos de grãos austeníticos primários como os martensíticos, como mostra a Figura 3.2.2.1.

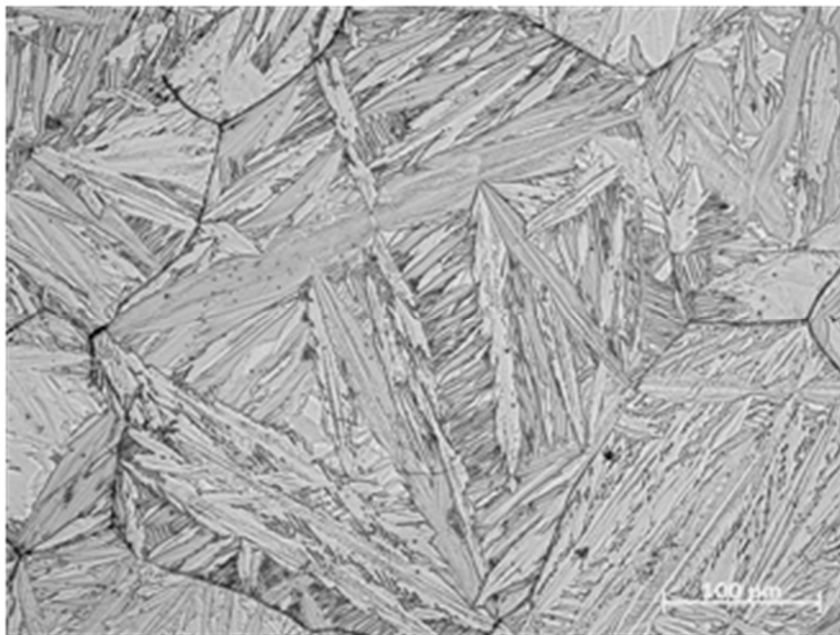


Figura 3.2.1.1 – Micrografia da liga Fe-31Ni-0,02C após ataque em Nital 5% por 2 minutos. Ampliação original de 200x.

3.2.3 – Solução de $\text{CuCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{etanol}$

Uma amostra foi imersa numa solução de 1,5 g CuCl_2 + 33 mL de etanol + 33 mL de água destilada + 33 mL HCl [9] por 20 s, sob constante agitação. O ataque também foi efetivo para revelar os contornos de grãos austeníticos primário e martensíticos. Além disso, escureceu levemente a martensita enquanto a austenita permaneceu branca indicando boa seletividade para este microconstituente. A Figura 3.2.3.1 mostra a microestrutura da liga após este ataque.

3.2.4 – Solução aquosa de metabissulfito de potássio (10%*m/v*)

Ataques coloridos baseiam-se na deposição de um filme aniônico sobre a superfície da amostra. O ataque com metabissulfito de potássio deposita um filme de sulfeto sobre a martensita [10]. Uma amostra foi imersa, sem movimentá-la, numa solução aquosa de metabissulfito de potássio (10%*m/v*) [11] por 1 min. Este ataque químico revelou os contornos de grãos martensíticos, além de escurecer a martensita. A austenita retida permaneceu branca, sendo facilmente identificável. A Figura 3.2.4.1 mostra a microestrutura após este ataque químico.

3.2.5 – Ataque térmico com grafite em pó

Uma amostra foi coberta por uma camada de grafite em pó e aquecida a 500°C por 30 min, de modo similar ao que foi feito na amostra austenítica. Este ataque térmico revelou os contornos de grãos austeníticos primários e martensíticos. Além disso, a austenita e a martensita foram coloridas, permitindo identificar com clareza todos os constituintes da microestrutura, objeto primário de toda análise metalográfica.



Figura 3.2.2.1 – Microestrutura da liga Fe-31Ni-0,02C após um ataque químico numa solução de 15 mL Nital (5%) + 4 mL HCl + 10 mL FeCl₃ (12,5% m/v). Ampliação original de 100x.

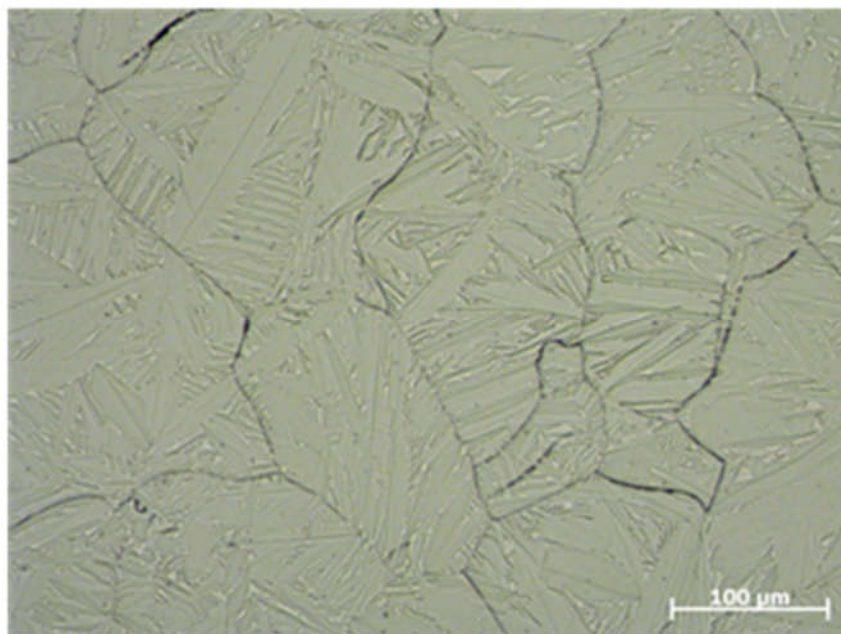


Figura 3.2.3.1 – Microestrutura da liga Fe-31Ni-0,02C temperada após ataque químico numa solução de 1,5 g CuCl₂ + 33 mL de etanol + 33 mL de água destilada + 33 mL HCl. Ampliação original de 200x.

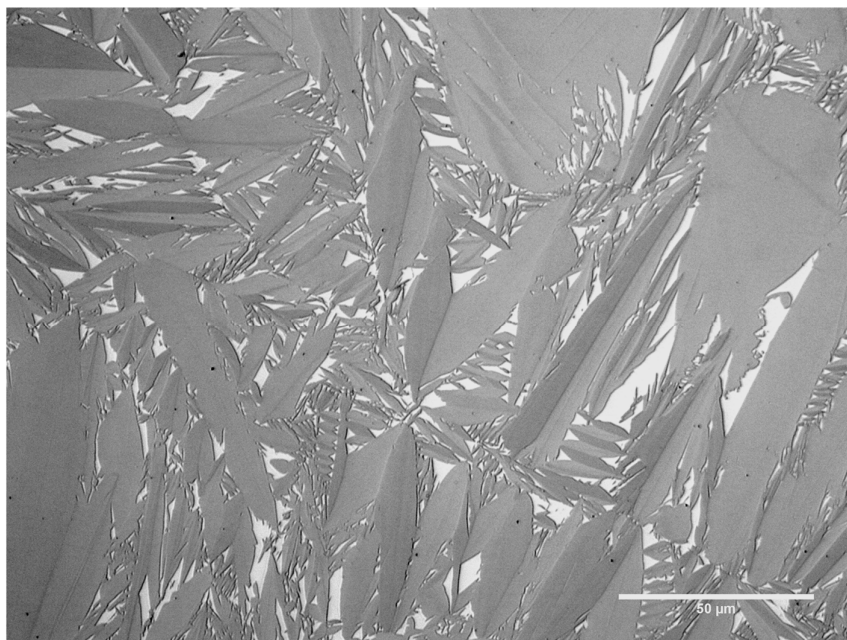


Figura 3.2.4.1 – Microestrutura da liga Fe-31Ni-0,02C (%p) revelada após ataque químico em uma solução de metabissulfito de potássio. Ampliação original de 200x.

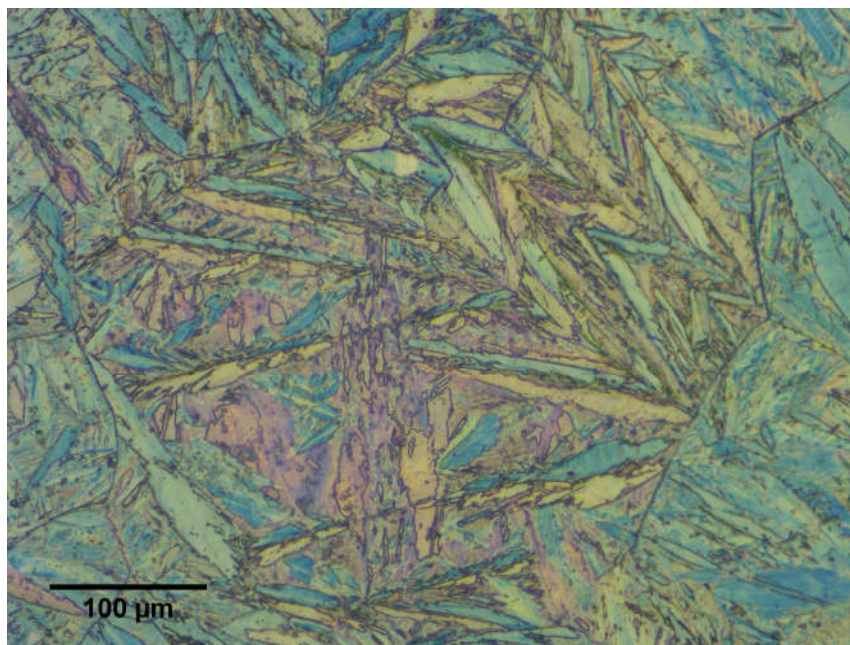


Figura 3.2.5.1 – Micrografia da liga Fe-31Ni-0,02C (%p) temperada após ataque térmico em grafite em pó. Ampliação original de 200x.

4 – Conclusões

Diferentes ataques metalográficos foram testados utilizados para revelar a microestrutura das ligas Fe-Ni-C. Os ataques mostraram-se bastante seletivos, permitindo revelar diferentes fases e microconstituintes do material, sejam elas a martensita induzida por deformação, a austenita (primária e retida) ou a martensita lenticular formada após têmpera. Diante dos resultados observados, pode-se concluir que:

-O melhor ataque para revelar os contornos de grãos austeníticos para ligas Fe-Ni-C é o ataque com a solução formada por HNO_3 (63%) + 20 mL H_2O_2 + 70 mL H_2O .

-Para revelar a presença de ferrita residual e martensita induzida por deformação, o melhor ataque utilizado foi a solução de Nital 2% + HCl + FeCl_3 .

-Esta mesma solução (Nital + HCl + FeCl_3) também é a mais indicada, junto com a solução de Nital 5%, para revelar a microestrutura martensítica, visto que estes ataques metalográficos revelam nitidamente os grãos martensíticos e austeníticos primários.

-Para quantificar a austenita retida nas amostras martensíticas, o melhor ataque metalográfico é o da solução aquosa de metabissulfito de potássio (10% m/v), visto que foi o reagente que permitiu o melhor contraste entre as fases.

-O ataque térmico com grafite em pó foi o único procedimento capaz de identificar linhas de escorregamento na microestrutura austenítica. As diferentes tonalidades entre os grãos austeníticos ajudam na sua identificação, auxiliando, por exemplo, a medição de tamanho de grão.

Por meio da correta seleção e execução dos ataques metalográficos, os aspectos microestruturais puderam ser nitidamente revelados, possibilitando a sua quantificação e posterior relação com as propriedades em diversos estudos.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processos n° 2015/16855-0 e n° 2014/23304-8) e ao Prof. Paulo Rangel Rios (UFF) pelas valiosas discussões no desenvolvimento deste trabalho.

5 – Referências

- [1] - AZEVEDO, Cesar RF; CAMPOS, Beatriz A. Breve História da Metalografia. **Rev Metal Mater ABM**, v. 573, 2007.
- [2] - PANETH, F. A. The discovery and earliest reproductions of the Widmanstätten figures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 18, n. 3-4, p. 176IN5181-180IN8182, 1960.
- [3] – JIM SETHNA. Cornell University. **A Brief History of Martensites**. 1996. Disponibilizado por Cornell University. Disponível em: <http://www.lassp.cornell.edu/sethna/Tweed/Martensite_History.html>. Acesso em: 10 mar. 2017.
- [4] – GUIMARÃES, J. R. C.; GOMES, J. C. A metallographic study of the influence of the austenitic grain size on martensite kinetics, **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 1591–1596, 1978.
- [5] - GUIMARÃES, J. R. C.; GOMES, J. C. Microstructural aspects of martensite transformation in coarse-grained Fe-31.1 pct Ni-0.02 pct C, **Metallurgical Transactions A**, v. 10, p. 109-112, 1979.
- [6] Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004.
- [7] LENG, Yang. **Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods**. John Wiley & Sons, 2009.
- [8] GIRAULT, Etienne et al. Metallographic methods for revealing the multiphase microstructure of TRIP-assisted steels. **Materials Characterization**, v. 40, n. 2, p. 111-118, 1998.
- [9] LIPPOLD, John C. Appendix D Etching Techniques. **Welding Metallurgy and Weldability**, Wiley, 2014, p. 388-395.
- [10] VANDER VOORT, George. Color metallography. **Microscopy and Microanalysis**, v. 10, n. S02, p. 70-71, 2004.
- [11] FERREIRA, Daniel Correia Freire. **EFEITOS DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO 9CrMoWVNb**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.