



A METALOGRAFIA COLORIDA UTILIZADA NO ENSINO E PESQUISA DA MICROESTRUTURA DOS METAIS ¹

Ivaldo Assis do Nascimento ²

Assis Moura ³

André Luis de Brito Baptista ⁴

Leandro André Chaves Baptista ⁵

Alvaro Gustavo Santos Dias ⁶

Resumo

O ataque que proporciona tons coloridos na micrografia e, conseqüentemente, em um mínimo considerável de casos, melhor contraste para análise das fases e constituintes presentes baseia-se na deposição de um filme fino sobre a superfície da amostra, diferente do que ocorre no ataque convencional. O ataque que produz micrografias coloridas, também denominado causticação a tinta, utiliza soluções ácidas, com água ou álcool como solvente. A espessura do filme depositado varia entre 0,04 e 0,5µm. As cores produzidas são função da espessura do filme. No presente trabalho mostra-se os detalhes desta técnica e o potencial de utilização na análise microestrutural dos materiais metálicos.

Palavras-chave: Ensino; Pesquisa; Metais.

COLORED METALLOGRAPHY USED IN TEACHING AND RESEARCH OF THE MICROSTRUCTURE OF METALS

Abstract

The acid attack that provides the colored shades in micrography and, as a result, in a sizeable number of cases, provides better contrast to analyze the phases and constituents that are present, is based on coating a thin film on the surface of the sample, which does not occur in a conventional attack. The attack that produces colored micrography, also known as etching, uses acid solutions with water or alcohol as a solvent. The thickness of the film varies between 0,04 and 0,5µm.

Colors produced are a function of the thickness of the film.

This present work gives details of the technique and potential of using microstructure analysis of metallic materials.

Key words: Teaching; Research; Metals

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Mecânico - Diretor Técnico e Coordenador da Divisão de Ensino e Pesquisa da Spectru Ltda

³ Técnico de Desenvolvimento Especializado em Sistemas Informatizados. - Responsável Técnico pela Divisão de Informática e Informações Tecnológicas da Spectru Instrumental Científico Ltda.

⁴ Técnico Industrial Metalúrgico Especializado – Técnico Metalurgista da UFF / Técnico de Ensino e Pesquisa do Lab. de Metalurgia Extrativa da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda e Técnico de Pesquisa e Desenvolvimento da Divisão de Metalurgia da Spectru Instrumental Científico Ltda. Aluno de Graduação em Administração de Empresas – FASF – Faculdade Sul Fluminense.

⁵ Assistente de Pesquisas – UFF/EEIMVR ; Spectru Ltda – Programa Integração Empresa / Universidade / Escola.

⁶ Engenheiro Metalurgista – Aluno do Mestrado em Metalurgia da EEIMVR.



1 INTRODUÇÃO

Nossos conhecimentos da relação entre a estrutura e propriedades, proporciona o embasamento para a seleção de materiais existentes e o desenvolvimento de novos materiais. É possível produzir uma estrutura eletrônica e atômica para criar equipamentos ópticos e eletrônicos miniaturizados. Pela manipulação da estrutura molecular, produzimos uma vasta gama de materiais capazes de operarem sobre condições extrema. Incluindo levada temperatura ou desgaste. O controle da microestrutura levou a dianteira para muitas ligas, no campo aeroespacial, automobilístico e médico. Nos temos formas de controle da estrutura dos metais para formar compostos que resultam em propriedades sem igual.

A metalografia é descrita pela ASM como “a ciência relacionada à estrutura dos metais e suas ligas revelada a olho nú ou utilizando-se equipamentos como microscopia ótica, microscopia eletrônica e técnica de difração de raio X”.

Seabra, coloca um conceito mais simples “... é o exame e descrição da macro e microestrutura dos metais e suas ligas”.

Desta forma a metalografia, além de fornecer material para o ensino e pesquisa, também é uma poderosa ferramenta nas mãos de profissionais que se defrontam com problemas de fabricação e/ou operação de componentes mecânicos. Através de um simples ensaio metalográfico em um componente mecânico é possível realizar uma avaliação macro/microestrutural que permite não somente controlar a qualidade do componente em produção determinando sua adequação ao uso; como identificar a condição metalúrgica do componente em serviço subsidiando a avaliação de vida útil remanescente para equipamentos que acumulam danos.⁽¹⁾

Em análise de falhas a metalografia da região avariada é uma técnica imprescindível para a determinação da causa, pois a falha prematura sempre está condicionada a um erro, seja de seleção de material x projeto, de processamento da matéria-prima ou de condição operacional. E a metalografia, quando corretamente executada e interpretada, apresenta um retrato claro do ocorrido.

Conhecida basicamente como ensaio destrutivo, pois é realizada em uma seção do componente a metalografia se apresenta muito pouco popular pois exige prática na identificação das fases e a relação com o histórico do material não é simples. Além disso exige uma preparação metalográfica (desbaste, polimento e ataque) cuidadosa e cansativa, que se não for executada com critério pode introduzir um mascaramento da estrutura do material levando à erros de interpretação.

A pesquisa em ciência dos materiais exige excelentes conhecimentos da estrutura e microestrutura dos materiais em desenvolvimento. Variações sensíveis das propriedades mecânicas de um material estão, frequentemente, associadas a pequenas alterações da microestrutura, que são, muitas das vezes, difíceis de serem colocadas em evidência. Assim somente um profundo conhecimento dos parâmetros microestruturais e a determinação de suas correlações com as propriedades físicas e mecânicas, permite assegurar o bom comportamento dos materiais e/ou auxiliar em seu desenvolvimento; assim sendo, o aprimoramento das técnicas de caracterização microestrutural tem sido amplamente pesquisado, pois o desenvolvimento de novos materiais requer, cada vez mais, o real domínio das relações entre os parâmetros dos seus processos de obtenção e suas características microestruturais.

Há várias relações entre as micro e macroestruturas típicas e as propriedades mecânicas dos metais. Entre as mais importantes estão:

- a diminuição do tamanho de grão aumenta a resistência ao escoamento e a dureza;
- com o aumento da percentagem de inclusões a ductilidade tende a diminuir;
- as variáveis inerentes aos tratamentos superficiais, modificam a profundidade da penetração e as características microestruturais da região endurecida, afetando as propriedades;
- há correlações entre a velocidade de propagação da trinca de fadiga e os parâmetros da tenacidade à fratura como uma função de aspectos microestruturais, como tamanho de grão ou contagem e distribuição das inclusões; E
- os pontos de início das falhas podem ser associados às heterogeneidades microestruturais, como as partículas de compostos intermetálicos, a segunda fase ou os carbonetos agrupados. Os constituintes contínuos do contorno dos grãos fornecem um percurso fácil para a propagação da fratura, pois são menos dúcteis do que a fase da matriz. Precipitados de segunda fase podem oferecer as mesmas condições.

A microestrutura precisa exibir um contraste adequado para permitir que o analisador diferencie as suas várias características. É preciso ter cuidado na preparação da amostra, que é o fator mais crítico na análise de imagem.

A aplicação do ataque colorido nas diferentes microestruturas é muito utilizado. Este tipo de ataque proporciona diferentes colorações no mesmo material, nos permitindo observar sua diferença de orientação cristalográfica e composição química de seus grãos, além de fornecer um aspecto visual excelente.⁽²⁾

Para a utilização de tal ataque é necessária que sua preparação e a da amostra que sofrerá o ataque sejam cuidadosas de forma a se obter um resultado final satisfatório.

No presente trabalho mostra-se os detalhes desta técnica e o potencial de utilização na análise microestrutural dos materiais metálicos.

2 METALOGRAFIA COLORIDA

O uso de cor na metalografia pode freqüentemente auxiliar no exame e interpretação de uma microseção.

Há duas categorias gerais dentro do uso de cores na metalografia: 1 – Realce de contraste, em que uma cor particular usualmente não tem nenhuma relação intrínseca com o material (a cor é útil aqui porque o olho pode distinguir milhares de matizações de cores mas poucas tonalidades de cinza, incluindo o preto e o branco). A cor como um indicador de composição, em que cores específicas indicam elementos ou fases. A mais recente categoria inclui o uso de certos reagentes coloridos

Uma faixa de onda de cores pode ser obtida pela mistura de três cores primárias, vermelho, verde, e azul, variando as proporções na mistura. Nenhuma das cores primárias pode ser obtida pela mistura das outras duas. As cores intermediárias são:

Cian = azul + verde = branco – vermelho

Amarelo = verde + vermelho = branco – azul

Magenta = vermelho + azul = branco – verde

A cor resultante da subtração de uma cor primária do branco é a complementar dessa primária.



Cian, amarelo, e magenta são chamados de primárias subtrativas. Elas absorvem somente um terço do espectro visível. Assim, qualquer par de primárias subtrativas podem ser combinadas para produzir o aditivo primário complementar da terceira primária subtrativa. Por exemplo, cian e magenta combinadas fazem o azul. Qualquer cor pode ser produzida pelo método subtrativo – usando somente uma fonte de luz branca – pela mistura do amarelo, cian, e magenta. As três subtrativas primárias combinadas dão o preto.

Filme colorido, do tipo reversível que produz uma transparência positiva ou negativa, depende do método subtrativo para produzir a imagem colorida final. Filmes coloridos têm três camadas sensitizadas (sensibilizadas) que quando expostas a luz formam tinturas (cores) em uma fração proporcional à fração de energia luminosa absorvida. A exposição faz estas camadas: cian, amarelo, magenta. As camadas atuam como filtros de forma que somente a luz não absorvida por elas alcança os olhos. Assim, uma área vista como vermelho sobre uma transparência positiva projetada usando uma fonte de luz branca atuante consiste de tinturas (cores) amarelo e magenta superpostas uma sobre a outra. Esta superposição permite que somente a componente vermelha da luz passe através das camadas.⁽³⁾

3 ALGUNS CONHECIMENTOS BÁSICOS SOBRE ATAQUE COLORIDO

Ataque colorido significa que uma fase particular ou composição é determinada por uma cor definida. A identificação direta de fases por meios de diferenciação de cores torna-se possível. A melhoria do contraste causado pela coloração das amostras é freqüentemente bem-vinda, mas raramente esta é a primeira razão do uso de ataques coloridos. dois amplos tipos de agentes de coloração serão considerados: filmes de superfície, anódicos ou não, sobre amostras atacadas ou não atacadas, e agentes químicos de coloração.

Na categoria filme de superfície, a camada (espessura) do filme produz interferência nas cores. Variações na camada (espessura) produz cores diferentes. A mais velha dessas técnicas é a coloração térmica, em que uma amostra é aquecida em uma atmosfera oxidante. As finas camadas de óxido, tem a espessura governada pela diferença na taxa de oxidação das várias fases formadas na superfície; por isso a interferência colorida produzida pelo óxido pode ser usado para delinear as fases. A coloração térmica não funciona em todos os materiais e não é de fácil controle como gostaríamos.

Estritamente falando qualquer ataque colorido (de coloração) produz um filme que produz a cor observada. Para propósito de discussão vamos considerar uma agente químico de coloração como uma substância formada na superfície da amostra, como um reagente usual sendo aplicado, em outras palavras, o agente de coloração é aplicado por imersão ou esfregão (esfregamento) na amostra. O agente de coloração é usado a temperatura ambiente, mas não precisa necessariamente sê-lo. Corrente elétrica, altas temperaturas de oxidação, ou evaporação à vácuo não são usados na produção da coloração da amostra.

Os reagentes podem ser divididos em dois grupos : São reagentes anódicos, em que um filme de sulfeto é precipitado nas áreas de anódicas (matriz ferrítica e austenítica), e reagentes catódicos em que um complexo óxido de molibdato ou filmes de selênio elementar são precipitados nos microcatodos (carbonetos, nitretos, etc.) pelo processo de redução dos microcatodos. O efeito de cor nos filmes anódicos é devido à fenômenos de interferência e esta interligado com a espessura



do filme. A espessura deste filme varia de grão para grão e também em maclas em função da orientação de cristalográfica (diferença na energia de superfície). Os vários reagentes causam a coloração de diferentes fases, de modo que é possível, pela escolha correta do reagente, colorir de forma distinta uma ou outra fase (qualquer fase) à vontade.

A base para a aplicação dos agentes de coloração é a criação de filmes de interferência cuja a espessura é função da composição. No uso de qualquer ataque colorido uma quantia razoável de experimentações iniciais é necessária para estabelecer condições ótimas de reprodução das cores resultantes. Então a composição do reagente e as condições de ataque deve ser mantida constante para melhor reprodutibilidade.

“Ataque” é um processo de corrosão controlada baseado na ação eletrolítica entre áreas e/ou superfícies de diferentes potenciais. Para metais puros ou ligas monofásicas existe uma diferença de potencial entre os grãos com diferentes orientações cristalográficas, entre o contorno de grão e seu interior, entre impurezas e a matriz, entre grãos de composição química diferenciada ou existe um gradiente de concentração entre os cristais. Esta diferença de potencial altera a taxa de ataque, portanto revelando a microestrutura. Para ligas bifásicas, o potencial de uma fase é maior que da outra. Durante o ataque, a fase mais eletropositiva (anódica) é atacada enquanto a fase mais eletronegativa (catódica) não é atacada de modo considerável. A magnitude da diferença de potencial entre duas fases é sempre maior que as encontradas em ligas monofásicas. Portanto, ligas com duas ou mais fases são atacadas de modo mais rápido do que as ligas monofásicas.

Na grande maioria dos ataques químicos convencionais, a mesma fase pode funcionar com superfície catódica ou anódica. O ataque colorido geralmente colore tanto as fases catódicas quanto as anódicas . As cores são desenvolvidas por interferência sempre do mesmo modo por uma mesma fase, portanto somente uma cor é desenvolvida por uma fase ou potencial específico (no caso de ligas monofásicas).⁽⁴⁻⁶⁾

4 OS INGREDIENTES DO ATAQUE COLORIDO

Os ingredientes mais comumente utilizados no ataque colorido são: metabissulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), metabissulfeto de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). São utilizados com água como solvente e geralmente colorem as fases anódicas. Para revelar metais com maior resistência à corrosão, ácidos hidrocloreiros podem ser adicionados. Reagentes que contêm estes produtos, produzem filmes de sulfeto.

Ataque colorido a base de ácido selênico (H_2SeO_4), ou molibdenato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) geralmente colorem as fases ou microconstituintes catódicos, como a cementita. O ácido selênico é um ácido muito perigoso (tóxico) de ser manuseado, e só deve ser manipulado por pessoas treinadas e com bastante experiência em manipulação de produtos perigosos. Em contrapartida, os reagentes a base de molibdenato de sódio são relativamente seguros quanto ao seu manuseio.⁽⁷⁾

5 INSTRUÇÃO PARA PREPARO DE REAGENTES

Nos muitos ataques químicos, a observância das quantidades da fórmula dos reagentes, não são observadas de maneira criteriosa. Entretanto, no ataque



colorido, a fórmula dos reagentes tem de ser observada quase sempre de modo criterioso. E para muitos, a ordem de mistura dos vários componentes do reagente, também é crítico. É melhor seguir as recomendações do fabricante de maneira mais próxima possível.

Muitos ataques podem ser feitos em grandes quantidades (0,5 l a 1 l) para posterior estocagem. Em alguns casos o ingrediente é deixado de fora da solução, é somente adicionado no momento de sua utilização.⁽⁸⁾

6 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ATAQUE COLORIDO

As amostras para ataque colorido devem ser preparadas de maneira cuidadosa. O controle de arranhões é o problema mais crítico. Não é raro a observância de uma grande quantidade de arranhões mesmo quando aparentemente a superfície estava livre depois do polimento. Este é um problema característico dos métodos que utilizam efeitos de interferência para produzir uma imagem.

Amostras devem ser lixadas e polidas na seguinte seqüência de lixas de carboneto de silício: 120, 240, 320, 400, 600, 800 e 1.000 utilizando água como lubrificante; e polidos com pasta de diamante de 6 µm e 1 µm em panos sintéticos. O diamante deve ser aplicado via aerosol e ocasionalmente recarregado durante o polimento. As pressões e tempos de polimento são ajustadas conforme o tipo da amostra. O lubrificante pode ser álcool etílico ou óleos minerais.

Depois do polimento com diamante de 1 µm um conjunto de arranhões unidirecionais está presente e deve ser removido para fornecer a qualidade do polimento desejado, usando-se diamante ¼ de micron⁽⁹⁾.

7 TÉCNICAS DE ATAQUE

O reagente deve ser misturado de acordo com as fórmulas. Pequenas quantidades devem ser utilizadas entre 100 ml e 200 ml e acondicionadas em pequenos recipientes de vidro ou polietileno. A solução deve estar livre de impurezas e os recipientes devem ser limpos cuidadosamente, por que qualquer agente estranho interferirá na formação do filme. Devido ao fato de que os tempos de ataque são de 69 s a 90 s de imersão, as amostras são posicionadas com a face para cima e totalmente mergulhadas. Depois passa-se todo o reagente para outro recipiente e retira-se a amostra.

Aproximadamente após 20 s a 40 s a amostra começa a colorir, dependendo da amostra e da solução. Neste momento recomenda-se movimentar lentamente o becker para que permita a continuação do depósito do filme, até que a amostra obtenha uma coloração vermelha para violeta. A amostra deve ser lavada com muito cuidado em água morna ou fria, etanol e seca.^(8,9)

Não toque na superfície atacada.

8 OBSERVAÇÃO DA AMOSTRA

As amostras agora estão prontas para a observação no microscópio óptico e para fotografia. Se o microscópio não for de platina invertida a amostra deve ser montada com auxílio de massa teflon ou papel.

As amostras devem ser observadas primeiramente com luz branca sem filtros ou somente com filme de densidade neutra. Posteriormente filmes coloridos podem

ser utilizados para aumentar o contraste entre as cores. Em muitos casos a coloração pode ser intensificada utilizando-se luz polarizada ou sistema interferencial.⁽⁹⁾

9 MATERIAIS E MÉTODOS / RESULTADOS (EXEMPLOS DE METALOGRAFIA COLORIDA)

Para a preparação das amostras segue-se o lixamento em carbetto de silício grana 500, 800, 1.000 e 1.200. Limpeza ultrasônica durante 4 minutos. Polimento com solução aquosa 1:10 de alumina 0,25 microns, diamantes 6 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm , utilizando alcóol como lubrificante.

A Figura 1 mostra alguns exemplos de micrografias coloridas, as fotos a, b, c, g, i, j são materiais a base de cobre e foram atacados com as soluções : 50 mL de solução aquosa saturada de tiosulfato de sódio + 1 g metabisulfito de potássio, imersão durante 8 min aproximadamente (fotos a , b); 50 mL de solução aquosa saturada de tiosulfato de sódio + 5 g metabisulfito de potássio, imersão durante 15 min aproximadamente (fotos c , g) e 5 mL solução aquosa saturada de tiosulfato de sódio + 45 mL de água + destilada + 20 g de metabisulfito de potássio, imersão durante 20 min aproximadamente (fotos i , j); a foto (d) é uma liga de titânio e foi atacada com 39 g NH_4FHF + 4 mL HCl + 100 mL water , imersão durante 5 segs.; a foto (e) um aço carbono têmperado revelado com 1 mL de HCl + 100 mL de água destilada + 2 g de metabisulfito de potássio, imersão durante 30 segs; a foto (f) é uma liga de alumínio atacada com 4 g de permanganato de potássio, 1 g de hidróxido de sódio em 100 ml de água destilada, imersão durante 10 minutos; a foto (h) é um ferro fundido branco e a foto (l) é um ferro nodular atacados com 50 ml de HCl + 50 ml de água destilada + 1g de metabisulfiro de potássio + 3g de cloreto férrico + 1g de cloreto de cobre, ataque por imersão durante 5 minutos.; a foto (m) é um aço inox martensítico revelado com 20 mL de HCl + 100 mL de água destilada + 1g de metabisulfito de potássio, imersão dutante 4 minutos;



Figura 1 - Exemplos de metalografia colorida - 200x.

10 CONCLUSÃO

Os reagentes coloridos são uma valiosa ferramenta desde de que o reagente seja controlável. Fornece resultados reproduzíveis, e dá cores que podem ser conferidas por meio de análise de microsonda eletrônica validando a identificação da fase. Infelizmente, nem todos os metais são melhor analisados por reagentes coloridos.

REFERÊNCIAS

- 1 PAULA, A. S. et all - A Metalografia Colorida de Aços, In.: 54^o Congresso da ABM, São Paulo, 25 a 29 de Julho de 1999.
- 2 BAPTÍSTA, A. L. B. et all - Comparação da Metalografia Colorida com a Metalografia Tradicional Aplicada na Análise de Materiais Metálicos, In.: XVI Cong. de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, São Carlos – SP.
- 3 BAPTÍSTA, A. L. B. - A Metalografia Colorida, EEIMVR / UFF.
- 4 BAPTÍSTA, A. L. B. - Reagentes para Metalografia, EEIMVR / UFF.
- 5 BAPTÍSTA, A. L. B. - Preparação de Amostras Metalográficas . EEIMVR / UFF
- 6 BAPTÍSTA, A. L. B. - Microestrutura de Um Aço Livre de Intersticiais. EEIMVR/UFF
- 7 E. Beraha and B. Shpigler - Color Metallography, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1977.
- 8 G. F. Vander Voort - Metallography: Principles and Practice, McGraw-Hill Book Co., New York, 1984.
- 9 G.L. Kehl and M. Metlay - The Mechanism of Metallographic Etching, Journal of the Electrochemical Society, Vol 101, March 1954, p 124-127.