

# ESTUDO DA RELAÇÃO DE FASES EM AÇO CARBONO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO: IMPLICAÇÕES PARA MEDIDAS DE AUSTENITA RETIDA<sup>1</sup>

Cristol de Paiva Gouvêa<sup>2</sup>  
Carlos Alberto Senna<sup>2</sup>  
Leandro Reis Lidfizio<sup>2</sup>  
Austim Mota Pimenta<sup>2</sup>  
Taeko Yonamine<sup>2</sup>  
Alexei Kuznetsov<sup>2</sup>  
Bráulio Soares Archanjo<sup>2</sup>  
Carlos Alberto Achete<sup>3</sup>  
Thomas Karl Hirsh<sup>4</sup>

## Resumo

A austenita retida é uma importante componente microestrutural de aços tratados termicamente que, dependendo do tipo de aço, pode causar efeitos positivos e negativos nas propriedades e no desempenho desses materiais. A determinação da fração da austenita retida é uma das mais requisitadas tarefas metrológicas na indústria metal-mecânica envolvendo fabricantes e consumidores deste material. Neste trabalho foram analisadas as possíveis fases dispersas na matriz de aço carbono, através das técnicas de EBSD (*Electron Backscattering Diffraction*), EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) em uma amostra do aço AISI 52100. Os resultados das análises dos dados de EBSD se revelaram extremamente sensíveis as diferentes suposições em relação à composição de fase (austenita, martensita e cementita) das amostras investigadas. Incertezas na identificação de carbeto e de austenita retida a partir dos padrões de Kikuchi sugerem a correlação estrutural e química entre a fase austenita e de carbeto. Uma nova estratégia de preparo de amostras foi utilizada, onde foi possível coletar ao mesmo tempo, utilizando um microscópio eletrônico, os sinais de SEM (*Scanning Electron Microscopy*), STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), de EDX e EBSD. A análise química e estrutural, usando a microscopia eletrônica de varredura e transmissão, revelou a estreita conexão química, estrutural e morfológica entre fases de carbeto e da austenita. Misturas heterogêneas de domínios com tamanhos nanométricos de austenita e de carbeto aglomerados em partículas maiores originam as incertezas na identificação de fases presentes na amostra. As implicações dessa interligação para determinação da concentração de austenita retida em aços de carbono são discutidas.

**Palavras-chave:** Aço carbono; Austenita retida; Microscopia eletrônica.

## STUDY OF THE PHASE RELATION IN CARBON STEEL BY SCANNING AND TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY: IMPLICATIONS FOR MEASUREMENTS OF RETAINED AUSTENITE

### Abstract

The retained austenite is an important microstructural component of heat treated steel that may cause adverse or positive effects in the properties and performance of these materials. The determination of the fraction of retained austenite is one of the most requested metrological tasks in the metal-mechanics industry involving manufacturers and consumers of carbon steel. In this work, the possible phases dispersed in the carbon steel matrix of AISI 52100 steel sample were analyzed by EDX and EBSD techniques. The results of analysis of EBSD data revealed to be extremely sensitive to different assumptions regarding the phase composition (austenite, martensite and cementite) in the samples. Uncertainties in the identification of retained austenite and carbides from the Kikuchi's patterns suggested the structural and chemical correlation between austenite and carbide phases. A new strategy of the sample preparation was used, which allowed collecting simultaneously, the SEM, STEM, EDX e EBSD signals using a scanning electron microscope. The chemical and structural analysis revealed the close chemical, structural and morphological connections between carbide and austenite phases. Heterogeneous mixture of domains of nanometric sizes of austenite and carbide agglomerated into larger particles originate the uncertainties in the phase identification. The implications of this interconnection for determination of the concentration of retained austenite in carbon steels are discussed.

**Key words:** Carbon steel; Retained austenite; Electron microscopy.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias-RJ, 25250-020, Brasil;

<sup>3</sup> Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil;

<sup>4</sup> Stiftung Institut fuer Werkstofftechnik, Badgasteiner Str. 3, 28359, Bremen, Alemanha.

## 1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas das ligas de aço carbono, como ductilidade e resistência, estão diretamente relacionadas com a existência e quantidade de fases secundárias nesta liga.<sup>[1]</sup>

O objetivo do trabalho é identificar as propriedades estruturais e químicas destas fases, principalmente da austenita retida (Fe- $\gamma$ ), dispersas em materiais de aço carbono compostos majoritariamente pela fase martensítica. Estas informações podem fornecer importantes resultados para a caracterização de aços carbono auxiliando aos fabricantes e consumidores na determinação das propriedades químico-estruturais.

Vários trabalhos têm sido realizados para fabricação<sup>[2,3]</sup> e caracterização estrutural e microestrutural de aço carbono que envolve o estudo de relação de fases.<sup>[4,5]</sup> Contudo, devido as dificuldades na análise de fases que compõem o material pelos métodos metalográficos convencionais (microscopia ótica), neste trabalho realizamos uma série de medidas, combinando simultaneamente diferentes técnicas analíticas, implementadas no microscópio eletrônico de varredura Nova NanoLab 600 da Fei Company. Este equipamento apresenta-se como uma ferramenta versátil para a análise compreensiva de materiais em geral e de aços carbono em particular.

As amostras estudadas de aço carbono foram analisadas tanto no formato de *bulk*, quanto na configuração física de amostra fina, como será mostrado no trabalho. O uso da amostra fina permite obter uma melhor caracterização comparada com a amostra no formato de *bulk*. Usando a amostra fina, foi possível analisar com maior precisão a distribuição das diferentes fases que compõem a microestrutura de aço carbono, incluindo a distribuição dos elementos químicos dentro das fases.

Neste trabalho utilizamos uma amostra de aço AISI 52100<sup>[6]</sup> (composição química de 0.95wt% de C e 1.5wt% de Cr) submetida ao tratamento térmico que consistiu em austenização durante 2 horas em 780°C e recozimento em óleo a 60°C. A microestrutura do material é formada por fase martensítica e as fases dispersas, tais como carbeto (cementita) e austenita retida, como mostrado na figura 1.



Fonte: Imagem metalográfica mostrando a microestrutura martensítica e as fases secundárias (carbeto, austenita retida) dispersas na amostra.

**Figura 1.** Imagem metalográfica do aço carbono.

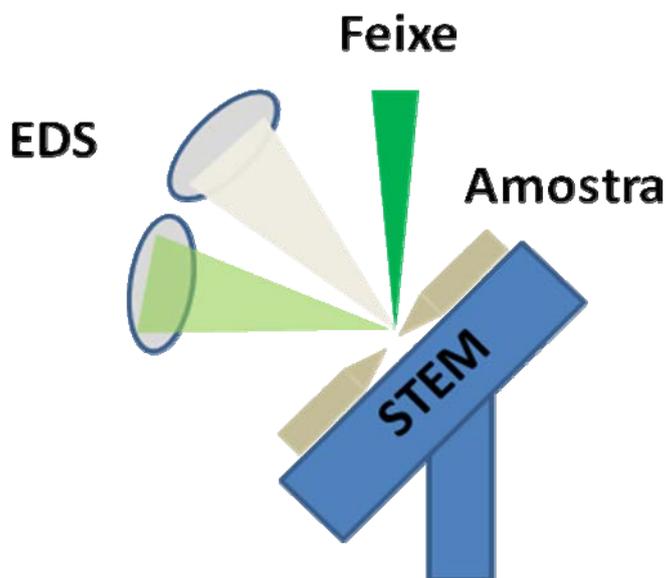
## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de aço carbono original foi amostrada de duas formas. A parte da amostra original com dimensões 10x10x5 mm foi polida, pelo método convencional, para análise por EBSD. Esta amostra é denominada de *bulk*.

A outra amostragem da amostra original, na forma de um disco com 3 mm de diâmetro e 0.1 mm de espessura, teve um dos lados polido, pelo método convencional, para análise por EBSD. Contudo, o outro lado da amostra sofreu desgaste mecânico por atrito e em seguida um polimento iônico à -30 °C utilizando feixe de argônio, ocasionando um estreito orifício no centro da amostra, como mostrado na figura 2. Este último polimento ocorreu em baixa temperatura para que a amostra não sofresse nenhum tipo de deformação mecânica em sua estrutura, devido à interação com o feixe de íons.

O polimento iônico ocorreu em várias etapas, com diferentes tensões de aceleração e ângulo, até a amostra apresentar uma região de espessura fina, de aproximadamente 60 nm, adequada para análise por STEM. O polimento final foi feito utilizando ângulo rasante de 4° a 1 keV, que proporcionou o melhor acabamento da superfície polida.

Após os processos de preparação das amostras descritos anteriormente, estas foram analisadas quimicamente e estruturalmente no microscópio eletrônico. A figura 2 mostra esquematicamente o condicionamento da amostra fina no interior do microscópio para realizar medidas simultâneas de SEM, STEM, EDX e EBSD.



Fonte: Desenho esquemático representando a amostra fina preparada para SEM, STEM, EDX e EBSD.

**Figura 2.** Montagem experimental.

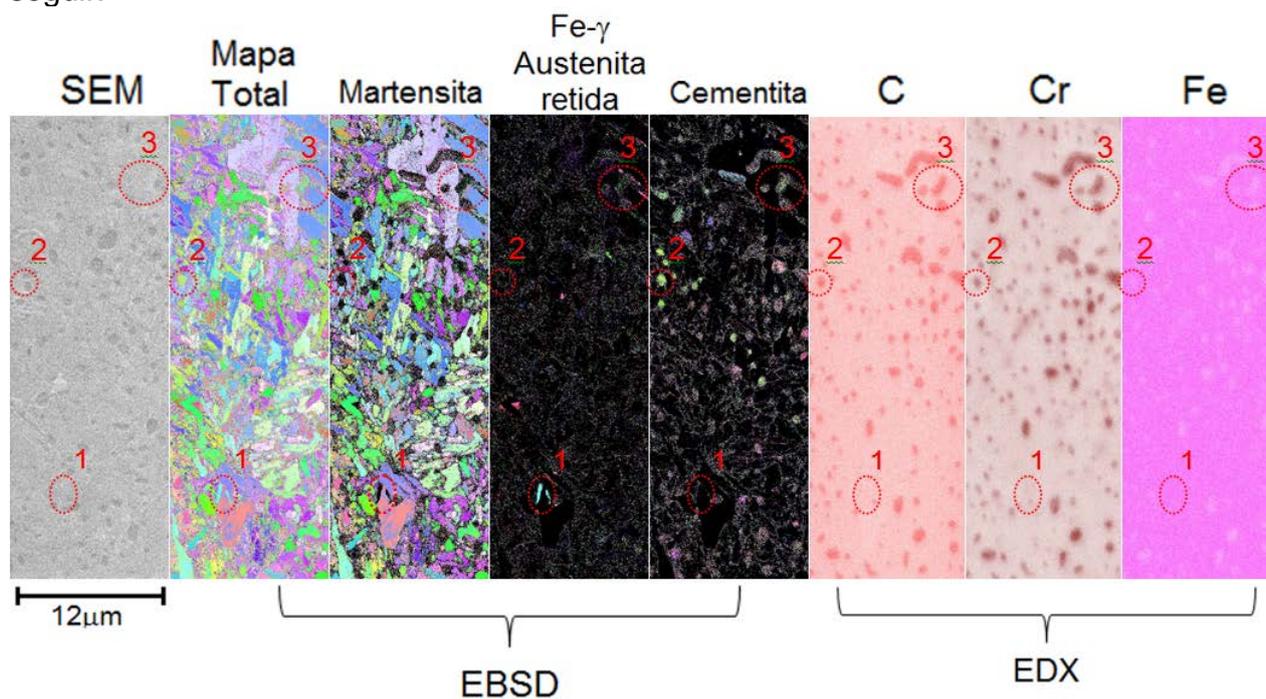
### 3 RESULTADOS

Os resultados obtidos simultaneamente através das técnicas de SEM, EDX e EBSD no *bulk* são mostradas na figura 3.

A imagem obtida por SEM nos fornece informações referentes à superfície da amostra analisada. Já os mapas de orientação, obtidas por EBSD, mostram as propriedades estruturais do aço carbono, discriminando as regiões da amostra que formaram as fases martensita, austenita retida e cementita. Finalmente, as análises químicas, obtidas por EDX, mostram a distribuição dos elementos químicos (C, Cr e Fe) nas fases cristalinas da amostra.

Foram demarcadas algumas regiões de cada análise, que correspondem às mesmas áreas da amostra, tanto na figura 3 quanto na figura 6. Essas regiões

delimitadas servirão para a interpretação dos resultados que serão apresentados a seguir.

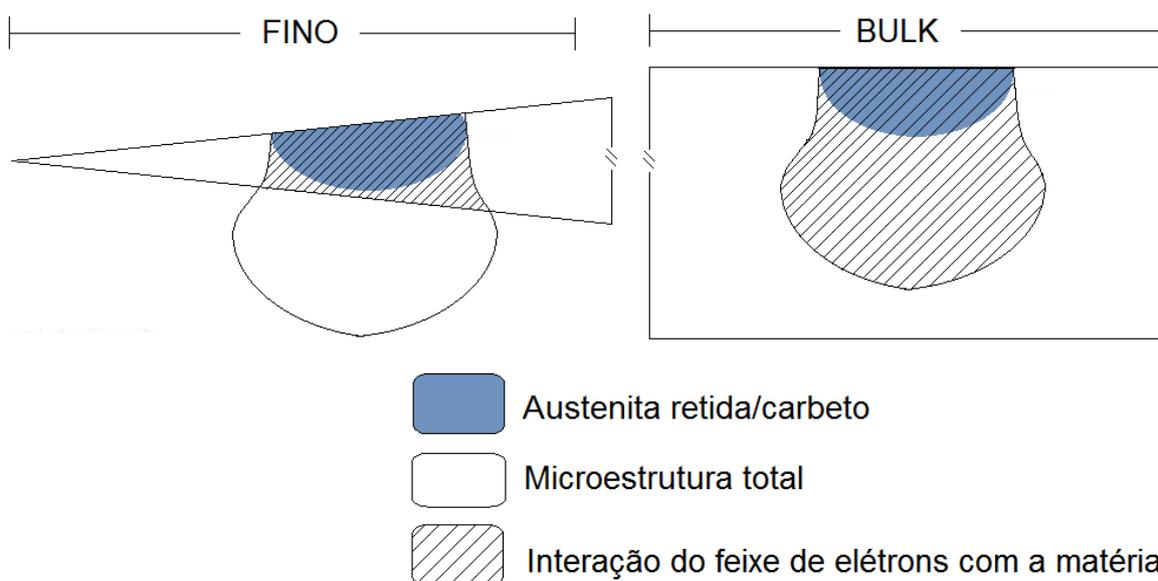


Fonte: Análises realizadas no microscópio eletrônico mostrando diferentes fases estruturais e químicas, na amostra *bulk*.

**Figura 3.** Análises por SEM, EBSD e EDX no *bulk*.

A figura 4 mostra esquematicamente o volume da amostra examinado por feixe de elétrons no caso da amostra de *bulk* e da amostra fina, ressaltando o volume de interação da radiação de elétrons com a matéria.

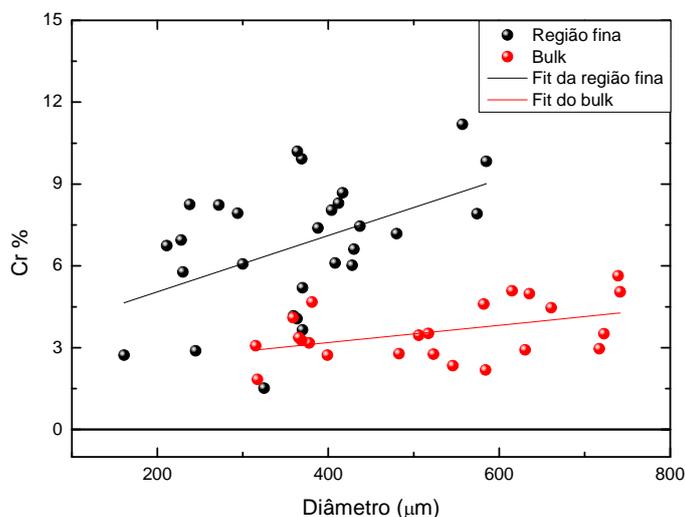
No *bulk*, os raios X captados são originados tanto da superfície quanto da região mais interna da amostra. Por outro lado, na amostra fina a interação é mais estreita devido à geometria da amostra.



Fonte: Representação da amostra fina e do *bulk*, assim como, a região responsável pela emissão de raios X.

**Figura 4.** Interação elétron-matéria em relação à geometria das amostras

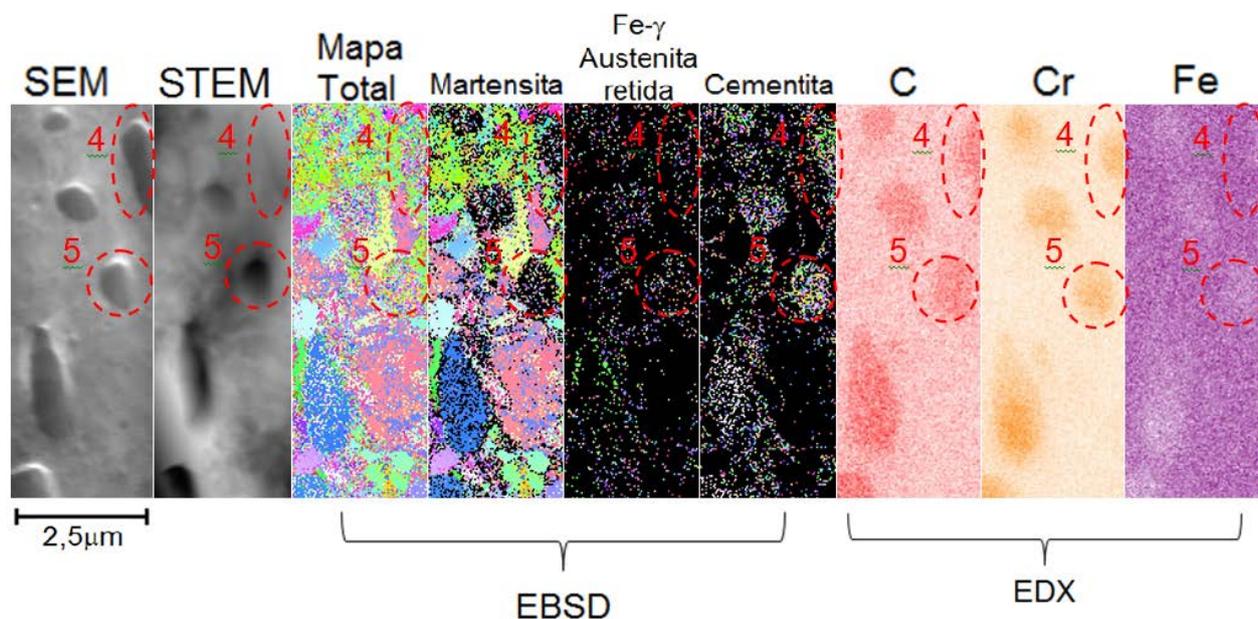
A figura 5 mostra a concentração de cromo em relação ao diâmetro do grão de austenita retida ou carbeto determinadas tanto no *bulk*, quanto na amostra fina, obtidas pela técnica de EDX.



Fonte: Concentração de Cr no grão de austenita retida ou carbeto, em relação ao diâmetro do grão, analisados a partir de EDX, tanto para o *bulk*, quanto para a amostra fina.

**Figura 5.** Quantidade de Cr em relação ao tamanho dos grãos de austenita retida ou carbeto.

As análises pelas técnicas de SEM, STEM, EDX e EBSD, obtidas simultaneamente na amostra fina, são mostradas na figura 6.



Fonte: Análises realizadas no microscópio eletrônico mostrando diferentes fases estruturais e químicas, na amostra fina.

**Figura 6.** Análises por SEM, STEM, EBSD e EDX na região fina.

## 4 DISCUSSÃO

A imagem mostrada na figura 3, obtida pela técnica de SEM, mostra a superfície da amostra no qual é possível observar a existência de fases secundárias de variados tamanhos dispersas no aço carbono,.

As análises por EBSD da figura 3 mostram que na região 1 destacam-se os cristalitos com a estrutura referente à fase austenita retida. A partir das análises de EDX da mesma região tem-se que a fase austenita retida é pobre de C e Cr. Todavia esta fase possui a concentração de Fe equivalente da fase martensítica.

Na região 2 a fase predominante se deve à cementita, devido ao grande contraste estrutural apresentado. Ao contrário da fase austenita retida, a cementita é rica de C e Cr, mas pobre de Fe. O que sugere a substituição dos átomos de Fe por átomos de Cr na estrutura.

Contudo, na região 3 não é possível atribuir as fases presentes à austenita retida ou cementita devido à baixa intensidade de contraste estrutural. Ao mesmo tempo o contraste químico é parecido com o da região 2 indicando a semelhança química com a cementita.

Como na amostra no formato de bulk o sinal de EDX origina-se tanto na região superficial da qual se deseja analisar, quanto de uma região mais interna da amostra, como pode ser compreendido na figura 4, estas análises podem nos fornecer informações distorcidas sobre os grãos analisados. Assim, para contornar este problema realizamos estas mesmas caracterizações utilizando uma amostra fina de aproximadamente 60 nm.

Utilizando a amostra fina tivemos o intuito de aumentar a resolução espacial da análise por meio de melhoramento do contraste químico das fases presentes no material. Nestas condições de espessura os raios X gerados originam-se, praticamente, da região onde está a fase que se deseja analisar, como representa a figura 4. Assim, esta metodologia de preparação da amostra tende a mostrar os valores mais próximos da real quantidade dos elementos químicos presentes no material.

A figura 5 comprova a eficácia da análise de amostras finas. Esta figura mostra a concentração de cromo nos grãos de austenita retida ou carbeto, em relação ao seu diâmetro. A amostra em *bulk* apresentou menores concentrações de cromo nos grãos analisados, comparando com amostra fina. A amostra fina melhorou o contraste e conseqüentemente a resolução espacial da análise química, e por isso aumentou consideravelmente a detecção da quantidade de cromo em relação à amostra no formato *bulk*.

Após perceber as vantagens da análise de uma amostra fina, comparada com o *bulk*, realizamos outras medidas através das técnicas de SEM, STEM, EBSD e EDX na região fina da amostra. Estas análises são mostradas na figura 6.

A partir da figura 6 tem-se que as técnicas de SEM e STEM continuam mostrando a formação de fases dispersas na matriz de aço carbono, mesmo apresentando fortes efeitos de massa-espessura, como mostra a região 4.

Contudo, tanto nas análises de EBSD quanto por EDX não foi possível fazer distinção entre as fases presentes devido ao baixo contraste apresentado e à mistura destas fases com dimensões muito pequenas.

O grão aparente da fase austenita retida ou carbeto, delimitado na região 5 da figura 6, tem sua estrutura composta por diferentes fases aglomeradas, como mostram os mapas de EBSD e EDX, não podendo identificá-las conclusivamente.

## 5 CONCLUSÃO

As relações estruturais e químicas na amostra *bulk* não puderam ser completamente compreendidas. Algumas regiões contendo austenita retida e cementita puderam ser bem identificadas, tanto quimicamente quanto estruturalmente. Todavia

devido à baixa intensidade de contraste observado em algumas regiões da amostra, foi necessário aprimorar as técnicas de preparação das amostras e suas análises.

Assim, a análise em *bulk* de aço carbono apresentou problemas de resolução que conferem alto grau de incerteza para fins metrológicos.

Com objetivo de contornar este problema de baixa intensidade de contraste, o afinamento da amostra apresentou-se de forma viável para as análises, como foi possível observar pelo aumento da quantidade de cromo medido nos grãos de austenita retida ou carbeto, mostrados na figura 5.

Devido à alta resolução espacial do EDX, delimitado pela fina espessura da amostra (~ 60 nm), foi possível obter valores mais próximos da real quantidade de cromo nos grãos analisados, comparadas com as medidas no *bulk*.

Porém, a partir das análises por EBSD e EDX, realizadas na amostra fina, não foi possível perceber distinção entre as fases secundárias que compõem o aço carbono devido aos diferentes contrastes apresentados.

Contudo é factível que estas misturas heterogêneas, como mostra a região 5 da figura 6, apresentem tamanhos nanométricos e agrupam-se formando aglomerados maiores, o que gera grande dificuldade e incerteza na identificação das fases dispersas no aço carbono. Isto abre oportunidade para novos estudos através da utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

## REFERÊNCIAS

- 1 PARK, K; *et al.* Thermal stability and mechanical properties of ultrafine grained low carbon steel. *Materials Science and Engineering*, 2000, v. A293, p. 165-172.
- 2 TSUJI, N; *et al.* A new and simple process to obtain nano-structured bulk low-carbon steel with superior mechanical property. *Scripta Materialia*, 2006, v. 46, p. 305-310.
- 3 DANON, A; *et al.* Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature. *Materials Science and Engineering*, 2003, v. 348, p. 122-132.
- 4 VERLINDEN, B; *et al.* Austenite texture and bainite/austenite orientation relationships in TRIP steel. *Scripta Materialia*, 2001, v. 45, p. 909-916.
- 5 MIYAMOTO, G; *et al.* Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to ausformed martensite. *Acta Materialia*, 2010, v. 58, p. 6393-6403.
- 6 ASM METALS HANDBOOK. *Materials Selection and Design*, 1997, v. 20, p. 826-829.