

2 ABORDAGEM METODOLÓGICA, MATERIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

*“Se soubéssemos o que estávamos fazendo,
não se chamaria pesquisa.”*

Albert Einstein

O objeto de estudo deste trabalho é a liga 59, fabricada e fornecida pela Thyssen Krupp VDM, através do BAM (Instituto Federal de Pesquisa e Ensaio de Materiais da Alemanha), sendo o objetivo principal estudar e compreender os mecanismos atuantes nos processos de precipitação através da execução de tratamentos isotérmicos em amostras deste material; as quais foram caracterizadas em termos micro e nanoestruturais, bem como de propriedades mecânicas e de resistividade elétrica. A motivação inicial para o desenvolvimento desta pesquisa se encontrava no fato de que a liga 59, desenvolvida para resistir a ambientes corrosivos, apresentava problemas de corrosão localizada ao longo das zonas termicamente afetadas de juntas soldadas. Também foram realizadas análises das condições micro e nanoestruturais e do perfil de resistividade elétrica ao longo de uma junta previamente soldada do material.

Com o objetivo de estudar os mecanismos envolvidos no problema em questão, diversas técnicas foram utilizadas tais como: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia de dispersão (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão convencional (CTEM) e de alta resolução (HREM), medidas de resistividade elétrica, bem como ensaios de tração uniaxial e de micro-dureza.

Entretanto, devido à própria natureza do fenômeno relacionado ao problema, no qual se verificou a predominância de precipitados nanométricos, foi a caracterização nanoestrutural da liga (nos estados de como recebida, termicamente tratadas e na região afetada pelo calor ao longo da junta soldada) que se revelou o ponto de maior relevância.

Em termos de desenvolvimento deste capítulo, optou-se por apresentar, primeiramente, uma descrição do material com os dados que foram disponibilizados pelo fabricante seguida do item tratamentos isotérmicos. A partir daí, serão introduzidas as técnicas empregadas no decorrer deste estudo, divididas em três categorias, de acordo com as propriedades por elas analisadas: caracterização micro e nano estrutural, ensaios mecânicos e resistividade elétrica.

Uma breve introdução foi desenvolvida onde se achou necessário abordar, mesmo que rapidamente, os aspectos teóricos básicos indispensáveis à compreensão da técnica em si, bem como de determinadas características funcionais. Também serão apresentadas as particularidades de aplicação e operação que foram consideradas pertinentes ao escopo do trabalho; pois muito além de fazer uma mera apresentação das técnicas empregadas, o que se procurou nesta parte do capítulo foi permear o texto de dois enfoques:

- fornecer determinadas informações que auxiliassem a compreensão futura de certos detalhes dos resultados obtidos e;
- garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A fim de atender ao segundo objetivo é que grande ênfase será dada à parte de preparação de amostras, detalhamento de montagens experimentais e especificação de equipamentos e processos utilizados.

2.1 O MATERIAL

Conforme já foi dito o material que foi objeto deste estudo é a liga 59, fabricada pela Thyssen Krupp VDM, tendo sido recebida na forma de uma placa de 3,3 mm de espessura, cujo número de identificação era NiCrFe 5923HMo – CHG 45403. Os dados disponíveis na especificação [12] e no certificado de produção [13] do material serão listados adiante.

A liga 59 NiCrHMo foi desenvolvida na expectativa de combinar a boa resistência à corrosão em meios oxidantes conferida pelo cromo, com a boa resistência à corrosão em meios redutores conferida pelo molibdênio. Como resultado obteve-se uma liga de grande versatilidade em relação à citada propriedade, exibindo elevada resistência a ataques corrosivos por *pites e crevice*

em baixos pH e meios oxidantes clorídricos, sendo praticamente imune à corrosão sob tensão [10].

Suas aplicações podem envolver temperaturas de trabalho de até 400°C em grande variedade de meios corrosivos (redutores e oxidantes); sendo tipicamente empregada em indústrias químicas e petroquímicas e, mais recentemente, em equipamentos de controle ambiental [11, 79].

Em termos de composição química a liga 59 apresenta uma boa pureza composicional, tendo como elementos principais apenas o níquel, o cromo, o molibdênio e o ferro. A Tabela 2.1 apresenta a composição química da liga comparando os dados da especificação [12] com os do certificado [13] da referida placa.

Tabela 2.1: Composição Química da Liga 59.

		Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Mo	Co	Al	P	S
Certificado		59,48	22,8	1,2	0,003	0,16	0,05	15,8	0,03	0,2	0,005	--
Especificação	MIN	balanço	22,0	--	--	--	--	15,0	--	0,1	--	--
	MÁX		24,0	1,5	0,01	0,5	0,1	16,5	0,3	0,4	0,0015	0,005

Pode-se ainda citar como propriedades físicas da liga a densidade de 8,6 g/cm³ e temperatura de fusão situada na faixa de 1310-1360°C [12]. Curvas que mostram o comportamento mecânico do material, em termos de limite de escoamento e resistência, quando submetida a temperaturas elevadas de trabalho, são apresentadas nas Fig. 2.1 e 2.2 [13].

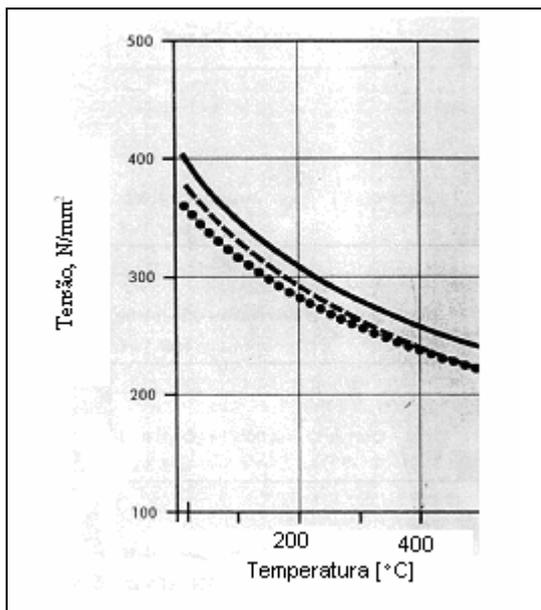


Figura 2.1: Limite de Escoamento versus Temperatura da Liga 59 [13]

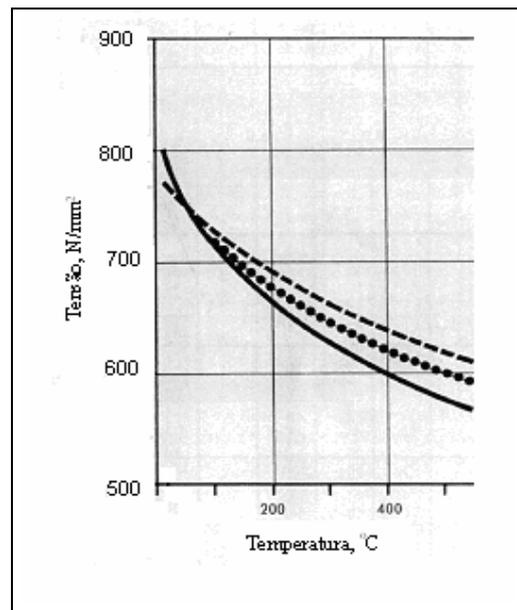


Figura 2.2: Limite de Resistência versus Temperatura da Liga 59 [13]

Em termos de resistência à corrosão os dados disponíveis atestam o melhor desempenho da liga em relação a seus antecessores conforme Fig. 2.3. A resistividade elétrica da liga em temperatura ambiente é de $126 \mu\Omega\text{cm}$ [13].

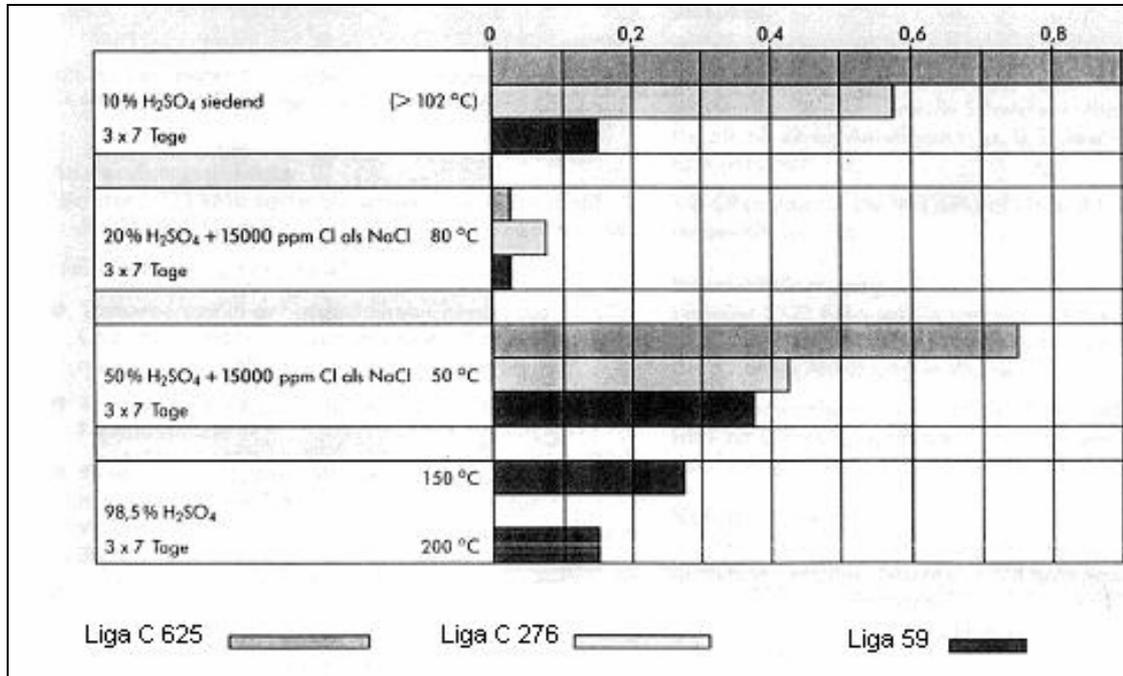


Figura 2.3: Comparação da resistência à corrosão da liga 59, em relação às ligas 625 e C-276, em termos de taxa de penetração anual [13].

Devido ao problema industrial anteriormente relatado ainda foi executada uma análise numa junta soldada, confeccionada em placas de 5 mm de espessura com chanfro em V, ângulo de 70° e 2 mm de separação na raiz. O processo de soldagem utilizado foi L-TEC TIG 404 ACDC de onda quadrada; ou seja uma soldagem em atmosfera inerte de argônio, utilizando como fonte de calor um arco elétrico entre eletrodo de tungstênio e a peça a soldar [14]. Na Tabela 2.2 são apresentados os parâmetros de soldagem utilizados na região da raiz e do enchimento.

Tabela 2.2: Parâmetros utilizados no processo de soldagem da junta analisada [14].

PARÂMETROS DE SOLDAGEM	RAIZ	ENCHIMENTO
Tensão (v)	10	13
Vazão de argônio (l/min)	8	8
Corrente (A)	100	130
Velocidade de avanço (cm/min)	12	9
Aporte térmico (kJ/cm)	5	11,9

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Durante um tratamento térmico, um material é submetido a uma temperatura elevada o suficiente para que os mecanismos de difusão sejam ativados, o que pode induzir, no decorrer de um determinado intervalo de tempo, à precipitação de segundas fases. Os tempos de envelhecimento e as taxas de resfriamento são parâmetros de grande importância pois, enquanto a temperatura determina a cinética do processo, é o tempo que determinará as transformações efetivamente ocorridas, sendo que a taxa de resfriamento também exerce certa influência na microestrutura final obtida [17].

Com o intuito de incentivar a ocorrência dos processos de precipitação, foram realizados tratamentos isotérmicos de envelhecimento às temperaturas de 700 e 900°C, a partir da liga na condição de como recebida, por intervalos de tempo de 1, 10 e 100 horas;. As temperaturas foram escolhidas por representarem os prováveis valores máximo e mínimo a que estariam submetidas a região de maior interesse (de ocorrência de pites) na zona termicamente afetada de juntas soldadas.

A grande amplitude dos tempos de envelhecimento adotados (1, 10 e 100 h) se deveram ao interesse acadêmico em prolongar o processo de precipitação a fim de facilitar tanto a identificação dos fenômenos quanto dos mecanismos atuantes às temperaturas consideradas. Considera-se importante ressaltar aqui que o objetivo de conduzir tais tratamentos não foi, em absoluto, simular as condições de soldagem mas sim, estudar a precipitação de segundas fases nas temperaturas mencionadas.

Para a execução dos tratamentos térmicos foi utilizado um forno tipo Mufla da empresa Piezo Ceram Eletronique, com temperatura máxima de 1300°C. O equipamento, recentemente modernizado e calibrado, dispõem de controle digital de temperatura; mas ainda assim todos os tratamentos foram monitorados em paralelo por um segundo sistema de medição composto de um termopar tipo K conectado a um multímetro para medições da diferença de potencial nos terminais do termopar - esses dados eram convertidos com auxílio de tabelas a fim de verificar o sistema de medição principal.

2.3 TÉCNICAS RELATIVAS À RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Quando submetidos a uma diferença de potencial elétrico, materiais cristalinos condutores tem a tendência de estabelecer um fluxo de elétrons através da migração de elétrons de valência [18]. À medida que os elétrons se movem na rede cristalina eles podem colidir tanto com os átomos constituintes da mesma (Fig. 2.4), quanto com eventuais impurezas e imperfeições. Durante as colisões com esses obstáculos os elétrons sofrem desvios da direção principal de fluxo, perdendo energia na forma de calor, aumentando seu percurso médio, com conseqüente aumento de probabilidade de colisões [19].

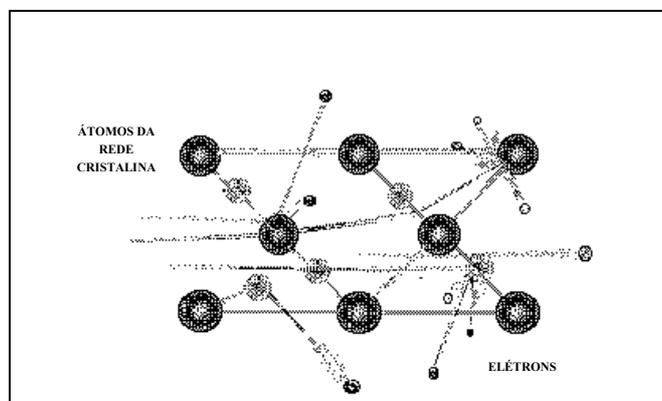


Figura 2.4: Desvio do percurso de elétrons devido ao choque com os átomos constituintes da rede.

Resistência elétrica é a capacidade de um material oferecer obstáculos à movimentação eletrônica; segundo Ohm “a resistência (R) de um condutor não depende da diferença de potencial (V) usada para medi-la”. Matematicamente esta afirmação pode ser expressa pela equação (2.1) abaixo, a qual é conhecida como lei de Ohm [16].

$$R = V/I \quad (2.1)$$

A resistência de um condutor depende tanto do material quanto de suas características geométricas. Resistividade elétrica ou ρ é a propriedade específica de uma substância que prevê seu comportamento em termos de resistência elétrica, sendo relacionada aos átomos constituintes, o arranjo cristalino por eles estabelecido, impurezas, imperfeições e segundas fases [7]. A correlação entre resistividade e resistência elétrica é determinada através da equação (2.2).

$$R = \rho.L/A \quad (2.2)$$

onde L é o comprimento e A a área da seção do condutor considerado. A unidade de ρ no Sistema Internacional (SI) é $\Omega.m$. Entretanto, valores expressos em $\mu\Omega.cm$ (ou $\Omega.m \times 10^{-8}$) são amplamente utilizados, tendo sido esta a notação adotada no presente trabalho para apresentar os dados levantados em temperatura ambiente.

2.3.1 MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Foram realizados dois tipos de medidas: entre extremidades de pequenas fatias de amostras da liga submetidas a tratamentos de envelhecimento e ao longo das ZTA's de juntas soldadas. Para o primeiro tipo de medida utilizou-se um susceptômetro magnético da Lakeshore, série 7000, cuja montagem esquemática é apresentada na Fig. 2.5. O equipamento permite a obtenção de medidas a diversas temperaturas, mas todos os valores foram obtidos à temperatura ambiente.

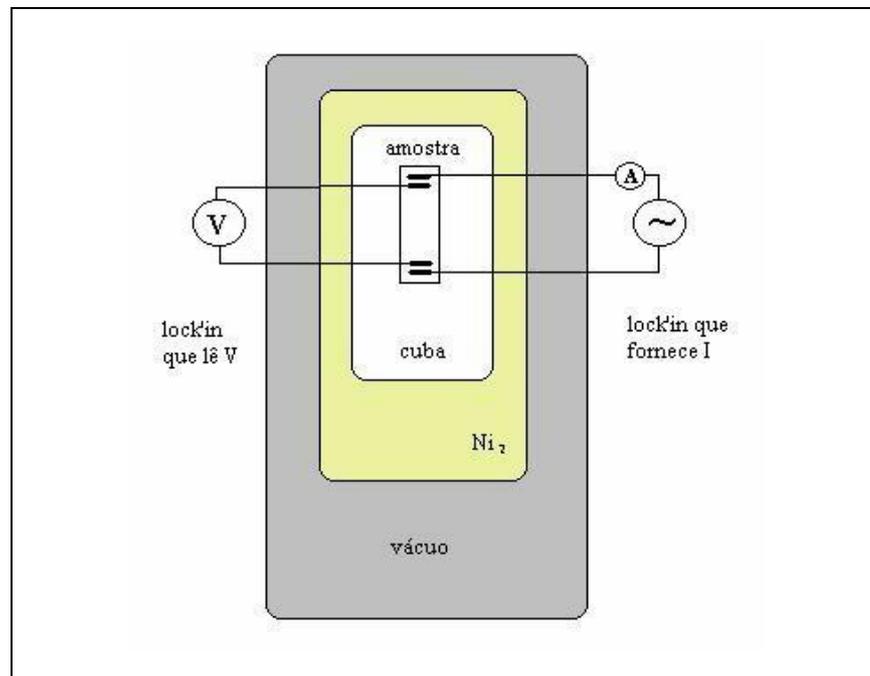


Figura 2.5: Ilustração esquemática do susceptômetro magnético 7000- Lakeshore.

Em termos simplificados, um pequeno paralelepípedo da amostra a ser analisada tinha suas extremidades soldadas a condutores conectados a um “*lock-in*” (amplificador heterodinâmico que ajusta as fases de um voltímetro na

freqüência da voltagem que está sendo lida) que fornecia uma corrente conhecida. Dois outros conectores eram soldados de forma a permitir a leitura de diferença de potencial entre eles através outro “*lock-in*”. Pela lei de Ohm, a resistência da amostra podia então ser determinada e, através das medidas geométricas da amostra, finalmente a resistividade.

Para que fossem realizadas as medidas ao longo da ZTA foi necessária uma certa improvisação uma vez que, devido às suas dimensões, essas amostras não poderiam ser dispostas no interior do equipamento disponível. Para facilitar o manuseio, primeiramente, uma fatia transversal da junta soldada foi cortada em duas secções uma contendo o cordão de solda e a outra não. Fios de cobre foram soldados numa das faces, a intervalos de aproximadamente 2 mm (vide Fig. 2.6), e conectados a terminais de cobre de uma placa de circuito impresso. Uma montagem semelhante à anterior foi reproduzida através de *lock-in*'s HP tendo sido efetuadas leituras a cada par de pontos consecutivos, ao longo de todos os pontos de conexão.

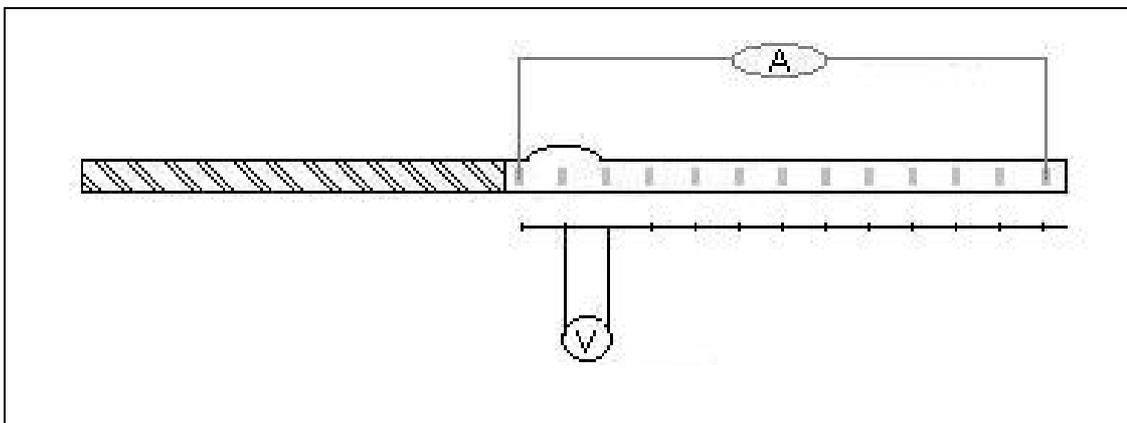


Figura 2.6: Ilustração esquemática da montagem experimental para as medidas de resistividade nas ZTA's.

2.4 TÉCNICAS RELATIVAS À RESISTÊNCIA MECÂNICA

Tanto a facilidade de execução quanto a reprodutibilidade dos resultados obtidos fazem com que os ensaios de tração e dureza sejam amplamente utilizados na caracterização das propriedades mecânicas. O tipo de fenômeno associado a esses ensaios é aquele em que um corpo qualquer é solicitado segundo uma força F numa determinada direção, de tal forma que diz-se que ele está submetido a uma

tensão $\sigma = F/A$, onde A é a área transversal ao corpo em questão na direção da sollicitação considerada [20].

Enquanto a causa do fenômeno é a aplicação de um esforço representado pela tensão σ , a consequência do mesmo é a ocorrência de um processo de deformação quantificado pela variável ε . Essa deformação pode ser permanente ou não; no primeiro caso o corpo não mais retornará a sua forma original - mesmo quando cessado o efeito da sollicitação – sendo então denominada deformação plástica. No segundo caso, assim que a sollicitação for removida o material recuperará a sua forma geométrica original sendo o efeito de deformação temporária observado denominado de deformação elástica [21].

O regime elástico de um material é caracterizado pela ocorrência de deformações elásticas. Já o regime plástico é caracterizado pelo deslizamento de discordâncias no interior do material cujo efeito macroscópico observado é uma deformação permanente do mesmo. A transição entre esses regimes é objeto de grande interesse (a grande maioria dos projetos estruturais de engenharia contemplam a utilização dos materiais em seu regime elástico) tendo sido convencionalmente definida como uma propriedade inerente à cada material e denominada de σ_e ou tensão de escoamento [21].

Para cada metal o deslizamento de discordâncias costuma ocorrer segundo planos cristalográficos específicos, geralmente os de maior distância interplanar (minimização das forças das ligações interatômicas). Nesses planos a densidade de empacotamento atômico é a maior possível, ocorrendo o deslizamento na direção de máxima densidade de empacotamento. Em metais CFC como o níquel esse deslizamento ocorre geralmente nos planos $\{111\}$, que apresentam a maior distância interplanar e densidade atômica em estruturas CFC. As direções de deslizamento da estrutura CFC são as da família $\langle 110 \rangle$ [29].

No decorrer de um processo de deformação plástica o movimento de discordâncias pode, eventualmente ser interrompido por obstáculos como contornos de grão, outros grupos de discordâncias, precipitados ou, ainda, outros tipos de defeitos. Com o aumento da tensão aplicada fontes de discordâncias podem ser ativadas e novas discordâncias geradas e empilhadas ao longo desses obstáculos. O material torna-se cada vez mais duro e resistente, de modo que tensões mais elevadas serão necessárias para produzir uma deformação adicional.

Até que todos os sistemas de deslizamento disponíveis tenham finalmente sido ativados e seja impossível produzir qualquer tipo de deformação. Este ponto é o de máxima resistência e dureza, qualquer aumento de tensão induzirá à fratura e é conhecido como tensão de fratura ou σ_f [21].

2.4.1 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS

Dureza é a medida de resistência localizada à deformação plástica. As técnicas quantitativas mais utilizadas (Brinell, Rockwell e Vickers) foram desenvolvidas utilizando como base o princípio em que um pequeno penetrador é forçado na superfície do material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. A profundidade ou tamanho da penetração é então medida, sendo então relacionadas a um número de dureza. Quanto mais macio o material, mais larga e profunda será a penetração e menor será a dureza a ele relacionada. A dureza Vickers começou a ser utilizada na década de 20, levando este nome porque a empresa Vickers-Armstrong Ltda fabricou as máquinas mais utilizadas para esse tipo de ensaio, nos quais utiliza-se um pequeno penetrador de diamante na forma de uma pirâmide de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. A impressão resultante, um losango, é observada ao microscópio, a média de suas diagonais calculadas (d) e a microdureza Vickers relativa é obtida através da equação [7, 15, 29]:

$$HV = 1,854P/d^2 \quad (2.3)$$

As principais vantagens do método Vickers são: continuidade da escala, precisão da medida e a não inutilização da peça devido às pequenas dimensões da impressão. A maior desvantagem em relação às durezas Brinell e Rockwell é o fato de exigir uma cuidadosa preparação do material a ser ensaiado, a fim de tornar mais nítida a impressão. Os resultados obtidos costumam ser bastante próximos da dureza Brinell, de forma que uma estimativa da tensão de escoamento também pode ser obtida através da relação $HV = 3 \sigma_e$ [20].

O equipamento que foi utilizado para a execução desses ensaios foi um micro-durômetro da Shimadzu, modelo HMV 2000, tendo sido medidas as diagonais das impressões de um diamante piramidal produzidas por uma carga de

200 g por 30 s. Foram realizadas 6 medidas para cada condição e o resultado apresentado consiste da média dos valores obtidos.

2.4.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO UNIAXIAL

Em termos gerais, um ensaio de tração consiste em fixar um corpo de prova padronizado numa máquina de ensaio, a qual aplica um esforço crescente em sua direção axial. Medidas correspondentes aos esforços aplicados são realizadas através de extensômetros. Curvas de tensão x deformação podem então ser geradas de forma automática ou manual. Através dessas curvas obtêm-se informações tanto sobre a resistência mecânica quanto sobre a ductilidade do material sob tensões axiais. As tensões de escoamento e fratura, σ_e e σ_f poderão ser determinadas [20, 21].

Os corpos de prova para o ensaio de tração uniaxial foram confeccionados a partir da mesma placa de 3,3 mm inicialmente fornecida pelo fabricante, tendo sido retirados tanto paralela quanto transversalmente à direção de laminação, uma vez que não foram observadas diferenças significativas em relação ao comportamento mecânico de ambas as orientações. A geometria foi determinada a partir da norma ASTM E-8M rev. 93 [23], conforme Fig 2.7 Devido à dificuldade de executar processos de usinagem convencional e à restrição quanto a perda de material, optou-se pela utilização do processo de eletroerosão, que remove metal por ação erosiva de pequenas faíscas elétricas onde a fonte de potência é conectada à ferramenta (eletrodo) de polaridade negativa e, a peça a ser trabalhada à polaridade positiva. Durante a operação tanto o eletrodo quanto a peça são imersos num fluido dielétrico e à medida que o eletrodo eletronegativamente carregado se aproxima da peça eletropositivamente carregada, a tensão elétrica provoca uma ionização. Os elétrons então fluem a partir do eletrodo, através da porção ionizada do dielétrico, até a peça ocorrendo então o arrancamento de partículas do material.

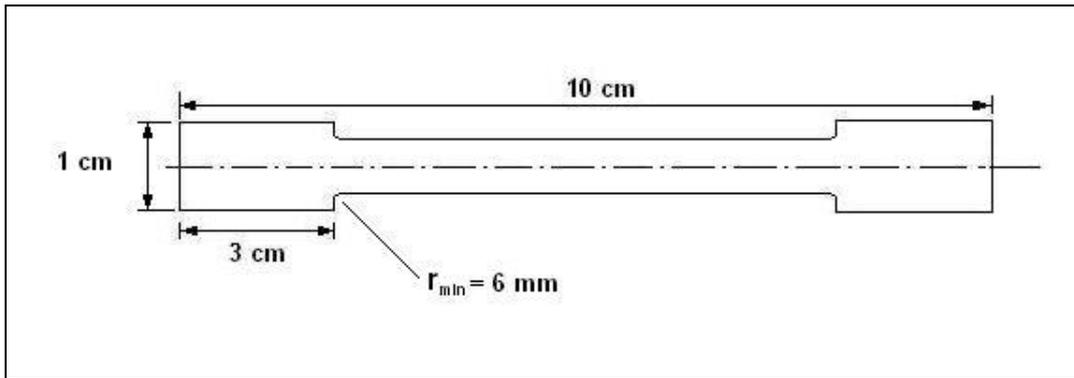


Figura 2.7: Ilustração esquemática da geometria adotada nos corpos de prova para o ensaio de tração.

O equipamento utilizado foi uma máquina de tração universal da INSTRON, modelo 5500R, associada a uma célula de carga também da INSTRON, modelo 194 (A 30-4), com sensibilidade de até 1 kg. A taxa de aplicação da deformação foi de 2 mm/min até 4% de deformação, sendo de 6 mm/min após este valor. Foram ensaiados 4 corpos de prova para cada condição microestrutural analisada.

2.5 TÉCNICAS RELATIVAS À CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural de materiais teve início no final do século XIX quando Sorby, pela primeira vez, revelou a morfologia de grãos por ataque químico em amostras metálicas polidas [24] dando origem a uma nova ciência a “metalografia” que proporcionou uma série de avanços na engenharia de materiais no decorrer das décadas seguintes. A microestrutura revelou-se o “elo perdido” entre os processos de fabricação empregados e as propriedades obtidas, permitindo finalmente que a ciência mergulhasse profundamente no universo empírico do que até então consistia o estudo dos materiais e dando origem, através do sólido embasamento assim obtido, a novos saltos de raciocínio no início do século XX, como a Teoria de Discordâncias de Orowan e a Mecânica da Fratura de Griffith [21, 23, 26].

A evolução da engenharia de materiais esteve, desde então, profundamente ligada ao desenvolvimento de novas tecnologias para caracterização microestrutural. Como quanto menor o comprimento de onda maior a resolução

da técnica, outros tipos de ondas magnéticas além da luz passaram a ser utilizadas: raios-x, electrons, ... Com o advento da utilização de feixes de elétrons e o incessante aprimoramento da tecnologia [27], tornou-se possível até mesmo a visualização das redes cristalinas e de seus defeitos constituintes permitindo o desenvolvimento de novas teorias, solidamente embasadas por modelagens matemáticas, que levassem em consideração a quantificação e distribuição de defeitos.

2.5.1 MICROSCOPIA ÓTICA

A metalografia é uma técnica para análise e caracterização de materiais que utiliza a luz visível incidindo diretamente em amostras previamente preparadas, lixadas, polidas e, principalmente, atacadas. O ataque nada mais é do que a ocorrência de corrosão preferencial de modo que detalhes microestruturais como contornos de grão, de maclas e precipitados - regiões de maior energia e mais susceptíveis à corrosão - possam se destacar em relação à matriz circundante. Diferenças de refração e difração das ondas de luz na superfície da amostra são, então, originadas devido ao relevo tridimensional resultante das diferentes taxas de corrosão, bem como das alterações de orientação cristalográficas entre grãos diferentes ou, ainda, entre diferentes fases no interior de cada grão [27]. Na verdade, esses princípios também são válidos para a microscopia eletrônica onde ocorrem basicamente apenas a mudança no comprimento de onda λ utilizado e, no caso da microscopia eletrônica de transmissão o feixe incidente na amostra passa a ser transmitido e difratado, ao invés de refletido.

As mesmas técnicas de preparação de amostras para análise por microscopia ótica foram utilizadas para análises ao MEV, EDS, EBSD, difração de raios-x e ensaios de microdureza onde inicialmente as amostras foram embutidas em resina acrílica pois a espessura da placa disponível para amostragem do material dificultava o manuseio. Entretanto, tal procedimento tornou-se inconveniente durante a execução dos ataques, pois apenas ataques eletrolíticos se mostraram eficazes, sendo que o embutimento muitas vezes prejudicava o contato catódico.

A revelação da microestrutura se mostrou, indubitavelmente, a etapa mais trabalhosa de toda pesquisa. Mais de quarenta reagentes e eletrólitos [5, 27-32]

foram utilizados sendo que, na maioria das vezes, alguns resultados promissores eram obtidos para determinadas condições de tratamento do material e em outras não, obviamente devido às diferentes microestruturas resultantes dos tratamentos térmicos. De modo que foram utilizados ao todo 3 diferentes tipos de ataques, todos eletrolíticos. Os dois primeiros foram realizados em cubas com amostras lixadas e polidas mecanicamente, utilizando solução aquosa de ácido oxálico (1g para 10 ml) e NITAL 25% resfriado a 10°C. A terceira condição envolveu o uso de ELECTROPOL para ataque eletrolítico, tendo como eletrólito uma solução aquosa de ácido sulfúrico na proporção de 1:1. Obviamente, antes de serem atacadas as amostras foram lixadas (utilizando lixas de granulometrias 400, 600 e 1000) e polidas ao espelho com pasta de diamante (granulometrias: 6µm, 3µm, 1µm e ¼ µm).

Basicamente, todos os microscópios se compõem de dois sistemas: o de iluminação e o de magnificação. No caso de microscópios óticos a iluminação é realizada através de uma fonte de luz e um coletor seguido de um condensador, no qual está localizado um diafragma, ambos de extrema importância tanto na formação da imagem quanto em seu contraste e resolução. É importante observar que, em qualquer equipamento de microscopia, o contraste da imagem não é uma característica exclusiva do espécime e sim o resultado da interação entre o feixe incidente no material, do próprio material e, em seguida, do microscópio em si e das condições de operação adotadas [32].

O sistema de magnificação se constitui de um conjunto de lentes objetivas e ocular, sendo que as lentes objetivas são as mais importantes de todo o conjunto; nessas lentes três fatores principais devem ser considerados: o aumento, a abertura numérica e o grau de correção para aberrações. O grau de aumento fornecido por uma lente é diretamente dependente de sua distância focal enquanto que, a abertura numérica de uma lente objetiva equivale ao ângulo, melhor dizendo ao seno do ângulo, de abertura da lente; isto significa que quanto maior a abertura numérica de uma lente, maior será sua capacidade de permitir a entrada de raios difratados pela amostra. Essa propriedade está diretamente relacionada à resolução do equipamento; que é a capacidade de definir distintamente dois pontos próximos entre si, a resolução máxima de um microscópio ótico é de aproximadamente 1000x, podendo ser definida pelo critério de Raleigh [26]:

$$\delta = 0.61\lambda/\mu\text{sen}\beta \quad (2.4)$$

Onde δ é a menor distância a ser resolvida, μ o índice de refração, λ o comprimento de onda e β o semi-ângulo de coleção das lentes. Após as lentes objetivas os raios passam pelas lentes oculares cuja função é simplesmente ampliar a imagem produzida pela lente objetiva e focaliza-la.

Em se tratando de lentes objetivas, outros fatores importantes a serem considerados são: o astigmatismo, as aberrações cromáticas e esféricas. As aberrações cromáticas ocorrem em função da maior refração de ondas com comprimento de onda menor em relação a outras de comprimento maior, causando franjas coloridas na imagem e podem ser corrigidas por lentes acromáticas. As aberrações esféricas são anomalias que ocorrem porque os raios que percorrem as regiões mais periféricas das lentes tendem a focar antes dos raios que percorrem as regiões centrais, de forma que um ponto focado na imagem aparece cercado por uma nuvem ou um halo claro, formado pelos raios periféricos. A correção deste problema pode ser obtida através da associação de várias lentes, com diferentes planos de convexidade, garantindo que os raios periféricos e axiais se reúnam num mesmo plano de foco.

Outra característica fundamental num microscópio é a sua profundidade de campo, que corresponde à faixa óptica do material que pode ser focalizada, ou seja, que produza uma imagem homogênea sem bruscas alterações de nitidez.

No presente trabalho, para a obtenção das micrografias óticas foram utilizados os recursos de campo claro, campo escuro e contraste por interferência diferencial (DIC) em dois equipamentos; ambos fabricados pela Zeiss e acoplados a câmeras digitais da JVC modelo TK 1270U: microscópios óticos Axioskop e Axiovert 25.

A aquisição de imagens foi realizada através de placas digitalizadoras MATROX e do software Intellicam, versão 2.0.

2.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve início nos anos 30 e, desde então, a microscopia eletrônica de transmissão, MET, se transformou numa poderosa técnica de caracterização microestrutural cuja principal vantagem é seu elevado poder de resolução espacial e capacidade analítica; tendo a mesma sido particularmente útil no presente trabalho em virtude da escala nanométrica dos constituintes analisados.

Conforme se verificou no item anterior, a magnificação máxima na microscopia ótica é limitada pelo comprimento de onda da luz visível (da ordem de centenas de nanômetros). Entretanto, elétrons em movimento também produzem os efeitos de interferência e difração, do mesmo modo que a luz; com a vantagem de que seu comprimento de onda – muito menor que o da luz - pode ser controlado, pois depende da velocidade do mesmo e, conseqüentemente, de sua tensão de aceleração (para 200kV, $\lambda=2,5.10^{-3}$ nm).

De acordo com o princípio de Raileigh, quanto menor o comprimento de onda, maior a resolução final obtida. A princípio, a diferença teórica de ordens de grandeza da resolução entre a microscopia eletrônica e ótica seria de 10^5 . Como a dupla natureza onda-partícula dos elétrons impede que estes ultrapassem obstáculos físicos, as lentes utilizadas em microscopia eletrônica tiveram de ser desenvolvidas através da utilização de campos magnéticos, onde feixes de elétrons são defletidos, da mesma forma que feixes luminosos ao atravessar um lente convencional. As vantagens, além do citado aumento de resolução, é que a distância focal dessas lentes podem ser modificadas pela variação do campo magnético gerador, o que seria impossível num sistema de lentes físicas. Inicialmente, dois fatores limitavam o estado da arte da microscopia eletrônica: a tensão do sistema de aceleração do feixe, e as aberrações das lentes [27,38,93].

Num MET, o bombardeamento de elétrons se dá através de um feixe incidente, de diâmetro muito pequeno (controlado pelas lentes condensadoras), o qual pode tanto interagir (elástica ou inelasticamente) quanto ser transmitido através da amostra, motivo pelo qual a mesma deverá ter espessura bastante reduzida (da ordem de apenas alguns nanômetros) na área efetivamente sujeita a análise. De fato, a preparação de amostras se constituiu numa etapa de fundamental

importância para a obtenção de bons resultados nesta técnica, geralmente, oferecendo um elevado grau de dificuldade e, tendo sido responsável por uma significativa parcela do esforço despendido no presente trabalho.

Após atravessar a amostra, o feixe resultante é composto tanto por ondas eletromagnéticas com as mesmas características do feixe incidente quanto por ondas que tiveram alteradas sua fase e/ou amplitude.

Para focalizar o feixe incidente bem como ampliar o sinal transmitido, são utilizadas lentes eletromagnéticas através das quais a trajetória dos feixe de elétrons pode ser alterada. A variação da corrente e da tensão de aceleração altera, de acordo com a conveniência do operador, distância focal dessas lentes. Um microscópio eletrônico de transmissão é, obviamente, um equipamento de complexidade muito maior que qualquer microscópio ótico, sendo constituído dos seguintes sistemas [32]:

- **Sistema de Vácuo** \Rightarrow tem como finalidade manter a coluna do microscópio em vácuo ($\pm 10^{-6}$ torr) a fim de evitar que os elétrons sofram influência de quaisquer tipos de partículas não constituintes da amostra. É, geralmente, constituído de uma bomba mecânica e uma difusora;
- **Sistema de Manipulação do Espécime** \Rightarrow é constituído pelo porta-amostra, dos acessórios necessários à movimentação do mesmo bem como, de manutenção de condições especiais da amostra (exemplo: experiências *in situ* de aquecimento, resfriamento ou deformação);
- **Sistema de Iluminação** \Rightarrow é composto por lentes condensadoras e suas aberturas, responsáveis pela focalização do feixe incidente sobre a amostra, bem como pelo canhão de elétrons, normalmente, um filamento de W ou B₆La que produz um feixe de elétrons quando submetido a uma elevada diferença de potencial;
- **Sistema de Magnificação e Formação da Imagem** \Rightarrow no qual se encontram as lentes objetivas e suas aberturas, as quais possuem a finalidade de limitar o ângulo de coleção dos elétrons espalhados, para a produção da imagem. Após atravessar a amostra o feixe incidente é subdividido num feixe diretamente transmitido e outros difratados, vide Fig. 2.8. Padrões de difração podem, então, ser obtidos no plano focal da lente objetiva, onde cada reflexão que aparece depende do ângulo de espalhamento entre o feixe incidente e o difratado, além da orientação dos

planos cristalinos. Desta forma, importantes informações a cerca da estrutura cristalina podem ser obtidas através da indexação destas figuras. Este sistema é ainda composto por lentes intermediárias e projetoras, as quais auxiliam as objetivas na magnificação da imagem bem como, são responsáveis pela projeção da mesma na tela de visualização ou numa câmara fotográfica.

Duas formas de contraste são, normalmente, utilizadas na microscopia eletrônica de transmissão: contraste de fase e de difração. O primeiro é obtido através de uma mudança de fase da onda de elétrons (possibilita a realização de imagens de alta resolução), enquanto o segundo é baseado em mudanças da amplitude da onda (tornando possível a visualização de discordâncias, falhas de empilhamento e precipitados). O contraste de difração é obtido através do uso das aberturas nas lentes objetivas, e permite produzir imagens em campo claro, as quais são obtidas selecionando o(s) spot(s) central(is) da figura de difração, e campo escuro – onde se usa um ou mais dos spots difratados [38].

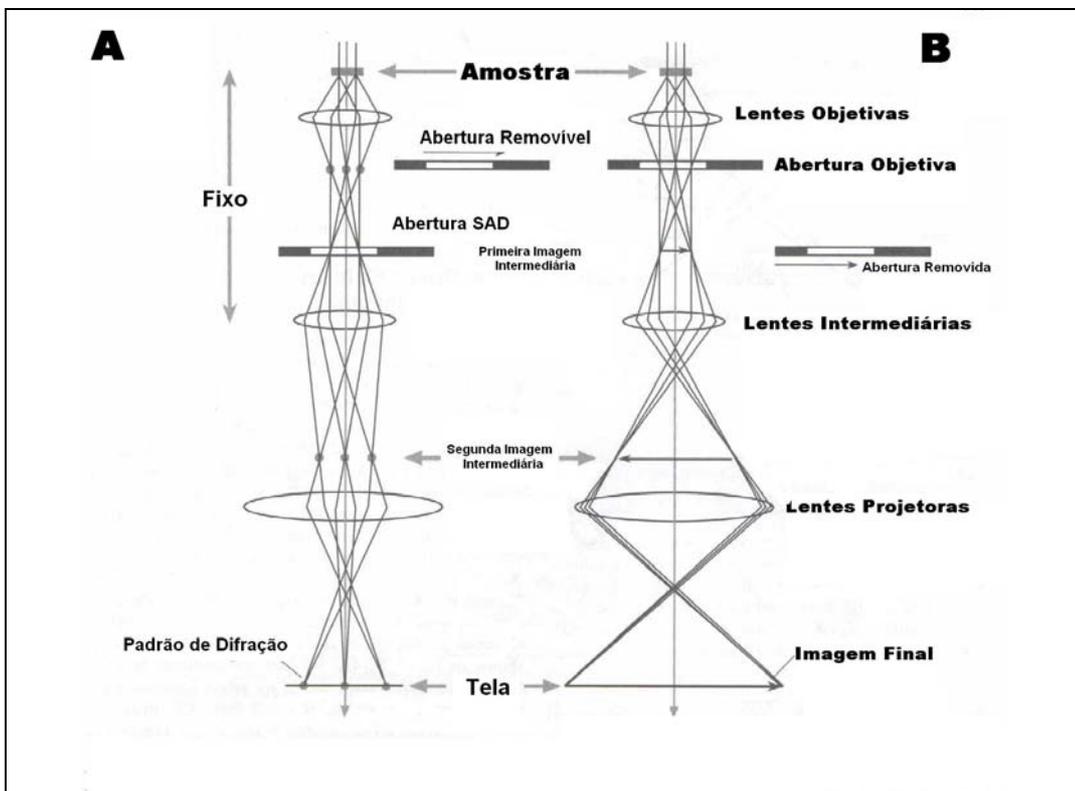


Figura 2.8: Ilustração esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão.

Microanálises de composição química podem ser realizadas na maioria dos microscópios eletrônicos através da espectroscopia dispersiva de energia (EDS). O princípio desta técnica é o seguinte: a energia do feixe de elétrons incidente é parcialmente transferida para os átomos da amostra, ionizando a região incidida pelo feixe, o que ocasiona a remoção de elétrons de diferentes níveis atômicos. A energia desta radiação - uma característica particular de cada átomo - pode ser captada através de um detector, possibilitando a identificação dos elementos constituintes da região analisada [27].

Para as análises por microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado um JEOL 2010 operando com 200kV e utilizando tanto contraste de fase quanto de difração. As amostras estudadas foram preparadas da seguinte maneira: primeiramente foram cortados discos de 3mm por punção em lâminas de 200 μ m de espessura, tendo sido realizado em seguida um afinamento mecânico da região central dos discos ("dimpling"). O afinamento final dessas amostras foi executado utilizando-se dois métodos: eletrolítico (TENUPOL) e bombardeamento iônico ("ion milling"). Para o afinamento eletrolítico utilizou-se uma solução de ácido perclórico e ácido acético, na proporção de 1:9, com os seguintes parâmetros: 20-22V de ddp, 10-11°C com temperatura da solução em torno de 15°C. O bombardeamento iônico ou "ion milling" subsequente foi realizado a 14° de inclinação com corrente de 1mA nos canhões.

2.5.3

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os primeiros microscópios eletrônicos de varredura (MEV) se tornaram comercialmente disponíveis em meados dos anos 60 [24]. Nesses equipamentos, utiliza-se, para a formação de imagens, elétrons retroespalhados e secundários (gerados na superfície da própria amostra). A tensão de aceleração produzida no canhão de elétrons pode ser da ordem de 20 kV, de forma que um grande aumento de magnificação foi obtido em relação à utilização de microscópios óticos: podem ser produzidas imagens de 30.000 a 300.000x. Outro aspecto importante é a profundidade de campo obtida que é, pelo menos, 300 vezes maior que a de um microscópio ótico. Esta característica permite a análise de superfícies rugosas, como as resultantes de processos de fratura, por exemplo.

Num MEV um feixe de elétrons é focado num pequeno feixe que varre a amostra. Da interação dos elétrons com a superfície do material da amostra surgem uma série de sinais, que são coletados por detectores e, após serem processados, dão origem a uma imagem do material que pode ser visualizada através de um monitor. Nesse tipo de microscópio o feixe de elétrons é gerado num filamento, passando por lentes condensadoras para gerar um pequeno feixe (quanto menor o diâmetro deste, maior será a resolução da imagem). As lentes objetivas reduzem, ainda mais, o diâmetro do feixe e o focam sobre a amostra. Existem três importantes tipos de sinais que podem ser obtidos pelos detectores de um MEV convencional [32]:

- Elétrons secundários ou inelásticos são produzidos por camadas pouco profundas do material e possuem baixa energia.
- Elétrons retroespalhados tem alta energia (similar a dos elétrons do feixe incidente), e podem ser produzidos em diversas camadas inclusive as mais profundas e dão origem a um contraste que é relacionado ao número atômico dos elementos constituintes, sendo bastante utilizados para visualização de fases de composição distinta.
- Emissão de raios-x (EDS) que caracteriza os presentes e ionizados pelo feixe de elétrons.

Foram utilizadas as amostras metalograficamente preparadas. O uso desta técnica buscou uma maior definição e análise qualitativa da composição química dos precipitados (através de EDS). Elétrons secundários foram utilizados para uma visão geral da microestrutura, enquanto que os elétrons retroespalhados forneceram detalhes sobre as diferentes fases presentes através de contraste da imagem.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura, de ZEISS, modelo DSM 960, detector com janela de berílio, tensão de 20 kV. A aquisição de imagens e configuração de gráficos EDS foi realizada através do software link ISIS.

2.5.4 EBSD

Difração de elétrons retroespalhados, ou EBSD (Electron Backscattering Diffraction) é um fenômeno que pode ser aproveitado em microscópios eletrônicos de varredura. Este é um dos melhores métodos para detecção e indexação automatizada de padrões de difração de elétrons. Após sua completa automatização, nos anos 90, essa técnica sofreu um grande desenvolvimento e passou a ser a pedra fundamental da grande maioria dos estudos sobre microtextura na atualidade – também sendo utilizado para identificação de fases e medidas de deformação. Sua característica mais atrativa é a capacidade de conduzir rápida e automaticamente análises com dados cristalográficos, fornecendo mapeamento de orientações cristalográficas [24].

Nesta técnica uma amostra é posicionada no interior da câmara de vácuo do MEV com um ângulo de +/- 20°. Este artifício permite que mais elétrons retroespalhados escapem da superfície da amostra; os padrões de difração resultantes são capturados e interrogados em tempo real. A obtenção de mapas de orientação cristalográfica construídos através de análise serial desses dados constituiu uma das maiores inovações proporcionadas por esta técnica mas, uma de suas primeiras aplicações foi no campo de identificação de fases [33].

Os padrões de EBSD contêm uma grande quantidade de informação sobre a estrutura cristalina da fase como os elementos de simetria – que podem ser utilizados para identificar o grupo espacial da fase, e os anéis de ordem elevada da zona de Laue (HOLZ) – que podem ser utilizados tanto para medições acuradas do espaçamentos interplanares da rede quanto para determinar a célula unitária reduzida da mesma [34-36].

Antes do desenvolvimento do EBSD a única técnica aplicável à identificação de fases micrométricas era difração de elétrons no MET. Difração por feixe convergente e área selecionada (CBED e SAED) podem fornecer informações à partir de fases micrométricas mas requer a preparação de amostras transparentes que, além de oferecer um grau de dificuldade elevado também requer mais tempo do que a preparação metalográfica convencional.

A combinação de EBSD com banco de dados cristalográfico está se tornando uma técnica padrão para identificação de fases cristalinas desconhecidas.

Como a maioria dos MEV's vêm equipados com EDS (espectrômetros de energia dispersiva de raios-x) é fácil ter um levantamento qualitativo da composição química da fase. Assim, a seguinte seqüência operacional é efetuada:

- Um padrão de EBSD é obtido a partir da região de interesse;
- Os elementos constituintes da fase são identificados através de EDS;
- Os padrões de EBSD são analisados – as posições das linhas de Kikuchi são identificadas e os seus comprimentos medidos (o comprimento é inversamente proporcional ao espaçamento entre planos atômicos).

2.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Esta técnica foi utilizada, no presente estudo, para identificar as reflexões de super-rede (presentes apenas na amostra envelhecida por mais tempo à maior temperatura, de forma que a fração volumétrica de precipitados fosse grande o suficiente para permitir sua detecção). A utilização de raios-x para análise de materiais cristalinos é, basicamente, uma aplicação direta da lei de Bragg apresentada na equação [2.5] abaixo [37]:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (2.5)$$

onde, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-x, λ o comprimento de onda dos raios-x incidentes e d as distâncias entre os planos cristalinos.

Para as análises de raios-x foram utilizadas amostras metalograficamente preparadas para microscopia ótica e um Difractômetro Siemens D 5000, com anodo de cobre (1,5406 Å, 0,02° 2 θ /s), com passos de 0,020° e tempo de passe de 1 s. Tensão de aceleração e corrente de filamento, 40kV e 30mA, respectivamente; monocromados de grafite, θ -2 θ , feixe de varredura de 32 a 84°.