

**Diogo de Paiva Simões Pimenta de Castro**

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais



## **Caracterização microestrutural e medição de tamanho de grão em aços temperados para trabalho a quente**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

**Orientador:** Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva, Professor auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

**Co-orientadores:** Engenheiro Paulo Manuel Pinhal Canhola, Diretor de Tratamentos Térmicos, Ramada Aços SA

**Júri:**

**Presidente:** Alexandre José da Costa Velhinho

**Arguentes:** Francisco Manuel Braz Fernandes

**Vogais:** Rui Jorge Cordeiro Silva

**Outubro, 2019**



**Caracterização microestrutural e medição de tamanho de grão em aços temperados para trabalho a quente**

Copyright © Diogo de Paiva Simões Pimenta de Castro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Dedico esta dissertação a todos os seres que  
cultivam a inteligência pelos caminhos difíceis  
em detrimento da ignorância pelos caminhos fáceis.*



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer ao meu orientador Rui Jorge Cordeiro Silva, pela paciência e brio profissional que teve comigo, pelo apoio incansável e presente, e pelos esforços e gestos feitos em prol da minha formação como futuro engenheiro e profissional em geral.

À faculdade de ciências e tecnologia, que durante 6 anos foi a minha segunda casa, e principalmente à equipa de professores do Departamento de Ciência dos Materiais, que sempre teve disponível para investir na cultura dos alunos para lá das aulas. Guardarei estas memórias com especial carinho e consideração pelo trabalho que fazem.

À engenheira Paula Gorjão, juntamente com a equipa do laboratório de materiais do Instituto de Soldadura e Qualidade, por me aceitar e acolher num espaço extremamente bem equipado e profissional que me permitiu arrancar com a tese com um bom ímpeto.

Ao co-orientador engenheiro Paulo Manuel Pinhal Canhola e a equipa na Ramada Aços no departamento de Tratamentos Térmicos pela hospitalidade com que me receberam. Permitiram um contacto e proximidade com a empresa que me ofereceu novos pontos de vista, e acima de tudo, novos objetivos.

À minha namorada, Jéssica Alverca, que me apoiou pelos momentos mais difíceis do curso, acompanhando cada obstáculo com carinho, atenção e consideração.

Aos meus pais e irmãos, que moldaram o meu ser e foram os responsáveis pelo meu talento, pelas minhas qualidades, pelos meus defeitos, e pela possibilidade de estar onde estou hoje. À minha família, os tios, primos e avós que serviram também de exemplo do quão eu posso e devo atingir.

Aos meus amigos próximos, que por mim olham, aos tempos que passamos juntos e à dedicação por essa união.

Aos meus colegas de curso mais próximos, Paulo Godinho, João Moura, Estefânia Gaimero, Iman Omeragic e Litchy Lopes que de certa forma esculpam a minha experiência na faculdade. Pelos concelhos, paciência, companhia, e boas influências que são fulcrais para o crescimento de qualquer um. Também um agradecimento sentido aos meus colegas de laboratório, João Parada, Joana Raminhos, Joana Alves e Inês Marcelino que permitiram um respeito mútuo, e a entreatajuda que tanto nos cultiva.



# Resumo

---

Este trabalho tem como objetivo selecionar e/ou adequar uma técnica metalográfica para a determinação do tamanho de grão da austenite após têmpera em aços-ferramenta para trabalho a quente processados termicamente na empresa Ramada Aços, bem como, caracterizar o nível de flutuações químicas composicionais (bandas de segregação) apresentadas nestes aços. Tendo em conta as necessidades práticas da empresa, pretende-se aqui definir processos simples, rápidos e eficazes.

Os aços em questão, no que se refere à determinação, pós têmpera, do tamanho de grão da austenite prévia, são difíceis de contrastar e geralmente carecem dum procedimento especialmente adequado para o efeito. Com esse fim, foram experimentadas um conjunto de soluções para ataque químico e eletroquímico referidas na literatura. Neste trabalho, conclui-se como soluções mais eficazes para a contrastação química: o nital a 10%, e para a contrastação eletrolítica o ácido nítrico saturado a 50 – 60%, bem como o ácido oxálico a 10 %, em água. A solução de nital revelou uma boa reprodutibilidade e rapidez, enquanto as soluções de ácido oxálico e nítrico exibiram uma melhor qualidade de contraste. Para a caracterização da periodicidade média das bandas de segregação recorreu-se à análise por transformadas de Fourier, utilizando a função FFT disponível na folha de cálculo Excel ©, determinadas com base em micrografias tratadas previamente com o programa de domínio público ImageJ.

**Palavras-chave:** H11, FgAP, Zonamento, Tamanho de grão, Dureza

---



# Abstract

---

The objective of this work is to select and / or adapt a metallographic technique for the determination of austenite grain size after quenching in heat-processed hot-working tool steels at Ramada Aços, as well as to characterize the level of chemical fluctuations. (segregation bands) presented in these steels. Considering the practical needs of the company, the intention here is to define simple, fast and effective processes.

The steels in question as regards to the determination of prior austenite grain size are difficult to contrast and generally need an especially suitable procedure for this purpose. To this end, a set of solutions for chemical and electrochemical attack referred to in the literature were tried. This work concludes as the most effective solutions 10% nital chemical contrast and 50-60% saturated nitric acid as well as 10% oxalic acid in water for electrolyte contrast. Nital solution showed good reproducibility and rapidity, while oxalic and nitric acid solutions exhibited better contrast quality. For the characterization of segregation bands, Fourier analyzes were performed using the FFT function available in the Excel © spreadsheet, determined based on micrographs previously treated with the ImageJ public domain program.

**Keywords:** H11, PAGB, Banding, Grain Size, Hardness

---



# Conteúdo

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. CONTEXTO.....	1
1.2. DESENVOLVIMENTO DOS CONTRASTANTES PARA AS PAGBS .....	1
1.3. CONTRASTANTES USADOS .....	4
1.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO .....	5
1.5. BANDAS DE SEGREGAÇÃO .....	5
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
2.1. PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	8
2.1.1. DESBASTE E POLIMENTO .....	8
2.1.2. CONTRASTAÇÃO .....	9
2.1.2.1. <i>Contrastação Química</i> .....	9
2.1.2.2. <i>Contrastação Eletrolítica</i> .....	9
2.2. MICROSCOPIA ÓTICA.....	9
2.3. MICRODUREZAS VICKERS .....	9
2.3.3. <i>Mapeamento de durezas</i> .....	10
2.4. BANDAS DE SEGREGAÇÃO E FFT .....	10
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>13</b>
3.1. CONTRASTAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO .....	13
3.2. MICRODUREZAS E MAPEAMENTO .....	25
3.3. BANDAS DE SEGREGAÇÃO E FFT .....	26
<b>4. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....</b>	<b>33</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>35</b>
<b>A) ANEXOS.....</b>	<b>37</b>
A.1. RESULTADOS DAS CONTRASTAÇÕES .....	37

A.1.1.	<i>Vilella</i> .....	37
A.1.2.	<i>SPA + surfatante + HCl em HP1</i> .....	40
A.1.3.	<i>Hidróxido de Sódio e ácido crômico</i> .....	41
A.1.4.	<i>Nital 2%</i> .....	42
A.1.5.	<i>Nital 10%</i> .....	42
A.1.6.	<i>Nítrico a 50%</i> .....	45
A.2.	INDENTAÇÕES VS BANDAS DE SEGREGAÇÃO.....	46
A.3.	EXPLICAÇÃO DETALHADA DO PROCESSO DE ANÁLISE DAS BANDAS EM IMAGEJ E EXCEL 47	
A.3.1.	<i>Método de tratamento de imagem 1:</i> .....	47
A.3.2.	<i>Método de tratamento de imagem 2:</i> .....	49
A.3.3.	<i>Tratamento de dados</i> .....	50
A.4.	ANÁLISES ÀS BANDAS DE SEGREGAÇÃO .....	52

## Lista de Tabelas

TABELA 1.1 PRINCIPAIS SOLUÇÕES E CONDIÇÕES USADAS EM PAGBS.....	4
TABELA 2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS H11 E HP1 ESTUDADOS NA TESE.....	7
TABELA 3.1 CÁLCULO DO TAMANHO DE GRÃO MÉDIO. ....	24
TABELA 3.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DAS MICROGRAFIAS DAS BANDAS DE SEGREGAÇÃO.....	31
TABELA 3.3 ESTUDO ESTATÍSTICO BREVE DOS VALORES DA TABELA 3.2. ....	31



## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - MODELO 3D DA AMOSTRA E DA DISPOSIÇÃO ESPACIAL DAS BANDAS DE SEGREGAÇÃO. AS SETAS INDICAM A DIREÇÃO DE LAMINAGEM. A DENSIDADE E AS DIMENSÕES DAS BANDAS EM CADA SUPERFÍCIE É APENAS ILUSTRATIVA, NÃO É SUPOSTO REPRESENTAR QUALQUER MEDIÇÃO. MODELO FEITO NO SOFTWARE DE BROWSER TINKERCAD. ....	6
FIGURA 2.1 - CURVAS DE AQUECIMENTO E ARREFECIMENTO OBTIDAS NO TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO H11 TEMPERADO DE 990 °C.....	7
FIGURA 2.2 - CURVAS DE AQUECIMENTO E ARREFECIMENTO DE TÊMPERA REGISTRADAS PARA O AÇO H11 TEMPERADO DESDE 1020 °C. ....	8
FIGURA 2.3 MAPA DE INDENTAÇÕES REALIZADAS NUMA SUPERFÍCIE POLIDA, NO AÇO H11 TEMPERADO A 1020°C. ....	10
FIGURA 2.4 – IMAGEM 2T-B-2X-LUPA-3 (ANALISADA NO IMAGEJ). TRATAMENTO DE IMAGEM: CONVERSÃO PARA 8-BIT E AJUSTE HORIZONTAL DE Nº DE PIXÉIS PARA 1024. A ÁREA DO RETÂNGULO FOI ESCOLHIDA PARA UMA ANÁLISE QUANTITATIVA DA INTENSIDADE DOS PIXÉIS POR LINHA VERTICAL EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA HORIZONTAL EM UNIDADE DE MEDIDA DISCRETA (1024 PIXÉIS).....	11
FIGURA 3.1 – MICROGRAFIAS MO-BF 50X DA AMOSTRA DO AÇO H11 TEMPERADO (AUSTENITIZAÇÃO A 1020 °C) APÓS CONTRASTAÇÃO COM O REAGENTE VILELLA: A) ATAQUE DE 15S, B) ATAQUE DE 35S, C) 15 MINUTOS COM VILELLA, D), E) E F) 1º, 2º E 3º POLIMENTO DA SUPERFÍCIE, RESPECTIVAMENTE, DA AMOSTRA PREVIAMENTE ATACADA C).....	13
FIGURA 3.2 - ATAQUE QUÍMICO COM SPA, 15 MINUTOS EM IMERSÃO COM FRICÇÃO USANDO UM COTONETE. MO-BF 50x .....	14
FIGURA 3.3 - ATAQUE QUÍMICO COM SPA + SURFATANTE, 15 MINUTOS EM IMERSÃO SEM FRICÇÃO. MO-BF 50x... 14	
FIGURA 3.4 - ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE SPA + SURFATANTE: 15 MINUTOS EM IMERSÃO + FRICÇÃO COM UM COTONETE. MO-BF 50x .....	15
FIGURA 3.5 – AS MICROGRAFIAS A), B) E C) MOSTRAM, RESPECTIVAMENTE, ZONAS DIFERENTES DA MESMA SUPERFÍCIE APÓS UM POLIMENTO COM UM GRADIENTE DE INTENSIDADE CRESCENTE AO LONGO DA AMOSTRA. O ATAQUE FOI IDÊNTICO AO EXIBIDO NA FIGURA 3.4. MO-BF 50x.....	15
FIGURA 3.6 - ATAQUE QUÍMICO COM SPA + SURFATANTE + HCL DURANTE 5 MINUTOS COM FRICÇÃO COM UM COTONETE. A) APÓS O ATAQUE. B) APÓS UM POLIMENTO, DURANTE CERCA DE 60 SEGUNDOS, COM A PASTA DE DIAMANTE DE 1 µM. MO-BF 50x.....	16
FIGURA 3.7 - ATAQUE QUÍMICO COM SPA + SURFATANTE + HCL SOB ULTRASSONS DURANTE 5 MINUTOS E COM UMA FRICÇÃO ADICIONAL COM UM COTONETE. A) APÓS O ATAQUE. B) APÓS UM POLIMENTO DE 1 µM DURANTE 60 SEGUNDOS. MO-BF 50x .....	16

FIGURA 3.8 - AMOSTRA DO AÇO HP1, CONTRASTADA QUIMICAMENTE COM A SOLUÇÃO CONSTITUÍDA POR SPA + SURFATANTE + HCL, APLICADA SOB ULTRASSONS DURANTE 10 MINUTOS, SEM FRICÇÃO ADICIONAL. A MICROGRAFIA MOSTRA A SUPERFÍCIE APÓS POLIMENTO A 1 µM DURANTE CERCA DE 60 SEGUNDOS. MO-BF 50x.....	17
FIGURA 3.9 - ATAQUE SUCESSIVO COM NITAL 2% EM IMERSÃO DURANTE (1+1+10+60) MINUTOS. ENTRE ATAQUES A AMOSTRA FOI APENAS LIMPA COM ÁLCOOL ETÍLICO E SECA COM AR FORÇADO. MICROGRAFIAS: A) APÓS ATAQUE FINAL. B) APÓS POLIMENTO POSTERIOR DE 1 µM DURANTE 1 MINUTO E C) APÓS UM TERCEIRO POLIMENTO IGUAL AO PRATICADO EM B). MO-BF 50x.....	17
FIGURA 3.10 – AMOSTRA DO AÇO H11 TÊMPERADO DE 990 °C APÓS ATAQUE QUÍMICO COM NITAL A 10% DURANTE 20 MINUTOS, MAIS UM POLIMENTO DE 1 µM DE 80 SEGUNDOS. MO-BF 50x.....	18
FIGURA 3.11 - ATAQUE COM PICRAL 4% DE APROXIMADAMENTE 68 HORAS DE IMERSÃO SIMPLES APÓS OUTRO ATAQUE DE 10 MINUTOS DE IMERSÃO COM FRICÇÃO. MO-BF 50x.....	18
FIGURA 3.12 – ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO #110 DA NORMA ASTM E407 DURANTE 40 MINUTOS DE IMERSÃO. MO-BF 50x.....	19
FIGURA 3.13 - ATAQUE COM ÁCIDO OXÁLICO 10% DURANTE UM TOTAL DE 2 MINUTOS (10+15+35+60s) A 3V. A) MO-BF, B) MO-IC DO MESMO LOCAL. OBJETIVA DE 50x. ....	20
FIGURA 3.14 - ATAQUE ELETROLÍTICO COM NÍTRICO 50% A 8.5 mA/CM <sup>3</sup> DURANTE 10 MINUTOS SEGUIDO DUM POLIMENTO DE 1 µM DURANTE UM TEMPO ADEQUADO (~30 A 120s). A) MO-BF B)MO-DF c) MO-IC. OBJETIVA DE 50x. ....	20
FIGURA 3.15 – ATAQUE COM ÁCIDO NÍTRICO 60% A 8.5 mA/CM <sup>3</sup> DURANTE. A) LOGO A SEGUIR À LIMPEZA QUE SEGUE O ATAQUE. B) NA MESMA ZONA, CERCA DE 1 MINUTO DEPOIS. MO-BF 100x.....	21
FIGURA 3.16 - ATAQUE IDÊNTICO AO DA FIGURA 3.15. AMOSTRA GUARDADA EM PARAFILME DURANTE A NOITE E RESPECTIVA MICROGRAFIA REGISTRADA NO DIA SEGUINTE. MO-BF 5x.....	21
FIGURA 3.17 – ATAQUE ELETROLÍTICO COM 60% DE NÍTRICO EM ÁGUA MILIPORE, 1.17v/ 30MIN + IMERSÃO PROLONGADA EM ÁGUA MILIPORE DURANTE 4020 MINUTOS, COM FACE VIRADA PARA CIMA EM AMBAS AS FASES. A), B) E C) SÃO 3 ZONAS DIFERENTES DA MESMA SUPERFÍCIE, RESPETIVAMENTE, SOB O MESMO CONTRASTE. DE CIMA PARA BAIXO, AS OBJETIVAS SÃO DE 5x E 50x, AMBAS OBTIDAS POR MO-BF.....	22
FIGURA 3.18 – SUPERFÍCIE REPOLIDA COM 1 µM DURANTE 60s+30s+30s APÓS O ATAQUE ELETROLÍTICO COM ÁCIDO NÍTRICO A 60% (EXIBIDO NA FIGURA 3.17). MO-BF 50x. ....	23
FIGURA 3.19 - MESMA SUPERFÍCIE QUE A DA FIGURA 3.18, ZONA DIFERENTE. MEDIÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO MÉDIO SEGUNDO O MÉTODO DE INTERSECÇÃO NA NORMA ASTM E112. OS CÍRCULOS ASSINALAM OS LIMITES DE GRÃO CONSIDERADOS, AS OVAIS ASSINALAM INTERSECÇÕES DE GRÃO CONTABILIZADAS COMO 1,5 INTERSECÇÕES.....	24
FIGURA 3.20 MAPA 3D DAS DUREZAS TIRADAS EM 10x10 NAS AMOSTRAS DO AÇO H11 TEMPERADO DE 990 E 1020 °C, RESPECTIVAMENTE. AS ROTAÇÕES DOS EIXOS X E Y SÃO 0° E 30°. ....	25
FIGURA 3.21 MONTAGEM DE IMAGENS DA SUPERFÍCIE B DE UMA AMOSTRA DO AÇO H11 TEMPERADO A 1020 °C. 27	
FIGURA 3.22 MONTAGEM DE IMAGENS DA SUPERFÍCIE C DE UMA AMOSTRA DO AÇO H11 TEMPERADO A 1020 °C. 27	
FIGURA 3.23 MONTAGEM DE IMAGENS DA SUPERFÍCIE A DE UMA AMOSTRA DO AÇO H11 TEMPERADO A 1020 °C. O VECTOR DT DEFINE A DIRECÇÃO DE LAMINAGEM. ....	28
FIGURA 3.24 PERFIS DO MÓDULO DOS COEFICIENTES DE FOURIER PONDERADOS PARA AS ZONAS DE INTERESSE ONDE FOI REALIZADA A ANÁLISE POR FFT, COM BASE NOS PERFIS DE INTENSIDADE OBTIDOS NO PROGRAMA IMAGEJ. NESTES CASOS PARA AS REGIÕES DAS MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA. OS PONTOS ASSINALADOS A LARANJA REPRESENTAM O INÍCIO E O FINAL DO INTERVALO DE VALORES CONSIDERADO SIGNIFICATIVO PARA O CÁLCULO DA MÉDIA PONDERADA DOS NÚMEROS HARMÓNICOS. ....	29

FIGURA 3.25 PERFIS DO MÓDULO DOS COEFICIENTES DE FOURIER PONDERADOS PARA AS ZONAS DE INTERESSE ONDE FOI REALIZADA A ANÁLISE POR FFT, COM BASE NOS PERFIS DE INTENSIDADE OBTIDOS NO PROGRAMA IMAGE]. NESTE CASO PARA AS REGIÕES DAS MICROGRAFIAS OBTIDAS NA LUPA BINOCULAR.....	30
FIGURA A.1 - ATAQUE DE 15S COM VILELLA. OBJETIVA DE 50x.....	37
FIGURA A.2 - B) ATAQUE DE 35S COM VILELLA. OBJETIVA DE 50x .....	38
FIGURA A.3 - C) ATAQUE DE 15 MINUTOS COM VILELLA. OBJETIVA DE 50x .....	38
FIGURA A.4 - D), E) E F) 1º, 2º E 3º POLIMENTO, RESPECTIVAMENTE, NA SUPERFÍCIE C) (FIGURA FIGURA A.3). OBJETIVA DE 50x. ....	39
FIGURA A.5 - ATAQUE DESCRITO NA FIGURA 3.8, COM MAIS DOIS ESTÁGIO DE POLIMENTO DE CERCA DE 60 SEGUNDOS A 1 µM. OBJETIVA DE 50x.....	40
FIGURA A.6 - ATAQUE DESCRITO NA FIGURA 3.8, COM MAIS TRÊS ESTÁGIOS DE POLIMENTO DE CERCA DE 60 SEGUNDOS A 1 µM. OBJETIVA DE 50x.....	40
FIGURA A.7 – ATAQUE ELETROLÍTICO A 3V COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO DURANTE 2 MINUTOS. OBJETIVA DE 50x. ....	41
FIGURA A.8 ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO CRÔMICO DURANTE 30 SEGUNDOS. OBJETIVA DE 50x. ....	41
FIGURA A.9 - A) ATAQUE QUÍMICO COM FRICÇÃO DURANTE 5 MINUTOS COM NITAL 2%, B) ATAQUE IDÊNTICO AO A) FEITO DEPOIS DO MESMO, SEM VOLTAR A POLIR A AMOSTRA. REFERENTE À FIGURA 3.9. OBJETIVA DE 50x..	42
FIGURA A.10 - ESTÁGIO DE POLIMENTO ANTERIOR AO DA FIGURA 3.10, NA AMOSTRA 12T EM VEZ DA 2T (TÊMPERA DE 1020 EM VEZ DE 990) QUE MOSTRA HAVER INTERRUPTÕES NO TRAÇO DE PAGB MESMO ANTES DE TIRAR A CORROSÃO INTRAGRANULAR. OBJETIVA DE 50x.....	42
FIGURA A.11 - MESMA SUPERFÍCIE QUE A FIGURA 3.10, MAS COM UMA OBJETIVA DE 20x.....	43
FIGURA A.12 - MESMA SUPERFÍCIE QUE A FIGURA 3.10, MAS COM UMA OBJETIVA DE 100x. A) MO-BF. B) MO-DF. OBSERVA-SE A SIMILARIDADE ENTRE A RUGOSIDADE DAS PAGBS ATACADAS COM A DO PITTING E CORROSÃO INTRAGRANULAR. ....	44
FIGURA A.13 - ATAQUE ELETROLÍTICO COM ÁCIDO NÍTRICO A 50% DURANTE O TOTAL DE 4 MINUTOS E 20 SEGUNDOS (20+20+20+20+20+20+120+20) A 1.5V. NESTE ATAQUE, NÃO HOUE UMA CONTRASTAÇÃO VISÍVEL DAS PAGBs. REFERENTE AO CAPÍTULO 3.1, FIGURA 3.14. OBJETIVA DE 50x.....	45
FIGURA A.14 - ATAQUE IDÊNTICO AO DA FIGURA 3.14. AS MICROGRAFIAS A) E C) FORAM OBTIDAS POR MO-BF, E A B) E D) POR MO-DF NO MICROSCÓPIO LEICA DMI5000 M. OBJETIVA DE 50.....	45
FIGURA A.15 - COMPARAÇÃO ENTRE INDENTAÇÕES E BANDAS DE SEGREGAÇÃO SOB A MESMA AMPLIAÇÃO. A) 10x10 INDENTAÇÕES DE 300G COM UM TEMPO DE REPOUSO DE 15S. (MAIS UMA PRIMEIRA LINHA A SERVIR DE TESTE). MO-BF 5x. B) 2 MINUTOS E 30 SEGUNDOS DE ÁCIDO NÍTRICO 50% EM H <sub>2</sub> O A 1.5V. MO-BF 5x. REFERÊNCIA À FIGURA 3.20. ....	46
FIGURA A.16 - CONTRASTE COM PEROXODISULFATO DE AMÔNIO DURANTE ALGUNS SEGUNDOS COM UM COTONETE. MICROGRAFIA ORIGINAL. OBJETIVA DE 5x.....	47
FIGURA A.17 INTERFACE PRINCIPAL DO IMAGE].....	47
FIGURA A.18 - MESMO QUE A FIGURA A.16, MAS COM A CORREÇÃO DA ILUMINAÇÃO DE FUNDO.....	48
FIGURA A.19 - PERFIL DE INTENSIDADE FEITO EM IMAGE], DA FIGURA A.16 (IMAGEM ORIGINAL) E DA FIGURA A.18 (IMAGEM CORRIGIDA).....	48
FIGURA A.20 - MESMO QUE A FIGURA A.16, MAS COM A CORREÇÃO DO MÉTODO 2.....	49
FIGURA A.21 - MESMO QUE A FIGURA A.16, MAS COM A CORREÇÃO DO MÉTODO 2 E AUMENTO DE CONTRASTE COMO DESCRITO.....	50
FIGURA A.22 - EXEMPLO DE GRÁFICO DO COEFICIENTE PONDERADO DA ANÁLISE FFT EM FUNÇÃO DAS HARMÔNICAS QUE OS CONSTITUEM. ....	51
FIGURA A.23 - APROXIMAÇÃO DO GRÁFICO DA FIGURA A.22.....	51

FIGURA A.24 - MICROGRAFIAS JÁ TRATADAS SEGUNDO O MÉTODO DESCRITO NO ANEXO A.3.1, CORRESPONDENTES AOS GRÁFICOS PRESENTES NA FIGURA 3.24. A POSIÇÃO RELATIVA DAS MICROGRAFIAS CORRESPONDE À POSIÇÃO RELATIVA DOS GRÁFICOS NA FIGURA MENCIONADA. A) MO-BF 5x / 1020°C B) MO-BF 5x / 1020°C C) MO-BF 5x / 1020°C D) MO-BF 5x / 1020°C E) MO-BF 5x / 1020°C F) MO-BF 5x / 990°C.	52
FIGURA A.25 - MICROGRAFIAS JÁ TRATADAS SEGUNDO O MÉTODO DESCRITO NO ANEXO A.3.1 PARA A),B) E C), E NO ANEXO A.3.2 PARA D), CORRESPONDENTES AOS GRÁFICOS PRESENTES NA FIGURA 3.25. A POSIÇÃO RELATIVA DAS MICROGRAFIAS CORRESPONDE À POSIÇÃO RELATIVA DOS GRÁFICOS NA FIGURA MENCIONADA. A) LUPA 2x / 990°C B) LUPA 2x / 990°C C) LUPA 2x / 1020°C D) LUPA 2x / 990°C. ESTAS MICROGRAFIAS FORAM TIRADAS COM A LUPA LEICA S9I.	53

# Acrónimos

PAGB – Prior Austenite Grain Boundary (Limite de grão da Austenite Primária)

PAGBs – Prior Austenite Grain Boundaries (Limites de grão da Austenite Primária)

FgAP – Fronteiras de grão da Austenite Primária

MO – Microscopia Ótica

BF – Bright field (campo claro)

DF – Dark Field ( campo escuro)

IC – Differential interference contrast (contraste de interferência diferencial)

DFT – Discrete Fourier Transform (Transformada de Fourier Discreta)

FFT – Fast Fourier Transform (Transformada de Fourier rápida)

SPA – Saturated Picric Acid (Ácido pícrico saturado)

ESR – Electro-slag remelting (Eletro-refusão)

MSDS – Material safety data sheet (Folha de informação de segurança do material)

DCM – Departamento de Ciência dos Materiais

CENIMAT – Centro de Investigação em Materiais

FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

ISQ – Instituto de Soldadura e Qualidade



# 1. Introdução

## 1.1. Contexto

Com este trabalho tenciona-se quantificar o tamanho de grão da fase austenítica, anterior à sua transformação numa estrutura mais dura, em aços-ferramenta de trabalho a quente processados termicamente na empresa RAMADA AÇOS. Tenciona-se também analisar a sua dureza, e as variações provenientes das heterogeneidades da estrutura de segregação provenientes do vazamento.

A empresa RAMADA AÇOS é uma empresa que comercializa e presta serviços em aços ligados. Um dos seus serviços situa-se na área dos tratamentos térmicos (Ovar), tendo importante procura pela indústria de moldes para plásticos. Os aços aqui envolvidos são normalmente aços ao cromo hipo-eutectóides, com cerca de 5 wt.% Cr, tais como os aços-ferramenta para trabalho a quente ASTM H11 e H13. Estes aços, após maquinados para a geometria desejada, são endurecidos termicamente para a condição de temperados ou temperados e revenidos. Em Portugal, esta empresa representa a conceituada marca de aços Uddeholm que comercializa, entre outros, aços para trabalho a quente. É frequentemente solicitada à empresa pelos clientes a que prestam serviços de tratamentos térmicos a determinação do tamanho de grão da austenite anterior ao arrefecimento de têmpera.

O tamanho de grão da austenite prévia influencia diversas características microestruturais nos aços [1]. Por exemplo, a dimensão dos conjuntos martensíticos está intimamente relacionado com o tamanho de grão da austenite [2]. Além disso, as fissuras por fluência propagam-se preferencialmente ao longo das fronteiras de grãos da austenite [3]. Assim sendo, a delineação das fronteiras de grão da austenite primária ou PAGBs (*prior austenite grain boundaries*) e a determinação do tamanho de grão associado é importante para uma melhor caracterização das relações microestrutura-propriedades nos aços ou para controlar a qualidade do tratamento térmico efectuado.

As PAGBs são difíceis de evidenciar por contrastação, sendo muito dependentes da composição do aço e da sua condição de tratamento [4]. A empresa onde este estágio se insere pretende ter um procedimento simples, mas adequado, para avaliar o tamanho de grão da austenite prévia nos aços em que é mais solicitada, sem ter de recorrer a serviços externos. É neste contexto que a presente dissertação se insere: obtenção dum procedimento de contrastação que se adequa aos aços comercializados e termicamente tratados pela RAMADA AÇOS.

## 1.2. Desenvolvimento dos contrastantes para as PAGBs

Historicamente, o teste de cementação McQuaid-Ehn foi reconhecido em 1931 pela ASTM E112 [5] como o teste padrão universal para a revelação de tamanhos de grão. No entanto, este só é adequado para aços destinados à cementação e contendo menos de 0,25 wt.% C. Contudo, também é frequentemente utilizado para avaliar a microestrutura de aços de alto carbono. O

teste envolve a cementação da amostra de aço ( $927 \pm 14$  °C) por um período de 8 horas. Após cementação, o arrefecimento, deverá ser lento de modo a permitir a precipitação de cementite nos limites de grão. A superfície da amostra é depois polida e atacada quimicamente para revelar a sua microestrutura. Conforme se constata, este processo não é adequado à determinação pretendida.

Uma das primeiras receitas desenvolvidas especialmente para evidenciar as PAGBs foi com uma solução contendo 1 g de ácido pícrico, 5 ml de HCl para 100 ml de etanol. Esta receita foi desenvolvida em 1938 por Vilella [6], [7], passando esta solução a designar-se com o nome do seu autor ("Vilella's reagent"). Este reagente veio a revelar-se pouco adequado para alguns aços, nomeadamente para os aços ferramenta. Em 1949 [8] foi estudada uma solução aquosa de cloreto de ferro para aços martensíticos de baixo carbono. Explorou-se também uma variante com HCl. O Nital de 2 a 10% (solução de ácido nítrico mais álcool) foi também reportado como um revelador com algum sucesso em aços temperados, incluindo aços-ferramenta.

Só em 1955 é que se desenvolveu uma solução de ácido pícrico saturado numa solução aquosa, com a adição de 0.5% dum surfatante "Teepol" (detergentes produzidos de olefinas ramificadas). Entretanto houve várias modificações para melhorar a sua eficiência [9].

Esta solução começou a ser usada nas amostras como parte dum ataque térmico, onde reveniam previamente a peça a temperaturas entre 204°C e 649°C, mas desta vez usando um surfatante diferente, o sulfonato de sódio tridecil-benzeno [7].

Sabe-se que a sensibilidade nos limites de grãos aos contrastes químicos pode ser melhorada aquecendo as amostras numa atmosfera oxidante [10]. Além disso, é reconhecido que alguns reagentes químicos têm a capacidade de revelar PAGBs quando estes contêm certos elementos segregados como o fósforo. O aquecimento das amostras pode acentuar esta segregação [11]. Atualmente, um método reconhecido para revelar as PAGB, quando existe algum fósforo nas mesmas, é o uso dum solução de ácido pícrico saturado, com um surfatante, numa amostra revenida a temperaturas no domínio da fragilização (250 a 400 °C) [11], [12]. A segregação de Sn e Sb para as PAGBs, que causam fragilização com o revenido, não ajudam a revelar PAGBs com este contrastante em aços sem quantidades relevantes de fósforo [13], [14]. Quando a amostra é aquecida a essas temperaturas, o fósforo concentra-se nas fronteiras de grão, sensibilizando as PAGB para o ataque químico. Em observação ao microscópio óptico em campo claro (BF), as amostras com e sem fósforo mostraram PAGBs semelhantes, no entanto as suas aparências quando observadas em TEM eram claramente distintas [15].

Referente ao surfatante, vários agentes foram estudados quanto ao efeito no contraste. Aquele que se mostrou ser mais efetivo foi o sulfonato de sódio tridecil-benzeno. No entanto, a produção do mesmo é difícil e a sua biodegradabilidade é baixa [16], [17]. Uma variante mais sustentável do surfatante acima referido é o sulfonato de sódio dodecil-benzeno, com a mesma eficiência que a versão tridecil, mas de mais fácil produção e maior biodegradabilidade. Este possui uma cadeia molecular mais linear, em contraste com a estrutura ramificada do tridecil [18].

Em 1973 foi publicado um estudo por Barraclough [19] onde foram revistos os vários solventes usados (100 ml de ácido pícrico saturado) de PAGB's estudados até à altura, onde se chegou à conclusão que para ter um melhor contraste de PAGB é necessário aquecer a amostra às temperaturas de fragilização. Os vários surfatantes usados não resultaram em diferenças visíveis

significativas, pelo que todos foram considerados adequados, embora o autor tenha dado preferência ao “Teepol”. Observou-se também um aumento consistente na qualidade da micrografia quando é feito um polimento leve após o contraste. Barraclough recomenda também testar diferentes métodos pelo facto de os aços diferirem tanto na sua composição como no tratamento térmico associado. Este autor concluiu que o álcool como solvente não produz resultados satisfatórios. Contudo, para aços Fe-C ligados e temperados, ao contrário dos aços de baixa liga, é referido por parte de Krahe e Desnouses [20] algum sucesso quando se usa álcool (etileno) como solvente para 100 ml de ácido pícrico saturado, juntamente com 20 gotas de “Teepol” e 20 gotas de ácido clorídrico.

Em 1975, Brownrigg et al [21] deram continuidade ao estudo de Barraclough, afirmando que ao filtrar o excesso de ácido pícrico da solução (100 mL ácido pícrico aquoso saturado, mais 2 mL de “Teepol” e 6 gotas de HCl) se reduzem as manchas na superfície da amostra.

Baseados nos mesmos reagentes, algumas técnicas de contrastação electrolítica foram também desenvolvidas para aços com maior resistência química. Por exemplo, Bell e Sonon [22] em 1975, utilizaram para aços austeníticos inoxidáveis uma solução aquosa de 60% de ácido nítrico a baixo potencial eléctrico (~1 volt) para demarcar as fronteiras de grão. Uma outra técnica desenvolvida pelos mesmos autores foi o uso convencional de Nital ou Picral (solução de etanol com cerca de 4% de ácido nítrico ou pícrico respectivamente) seguida de uma contrastação electrolítica com uma solução aquosa com 50% de ácido nítrico a 1,2 volts para revelar a estrutura em juntas soldadas bimetálicas de aços ao carbono com aços inoxidáveis. O ataque electrolítico foi usado para evidenciar a estrutura de um aço inoxidável.

Em 1984, Bodnar et al [23] estudaram um aço para rotor CrMoV, e dos 13 contrastantes usados, o ácido pícrico aquoso saturado voltou a ser o melhor. No entanto, notam que aquecer a amostra às temperaturas de fragilização não ajudava. Por outro lado, a adição de 3 a 5 gotas de HCl por 50 mL ao contrastante melhorava significativamente a resposta. O procedimento consistia em contrastar a amostra de 5 a 8 minutos sob ultrassons, devendo ficar a amostra com a face polida virada para cima.

Num estudo [4] realizado para estabelecer uma metodologia para delinear as PAGBs num aço de baixa liga (aço AF962) temperado para martensite, os seus autores verificaram que a maioria dos métodos descritos na literatura não tinham sucesso ou apenas apresentavam um sucesso limitado em revelar as PAGBs. Contudo, verificaram que a contrastação química por fricção (em oposição à contrastação por simples imersão) com uma solução aquosa de 100 ml saturada em ácido pícrico e 0,5 g de dodecil benzeno sulfonato de sódio durante 3 min (em oposição aos tempos mais longos sugeridos em outros estudos) melhorava notavelmente a delineação dos PAGBs.

Abaixo segue uma tabela com alguns dos contrastantes que se experimentaram para delinear as PAGB's.

### 1.3. Contrastantes usados

**Tabela 1.1 Principais soluções e condições usadas em PAGBs**

Designação	Solução	Condições	Referencia
Vilella	Ácido pícrico 1 g HCl 5 ml etanol(95%) 100 ml	Imersão até 15 minutos. Opção de revenido prévio ao ataque para revelar PAGBs	[24][6]
SPA	Ácido pícrico saturado em H <sub>2</sub> O	Imersão de 15 minutos com uma fricção ocasional.	[9]
SPA + surfatante	Ácido pícrico saturado em H <sub>2</sub> O 0,5-1 g sulfonato de sódio tri- decilbenzeno/dodecilbenzeno	Imersão de 15 minutos com ou sem fricção.	[24][7][18][4]
SPA + surfatante + HCl	Ácido pícrico saturado em H <sub>2</sub> O 0,5-1 g sulfonato de sódio tri- decilbenzeno/dodecilbenzeno 6 gotas de ácido clorídrico.	Imersão de 15 minutos com ou sem fricção e/ou ultras- sons.	[4], [23]
Nital	Etanol(95%) 100 ml HNO <sub>3</sub> 1-10 ml	Imersão, até 1 minuto.	[24] [22][8]
Picral	Etanol(95%) 100 ml ácido pícrico 2-4 g	Imersão, até alguns minu- tos	[22], [24]
#110 (ASTM E407)	10 ml HCl 5 ml HNO <sub>3</sub> 85 ml etanol (95%)	Imersão de 30-40 minutos.	[24]
Ac Oxálico	10 g ácido oxálico 100 ml H <sub>2</sub> O	Contrastação eletrolítica: alguns minutos a 1 V	[7]
Ac. Nítrico a 50%	Ácido nítrico a 50% em H <sub>2</sub> O	Contrastação eletrolítica: alguns minutos a 1-3 V	[22]
Ac. Nítrico a 60%	Ácido nítrico a 60% em H <sub>2</sub> O	Contrastação eletrolítica a 1-1.2 V. seguido duma imersão de pelo menos 2 horas em H <sub>2</sub> O (destilada ou milipore)	Própria autoria
Peroxodissulfato de Amónio	35 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 100 ml água milipore 10 ml HCl	Passagem breve com um cotonete embebido no con- trastante	[25]

As metodologias aqui referidas para realçar as PAGBs também se encontram, em parte, referidas na norma ASTM E407 [24].

## 1.4. Preparação das amostras e determinação do tamanho de grão

É de referir aqui as normas Americanas publicadas tanto para a medição do tamanho de grão, ASTM E112 [5], como para a preparação metalográfica das amostras, ASTM E3 [26].

Para a quantificação do tamanho de grão usou-se a norma ASTM E112, onde se descrevem vários métodos para determinar o tamanho de grão numa micrografia. Atualmente na empresa usa-se o método por comparação, que é mais subjectivo e menos preciso, mas para efeitos de controlo considerado suficiente. O método usado aqui foi o de intercepção. É um método objetivo e com boa precisão relativamente às alternativas. Trata-se duma contagem do número de fronteiras de grão por comprimento de linha "1", que é posteriormente convertida numa unidade definida por um número G, que é um valor indicativo do tamanho de grão, através da seguinte fórmula, própria para o método usado[5].

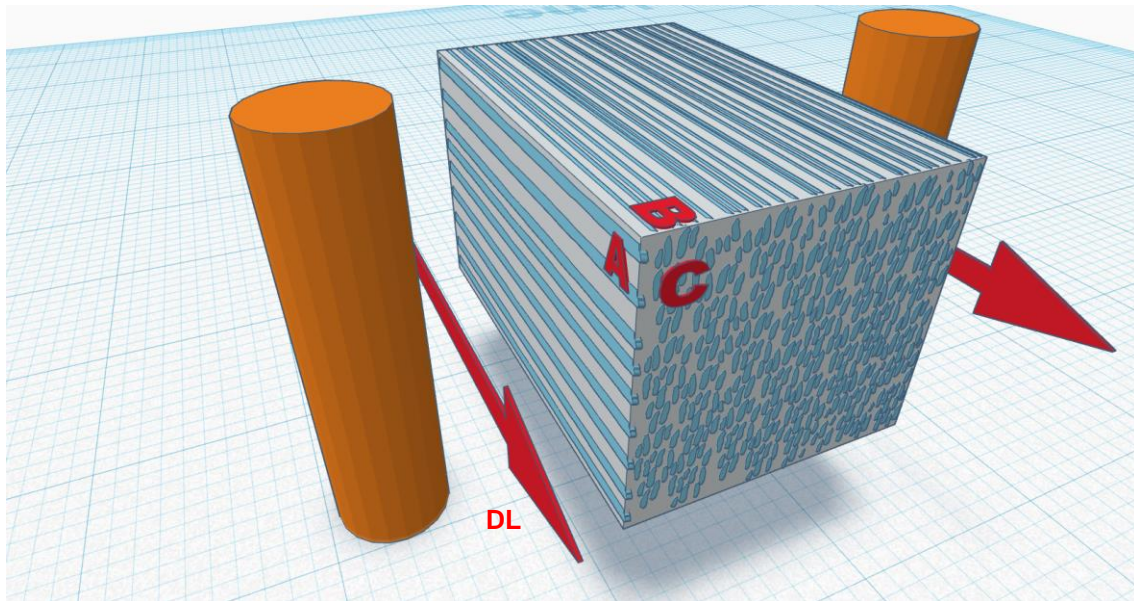
$$G = -6,6457 \times \log_{10}[l(mm)] - 3,298 \quad \text{Eq. 1.1}$$

$$\text{onde } l = \frac{(\text{Comprimento Total})}{(\text{Contagem Total}) \times (\text{Ampliação } (1x))}$$

É de referir que esta fórmula foi desenvolvida quando os métodos de observação não eram tão apurados e a extração da micrografia para posterior medição por vezes era acompanhada da respetiva ampliação usada. Este processo é agora simplificado e a micrografia é medida à escala adequada, tornando o fator neutro na fórmula.

## 1.5. Bandas de segregação

Apesar das técnicas de homogeneização composicional num aço, nomeadamente a tecnologia de eletro-refundição (ESR) usada no aço H11, e analisado neste trabalho de mestrado, a solidificação do mesmo continua a produzir algumas heterogeneidades químicas. Estas são originadas pelas diferenças de solubilidades dos elementos químicos, entre a fase líquida e a fase sólida primária, desenvolvidas com o processo de solidificação durante o vazamento. Embora microscópicas, estas diferenças na composição estendem-se pelas dendrites [27]. Após laminagem, as segregações interdendríticas e/ou as regiões mais zonadas assumem formas mais alongadas segundo a direção de laminagem. Estas variações composicionais, quando suficientemente alongadas, são designadas por bandas de segregação.



**Figura 1.1 - Modelo 3D da amostra e da disposição espacial das bandas de segregação. As setas indicam a direção de laminagem. A densidade e as dimensões das bandas em cada superfície é apenas ilustrativa, não é suposto representar qualquer medição. Modelo feito no software de browser Tinkercad.**

Para estudar a distribuição destas bandas, em especial do seu espaçamento médio segundo a direção de compressão do bloco laminado ou forjado, recorreu-se à análise de Fourier, ferramenta disponível no software Excel, de imagens previamente tratadas no programa de domínio público ImageJ.

A análise de Fourier consiste na conversão dum sinal do seu domínio original (seja tempo, espaço ou outro qualquer) para uma representação no domínio da frequência e vice-versa. No entanto, aplicando a definição das transformadas de Fourier discretas (DFT), o seu tratamento matemático é de uma tal complexidade que rapidamente se torna impraticável. Por exemplo, se tivermos uma dada quantidade de dados, sejam 4096 pontos, e excluirmos as operações de multiplicação nulas, a aplicação direta da DFT resultaria em cerca de 30 milhões de operações [28]. No entanto, ao usar um dos vários algoritmos construídos até hoje, sendo um dos mais comuns, o algoritmo Cooley-Tukey, reduzimos o número de operações por um fator de mil [29]. Mais tarde, descobriu-se que Gauss já tinha, em 1805, trabalhado neste algoritmo num estudo não oficialmente publicado [30].

## 2. Materiais e Métodos

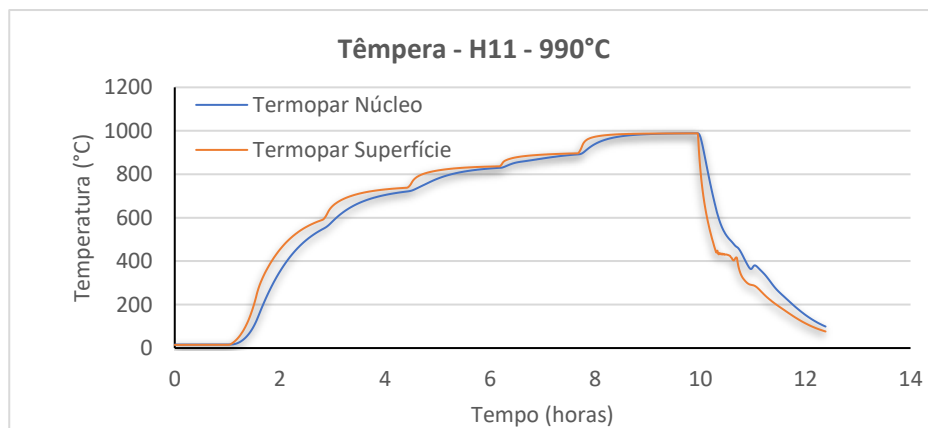
Os aços estudados, fornecidos pela empresa RAMADA aços têm as especificações de composição expressas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 Composição química dos aços H11 e HP1 estudados na tese.**

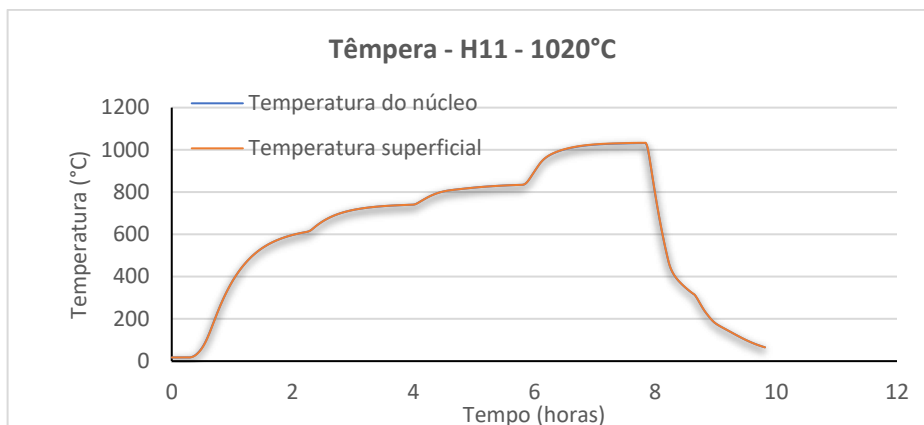
Designação		Composição Química							
ASTM / UNE	Marca	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W
H11 / X 37 CrMoV5	-	0.36	0.30	0.30	5.0	1.3	-	0.50	-
-	HP1 (Kind & Co)	0.35	0.20	0.30	5.20	1.40	-	0.55	-

Os ensaios realizados em ambos os aços ao longo deste estudo foram executados sobre uma área com aproximadamente 2,5 cm<sup>2</sup>.

Para o aço H11, foram estudados dois espécimes cuja diferença foi a temperatura de austenitização prévia à têmpera, 990 e 1020 °C. Estes tratamentos térmicos foram efetuados em fornos de vácuo, conseguindo-se os arrefecimentos de têmpera por sopro controlado de azoto gasoso.



**Figura 2.1 - Curvas de aquecimento e arrefecimento obtidas no tratamento térmico do aço H11 temperado de 990 °C.**



**Figura 2.2 - Curvas de aquecimento e arrefecimento de têmpera registadas para o aço H11 temperado desde 1020 °C.**

As amostras para o aço HP1 foram obtidas por têmpera desde 1020 °C, infelizmente as curvas temperatura-tempo não foram registadas.

De todos os aços tratados termicamente, como acima se descreve, foram retiradas amostras de geometria paralelepédica.

## 2.1. Preparação metalográfica

Antes da observação microestrutural, vulgarmente recorrendo a microscópios óticos ou lupas binoculares, as superfícies a analisar precisam de ser preparadas. Em geral, o processo de preparação metalográfica consiste num conjunto de sequências de desbaste, que se pode entender como um polimento inicial e mais grosseiro, seguindo de uma sequência de polimentos mais finos. Geralmente, este processo termina com uma contrastação da(s) superfície(s) da amostra ou objeto. A contrastação serve para evidenciar os motivos que se pretendem observar. Em termos gerais, os procedimentos metalográficos estão bem estabelecidos na norma ASTM E 3. Quanto ao método de limpeza das amostras, este pode mudar conforme os reagentes usados para as soluções de contrastação. Os procedimentos de limpeza das superfícies aqui usados foram os estabelecidos na norma ASTM E407 e, eventualmente, nas recomendações que constam nas fichas MSDS (*material safety data sheet* - ficha de dados de segurança) dos respectivos reagentes.

A preparação metalográfica decorreu inicialmente no Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) de Oeiras, aproveitando colaborações já antes estabelecidas desta instituição com o Departamento de Ciência dos Materiais (DCM), prosseguindo, após duas semanas, nas instalações do laboratório de metalografia do DCM e do CENIMAT (Centro de Investigação de Materiais) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL).

### 2.1.1. Desbaste e Polimento

Todas as amostras seguiram uma sequência de desbaste e polimento consideradas equivalentes. Em todas as situações, o polimento final foi realizado com pasta de diamante de 1 µm. Alguns polimentos, devido a questões de logística do material, tiveram passos intermédios diferentes por ruptura de *stock*, concretamente: substituição do polimento com uma pasta abrasiva

de diamante de 6  $\mu\text{m}$  por uma lixa de granulometria P4000 (equivalente a uma granulometria de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ ). Tais mudanças não tiveram efeito aparente no polimento final.

### 2.1.2. Contrastação

Para a contração recorreu-se a processos químicos e eletrolíticos. Entende-se como contração eletrolítica os processos que são auxiliados pela ação de um campo elétrico. Para além dos acessórios específicos para cada tipo de procedimento, estiveram presentes todos os equipamentos de segurança recomendados: bata, óculos, luvas e máscara de proteção contra vapores químicos, caso esta indicação constasse na ficha MSDS dos produtos químicos usados.

#### 2.1.2.1. Contrastação Química

O procedimento para uma contração química consiste basicamente na imersão e/ou fricção da amostra, depois de polida e limpa, com a solução contrastante, durante um determinado tempo. No caso da imersão, os materiais usados consistiram apenas numa tina de vidro, com altura confortável para evitar derrames da solução contrastante a aplicar. No caso da aplicação por fricção, esta foi realizada com o auxílio de cotonetes, permanecendo a amostra mergulhada na solução. Em ambos os procedimentos usou-se uma tenaz para suporte e manuseamento da amostra.

#### 2.1.2.2. Contrastação Eletrolítica

A contração eletrolítica consiste no uso complementar duma corrente elétrica que assista o processo de oxidação do material. Neste tipo de procedimento, a amostra a contrastar constitui o ânodo. No ISQ, a fonte usada para este efeito foi uma Polectrol da Struers, com equipamento normal para o efeito (uma tina de inox com contacto elétrico, e uma tenaz ligada ao polo oposto). No DCM o equipamento foi semelhante, mas a fonte de tensão foi uma ISO-TECH IPS-606D. Alternativamente à tenaz, usou-se um parafuso em aço inoxidável (304L) para a realização do contacto elétrico com a amostra.

## 2.2. Microscopia Ótica

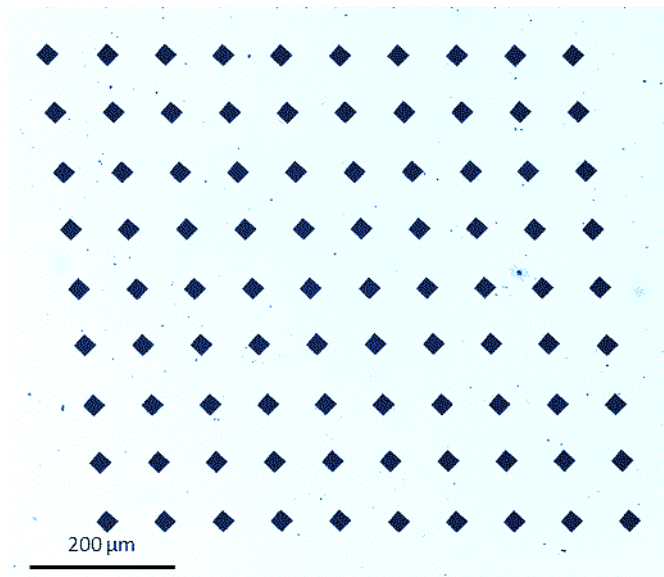
A Microscopia ótica (MO) foi realizada usando, no ISQ o microscópio Carls Zeiss AxioTech 100HD-3D, e no DCM um de dois microscópios, ou o Olympus CX40 ou o Leica DMI5000 M. Com exceção deste último, foram usadas as ferramentas normais para nivelar a superfície. Para o modo de iluminação na microscopia ótica, usou-se as observações em campo claro (BF), campo escuro (DF) e de contraste por interferência diferencial (IC).

## 2.3. Microdurezas Vickers

Para as medições de microdurezas recorreu-se a um microdurómetro Vickers ZH $\mu$  da Zwick Roell. O indentador Vickers consiste numa pirâmide de diamante de base quadrada perfazendo 136° entre faces opostas. A carga selecionada para as medições foi de 300 g com um tempo de repouso de 15 segundos.

### 2.3.3. Mapeamento de durezas

Foi feita uma série de microdurezas espaçadas periodicamente entre si para criar uma rede num plano de indentações medidas com uma precisão especialmente cuidada para construir um mapa 3D da dureza da superfície, na esperança de se poder evidenciar o efeito das bandas de segregação e a sua distribuição (espaçamento, largura e intensidade). A rede de indentações aplicada teve uma dimensão 10x10 indentações, onde cada uma está espaçada horizontalmente 80  $\mu\text{m}$  da seguinte. Cada linha (avanço vertical) era deslocada 10  $\mu\text{m}$  da anterior, de modo a atenuar o efeito de alguma eventual heterogeneidade vertical mais estreita que o próprio intervalo entre indentações, como por exemplo um eventual risco da última fase de polimento. Segue abaixo um exemplo:



**Figura 2.3 Mapa de indentações realizadas numa superfície polida, no aço H11 temperado a 1020°C.**

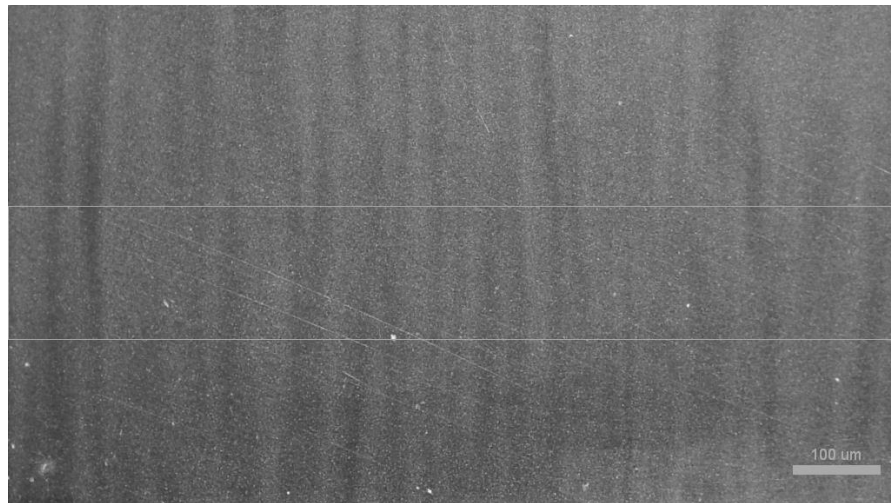
## 2.4. Bandas de segregação e FFT

Em primeiro lugar, apurou-se a orientação das bandas relativamente às faces das amostras (paralelepípedos), contrastando uma face para cada superfície ortogonal.

Para destacar as bandas de segregação, usou-se uma solução de peroxidissulfato de amónio (35 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  para 100 ml água e 10 ml HCl). Este contrastante foi usado anteriormente com sucesso para caracterizar a distribuição das bandas de segregação em aços da mesma gama [25]. O método de aplicação utilizado foi por fricção simples, tal como acima se descreveu. Verificou-se que para este material era preferível diluir-se mais a solução, para tal mergulhou-se previamente o cotonete em água milipore.

Após a preparação metalográfica, procedeu-se ao registo micrográfico digital, usando o MO Leica DMI5000 M, e/ou a lupa binocular Leica S9i. Obtidas as micrografias, a imagem digitalizada é depois convertida no programa de tratamento e análise de imagem, o *ImageJ*, para uma imagem em tons de cinzento a 8 bits/pixel. Por outro lado, a dimensão horizontal da imagem é convertida num comprimento de 1024 pixéis. Após estas conversões, seleciona-se na imagem ajus-

tada uma faixa transversal às bandas numa região que esta apresente um bandejamento razoavelmente vertical e uniforme (veja-se a fig. Figura 2.4: a região aqui seleccionada foi a compreendida entre as duas linhas brancas horizontais). No mesmo programa, determina-se o perfil da intensidade do brilho nessa região, por integração na vertical dos valores da escala em tons de cinzento, em função da coordenada horizontal. Este perfil médio, para a região seleccionada, é guardado num ficheiro em código ASCII (facilmente importável para o Excel). Este processo é exemplificado com mais detalhe na secção A.3.



**Figura 2.4 – Imagem 2T-B-2x-lupa-3 (analisada no ImageJ). Tratamento de imagem: conversão para 8-bit e ajuste horizontal de nº de pixéis para 1024. A área do retângulo foi escolhida para uma análise quantitativa da intensidade dos pixéis por linha vertical em função da distância horizontal em unidade de medida discreta (1024 pixéis).**

Importado o perfil de 1024 pontos para o Excel, são então determinados os coeficientes de Fourier, pela função FFT. Daqui resultam 1024/2 harmónicos complexos independentes, descritos pelos respectivos coeficientes de Fourier ( $A_n$  e  $B_n$ ). O módulo destes coeficientes ( $C_n$ ), ponderado pelo número de ordem do harmónico ( $C_n \cdot n$ ), é exposto num gráfico em função do número de ordem do harmónico ( $n$ ). Este gráfico mostra qual a importância de cada harmónico na descrição das bandas. No anexo A.3 acrescentam-se mais detalhes sobre este processo. Após ser identificada a gama de valores mais relevante para descrever a periodicidade das bandas, são isolados os pontos compreendidos nessa região de harmónicos, e feita uma média do número dos harmónicos, ponderada pela importância do respetivo harmónio ( $C_n \cdot n$ ). Este valor é então convertido na periodicidade (comprimento de onda) média efetiva:

$$D = \frac{1024/M}{P} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

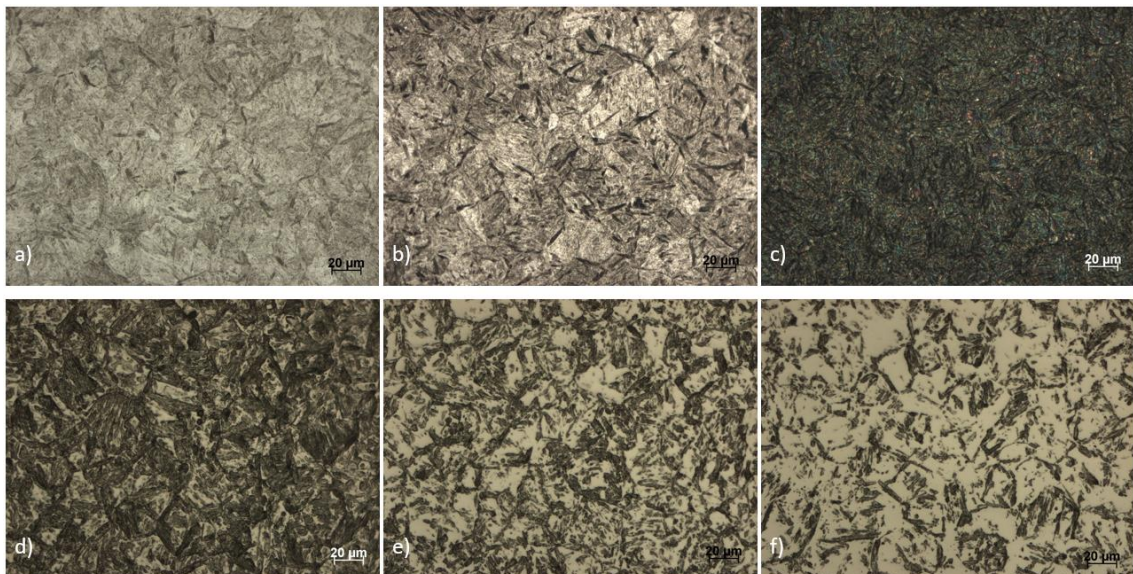
Representando  $M$  a média ponderada do número harmónico,  $P$  o rácio pixel/ $\mu\text{m}$ ,  $D$  será a distância correspondente em  $\mu\text{m}$ .



## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Contrastação e determinação do tamanho de grão

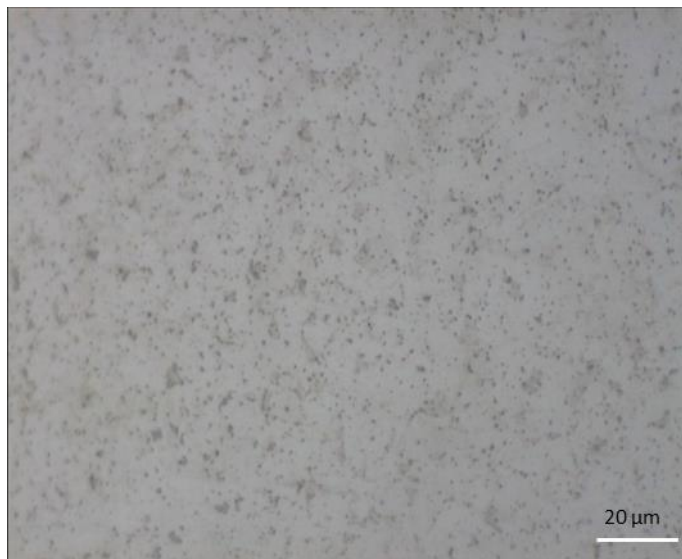
Iremos aqui expor e comentar os resultados das contrastações experimentadas no presente estudo. Para esse efeito, iniciaremos esta apresentação com os resultados obtidos por aplicação do reagente Vilella. Na figura Figura 3.1 são apresentadas algumas micrografias selecionadas consideradas representativas dessas aplicações.



**Figura 3.1 – Micrografias MO-BF 50x da amostra do aço H11 temperado (austenitização a 1020 °C) após contrastação com o reagente Vilella: a) ataque de 15s, b) ataque de 35s, c) 15 minutos com Vilella, d), e) e f) 1º, 2º e 3º polimento da superfície, respectivamente, da amostra previamente atacada c).**

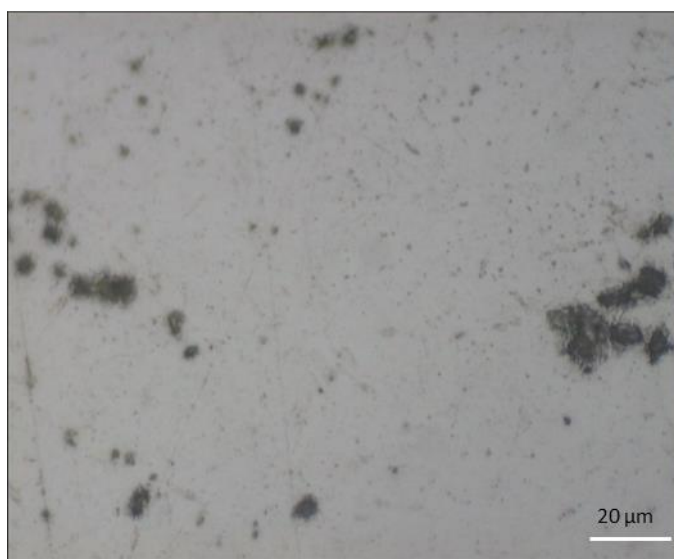
Verifica-se que o ataque com o reagente Vilella não revelou as PAGBs. O processo foi inclusive repetido, na superfície repolida, com uma solução renovada de Vilella e os resultados mantiveram-se sem nenhuma aparente melhoria. Para um maior detalhe das micrografias da Figura 3.1, consultar o anexo A.1.1.

Como proposto na bibliografia consultada, testou-se uma série de variantes para as soluções do ácido pícrico saturado (SPA) numa base aquosa na esperança de se observar crescentes melhorias.

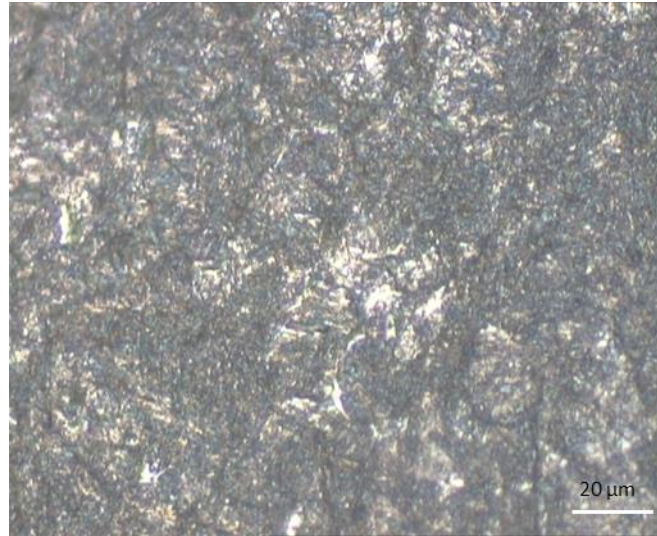


**Figura 3.2 - Ataque químico com SPA, 15 minutos em imersão com fricção usando um cotonete. MO-BF 50x**

Ao contrário do esperado, o ataque por imersão na solução de ácido pícrico saturado em água também não revelou as PAGBs (vejam-se as Figura 3.2Figura 3.3). Observou-se, sim, uma elevada tendência para a formação de picadas, como também é referido em algumas das publicações consultadas [20]. A fricção, no entanto, reduziu a quantidade de picadas.

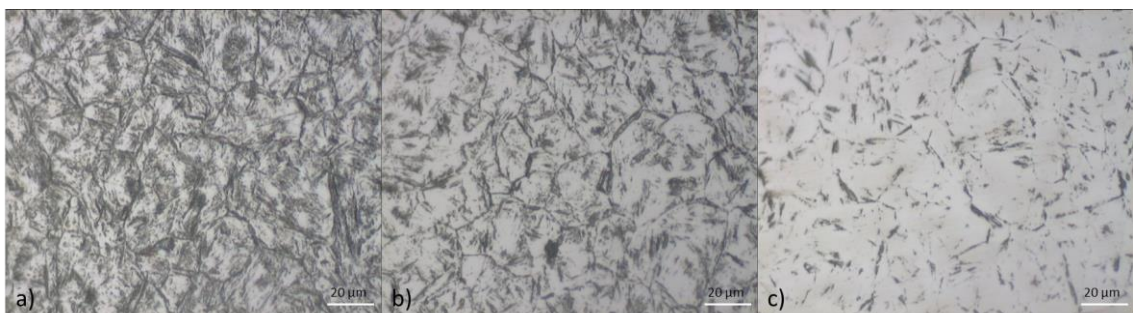


**Figura 3.3 - Ataque químico com SPA + surfatante, 15 minutos em imersão sem fricção. MO-BF 50x**

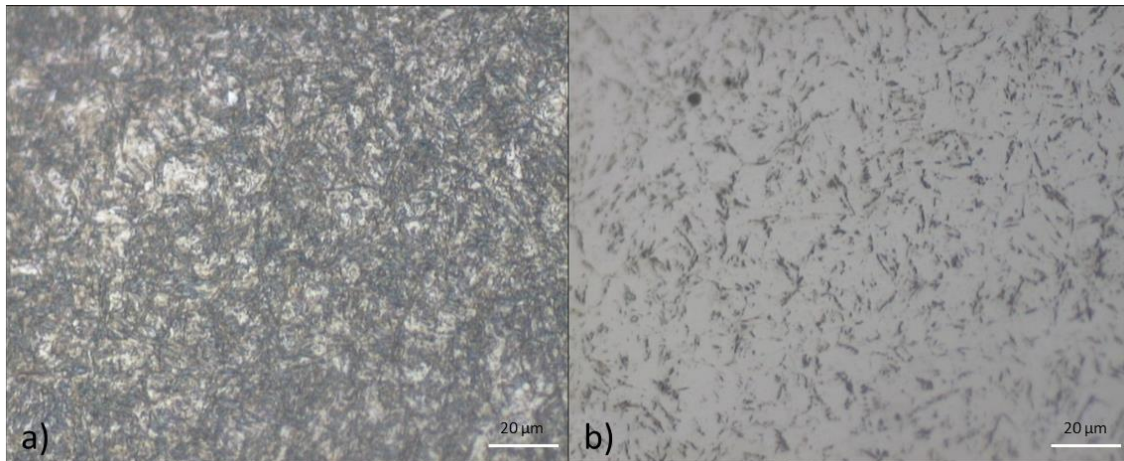


**Figura 3.4 - Ataque químico com a solução de SPA + surfatante: 15 minutos em imersão + fricção com um cotonete. MO-BF 50x**

O mesmo contrastante, após a aplicação por fricção, teve um efeito completamente diferente (veja-se a micrografia da Figura 3.4). Depois dum ligeiro polimento, com a pasta de diamante de 1 µm, conseguiram-se distinguir algumas das PAGBs (vejam-se as micrografias da Figura 3.5), provenientes de uma contrastação intergranular mais profunda, associada esta, sobretudo, às fronteiras de grão da austenite. Pretende-se com este polimento, realizado após contrastação, eliminar o “ruído” do contraste das fronteiras de grão martensíticas e outros efeitos mais superficiais, para uma melhor leitura das PAGBs.

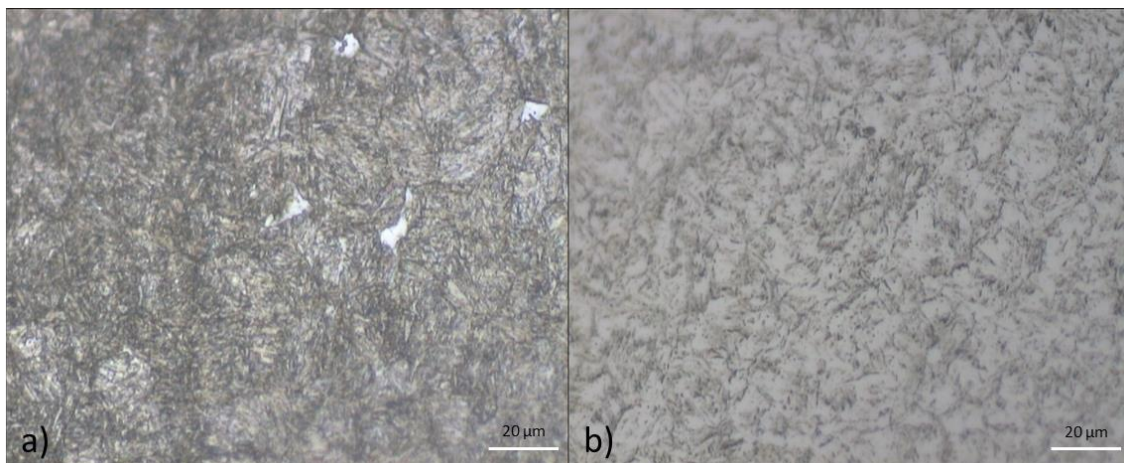


**Figura 3.5 – As micrografias a), b) e c) mostram, respectivamente, zonas diferentes da mesma superfície após um polimento com um gradiente de intensidade crescente ao longo da amostra. O ataque foi idêntico ao exibido na Figura 3.4. MO-BF 50x**



**Figura 3.6 - Ataque químico com SPA + surfatante + HCl durante 5 minutos com fricção com um cotonete. a) após o ataque. b) Após um polimento, durante cerca de 60 segundos, com a pasta de diamante de 1 µm. MO-BF 50x**

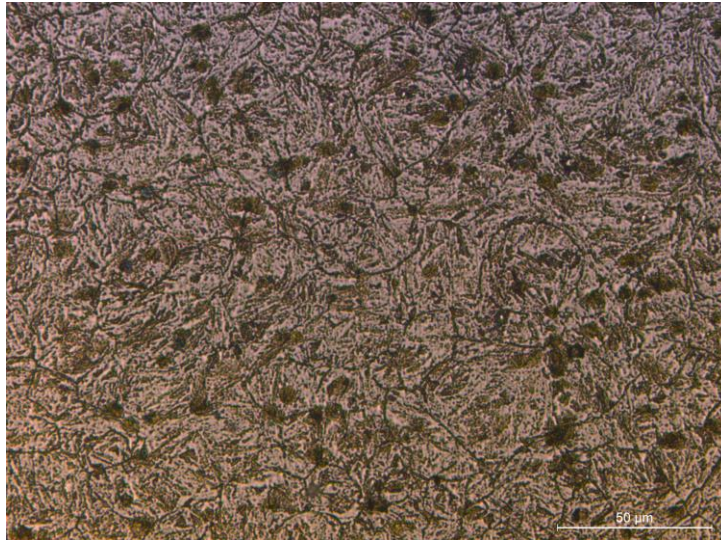
Observa-se que a resposta da superfície ao ataque foi mais rápida com a adição de HCl à solução de SPA (Figura 3.6). No entanto, a sua seletividade, no que respeita a melhor evidenciar as PAGBs não foi suficiente. O polimento, mesmo excessivo, mostra que se desenvolveu um ataque dos grãos de martensite demasiado profundo, talvez mesmo superior às PAGBs.



**Figura 3.7 - Ataque químico com SPA + surfatante + HCl sob ultrassons durante 5 minutos e com uma fricção adicional com um cotonete. a) após o ataque. b) após um polimento de 1 µm durante 60 segundos. MO-BF 50x**

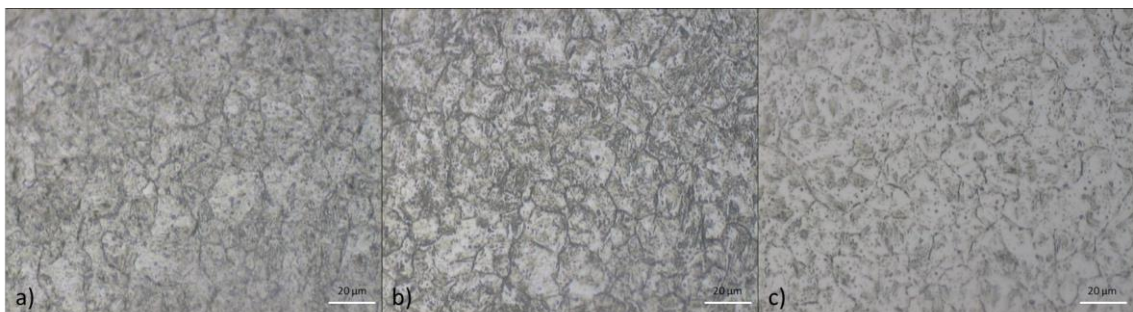
A figura Figura 3.7 mostra algumas micrografias resultantes da aplicação da solução anterior (SPA+surfatante+HCL) por imersão e sob a ação de ultrassons. Esta ação parece melhorar o contraste das PAGBs, relativamente à da martensite, no entanto, de forma ainda insuficiente.

As contrastações efetuadas com os reagentes acima referidos, repetidas para as amostras temperadas a 990 e 1020 °C não revelaram qualquer diferença significativa.



**Figura 3.8 - Amostra do aço HP1, contrastada quimicamente com a solução constituída por SPA + surfatante + HCl, aplicada sob ultrassons durante 10 minutos, sem fricção adicional. A micrografia mostra a superfície após polimento a 1 µm durante cerca de 60 segundos. MO-BF 50x**

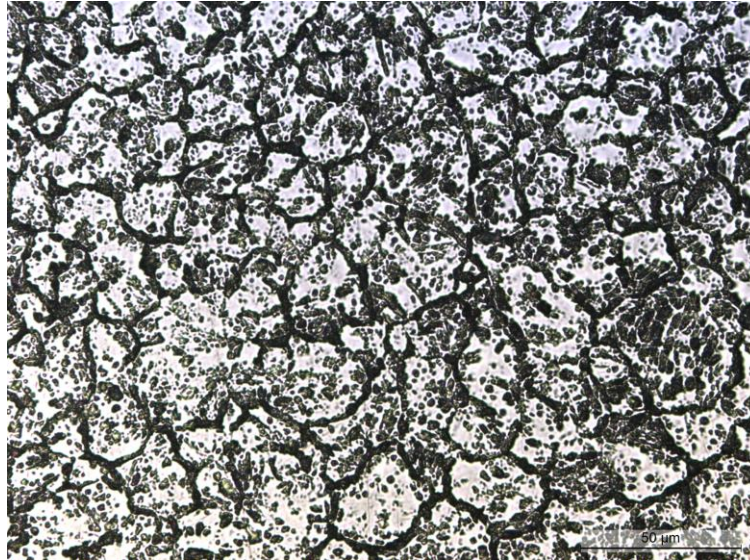
A amostra para o aço HP1 temperado desde 1020°C, cuja composição consta da Tabela 2.1, parece ser mais suscetível a esta solução contrastante (veja-se a micrografia da Figura 3.8). O delineamento das PAGBs está mais definido, embora não totalmente suficiente: falta de continuidade das fronteiras de grão. No anexo A.1.2 apresentam-se algumas micrografias com polimentos adicionais após esta contrastação.



**Figura 3.9 - Ataque sucessivo com nital 2% em imersão durante (1+1+10+60) minutos. Entre ataques a amostra foi apenas limpa com álcool etílico e seca com ar forçado. Micrografias: a) após ataque final. b) após polimento posterior de 1 µm durante 1 minuto e c) após um terceiro polimento igual ao praticado em b). MO-BF 50x**

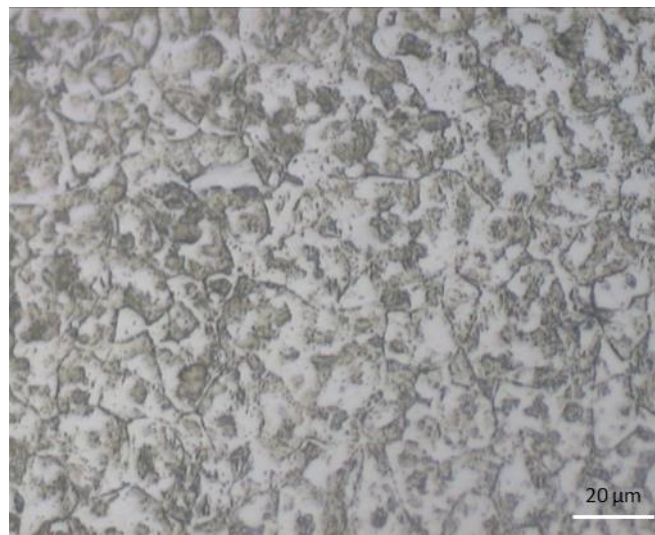
A solução de nital 2% mostrou-se pouco eficaz, impondo tempos de ataque superiores a 1h, tempos demasiado excessivos (veja-se as micrografias da Figura 3.9), especialmente quando comparados com as outras soluções contrastantes. O poder oxidante deste contrastante não foi suficiente para atacar este metal com uma imersão simples e não muito demorada. Um ligeiro polimento após ataque químico pode, por vezes, melhorar a definição das PAGBs, mas como estas fronteiras são atacadas a relativa baixa profundidade a delineação destes limites de grão continua a ser insuficiente.

Experimentou-se um novo ataque com Nital a 2%, recorrendo ao mesmo contrastante numa superfície repolida, mas com apenas 5 minutos de imersão e sob fricção. A resposta parece ser semelhante à observada na Figura 3.9 a), mas conseguida em muito menos tempo e de modo mais reprodutível. A micrografia do ataque obtida nestas condições é exibida no anexo A.1.4.



**Figura 3.10 – Amostra do aço H11 temperado de 990 °C após ataque químico com nital a 10% durante 20 minutos, mais um polimento de 1 µm de 80 segundos. MO-BF 50x**

Incrementando a concentração do ácido na solução, até perfazer um nital a 10%, o contraste das PAGBs tornou-se mais acentuado. Com um polimento adicional, conforme se exhibe na fig. Figura 3.10, conseguiram-se destacar mais as PAGBs. Outras micrografias da aplicação desta solução são apresentadas no anexo A.1.5. Em todas estas, as fronteiras de grão mostram algumas interrupções significativas (falhas importantes de continuidade), mesmo reduzindo o tempo de polimento pós-contrastação.



**Figura 3.11 - Ataque com picral 4% de aproximadamente 68 horas de imersão simples após outro ataque de 10 minutos de imersão com fricção. MO-BF 50x**

A solução de picral a 4% foi testada para tempos de imersão de: 1 minuto, 5 minutos e 10 minutos, mas sem efeitos significativos. Ao fim de 10 minutos de imersão sob fricção, conseguiu-se algum contraste da martensite, sem evidências de contrastação das PAGBs. Experimentou-se também ataques por imersão prolongada, com tempo acumulável de até 68 horas. Após esse tempo a amostra foi ligeiramente polida com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Aos 330 segundos de polimento, o resultado é o apresentado na Figura 3.11. Verifica-se que a leitura das PAGBs é confusa, devido a outros motivos microestruturais que se sobrepõem.

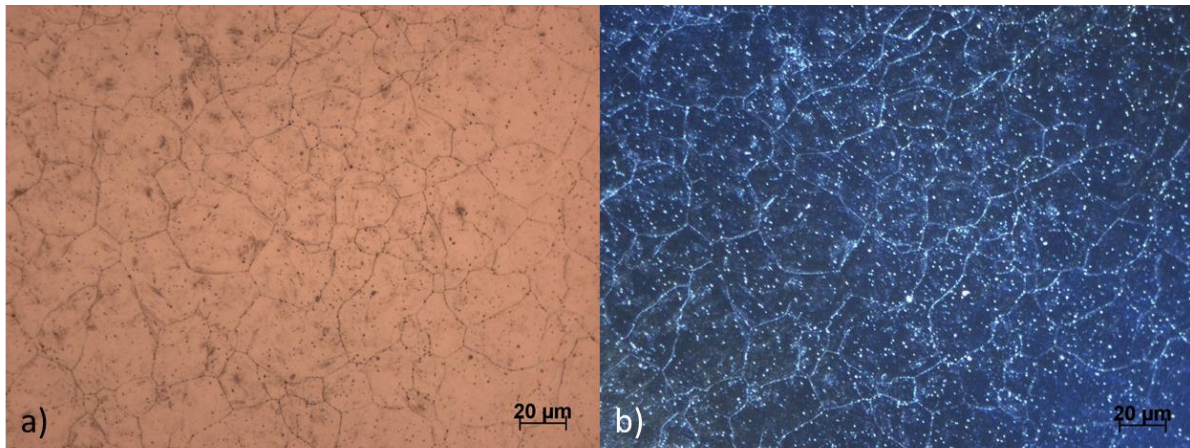
Conforme se progride com o incremento do polimento, verifica-se que o contraste das PAGBs começa a desaparecer mais cedo do que o associado à estrutura de têmpera da matriz (martensite). Conclui-se assim que a contrastação das PAGBs com esta solução é muito difícil, por esta ser pouco profunda.



**Figura 3.12 – Ataque químico com a solução #110 da norma ASTM E407 durante 40 minutos de imersão. MO-BF 50x**

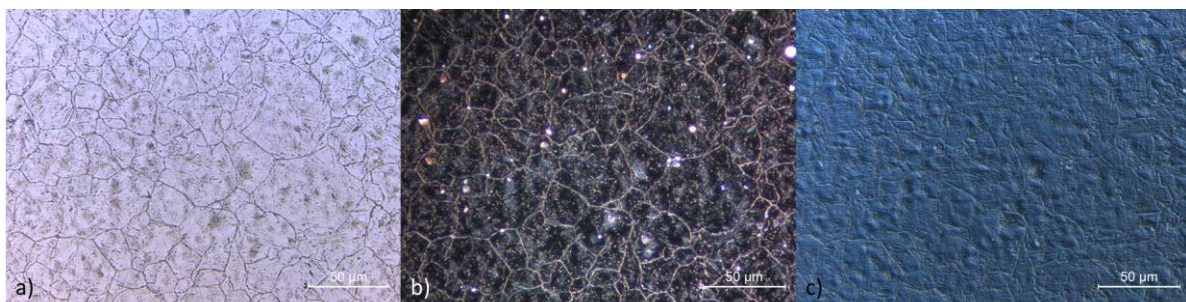
O contrastante referenciado por #110 na norma ASTM E407 foi aqui também experimentado, até um tempo acumulável de imersão de 40 minutos. Este parece só ter atacado ligeiramente, e muito irregularmente, a martensite. Esta solução, por comparação com outras, foi imediatamente abandonada.

Neste trabalho também se experimentaram as técnicas de contrastação eletrolítica. Sendo de destacar as aplicações com o ácido nítrico.



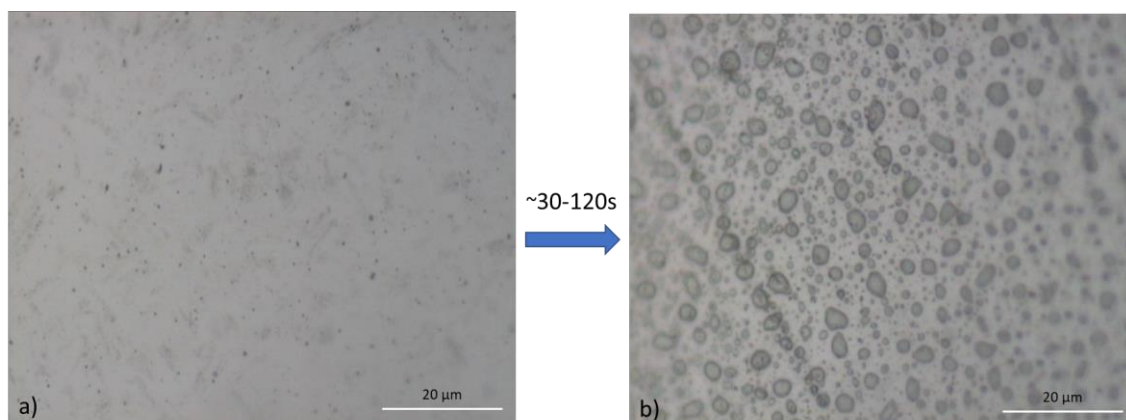
**Figura 3.13 - Ataque com ácido oxálico 10% durante um total de 2 minutos (10+15+35+60s) a 3V. a) MO-BF, b) MO-IC do mesmo local. Objetiva de 50x.**

Ao contrário da solução química anterior, a solução de ácido oxálico a 10% contrastou com sucesso as PAGBs, sem evidenciar significativamente a estrutura martensítica. Com esta solução, conseguiu-se obter um delineamento completo e consistente. Nas micrografias, exibidas na Figura 3.13, observam-se vários pontos pequenos que aparentam ser pequenas picadas de corrosão causadas pelo ataque químico, no entanto, estas também podem ser produto do ataque a carbonetos, que é próprio da ação deste reagente. Ao usar a técnica de contraste por interferência (IC) em microscopia ótica, conseguiu-se obter imagens com um contraste topográfico mais seletivo, donde sobressaem as PAGBs, como se vê no registo apresentado na Figura 3.13 b).



**Figura 3.14 - Ataque eletrolítico com nítrico 50% a 8.5 mA/cm<sup>3</sup> durante 10 minutos seguido dum polimento de 1 µm durante um tempo adequado (~30 a 120s). a) MO-BF b)MO-DF c) MO-IC. Objetiva de 50x.**

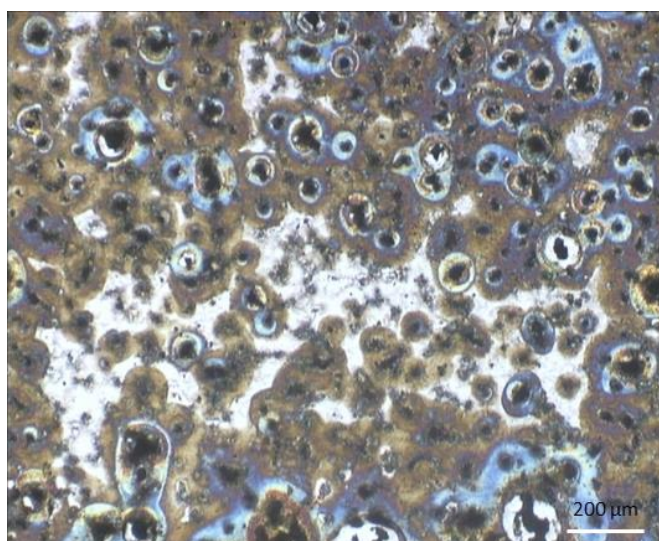
Com o ácido nítrico a 50% conseguiu-se contrastar as PAGBs com um ataque mínimo aos outros componentes microestruturais (veja-se as micrografias na Figura 3.14, e no anexo A.1.6, Figura A.14). O delineamento é aparentemente completo. No entanto, a reprodutibilidade deste ataque foi baixa, pois nem sempre foi bem-sucedido. Por vezes, a superfície simplesmente não era afetada com esta técnica, atacando apenas ligeiramente a martensite (veja-se as micrografias na Figura A.13 dos anexos).



**Figura 3.15 – Ataque com ácido nítrico 60% a 8.5 mA/cm<sup>3</sup> durante. a) Logo a seguir à limpeza que segue o ataque. b) Na mesma zona, cerca de 1 minuto depois. MO-BF 100x**

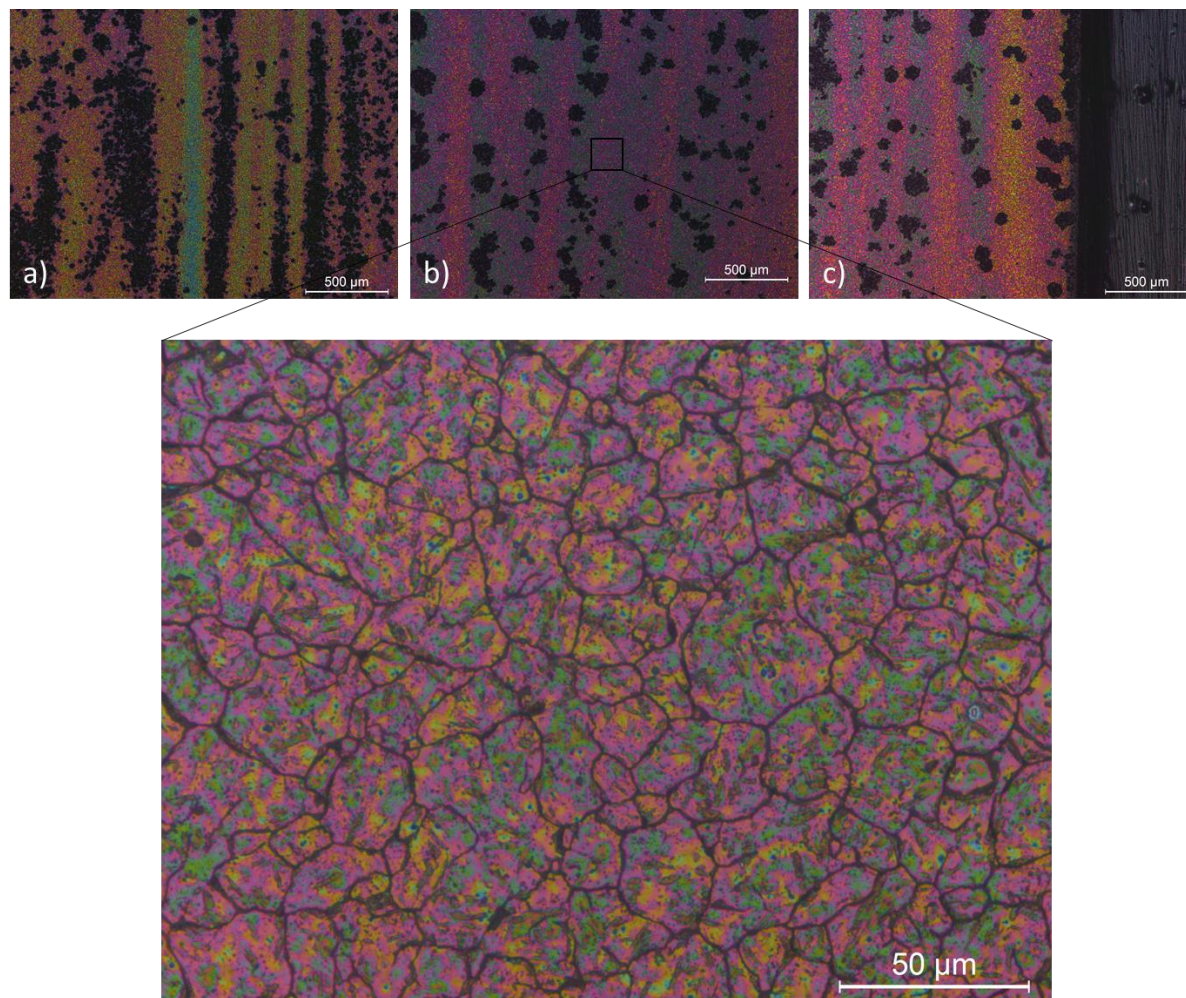
As tentativas iniciais de contrastação eletrolítica com uma concentração de ácido nítrico mais elevada, nítrico a 60%, aparentemente não tiveram resultados de interesse. As amostras depois dos ataques, mesmo depois de cuidadosamente limpas e secas, apresentavam após alguns segundos “bolhas” na superfície tratada, por mais minuciosa que a fosse limpeza (veja-se esta evolução nas micrografias da Figura 3.15). Este fenómeno sugere um tipo de transpiração do ácido que se tinha infiltrado (intergranularmente?) na amostra.

A primeira vez que esta “transpiração” foi observada, a amostra foi envolvida em parafilme e guardada durante a noite (veja-se a micrografia obtida na Figura 3.16). No dia seguinte, a superfície atacada apresentava uma corrosão intensa e com picadas bem desenvolvidas. Curiosamente, nas regiões menos afetadas (regiões mais claras na micrografia), as PAGBs encontravam-se bem definidas.



**Figura 3.16 - Ataque idêntico ao da Figura 3.15. Amostra guardada em parafilme durante a noite e respetiva micrografia registada no dia seguinte. MO-BF 5x.**

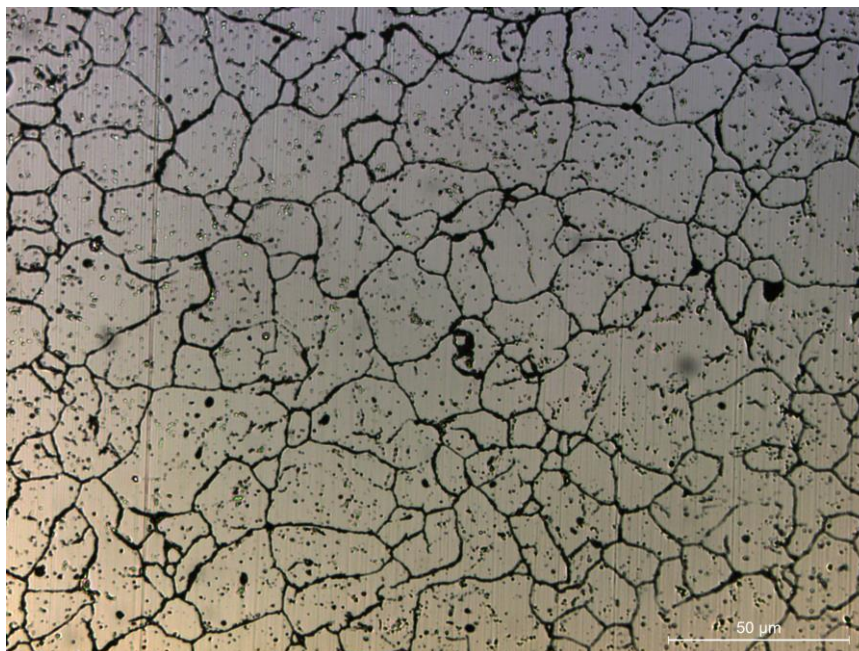
Foi então explorada a hipótese que as tais “bolhas” serem parte da solução ácida que permaneceu infiltrada na amostra e, com a humidade do ar, ia sendo lentamente extraída, corroendo a superfície da amostra. Foi feito um novo ataque nessas condições, sendo agora a amostra conservada imersa numa tina com água milipore durante um fim de semana (4020 minutos concretamente). Verificou-se que essa corrosão excessiva era então muito mais atenuada e homogeneizada.



**Figura 3.17 – Ataque eletrolítico com 60% de nítrico em água milipore, 1.17v/ 30min + imersão prolongada em água milipore durante 4020 minutos, com face virada para cima em ambas as fases. a), b) e c) são 3 zonas diferentes da mesma superfície, respetivamente, sob o mesmo contraste. De cima para baixo, as objetivas são de 5x e 50x, ambas obtidas por MO-BF.**

Para uma limpeza mais profunda, após o ataque electrolítico com ácido nítrico a 60%, passou-se a proceder à manutenção prolongada em água (>24 h). Confirmou-se que esta imersão demorada em água após o ataque reduzia, por diluição do ácido no banho, as concentrações elevadas de ácido na superfície, atenuando-se o posterior efeito de “transpiração” e das suas consequências excessivamente corrosivas na superfície.

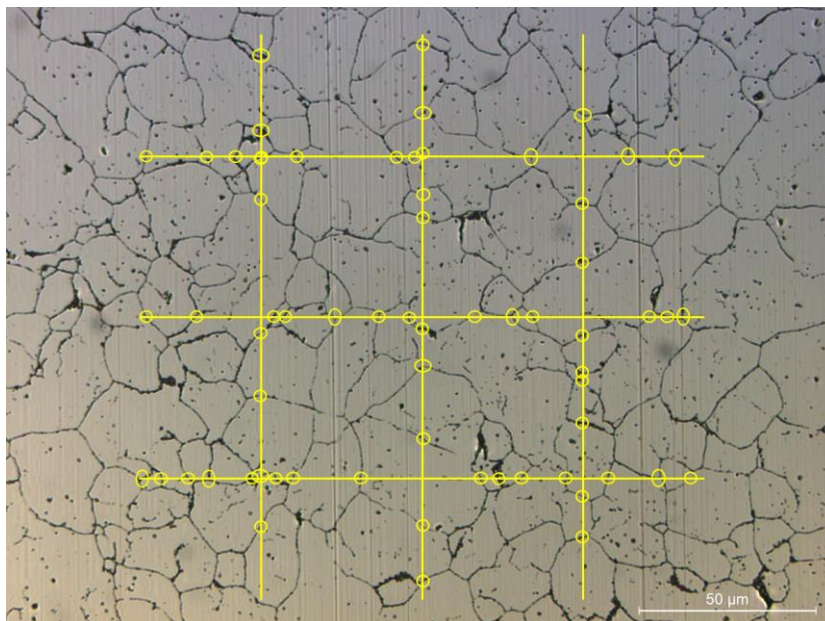
Nas micrografias da Figura 3.17, as regiões mais escuras que se vêem, particularmente na Figura 3.17 a) são o produto das diferentes resistências à corrosão do aço, diferenças essas provenientes das heterogeneidades químicas composicionais típicas de um aço ligado e laminado: existência de bandas de segregação. As partes mais claras destas bandas são associadas às regiões mais ricas em elementos químicos alfa-gêneos, ou seja, mais ricas em Cr, Mo e V e, por isso, mais resistentes à corrosão.



**Figura 3.18 – Superfície repolida com 1 µm durante 60s+30s+30s após o ataque eletrolítico com ácido nítrico a 60% (exibido na Figura 3.17). MO-BF 50x.**

Após um polimento posterior ao ataque eletrolítico com a solução de Nital a 60%, conseguiu-se uma microestrutura com um destaque, comparativamente elevado, entre as PAGBs e a restante matriz (veja-se a micrografia da Figura 3.18).

Nestas experimentações de contrastante, soluções de ácido crômico e hidróxido de sódio também foram tentadas, mas estas não produziram quaisquer resultados de aparente interesse. As superfícies apresentaram, no seu melhor, uma martensite ligeiramente atacada com tons de acastanhados.



**Figura 3.19 - Mesma superfície que a da Figura 3.18, zona diferente. Medição do tamanho de grão médio segundo o método de interseção na norma ASTM E112. Os círculos assinalam os limites de grão considerados, as ovals assinalam interseções de grão contabilizadas como 1,5 interseções.**

Selecionado os métodos de contraste para cada aço, o tamanho de grão foi avaliado para as amostras do aço H11, para ambas as condições de têmpera, 990°C e 1020°C, bem como para as amostras do aço HP1, com uma têmpera desde 1020°C. A tabela seguinte (Tabela 3.1) exhibe esses resultados.

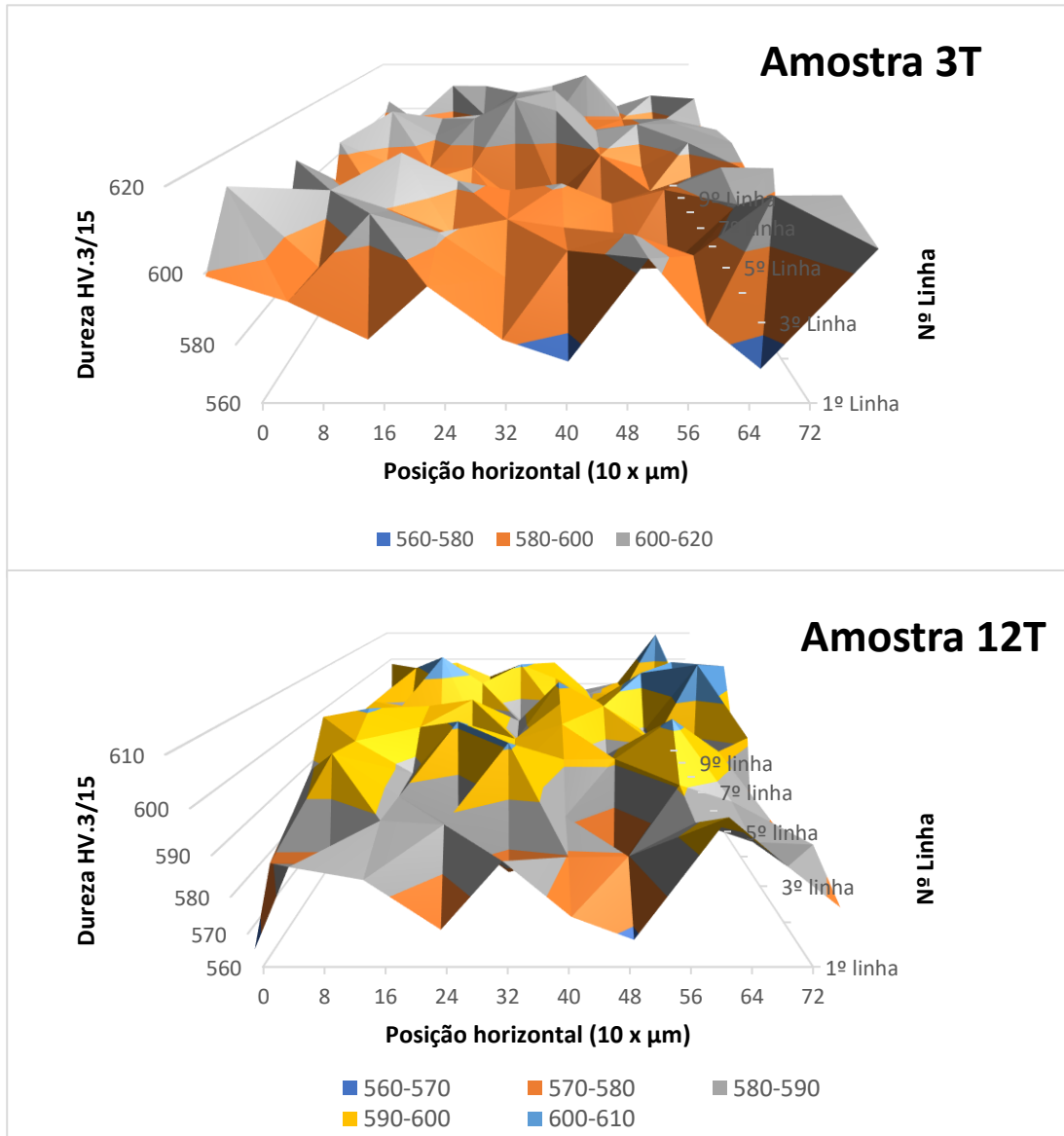
**Tabela 3.1 Cálculo do tamanho de grão médio.**

Têmpera (°C)	Aço	comprimento médio de interseção (µm)	G	G médio
1020	H11	15.39	8.749	8.771
		15.27	8.772	
		15.16	8.793	
990	H11	12.96	9.245	9.045
		15.43	8.742	
		13.41	9.147	
1020	HP1	11.44	9.61	9.61
		11.44	9.61	

É de notar que, conforme a qualidade do contraste, a contagem dos limites de grão pode diferir ligeiramente, visto que o delineamento das PAGBs pode estar mais ou menos completo (contínuo).

### 3.2. Microdurezas e mapeamento

Apresentam-se aqui os gráficos 3D, Figura 3.20, construídos a partir das indentações (10x10) Vickers realizadas nas amostras temperadas a 990 e 1020 °C, respectivamente.



**Figura 3.20** Mapa 3D das durezas tiradas em 10x10 nas amostras do aço H11 temperado de 990 e 1020 °C, respectivamente. As rotações dos eixos x e y são 0° e 30°.

Para comparação entre o gráfico e as bandas, veja-se a Figura A.15.

O objetivo desta técnica era conseguir demonstrar e possivelmente quantificar o efeito das bandas de segregação num perfil ou mapa de durezas, na esperança de que houvesse algum indicador do historial do material – o seu uso, e talvez de algum processamento térmico para lá do que foi planeado pela empresa acolhedora (EA). Como tal, é importante ter uma boa noção da significância dos resultados obtidos.

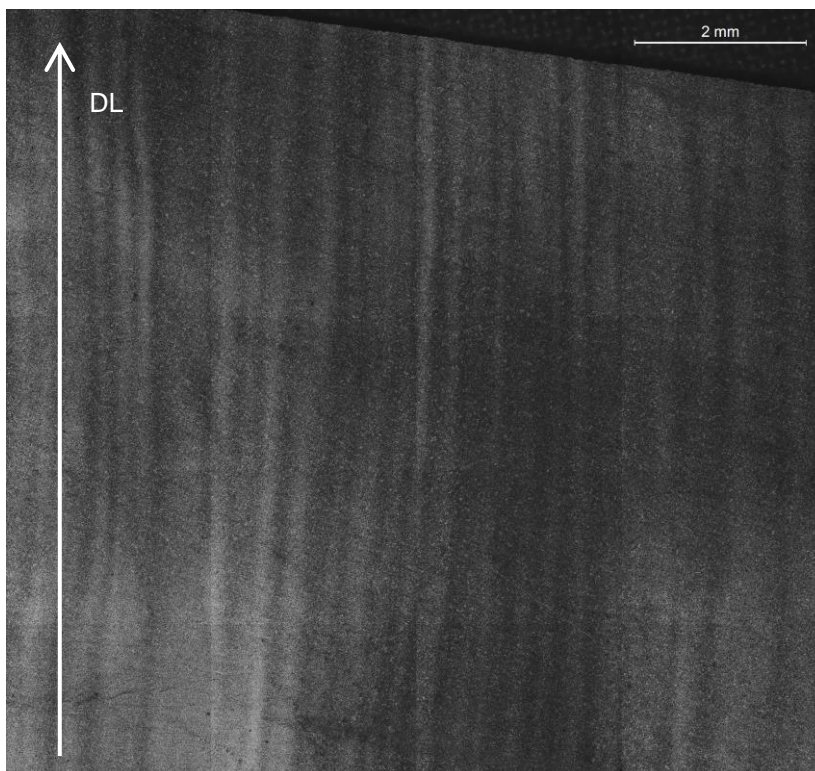
A precisão neste estudo é algo essencial, pelo que os erros associados tanto á leitura como ao próprio equipamento, usado para fazer as indentações, podem se propagar muito rapidamente. É possível observar em certas linhas de microdurezas, algumas periodicidades que podem ser provenientes das diferenças de durezas esperadas entre as bandas, no entanto, as variações são demasiado abruptas de indentações para indentações para se poderem extrair conclusões.

Em última análise, embora se consiga perceber alguns indícios do que poderia ser o efeito das bandas, o perfil conseguido sugere que o rácio sinal/ruído é muito reduzido – a incerteza e consequente variação acabou por mascarar a intenção deste estudo e, como tal, não se insistiu mais nesta técnica. Contudo, registam-se aqui as durezas médias e os respetivos desvios padrão destes aços. Estas foram, respetivamente, 597.8 e 9.8 VH0,3 para o aço H11 temperado a 990°C e 589.2 e 9.4 VH0,3 para o mesmo aço temperado de 1020°C. Estes valores foram obtidos avaliando 100 medições por amostra.

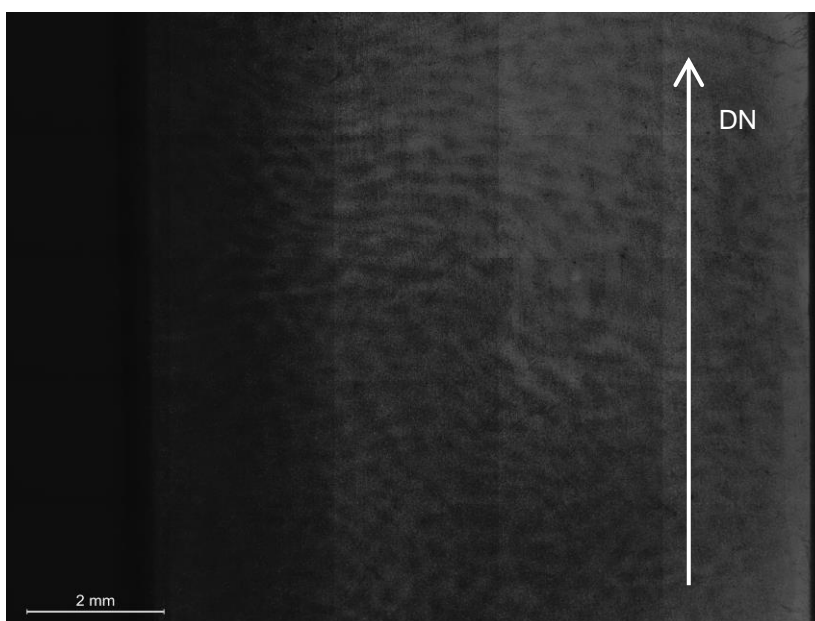
### 3.3. Bandas de segregação e FFT

Em cada amostra (representativas do aço H11, temperado a 990 e 1020°C) foi feita uma contrastação das bandas para cada orientação ortogonal (definidas como A, B e C, veja-se a Figura 1.1). De notar que todas as micrografias observadas, com exceção das praticadas para este estudo da morfologia das bandas, são de faces com a orientação B.

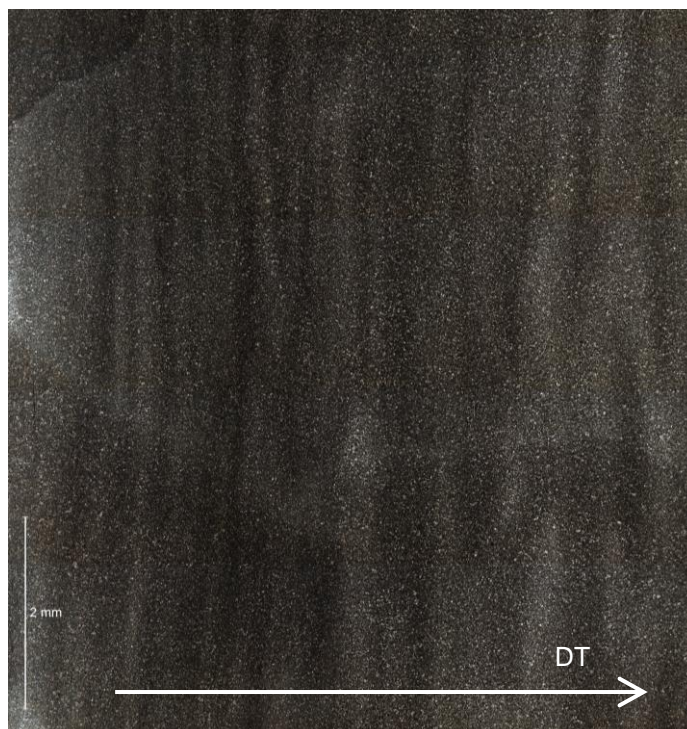
As Figura 3.21, Figura 3.22 e Figura 3.23 resultam de uma montagem de uma sequência de micrografias do aço H11, temperado desde 1020°C, e obtidas no MO com a sua menor objetiva, 5x,. Procedeu-se a essa montagem para uma melhor amostragem da distribuição das bandas, tal foi necessário devido ao espaçamento e dimensão destas bandas ser relativamente elevado.



**Figura 3.21** Montagem de imagens da superfície B de uma amostra do aço H11 temperado a 1020 °C.



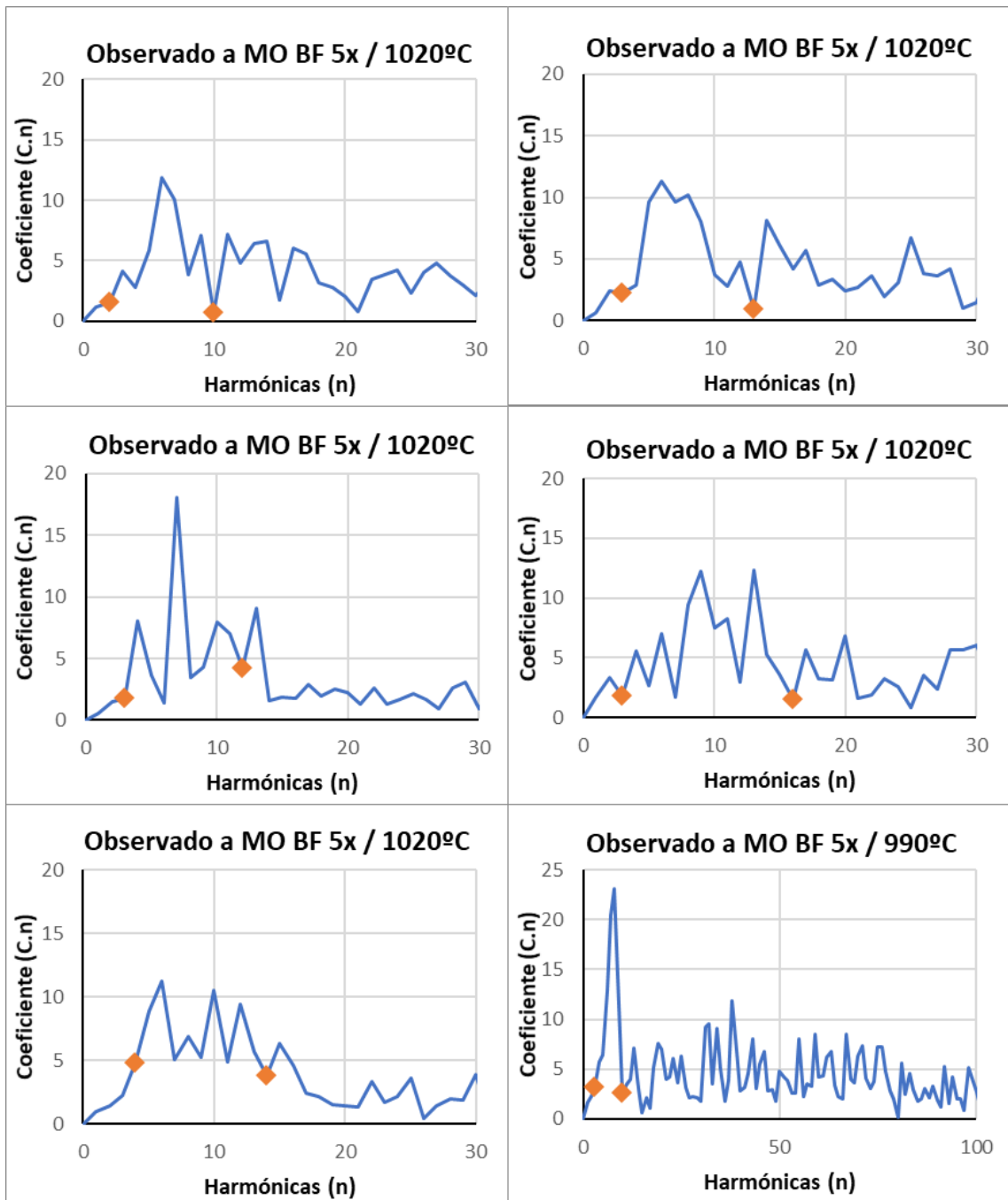
**Figura 3.22** Montagem de imagens da superfície C de uma amostra do aço H11 temperado a 1020 °C.



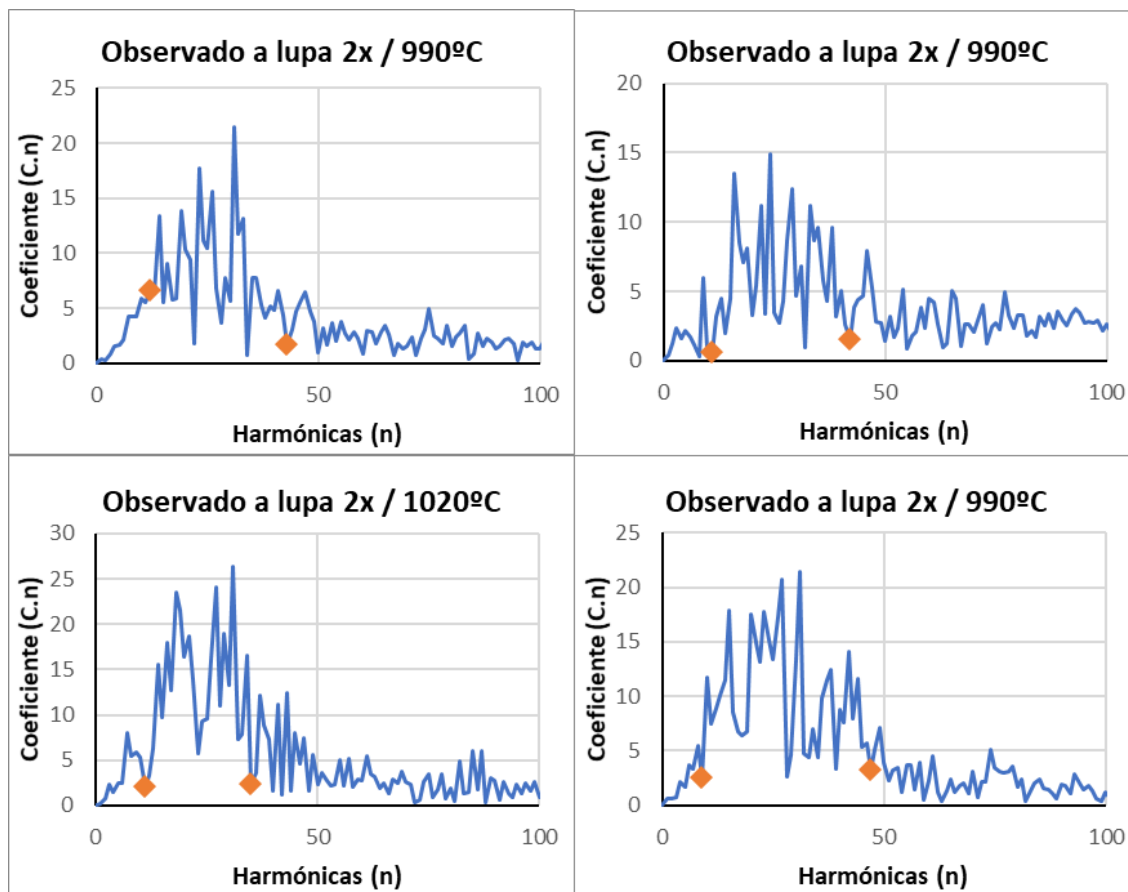
**Figura 3.23 Montagem de imagens da superfície A de uma amostra do aço H11 temperado a 1020 °C. O vector DT define a direcção de laminagem.**

Analisando as imagens acima (Figura 3.21 à Figura 3.23), consegue-se perceber que a direcção de laminagem (DL) está alinhada com as superfícies (planos) A e B, sendo perpendicular a C. Coincidindo a superfície A com o plano de laminagem: maior largura das bandas. Por outro lado, a superfície C corresponde a uma secção transversal à direcção de laminagem, como se define na Figura 1.1. Destes planos ortogonais, a mais interessante para caracterização das bandas é a do plano correspondente à superfície B da amostra: maior densidade (amostragem) de bandas.

De seguida, apresentam-se os perfis dos módulos dos coeficientes de Fourier ponderados ( $C_n \cdot n$ ), em função da ordem da harmónica ( $n$ ) obtidos para as micrografias identificadas como superfícies B que foram seleccionadas: gráficos apresentados nas Figura 3.24 e Figura 3.25. No anexo A.4 apresentam-se mais detalhes sobre o tratamento realizado.



**Figura 3.24** Perfis do módulo dos coeficientes de Fourier ponderados para as zonas de interesse onde foi realizada a análise por FFT, com base nos perfis de intensidade obtidos no programa ImageJ. Nestes casos para as regiões das micrografias obtidas por microscopia ótica. Os pontos assinalados a laranja representam o início e o final do intervalo de valores considerado significativo para o cálculo da média ponderada dos números harmónicos.



**Figura 3.25** Perfis do módulo dos coeficientes de Fourier ponderados para as zonas de interesse onde foi realizada a análise por FFT, com base nos perfis de intensidade obtidos no programa ImageJ. Neste caso para as regiões das micrografias obtidas na lupa binocular.

O perfil C.n versus n respeita a 1024/2 harmónicos independentes. Apresentam-se aqui só os valores para os números harmónicos de menor ordem (periodicidade aproximada à das bandas), uma vez que os números de ordem mais elevada estão, sobretudo, associados a perturbações a menores distâncias. Para mais informações sobre o tratamento destes dados, consultar o anexo A.3.3.

Os métodos usados para a toda a extensão desta análise estão explicados, demonstrados e numerados no anexo A.3. Foram usados o método 1 e 2 para o tratamento de imagem, e para o tratamento de dados foi usado apenas o método 1. O método 2 de tratamento de dados suavizava a curva do gráfico C.n versus n em vez da curva proveniente da análise de imagem. Isto provocava um maior ruído e muitas das vezes, um enviesamento de valores.

Apurados os valores para o intervalo de números harmônicos, considerado relevante para caracterizar a distribuição das bandas, estes foram então convertidos nas distâncias médias entre bandas: periodicidade (largura) média das bandas de segregação. Na Tabela 3.2 apresentam-se esses resultados.

**Tabela 3.2 Resultados da análise das micrografias das bandas de segregação.**

Identificação	Método de Tratamento		Gama de valores C.n considerada	Média de n ponderada por C.n	Rácio pixel/ $\mu\text{m}$	Distância equivalente ( $\mu\text{m}$ )
	Imagem	Dados				
MO /1020 °C	1	1	2-10	6.248	0.4281	382.837
MO /1020 °C	1	1	3-12	7.752	0.4281	308.561
MO /1020 °C	1	1	4-14	8.737	0.4281	273.771
MO /1020 °C	1	1	3-13	7.444	0.4281	321.307
MO /1020 °C	1	1	3-16	9.702	0.4281	246.552
Lupa /1020 °C	1	1	11-35	23.459	0.1370	318.620
Lupa /990 °C	1	1	9-47	26.905	0.1370	277.814
Lupa /990 °C	2	1	11-42	26.531	0.1370	281.721
Lupa /990 °C	2	1	13-43	26.526	0.1370	281.774
MO /990 °C	1	1	3-10	6.980	0.4281	342.694

Na tabela seguinte resumem-se os resultados obtidos, discriminando, os resultados obtidos com o MO e com a lupa binocular, para o aço H11 a 1020 °C e a 990°C, respectivamente. Dessa discriminação, verifica-se que o desvio padrão para a largura das bandas é menor para as micrografias obtidas com a lupa (temperado desde 990 °C).

**Tabela 3.3 Estudo estatístico breve dos valores da Tabela 3.2.**

	Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio-padrão ( $\mu\text{m}$ )
<b>Todas</b>	303.57	39.63
<b>MO</b>	312.62	48.58
<b>Lupa</b>	289.98	19.18
<b>MO+Lupa</b>	301.30	16.01
<b>Retirando os resultados mais incoerentes:</b>		
<b>Todas (Ajuste)</b>	294.76	29.90
<b>MO (Ajuste)</b>	298.58	38.36
<b>Lupa (Ajuste)</b>	289.98	19.18
<b>MO+Lupa (Ajuste)</b>	294.28	6.08

Em primeira análise, os melhores resultados estatísticos para a Lupa podem ficar-se a dever: (1) às menores ampliações conseguidas com a lupa binocular, traduzida por uma maior amostragem de bandas (maior número de bandas ao longo da distância analisada) e (2) por, ao contrário das imagens registadas por MO, não haver perturbações de iluminação em consequência dessas imagens não resultarem de uma montagem de micrografias.

Uma vez que a temperatura de austenitização não irá afectar a periodicidade do bandeamento para aços do mesmo lote, podemos aqui fazer um exercício, reunindo os resultados para as duas amostras analisadas. Verifica-se que a reunião do conjunto de resultados MO+Lupa apresenta um desvio padrão significativamente inferior, assim, o valor obtido para este conjunto de resultados deverá ser considerado o mais válido. Retirando os resultados mais incoerentes destas análises, o valor estimado para a distância média entre bandas (periodicidade aproximada) foi de:  $294 \pm 6 \mu\text{m}$ .

## 4. Conclusões e Perspetivas Futuras

Das técnicas e contrastantes usados nesta tese, destacaram-se três soluções para a visualização das PAGBs: nital 10%, ácido oxálico 10% em água, e ácido nítrico 50-60% em água. O nital 10% pela simplicidade de uso e perigo relativamente baixo. Uma imersão de poucos minutos bastou para evidenciar algumas fronteiras. A elevada intensidade do ataque com este contrastante pode ser prejudicial, pois neste último caso, a corrosão da matriz martensítica impossibilita uma avaliação do tamanho de grão. A qualidade da micrografia conseguida com nital 10% não permite uma medição do tamanho de grão pelo método de interseção, no entanto, o método por comparação é bem empregue e suficiente para controlo de qualidade imediato. Sugere-se aqui alguma cautela, pois alguns motivos criados pelo ataque do nital podem facilmente confundir-se com fronteiras de grão, como é observado na Figura A.12.

O ácido oxálico e o ácido nítrico têm ambos uma boa qualidade de contraste, pois a estrutura martensítica é apenas realçada com procedimentos mais agressivos e demorados com este tipo de soluções.

Por ordem de reprodutibilidade, entre as soluções de ácido nítrico a 50%, 60% e ácido oxálico, o melhor é o ácido nítrico a 60% com o processo de contraste descrito na Figura 3.17, em segundo o ácido oxálico e, por último, o nítrico a 50%. Embora os resultados possam diferir visualmente nestas soluções, nomeadamente no ácido nítrico a 60%, o sucesso de contraste das PAGBs é o critério para a reprodutibilidade. Com um padrão de corrosão consistente, o procedimento praticado com esta solução apresentou a maior qualidade experimentada neste estudo.

Os mesmos tempos de ataque podem produzir resultados radicalmente diferentes conforme a limpeza da amostra, a tensão usada no caso dos processos eletrolíticos e a preparação da superfície em termos da qualidade do polimento, ou limpeza química por aplicações ácidas adequadas para o efeito, admitindo que os outros fatores, como a posição da amostra no banho, o tempo do ataque, fricção e intensidade da mesma, são constantes. A prática e experiência neste campo são inegavelmente um fator decisivo no sucesso da função.

No que toca a estas técnicas e soluções, existem em contexto duas vertentes a considerar: preço e eficiência. Preço, pois o equipamento necessário para contrastar electroliticamente carece de equipamento elétrico específico, e os vapores químicos do ácido nítrico são mais agressivos que o nital 10%, sendo também necessários padrões de segurança mais caros, nomeadamente sistemas de extração como a hotte e máscara de protecção para vapores químicos tóxicos. Eficiência, pois a qualidade de contraste tem de ser adequada ao contexto – por exemplo, se a empresa quer apenas saber se a peça tem ou não o tamanho de grão acima dum certo requisito mínimo, o contraste não terá que ser tão bom como numa situação de reclamação exigida por parte dum cliente ou algo que careça uma análise mais cuidada com menos tolerância para incertezas e subjetividades que advêm de métodos subjetivos como o de comparação.

O ácido pícrico saturado, embora muito mencionado na literatura, parece reduzir-se a aços com menos crómio que o H11. Há registos bibliográficos das soluções de picral e nital funcionarem

bem quando usadas em sequência, mas estas práticas foram aqui tentadas de diversas maneiras e não se obtiveram resultados positivos. Primeiro picral e depois nital, com e sem lavagem entre soluções, ordem inversa dos ataques e tempos variados entre 1 a 10 minutos. Foi também tentado imersões prolongadas e contínuas de várias horas em nital 2% e os resultados mostram que o contrastante é simplesmente demasiado fraco para o aço estudado, embora tenham ambos uma boa seletividade no que toca ao contraste dos diferentes elementos da microestrutura.

A solução #110 da ASTM E407, que segundo a norma é adequada à contrastação das PAGBs dos aços ferramenta temperados, também não funcionou. Mesmo ataques de 30 e 40 minutos tentados repetidamente não funcionaram. Fica a sugestão de experimentar este contrastante por ataques ainda mais longos. Tem, também, um tempo de vida útil reduzido devido à volatilidade dos reagentes usados, nomeadamente o ácido clorídrico com o nítrico.

A dureza média do aço H11 difere com a temperatura de têmpera. O aço temperado a 990°C tem uma dureza média de 597.8 VH0,3, e o aço temperado a 1020°C tem uma dureza média de 589.2 VH0,3. O desvio-padrão para qualquer um deles ronda os 9 VH0,3, de modo que a diferença de durezas entre diferentes têmperas, é quase 100% o valor do desvio-padrão.

O estudo 3D da morfologia das bandas mostrou o que se esperava, e todas as micrografias nesta tese foram feitas num único plano – a das superfícies definidas como B.

Este aço é elaborado com uma tecnologia denominada de *ESR*, ou *Eletroslag remelting*, em português, o aço é eletro-refundido, oferecendo-lhe uma elevada homogeneidade química, o que, em princípio, dificulta a contrastação das bandas, dado as heterogeneidades serem muito mais ténues. No entanto, a análise de Fourier mostrou ser um indicativo bastante fiável na determinação do espaçamento entre bandas de segregação, apesar do elevado ruído nas micrografias e da natureza gráfica complexa das mesmas. Após um ajuste estatístico, a distância média entre bandas calculada para o aço H11 analisado foi de 294 µm. Se fatorizarmos todas as micrografias (excluindo as removidas por ajuste), o desvio-padrão é de ~30 µm, mas reunindo os resultados obtidos para os dois conjuntos, MO e lupa binocular, o desvio-padrão foi reduzido para 6 µm. As análises feitas às micrografias por lupa sugerem uma maior precisão em detrimento das de MO se considerarmos a diferença no desvio-padrão de cada método.

O melhor tratamento de imagem depende das características da micrografia com que se trabalha, mas, dum modo geral, o tratamento 1 descrito no anexo A.3.1 parece cobrir necessidades como a iluminação uniforme e a redução do ruído. Quanto ao tratamento de dados, convém suavizar a curva dada pelo ImageJ antes de aplicar a análise FFT do Excel ©.

## 5. Bibliografia

- [1] J. Hidalgo and M. J. Santofimia, "Effect of Prior Austenite Grain Size Refinement by Thermal Cycling on the Microstructural Features of As-Quenched Lath Martensite," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 11, pp. 5288–5301, Nov. 2016.
- [2] T. E. Swarr and G. Krauss, "Boundaries and the strength of low carbon ferrous martensites, in Grain Boundaries in Engineering Materials." D.A. Woodford (Claitors Publishing Division, pp. 127–138, 1975.
- [3] V. A. Yardley, S. Fahimi, and E. J. Payton, "Classification of creep crack and cavitation sites in tempered martensite ferritic steel microstructures using MTEX toolbox for EBSD," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 547–553, Mar. 2015.
- [4] V. Sinha, E. J. Payton, M. Gonzales, R. A. Abrahams, and B. S. Song, "Delineation of Prior Austenite Grain Boundaries in a Low-Alloy High-Performance Steel," *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 6, no. 6, pp. 610–618, Dec. 2017.
- [5] ASTM Standard E112, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," *ASTM Int.*, vol. 03.01, 2012.
- [6] J. R. Vilella, "Metallographic Techniques for Steel," *Am. Soc. Met. Cleveland, OH*, 1938.
- [7] G. V. Voort, *Metallography: Principles and Practice*. NY: Metals Park, OH, 1999.
- [8] O. O. M. and M. J. Day, "Ferric Chloride Etchant for Austenite Grain Size of Low-Carbon Steel," *Met. Prog.*, vol. 56, pp. 692–695, 1949.
- [9] L. Bechet, S. Beaujard, "New Reagent for the Micrographical Demonstration of the Austenite Grain of Hardened or Hardened-Tempered Steels," *Rev. Met.*, vol. 52, pp. 830–836, 1955.
- [10] C. García de Andrés, M. . Bartolomé, C. Capdevila, D. San Martín, F. . Caballero, and V. López, "Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels," *Mater. Charact.*, vol. 46, no. 5, pp. 389–398, May 2001.
- [11] R. Barrows, "Revealing Prior Austenite Grain Boundaries of 4340 Steel," California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2014.
- [12] A. H. Ücisik, H. C. Feng, and C. J. McMahon, "The Influence of Intercritical Heat Treatment on the Temper Embrittlement of a P-Doped Ni-Cr Steel," *Met. Trans.*, vol. 9A, pp. 321–329, 1978.
- [13] K. A. Cianelli et al, "Temper Embrittlement of a Ni-Cr Steel by Sn," *Met. Trans*, vol. 8A, pp. 1059–1061, 1977.
- [14] A. H. Ücisik, C. J. McMahon, and H. C. Feng, "The Influence of Intercritical Heat treatment on the Temper Embrittlement Susceptibility of an Sb-doped Ni-Cr Steel," *Met. Trans*, vol. 9A, pp. 604–606, 1978.
- [15] A. Preece and R. D. Carter, "Temper-Brittleness in High-Purity Iron-Base Alloys," *J. Iron Steel Inst*, vol. 173, pp. 387–398, 1953.
- [16] J. A. Nelson, "The Use of Wetting Agents in Metallographic Etchants," *Prakt. Metallogr.*, vol. 4, pp. 192–198, 1967.
- [17] G. F. Vander Voort, "Wetting Agents in Metallography," *Mater. Charact.*, vol. 35, pp. 135–137, 1995.
- [18] G. F. Vander Voort and Kilpatrick, "Comunicação pessoal com Kilpatrick," *Revealing Prior-*

*Austenite Grain Boundaries in Heat Treated Steels*, Westlake, Ohio.

- [19] D. R. Barraclough, "Etching of prior austenite grain boundaries in martensite," *Metallography*, vol. 6, no. 6, pp. 465–472, Dec. 1973.
- [20] P. R. Krahe, "Revealing the former austenite grain boundaries of high-purity iron-carbon alloys," *Metallography*, vol. 4, no. 2, pp. 171–175, Apr. 1971.
- [21] A. Brownrigg, P. Curcio, and R. Boelen, "Etching of prior austenite grain boundaries in martensite," *Metallography*, vol. 8, no. 6, pp. 529–533, Dec. 1975.
- [22] F. C. Bell and D. E. Sonon, "Improved metallographic etching techniques for stainless steel and for stainless steel to carbon steel weldments," *Metallography*, vol. 9, no. 2, pp. 91–107, Apr. 1976.
- [23] R. L. Bodnar, V. E. McGraw, and A. V. Brandemarte, "Technique for revealing prior austenite grain boundaries in CrMoV turbine rotor steel," *Metallography*, vol. 17, no. 1, pp. 109–114, Feb. 1984.
- [24] "ASTM 407-07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007," pp. 1–21, 2005.
- [25] R. J. C. Silva, "Efeito de flutuações de composição química nas transformações dos aços - Aplicação a um aço-ferramenta DIN X 38 CrMoV 5 1," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT NOVA), 1998.
- [26] "ASTM E3 - 11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org)," 2017.
- [27] G. Krauss, "Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34, no. 6, pp. 781–792, Dec. 2003.
- [28] M. Frigo and S. G. Johnson, "The Design and Implementation of FFTW3," *Proc. IEEE*, vol. 93, no. 2, pp. 216–231, Feb. 2005.
- [29] J. W. Cooley and J. W. Tukey, "An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series," *Math. Comput.*, vol. 19, no. 90, p. 297, Apr. 1965.
- [30] T. G. State, "Werk Übergeordnetes Werk," 1866.

## A) Anexos

### A.1. Resultados das contrastações

Neste anexo seguem as contrastações com maior tamanho de imagem para conveniência do leitor, e outras não presentes no capítulo 3.

#### A.1.1. Vilella

Seguem agora a sequência de micrografias mostradas na Figura 3.1.



Figura A.1 - Ataque de 15s com Vilella. Objetiva de 50x.

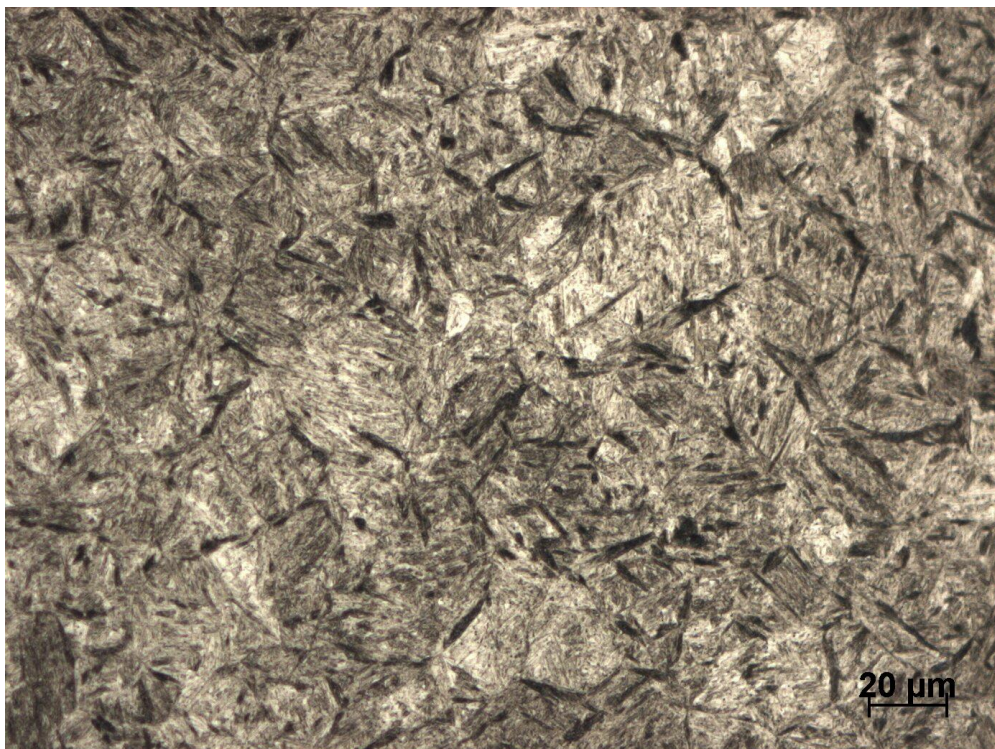


Figura A.2 - b) Ataque de 35s com Vilella. Objetiva de 50x.

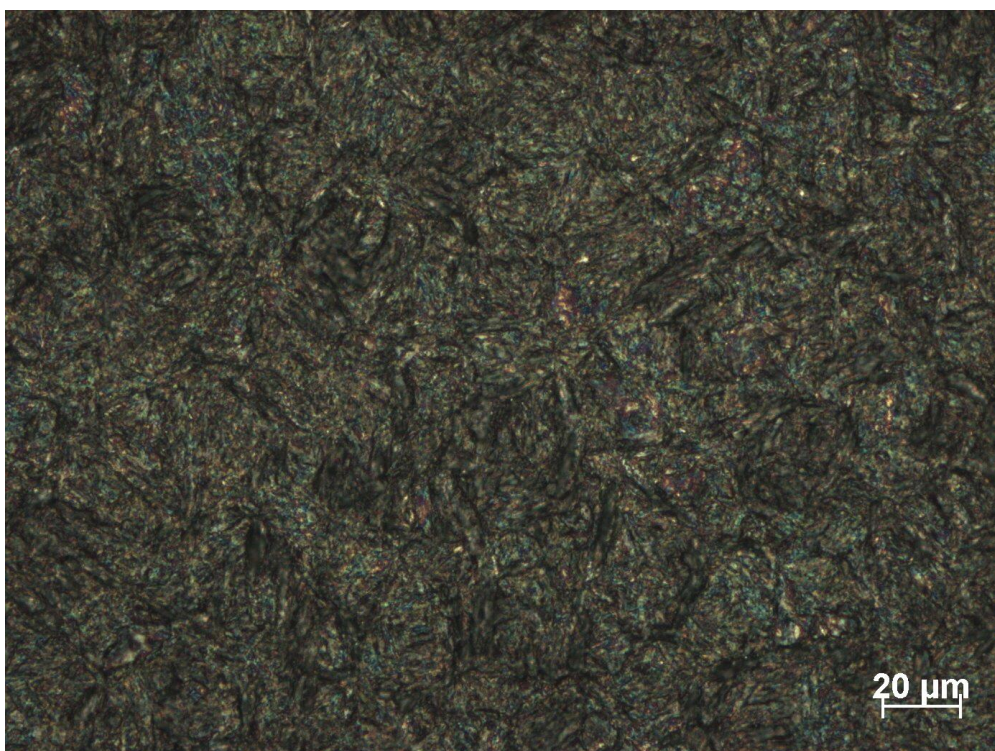


Figura A.3 - c) Ataque de 15 minutos com Vilella. Objetiva de 50x.

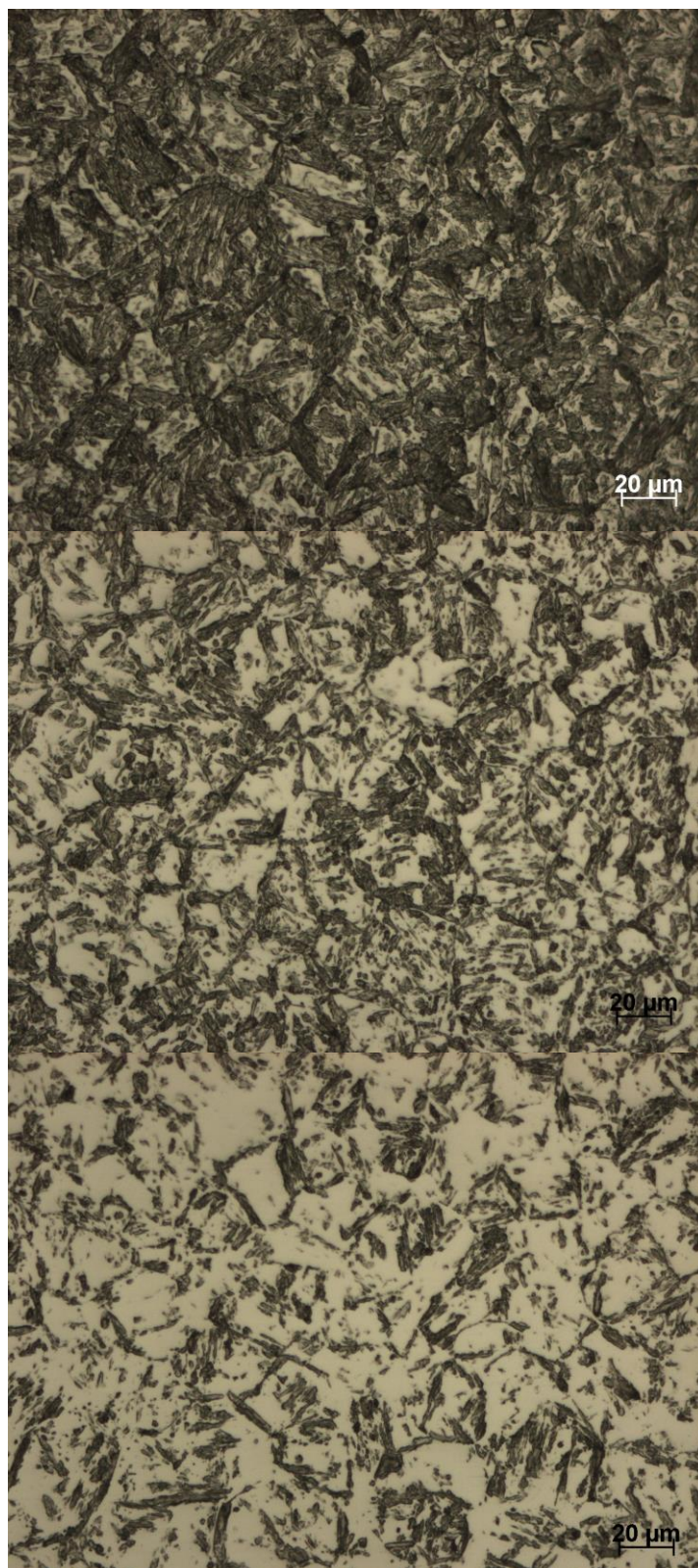
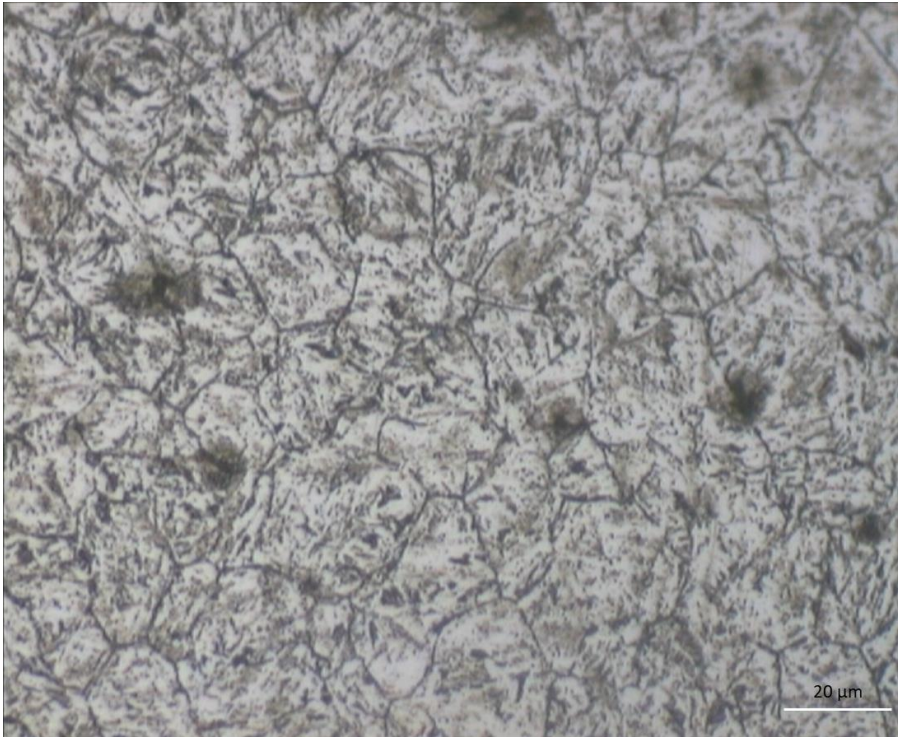
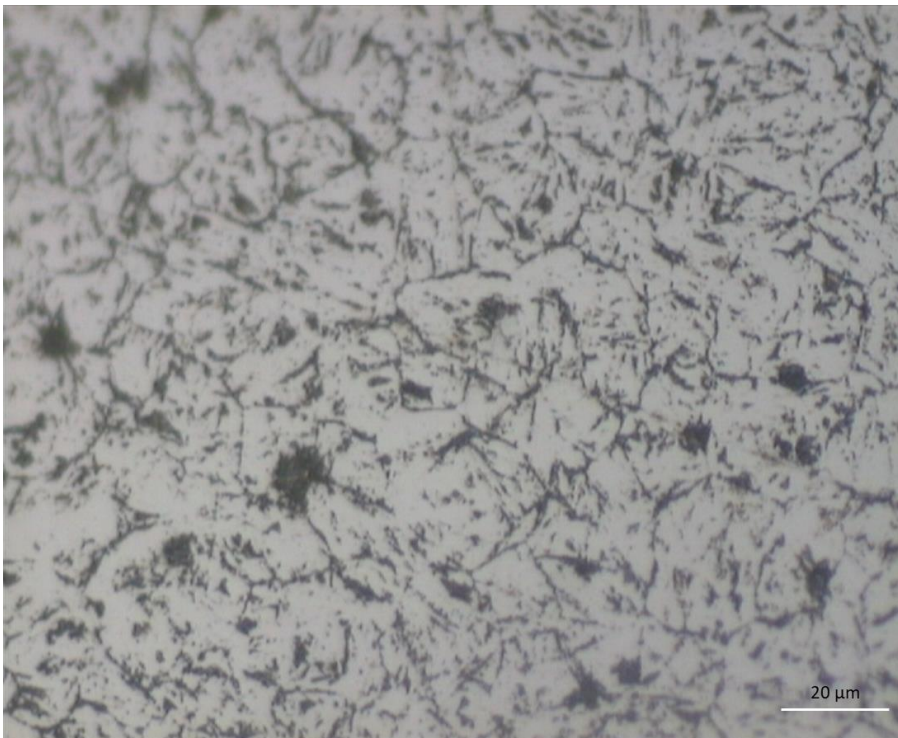


Figura A.4 - d), e) e f) 1º, 2º e 3º polimento, respectivamente, na superfície c) (figura Figura A.3). Objetiva de 50x.

A.1.2. SPA + surfatante + HCl em HP1

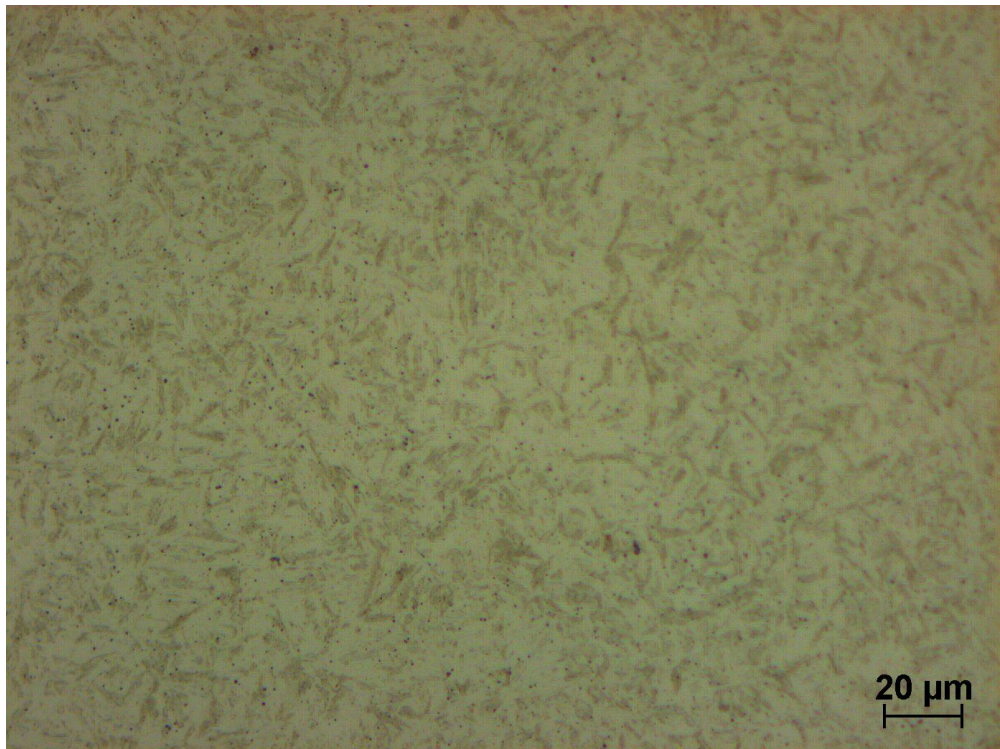


**Figura A.5 - Ataque descrito na Figura 3.8, com mais dois estágio de polimento de cerca de 60 segundos a 1 μm. Objetiva de 50x.**

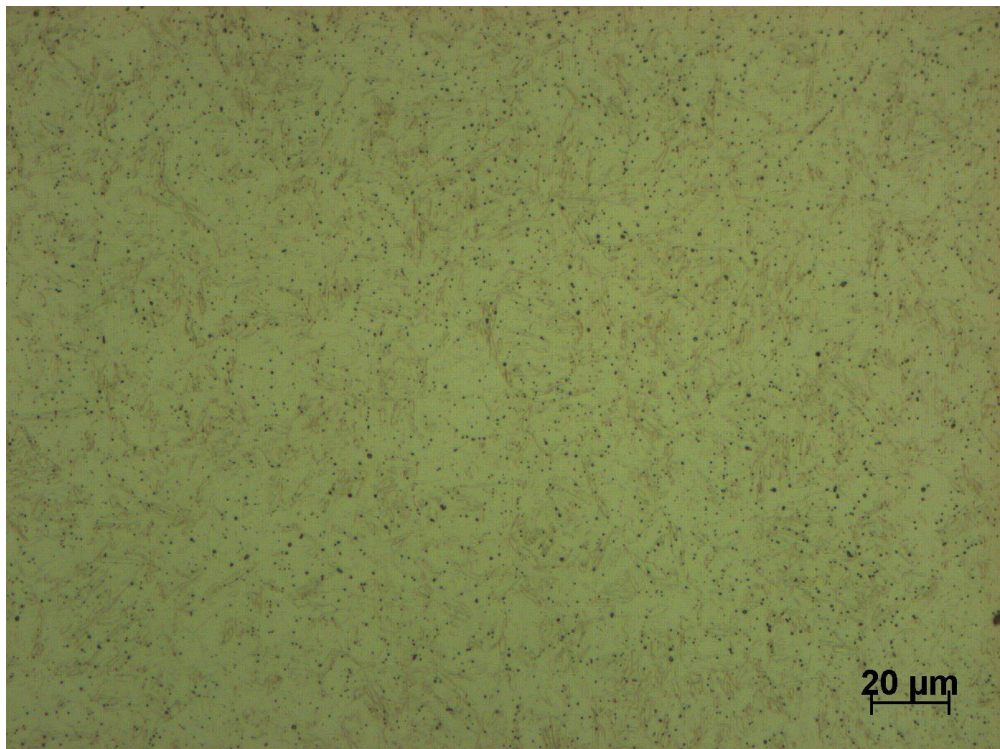


**Figura A.6 - Ataque descrito na Figura 3.8, com mais três estágios de polimento de cerca de 60 segundos a 1 μm. Objetiva de 50x.**

A.1.3. Hidróxido de Sódio e ácido crômico

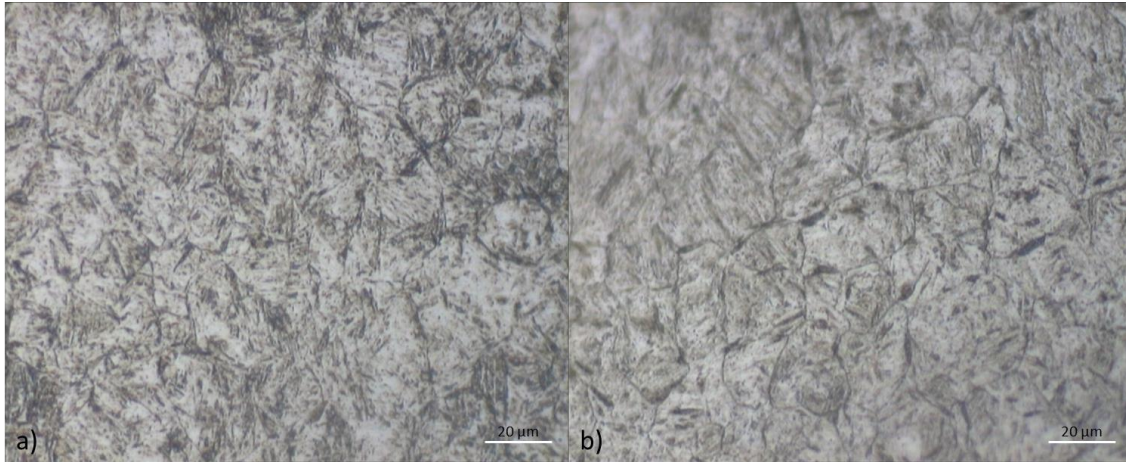


**Figura A.7 – Ataque eletrolítico a 3v com hidróxido de sódio durante 2 minutos. Objetiva de 50x.**



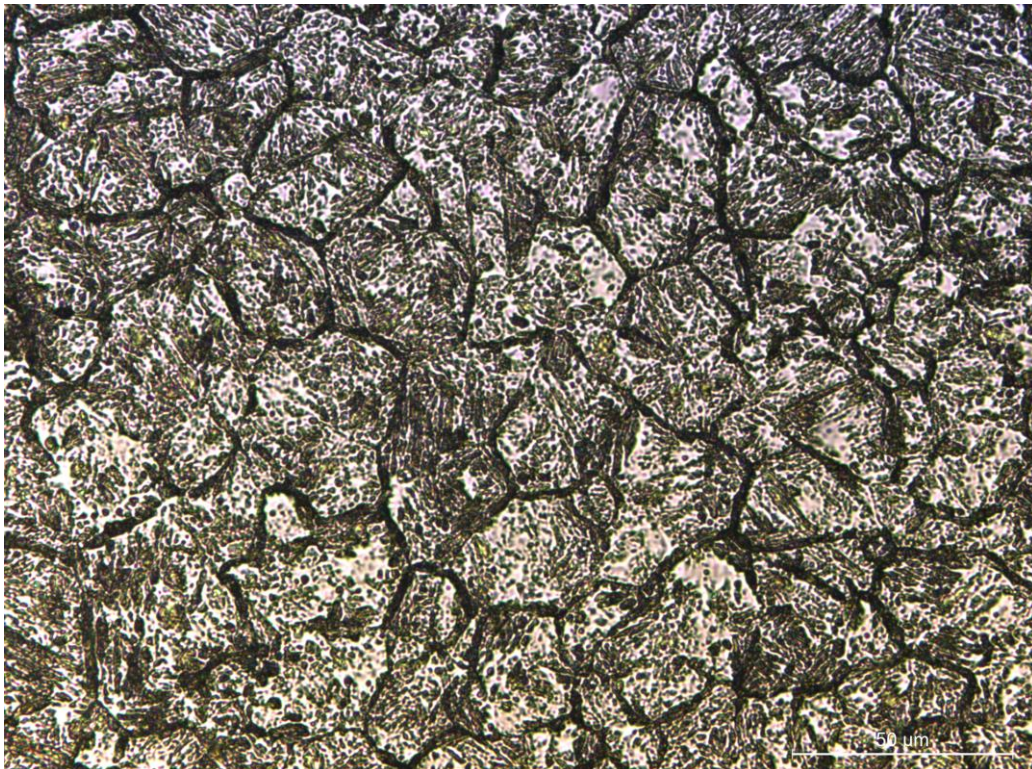
**Figura A.8 Ataque químico com ácido crômico durante 30 segundos. Objetiva de 50x.**

A.1.4. Nital 2%

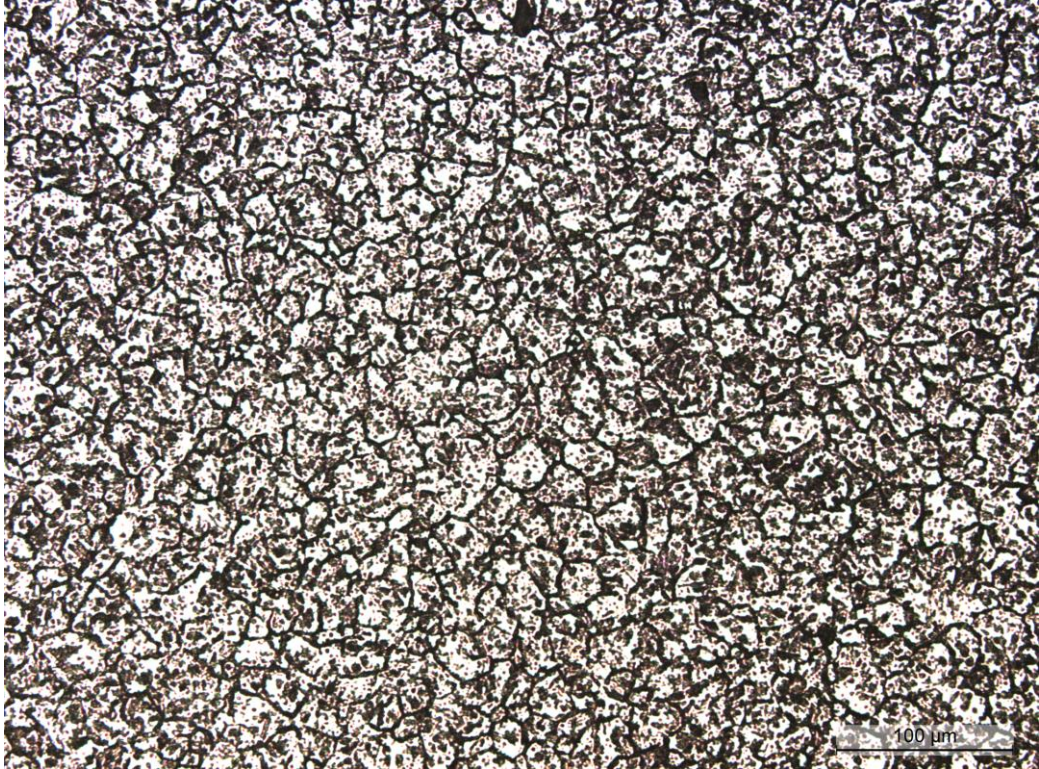


**Figura A.9 - a) Ataque químico com fricção durante 5 minutos com nital 2%, b) Ataque idêntico ao a) feito depois do mesmo, sem voltar a polir a amostra. Referente à Figura 3.9. Objetiva de 50x.**

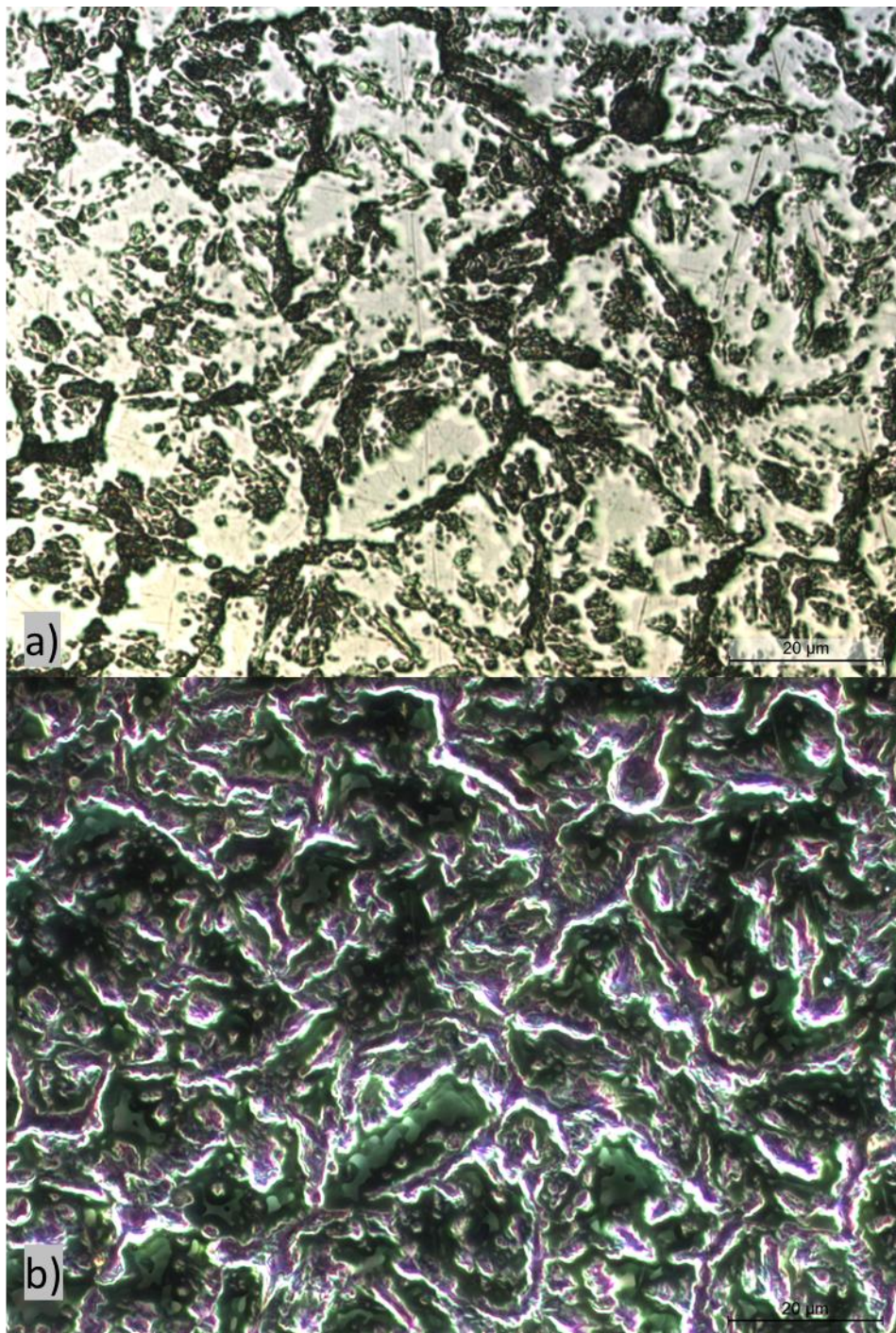
A.1.5. Nital 10%



**Figura A.10 - Estágio de polimento anterior ao da Figura 3.10, na amostra 12T em vez da 2T (têmpera de 1020 em vez de 990) que mostra haver interrupções no traço de PAGB mesmo antes de tirar a corrosão intragranular. Objetiva de 50x.**

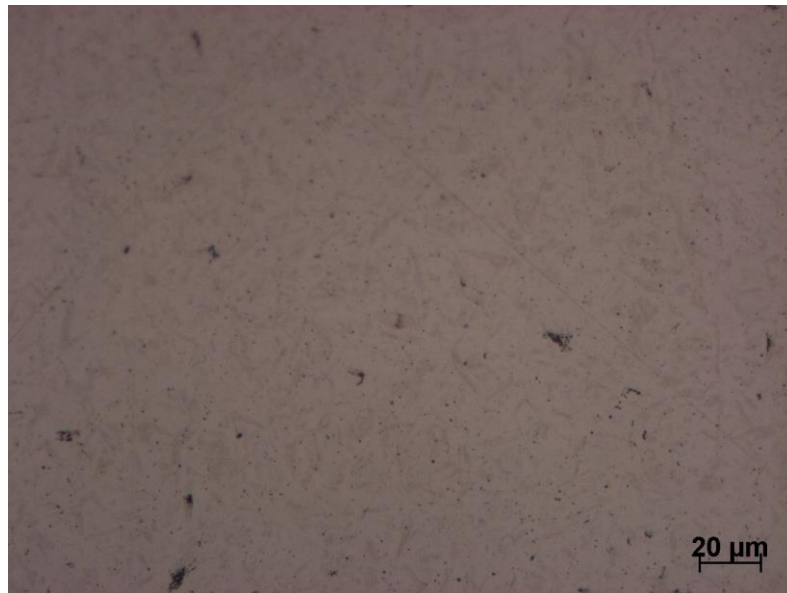


**Figura A.11 - Mesma superfície que a Figura 3.10, mas com uma objetiva de 20x.**

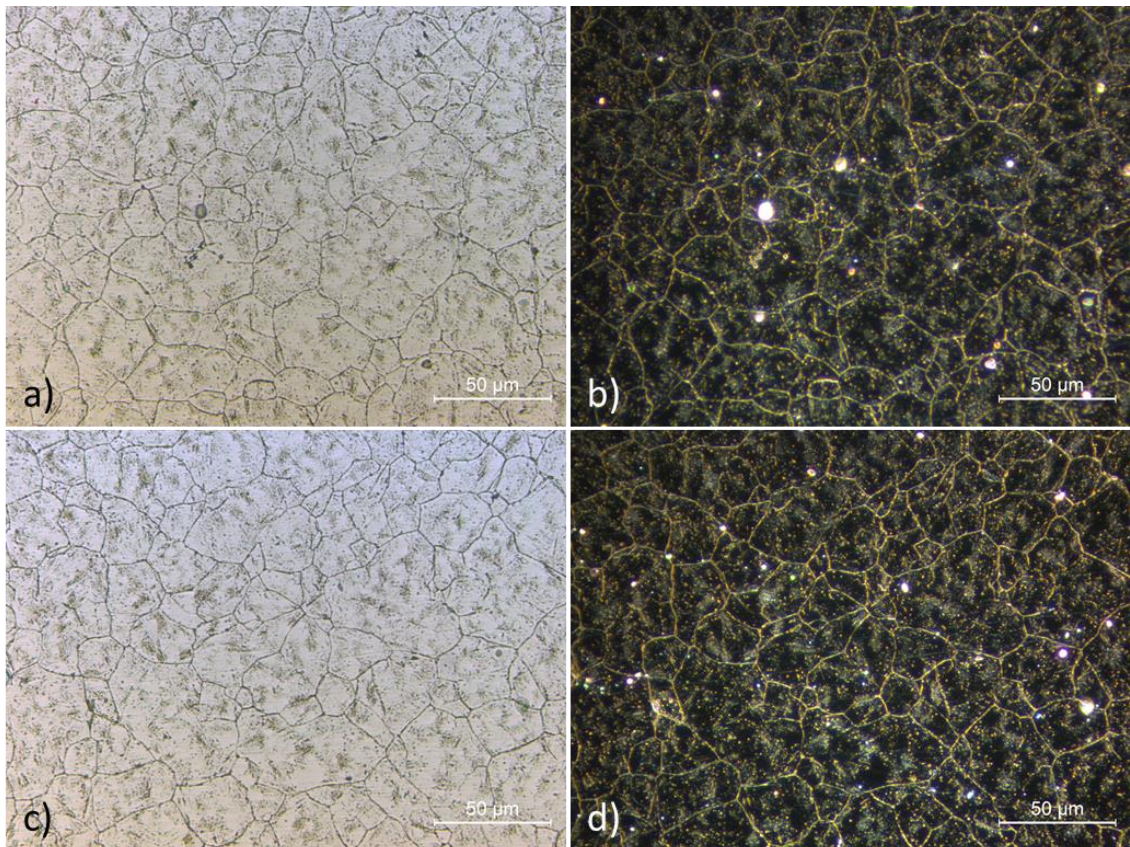


**Figura A.12 - Mesma superfície que a Figura 3.10, mas com uma objetiva de 100x.  
a) MO-BF. b) MO-DF. Observa-se a similaridade entre a rugosidade das PAGBs atacadas  
com a do pitting e corrosão intragranular.**

A.1.6. Nítrico a 50%

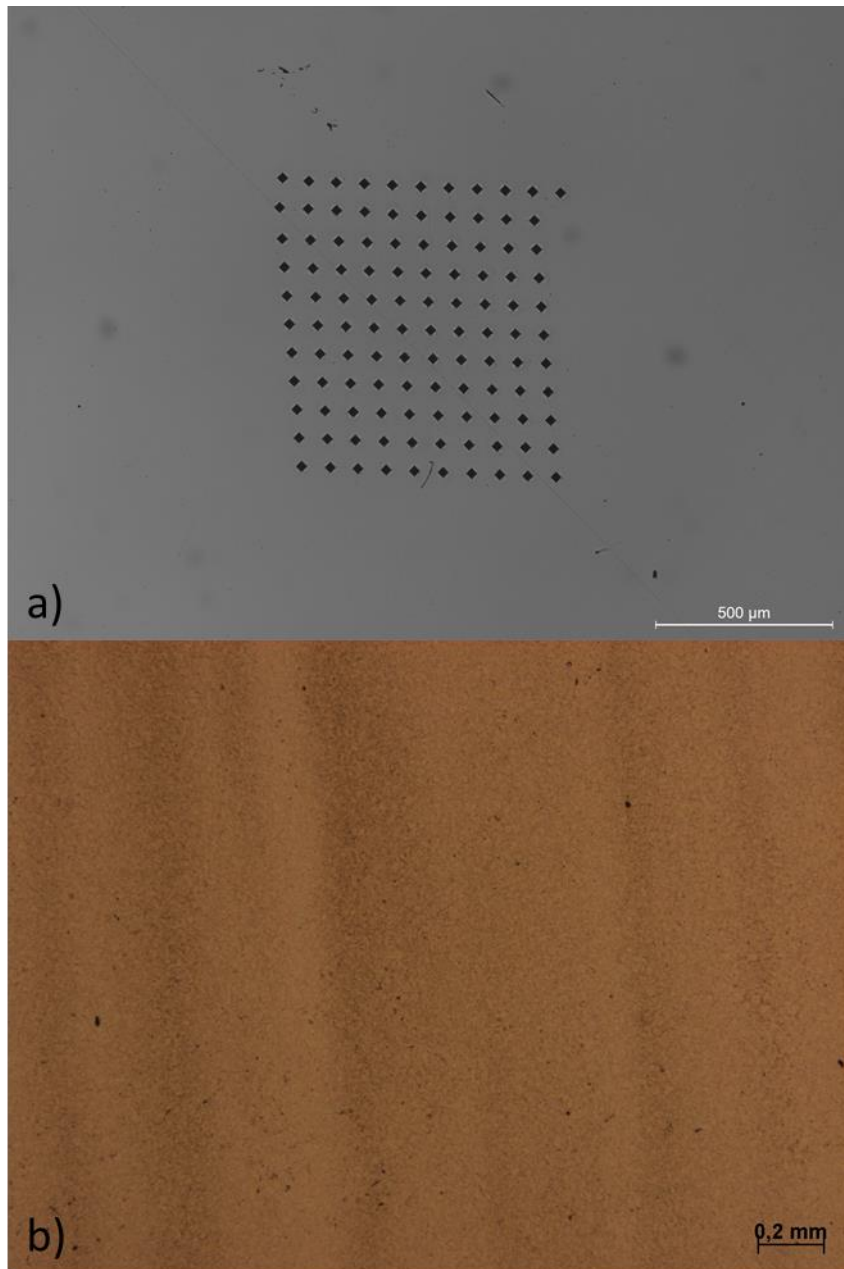


**Figura A.13 - Ataque eletrolítico com ácido nítrico a 50% durante o total de 4 minutos e 20 segundos (20+20+20+20+20+20+120+20) a 1.5V. Neste ataque, não houve uma contrastação visível das PAGBs. Referente ao capítulo 3.1, Figura 3.14. Objetiva de 50x.**



**Figura A.14 - Ataque idêntico ao da Figura 3.14. As micrografias a) e c) foram obtidas por MO-BF, e a b) e d) por MO-DF no microscópio Leica DMI5000 M. Objetiva de 50.**

## A.2. Indentações vs Bandas de segregação



**Figura A.15 - Comparação entre indentações e bandas de segregação sob a mesma ampliação. a) 10x10 indentações de 300g com um tempo de repouso de 15s. (mais uma primeira linha a servir de teste). MO-BF 5x. b) 2 minutos e 30 segundos de ácido nítrico 50% em H<sub>2</sub>O a 1.5V. MO-BF 5x. Referência à Figura 3.20.**

### A.3. Explicação detalhada do processo de análise das bandas em ImageJ e excel

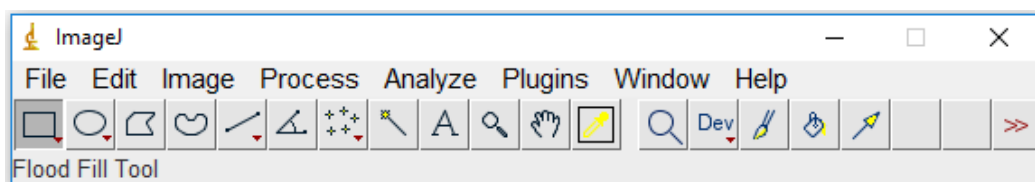
Aqui segue um guia passo a passo para a análise feita às bandas de segregação.

Primeiro precisamos duma micrografia que cubra várias bandas:



**Figura A.16 - Contraste com Peroxodissulfato de Amônio durante alguns segundos com um cotonete. Micrografia original. Objetiva de 5x.**

Abre-se a imagem com o ImageJ e ajusta-se o tamanho horizontal da imagem para 1024 pixéis. *Image* → *Adjust* → *Size*. Após te-lo feito, apurar o rácio pixel/ $\mu\text{m}$  com a escala da imagem.



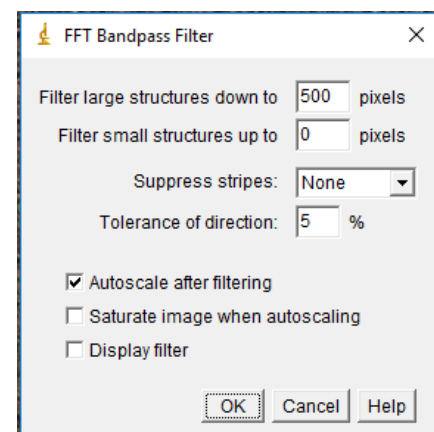
**Figura A.17 Interface principal do ImageJ.**

A partir daqui temos alguns métodos distintos, pois cada imagem tem as suas correções necessárias a serem feitas, seja contraste seja iluminação desigual.

#### A.3.1. Método de tratamento de imagem 1:

Para esta imagem vai-se corrigir a iluminação de fundo para termos uma análise de intensidade igual ao longo da imagem. Para isto basta ir a *Process* → *FFT* → *Bandpass Filter*.

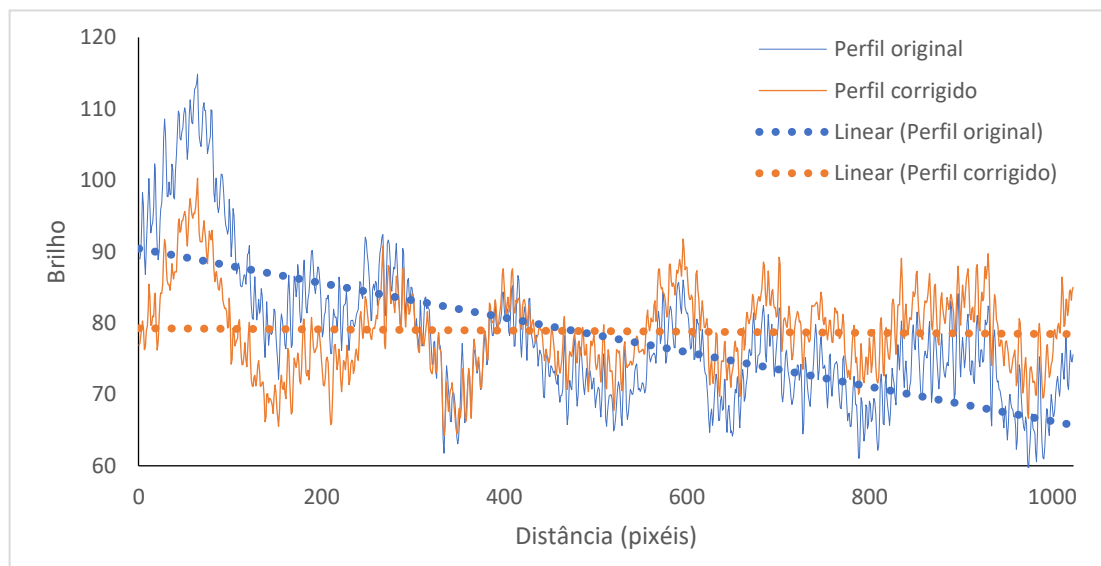
Não se quer filtrar pequenas estruturas portanto essa opção fica a 0. Dependendo do número de pixéis que escolhemos para as estruturas grandes, o efeito varia, mas cerca de 500 costuma resultar nisto:





**Figura A.18 - Mesmo que a Figura A.16, mas com a correção da iluminação de fundo.**

Tendo a imagem pronta, temos de retirar a escala da imagem *Analyze* → *Set Scale* → *Click to Remove Scale*. Depois escolhe-se uma área rectangular com a ferramenta *Rectangle*, cobrindo horizontalmente a imagem toda. Tendo isso feito, procede-se à análise do perfil dessa área, que nos dá um gráfico de intensidade em função da distância horizontal. Para isto basta ir a *Analyze* → *Plot Profile* para te-lo. A diferença entre uma imagem corrigida e uma imagem não corrigida por este método é a seguinte:

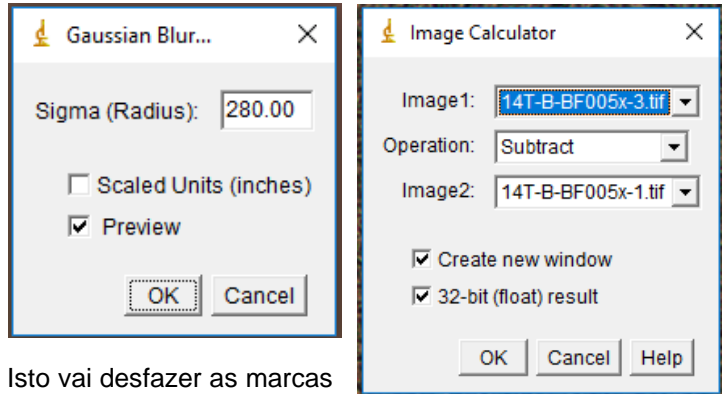


**Figura A.19 - Perfil de intensidade feito em ImageJ, da Figura A.16 (imagem original) e da Figura A.18 (imagem corrigida).**

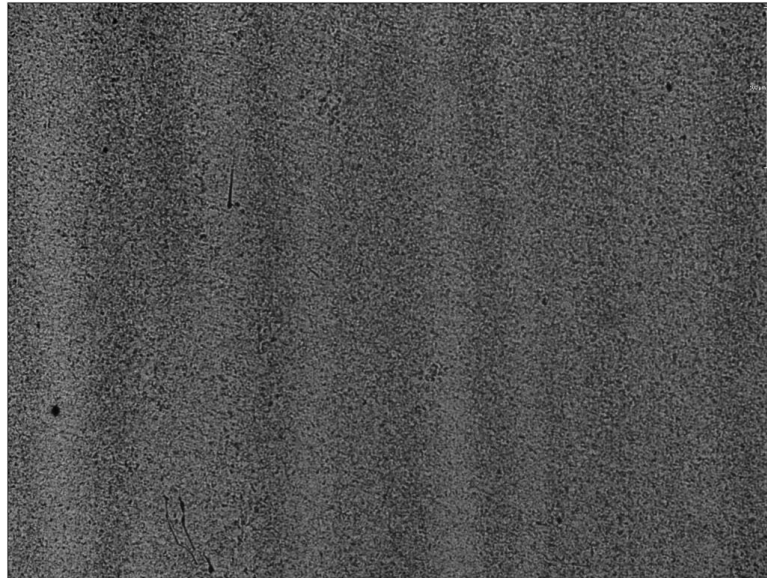
As linhas a picotado revelam o efeito do tratamento de imagem. A intensidade média por pixel horizontal é nivelada de modo a anular qualquer tendência que possa haver na imagem. Isto reduz o ruído, possibilitando uma FFT e posterior tratamento de dados mais objetivo.

### A.3.2. Método de tratamento de imagem 2:

Este método concentra-se mais no contraste. Abre-se duas imagens originais, e após ajuste do tamanho das mesmas para 1024 pixéis, corrige-se a iluminação de fundo pela técnica de subtração de imagem, onde a imagem subtraída vai ser uma versão da original, mas com um desfoco gaussiano com alcance de 280 pixéis. Isto vai desfazer as marcas das bandas de segregação, mas vai manter a tendência causada pela iluminação desigual ao longo da imagem.

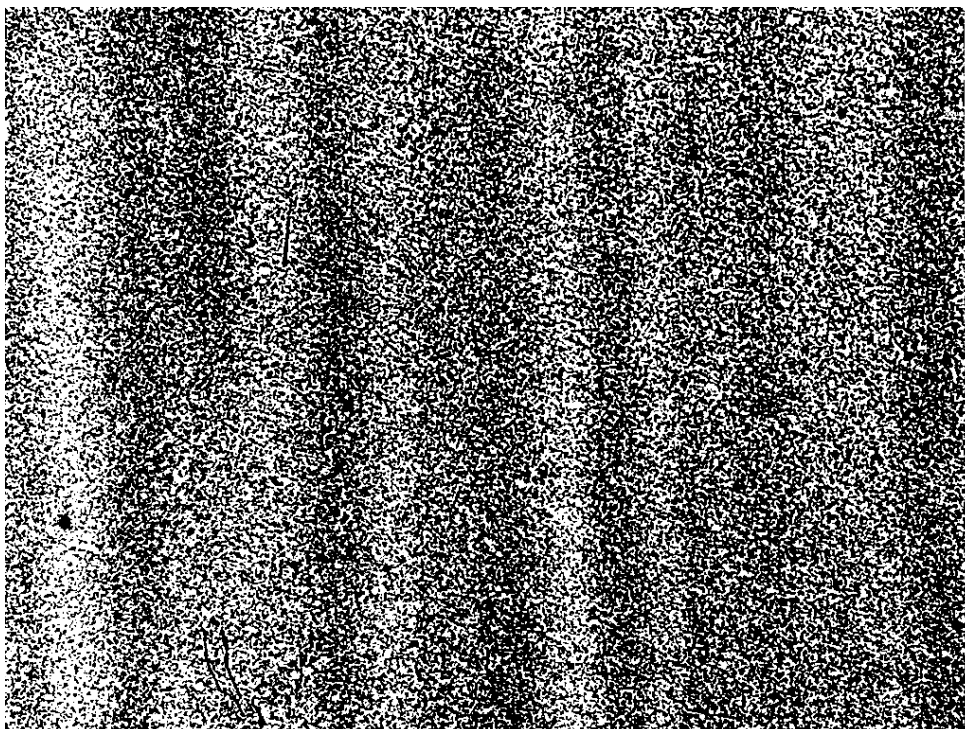


Após feito o desfoque, subtrai-se a original pela desfocada, criando uma janela com o resultado em 32-bit.



**Figura A.20 - Mesmo que a Figura A.16, mas com a correção do método 2.**

Com alguns ajustes de contraste e iluminação digitais pode-se melhorar a diferença visual entre bandas em *Image* → *Adjust* → *Brightness/Contrast*. Ao levar isto a um extremo (máximo contraste), consegue-se bons resultados visuais a nível de dados binários.



**Figura A.21 - Mesmo que a Figura A.16, mas com a correção do método 2 e aumento de contraste como descrito.**

Aqui o ajuste é diferente, mas os resultados são coerentes com o tratamento anterior. A tendência de iluminação ao longo da imagem é também reduzida.

#### A.3.3. Tratamento de dados

Tendo o gráfico, procede-se à análise de Fourier, mas em prol do baixo ruído, suaviza-se primeiro a curva do gráfico com um fator de 9. Se  $i$  = fator de suavização, então temos:

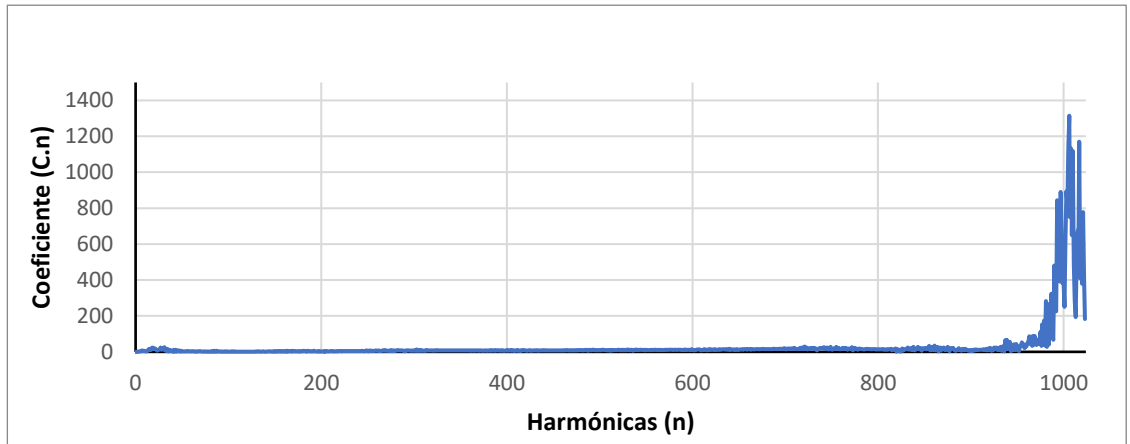
$$\text{fórmula da célula} = \frac{\text{Soma}(Ax:Ay)}{i}$$

Sendo (x-y) o alcance do fator  $i$ , centrado na célula em questão. Exemplo: =SOMA(A5:A13)/9. Os primeiros 4 e últimos 4 valores são iguais aos originais para manter os 1024 pontos necessários para a análise FFT.

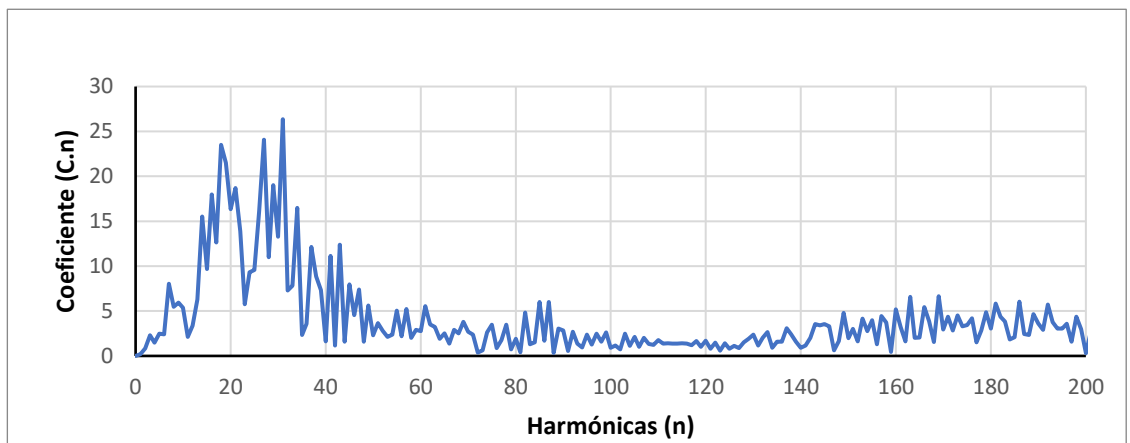
Este método de suavização da curva pode ser feito à curva proveniente do ImageJ (Brilho Vs distância (pixéis)) – método 1, ou apenas depois, à curva resultante do FFT (C.n vs número de ordem das harmónicas (n)) – método 2. O método 1 possui resultados mais consistentes e o ruído da análise FFT diminui consideravelmente. O método 2 embora tente suavizar a análise FFT, o ruído já lá está, e foi, portanto, descartado em detrimento do método 1.

Após suavizada a curva, faz-se a análise de Fourier, proveniente do Analysis ToolPak. Na seguinte coluna, usa-se a função IMABS do Excel, que devolve o valor absoluto (módulo) de um número complexo, um coeficiente que chamaremos de C. Depois faz-se outra coluna onde multiplica-se o valor devolvido pelo IMABS (chamaremos de coluna D, para não confundir com o C do coeficiente), pelo número da harmónica correspondente a esse valor – coluna B (temos 1024

harmónicas). Tendo a coluna D, temos o valor do nosso eixo vertical, que corresponde ao coeficiente do FFT, ponderado segundo as vezes que se repete (uma harmónica maior, significa que para uma amplitude  $x$ , diretamente proporcional ao coeficiente  $C$  houve tantas repetições da mesma quanto a harmónica  $a$  que diz respeito). A este eixo vertical, chamaremos  $C.n$  por simplicidade.



**Figura A.22 - Exemplo de gráfico do coeficiente ponderado da análise FFT em função das harmónicas que os constituem.**

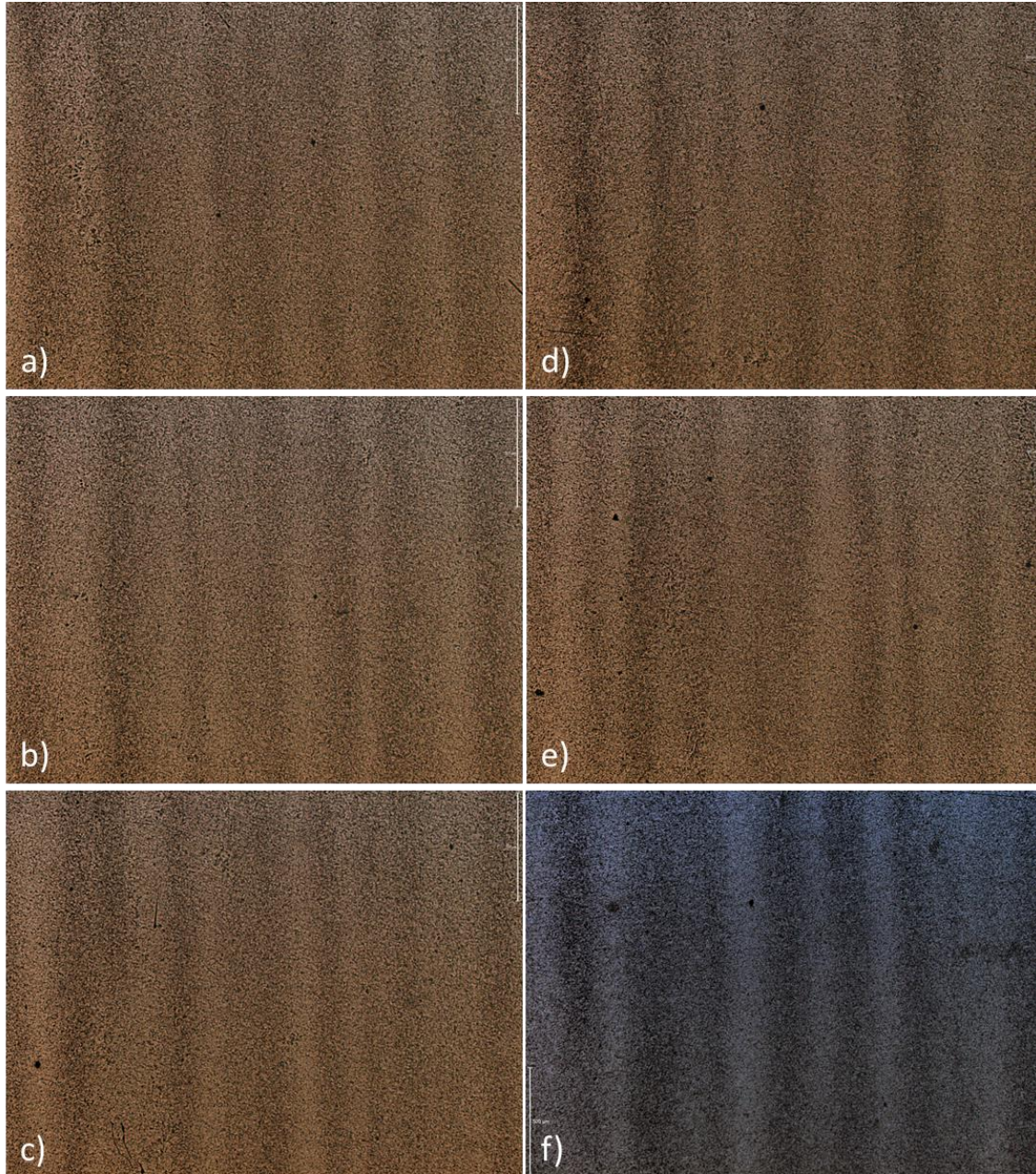


**Figura A.23 - Aproximação do gráfico da Figura A.22.**

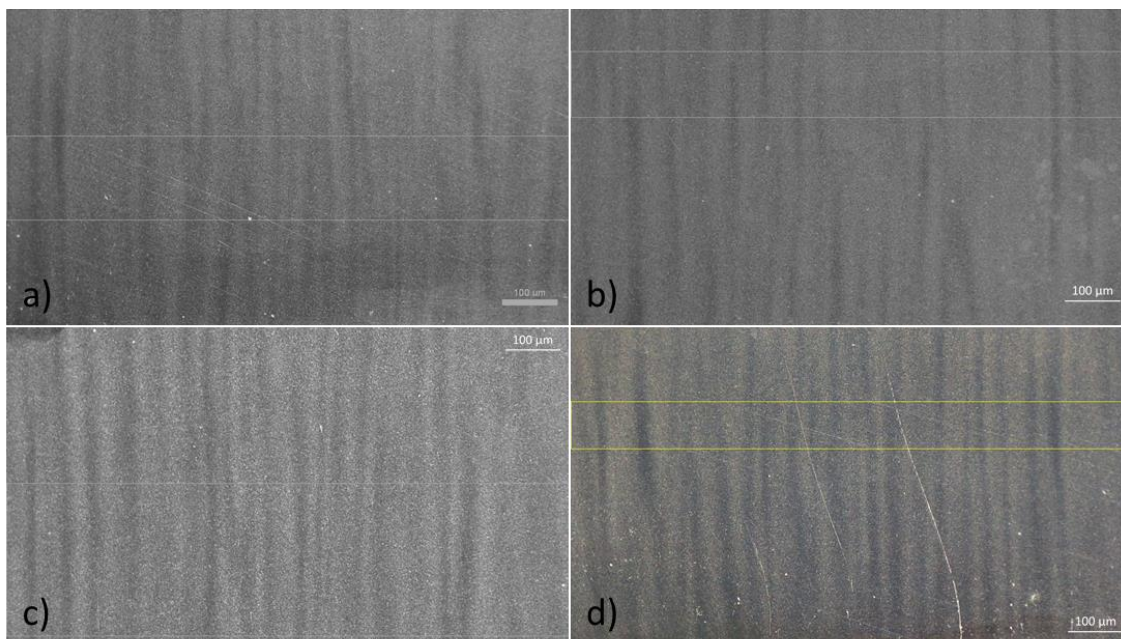
Após o pico que representa as periodicidades detetadas com maior frequência para a gama de valores que compreende os valores representativos das bandas de segregação, neste caso entre  $\sim 10$  e  $\sim 40$ , são escolhidos dois pontos para o qual se faz uma média ponderada do valor das harmónicas nesse domínio.

#### A.4. Análises às bandas de segregação

Aqui seguem os detalhes referentes às análises apresentadas nas figuras Figura 3.24 e Figura 3.25.



**Figura A.24 - Micrografias já tratadas segundo o método descrito no anexo A.3.1, correspondentes aos gráficos presentes na Figura 3.24. A posição relativa das micrografias corresponde à posição relativa dos gráficos na figura mencionada. a) MO-BF 5x / 1020°C b) MO-BF 5x / 1020°C c) MO-BF 5x / 1020°C d) MO-BF 5x / 1020°C e) MO-BF 5x / 1020°C f) MO-BF 5x / 990°C.**



**Figura A.25 - Micrografias já tratadas segundo o método descrito no anexo A.3.1 para a),b) e c), e no anexo A.3.2 para d), correspondentes aos gráficos presentes na Figura 3.25. A posição relativa das micrografias corresponde à posição relativa dos gráficos na figura mencionada. a) Lupa 2x / 990°C b) Lupa 2x / 990°C c) Lupa 2x / 1020°C d) Lupa 2x / 990°C. Estas micrografias foram tiradas com a lupa Leica S9i.**