



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

## CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE AÇOS HP COM DIFERENTES ESTADOS DE ENVELHECIMENTO

Erica Massae Yamachi Oshiro

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira Metalúrgica.

Orientadora: Renata Antoun Simão

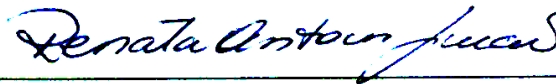
Rio de Janeiro  
Agosto de 2015

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE AÇOS HP COM DIFERENTES ESTADOS  
DE ENVELHECIMENTO

Erica Massae Yamachi Oshiro

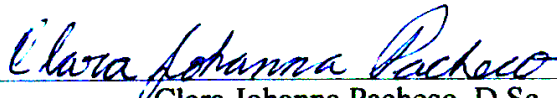
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO  
DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRA METALÚRGICA.

Examinada por:



---

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.



---

Clara Johanna Pacheco, D.Sc.



---

Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2015

Yamachi Oshiro, Erica Massae

Caracterização magnética de aços HP com diferentes estados de envelhecimento/ Erica Massae Yamachi Oshiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

IX, 65 p.: il.; 29,7cm

Orientador: Renata Antoun Simão

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 49-51.

1. Aços HP. 2. AFM. 3. MFM. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.



## **Agradecimentos**

À professora Renata Antoun Simão pela oportunidade e confiança de trabalhar com autonomia no laboratório de caracterização, pelo suporte como professora e amiga e por acreditar em meu trabalho.

À pesquisadora Maria Cristina Lopez Areiza pela atenção, orientação, paciência e ajuda tanto na qualificação profissional e pessoal;

À professora Gabriela Ribeiro Pereira pela confiança e orientação no desenvolvimento desse trabalho em conjunto.

À Clara Johanna Pacheco por me apoiar, pela atenção dada, horas dispensada vendo meu trabalho e pela simpatia.

À Monica Patricia Arenas Correa pela ajuda na compreensão do aço HP.

Aos meus amigos que me apoiaram e sempre estiveram por perto para me ajudar e também bisbilhotar.

A minha família que mesmo de longe acompanhou e incentivou cada momento.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Metalúrgica.

## CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE AÇOS HP COM DIFERENTES ESTADOS DE ENVELHECIMENTO

Erica Massae Yamachi Oshiro

Agosto/2015

Orientador: Renata Antoun Simão

Curso: Engenharia Metalúrgica

Este trabalho objetiva a caracterização das fases/precipitados magnéticos do aço inoxidável austenítico HP nos estados de envelhecimento I e V através do microscópio de força atômica (AFM) no modo magnético. O aço inoxidável austenítico HP é comumente utilizado na indústria petroquímica em fornos de reforma e de pirólise. A partir da premissa de que o envelhecimento provoca precipitações que modificam as suas propriedades magnéticas, imagens de microscopia de força magnética e curvas de forças magnéticas foram obtidas para amostras em diferentes graus do envelhecimento. Estas imagens e curvas foram tratadas e plotadas em gráficos para obter-se uma melhor visualização e comparação das diferentes regiões e dos estados de envelhecimento do material. Com os resultados deste trabalho foi possível afirmar que o estado de envelhecimento I é mais magnético que o estado V e, entre os carbetos presentes nas amostras, o NbC foi o que apresentou maior alteração magnética em relação aos demais.

Palavras chaves: MFM, Aço HP, estados de envelhecimento.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

## MAGNETIC CHARACTERIZATION OF HP STEEL IN DIFFERENT STAGES OF AGING

Erica Massae Yamachi Oshiro

August/2015

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study aims to characterize the phases of the magnetic precipitates of austenitic stainless steel HP through the magnetic mode of the Atomic Force Microscopy (AFM) by using two different stages: state of aging I and V. The austenitic steel HP is widely used in the petroleum industry on pyrolysis furnaces. From the assumption that aging causes precipitation that change the HP steel magnetic properties, magnetic force microscopy images and magnetic force-curves were obtained for samples at different stages of aging. Data were treated and plotted on charts to obtain a better visualization and comparison of the different regions and states of aging of the material. With results of this work it was possible to conclude that state of aging I is more magnetic than the state of aging V and among the carbides present in the samples, the NbC showed the largest magnetic change in relation to others.

Key-words: MFM, Steel HP, state of aging.

# ÍNDICE

Capítulo 1 _____	1
1.Introdução _____	1
Capítulo 2 _____	3
2.Revisão bibliográfica _____	3
2.1.Aços inoxidáveis austeníticos HP _____	3
2.2.AFM _____	6
2.2.1 Princípio de funcionamento _____	7
2.3.MFM _____	10
2.3.1 Sondas MFM _____	14
2.3.2 Dual Tip magnetic force microscopy (DT-MFM) _____	15
Capítulo 3 _____	16
3.Materiais e métodos _____	16
3.1.Descrição das amostras _____	16
3.2.Caracterização _____	17
Capítulo 4 _____	20
4.Resultados e Discussões _____	20
4.1 Amostras com ímã e ponta magnéticas moles: _____	21
4.1.1 Amostra no estado de envelhecimento I _____	21
4.1.2 Amostra no estado de envelhecimento V _____	24
4.2 Imagem sem ímã com ponta de magneto duro: _____	27
4.2.1 Amostra no estado de envelhecimento I _____	27



4.2.2 Amostra no estado de envelhecimento V _____	37
CONCLUSÕES _____	47
Referências bibliográficas _____	49
Anexo _____	52

# Capítulo 1

## 1. Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos do tipo HP vem sendo comumente utilizados na indústria de petróleo em tubos dos fornos de reforma por apresentarem boas propriedades mecânicas que atendem a situações severas de temperaturas e pressão. O aço da classe HP está constituído por uma matriz austenítica e uma rede primária de carbeto interdendríticos no seu estado bruto de fusão. A composição química desse aço é composta de cromo, níquel e carbono com adições de elementos de liga. Diferentes estudos têm demonstrado que os carbeto de cromo são os principais centros para a nucleação e propagação de falhas por fluência [1].

A escolha do aço HP para este uso se deve ao fato que tubos dos fornos de reforma trabalham em condições de aquecimento de até 1000°C com pressão de trabalho até 4MPa e devem possuir uma vida útil estimada para 100.000 horas. A liga austenítica Fe-Ni-Cr permite essas condições de trabalho, pois consegue manter suas propriedades mecânicas em temperaturas da ordem de 1.000°C[2]. Esta estabilidade do aço é alcançada pois o Ni estabiliza a austenita e inibe a transformação de fase no aquecimento e resfriamento e o Cr forma uma camada passivadora superficial, e também reduzir a carburização. O Nb deixa o Cr livre para formar a camada passiva, por meio da formação de carbeto mais estáveis do que o do carbeto de Cr, além de aumentar a resistência mecânica [3].

A duração de vida desses tubos dependerá de fatores a que estão sujeitos, tais como pressão, tensão aplicada cíclica ou não, temperatura, tempo de serviço entre outros fatores que podem envelhecer o material mais rapidamente e/ou ajudar no surgimento de trincas e corrosão que inviabilizem o seu uso.

O intuito desse trabalho é realizar a caracterização magnética com a técnica MFM de aços HP que apresentam estados de envelhecimento I e V. Esta caracterização é

realizada analisando a resposta magnética tanto dos precipitados como da matriz. A identificação e a composição química dos precipitados são feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo retroespalhado de elétrons (BSE) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Desta forma é possível correlacionar as imagens de AFM e MFM aos respectivos precipitados. Esse estudo auxiliará nos ensaios não destrutivos e complementa as análises para avaliação dos tubos de aço HP.

# Capítulo 2

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Aços inoxidáveis austeníticos HP

Os aços do tipo HP são aços desenvolvidos para suportar condições consideradas extremas como: operação em temperaturas elevadas, em regime contínuo e carregamento elevado tendo uma previsão de vida útil em serviço considerável. [4]

Temperaturas acima de 650°C são consideradas altas temperaturas e para essas temperaturas podem-se utilizar aços austeníticos, superligas endurecidas por solução sólida e superligas endurecidas por precipitação. A estabilidade estrutural dos aços é uma condição crucial, pois apesar das ligas apresentarem boa resistência mecânica em temperatura ambiente, nem sempre a estabilidade se mantém a altas temperaturas, ocorrendo então a falha em serviço. Normalmente essas falhas são oriundas da modificação da microestrutura que não foi capaz de se manter estável em elevadas temperaturas ocorrendo a difusão que favorece o coalescimento de precipitados, surgimento de novos precipitados, precipitação de fases deletérias e crescimento de grãos que acabarão por fragilizar o material. [5].

Os aços HP são um tipo de aço da família H (série “hot”) e, são aços fundidos para aplicações que demandam maior resistência a ciclos térmicos. Possuem em sua composição diferentes combinações de ferro-cromo e ferro-cromo-níquel. São resistentes à fluência e a oxidação a quente em temperaturas elevadas de até 1200°C. A segunda letra indica o teor de Cr e Ni da liga, podendo variar de A a Z conforme o teor destes. O aço HP possui os seguintes teores conforme Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Composição química da liga austenítica HP [6].

Elemento	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo	Fe
% em peso	26	35	0,35– 0,75	2,0	2,5	0,04	0,04	0,5	Bal

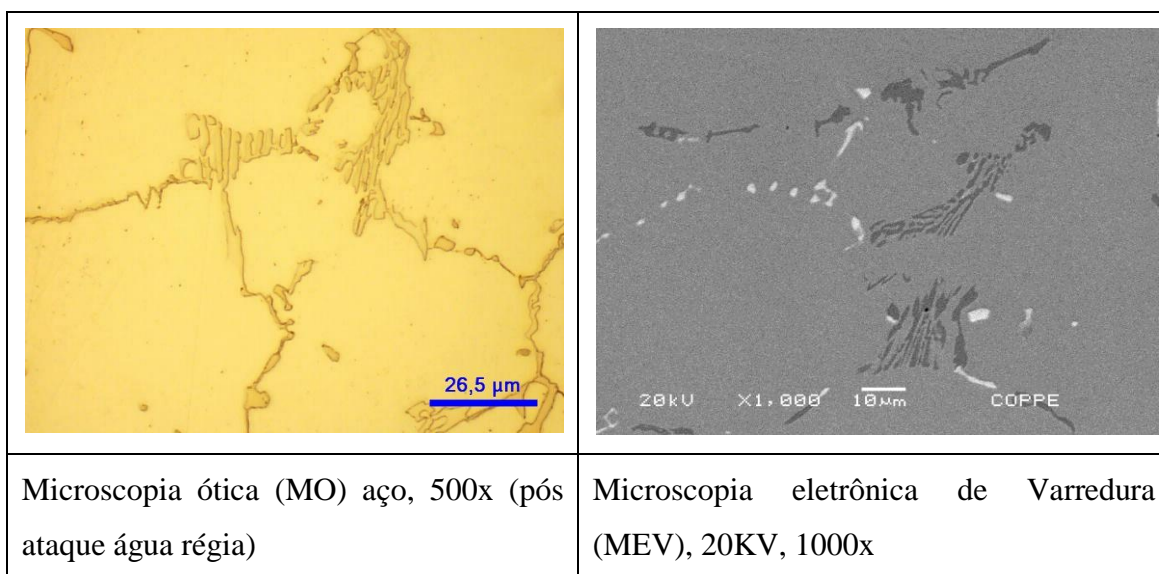
Além de cromo e níquel, as ligas HP têm sido modificadas com a adição de diferentes elementos. Existem essencialmente dois grupos de modificações de liga. O primeiro baseia-se na adição de tais elementos como Nb e W para melhorar a fluência e a segunda adicionam-se mais microligantes tais como Ti.

Estes tipos de microligas têm apresentado melhor desempenho na resistência à ruptura. Dentro deste grupo de tipos de liga os níveis de Si podem ser aumentados para aplicações em ambientes carburizados. A adição de Si geralmente provoca uma queda na propriedade de resistência à ruptura por fluência quando comparados com os tipos não utilizados em aplicações de carburização.

Devido ao seu elevado teor de níquel, a liga não é susceptível à formação de fase sigma. A microestrutura consiste de carbonetos primários maciços em uma matriz austenítica em conjunto com carbonetos finos que são precipitadas no interior de grãos austenita após envelhecimento a elevada temperatura.

Ligas tipo HP têm boas propriedades de usinagem e soldagem semelhantes às obtidas para aços tipo HT. [7]

A microestrutura do aço HP como estado de envelhecimento I (Tipo I) pode ser observada utilizando tanto microscopia óptica quanto microscopia eletrônica de varredura como apresentado na Figura 2.1.1:



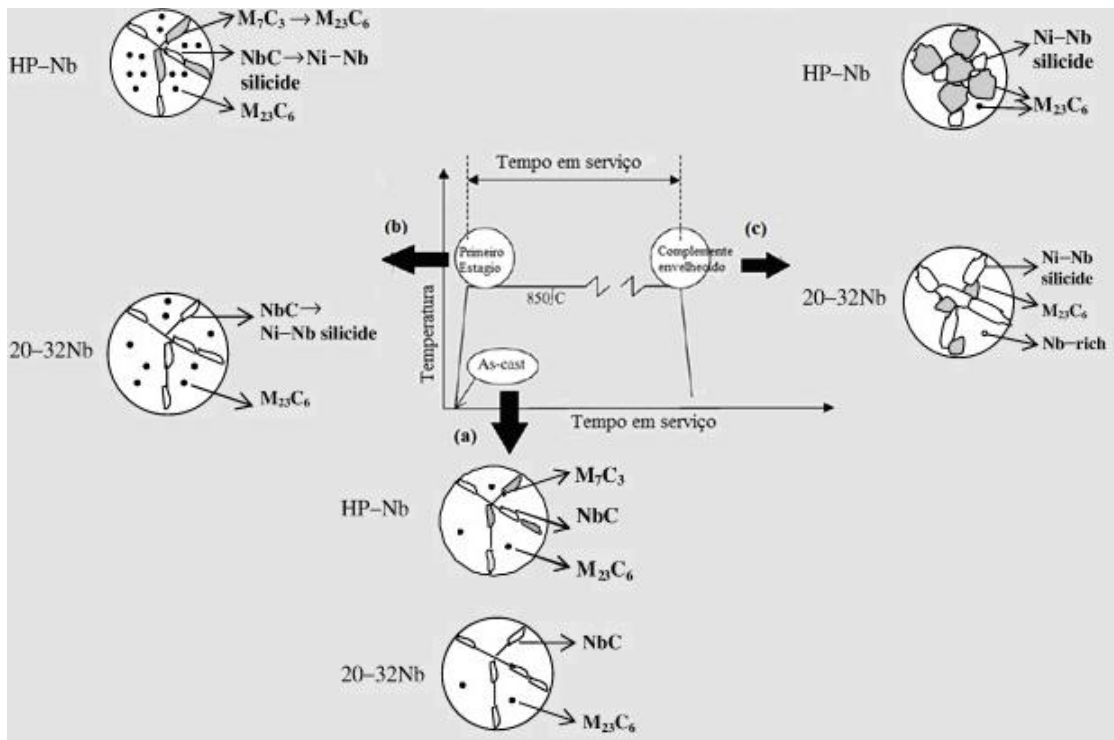
**Figura 2.1.1-** Amostra de aço HP do tipo I (a) microscopia óptica, (b) Microscopia eletrônica de varredura obtida com elétron retroespalhado

Essa aparência é conhecida como escrita chinesa ou esqueleto e se dá devido ao processo de sua fabricação, onde teores elevados de carbono (superior a 0,4% em massa) são obtidos por fundição por centrifugação para favorecer a formação da austenita, iniciando a solidificação pela formação de dendritas austeníticas crescendo na direção do líquido junto à parede do molde. Porém esse excesso de carbono provoca a saturação da austenita, provocando a precipitação da rede primária de carbeto eutéticos, complexos e grosseiros [8]. Cada fase formada é definida pela segregação anterior de seus elementos nesta área e da velocidade de resfriamento no processo de solidificação [9].

Os aços HP modificados pela adição de Nb-Ti possuem maior resistência à fluência e à permeação de hidrogênio por causa da maior complexidade dos carbeto eutético no contorno de grão comparado ao aços HP-Nb. Assim, a adição de titânio possibilita a redução da espessura dos tubos e o aumento da eficiência da troca térmica, possibilitando então o aumento da temperatura de operação das unidades de reação primária nos fornos de reforma [3], [8], [9].

Dois diferentes precipitados podem ser observados em amostras como fundidas e eles podem ser diferenciados através de imagem de elétrons retroespalhados em microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 2.1 (b) é possível observar a rede de carbeto interdendríticos do tipo  $M_7C_3$  (escuros), NbC (claros) e a matriz austenítica.

Shi *et al* estudou as transformações microestruturais que ocorrem durante o tempo de serviço na liga HP-Nb [8]. A Figura 2.1.2 apresenta uma comparação da evolução microestrutural formados na matriz austenítica nas ligas HP-Nb e 20-32Nb e mostra a progressão da formação microconstituente em três fases diferentes: como fundido (com carbeto primários do tipo NbC e  $M_7C_3$  rico em cromo), fase inicial do serviço, e condição completamente envelhecido. Observa-se que com o tempo de serviço ocorre a transformação dos carbeto  $M_7C_3$  em  $M_{23}C_6$ , precipitação secundária de  $M_{23}C_6$  e transformação do carbeto NbC em siliceto de Ni-Nb.

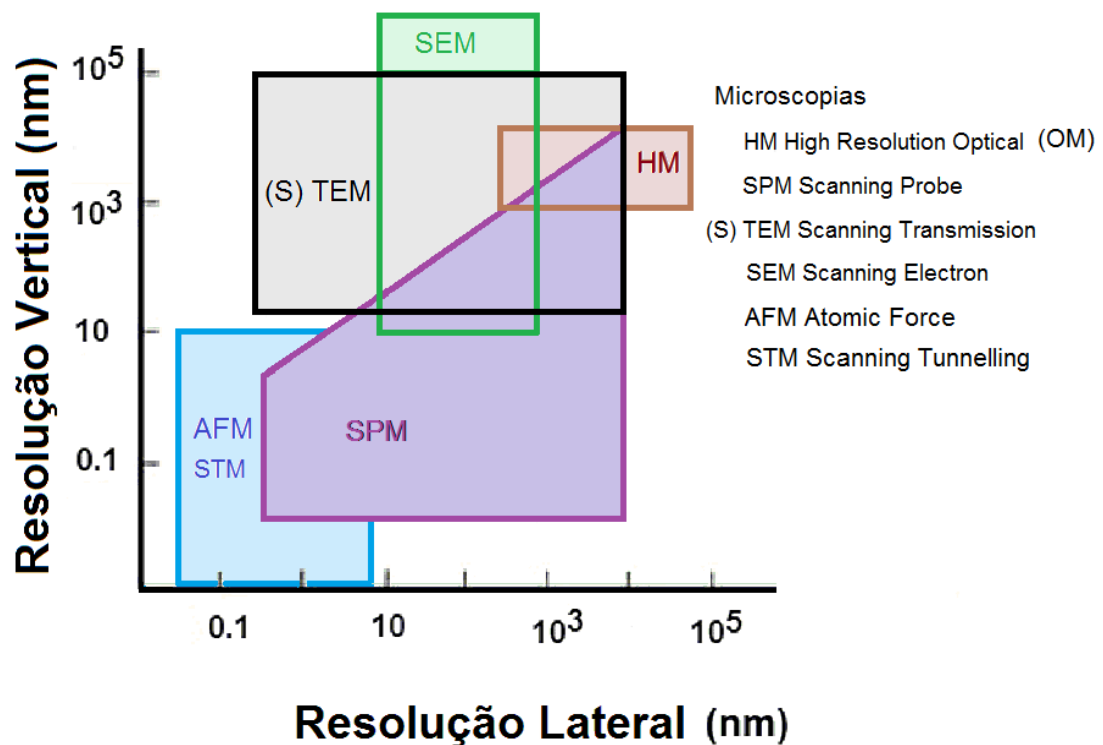


**Figura 2.1.2.** Comparação da evolução microestrutural que ocorre durante o trabalho em serviço. Estudos por [8]. (a) Material no estado bruto de fusão, (b) Precipitados no primeiro estágio, (c) Precipitados do material completamente envelhecido

## 2.2. AFM

O Microscópio de Força Atômica (AFM) como o próprio nome diz é um microscópio que funciona com base nas interações entre as forças atômicas, ele faz parte da família de microscopia de varredura por sonda (SPM), foi desenvolvido em 1986 por G. Binnig, Gerber e Quate. Nesse tipo de microscopia não se utiliza lentes com luz para focar e visualizar a amostra, ao invés disso utiliza-se uma sonda que entrará em contato com a amostra, e pela varredura da superfície nos retorna informações que serão convertidas por um computador mostrando, por exemplo, no caso do AFM a topografia daquela parte que foi analisada.

A técnica de AFM apresenta um elevado poder de resolução, Figura 2.2.1 com aumento de várias dezenas de milhões de vezes, pode obter imagens com resolução nas 3 dimensões, o que não ocorre em outras técnicas como microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) [10],[11].



**Figura 2.2.1.** Resolução de algumas técnicas de microscopia (adaptado de Teixeira, 2005)[12]

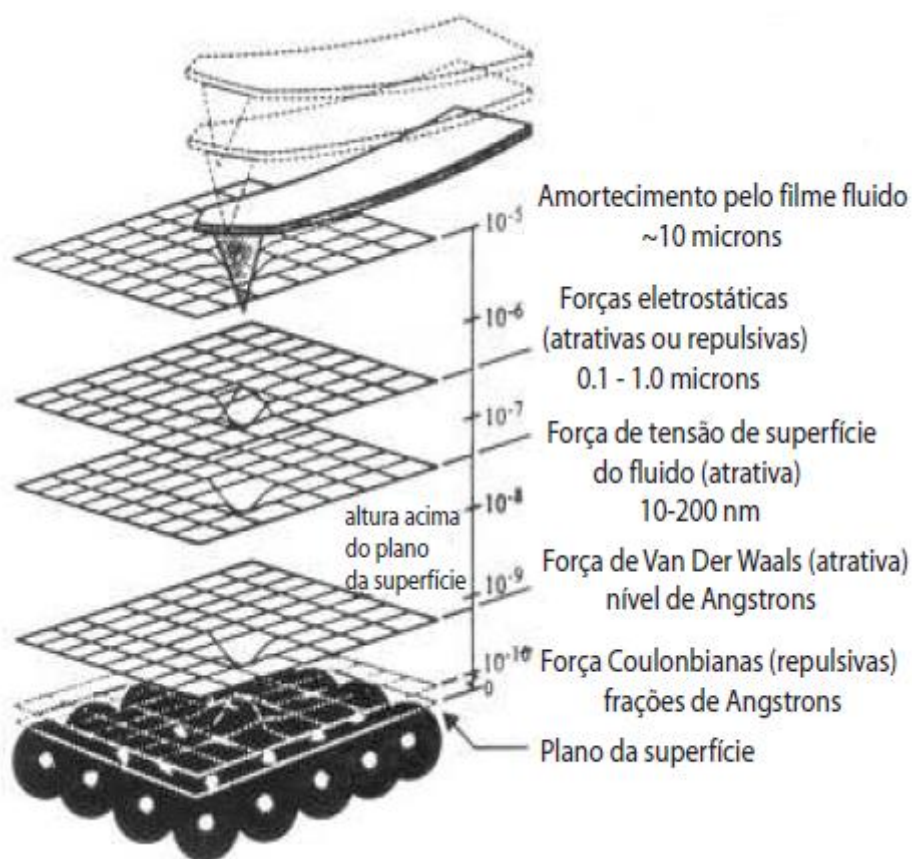
Entre as vantagens da técnica AFM está o fato das amostras não precisarem de tratamento ou preparação como recobrimento de superfície para ser condutoras de corrente elétrica como ocorre em algumas outras técnicas, além de poderem ser observadas em temperatura ambiente e sem necessidade de vácuo, permite estudos topográficos e mecânicos como a quantificação de rugosidade da amostra, medida de espessura de filmes, diferenciação de fases, dureza, rigidez, elasticidade e resistência, além da possibilidade de realizar varredura com a amostra imersa em líquido. [11]

### 2.2.1 Princípio de funcionamento

Uma sonda é varrida sobre a superfície da amostra e são medidas as forças de atração ou repulsão da ponta da sonda com a superfície da amostra, Figura 2.2.1.1. Essas forças de repulsão são explicadas pelo princípio de exclusão de Pauli (repulsão ocorre devido à distância dos átomos serem muito próximos a tal ponto que as nuvens eletrônicas da ponta da sonda e da amostra se repelem). As forças de atração já podem ser devidas diferentes forças como a de Van der Waals (polarização das moléculas),



químicas (ligações entre objetos), capilar (presença de líquido entre objetos) e eletrostática. (depende do tipo de materiais dos objetos) [9]



**Figura 2.2.1.1.** Relação de interações de força entre a sonda e a amostra.[16]

Para medida de força, uma ponta muito fina é presa numa haste chamada em inglês de *cantilever*. Esta haste é movimentada através de um sistema de piezoelétricos cerâmicos que auxiliam a varredura por meio de tensão aplicada contraindo e expandindo o piezoelétrico variando o deslocamento nos eixos x, y e z com precisão menor de Angstrom. No modo de contato, um circuito de realimentação mantém a força ou altura constante. Para a medida de forças, um mecanismo sensível de monitoramento ótico com um espelho, detector e feixe de laser é utilizado para verificar mudança nas interações entre amostra e sonda através da medida da deflexão da haste [10], [11] [13] [14] [15].

Na ponta da sonda do AFM possui um ápice de dimensões atômicas do qual se movimenta conforme a imposição da haste a qual é acoplada, Figura 2.2.1.2.

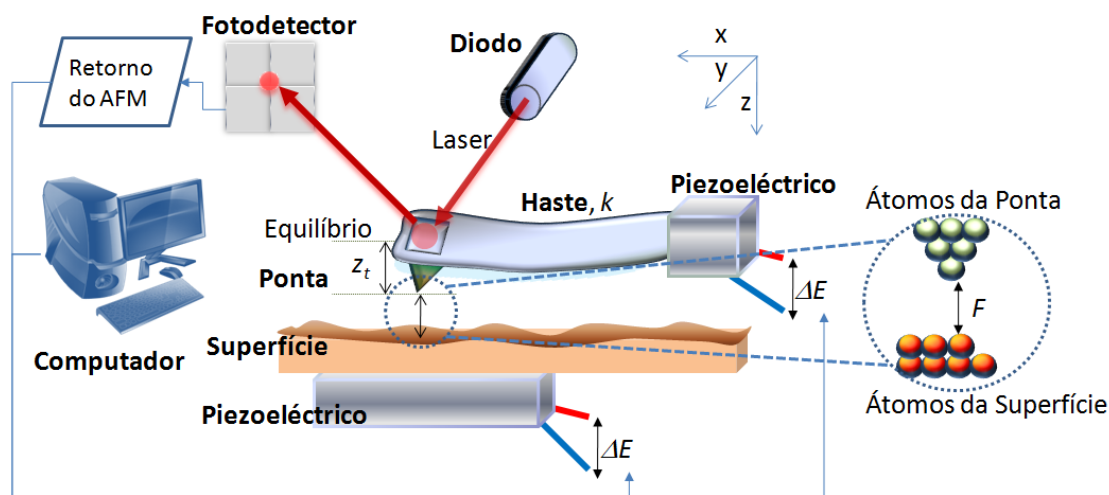


Figura 2.2.1.2. Esquema de funcionamento do AFM.(adaptado de [17])

Com a distância da ponta e amostra temos o seu modo de operação que pode ser considerado como modo contato ou modo não contato, modo contato intermitente, entre outros.

No modo contato a ponta é mantida a uma força constante na condição de equilíbrio estático a distância de poucos angstroms da superfície da amostra (há repulsão eletrônica nessa distância que deflete a haste), as deflexões da haste são detectadas e processadas gerando a imagem topográfica da superfície. Esse modo é utilizado geralmente para amostras duras, sem riscos de danificação.

No modo dinâmico a haste é oscilada acima da superfície numa distância em geral superior ao modo contato (dezenas a centenas de Angstroms). Neste regime, a interação entre a ponta e a amostra pode oscilar entre interações de repulsão e interações de atração. Essas interações alteram a vibração da haste, variando sua amplitude e diminuindo a frequência de ressonância. O circuito de realimentação mantém a amplitude de oscilação constante ajustando a distância entre a ponta e a amostra e esses dados darão uma imagem de força atômica detectada. Esse método é utilizado para materiais não rígidos ou quando se deseja obter informações adicionais sobre a amostra

como suas propriedades viscoelásticas. Além disto, a detecção em fase do sinal melhora significativamente a relação sinal-ruído, permitindo medir variações em fase e amplitude da onda com grande sensibilidade.

Esse método é utilizado praticamente em qualquer tipo de material, pois diminui o atrito e agride menos a superfície. [18]

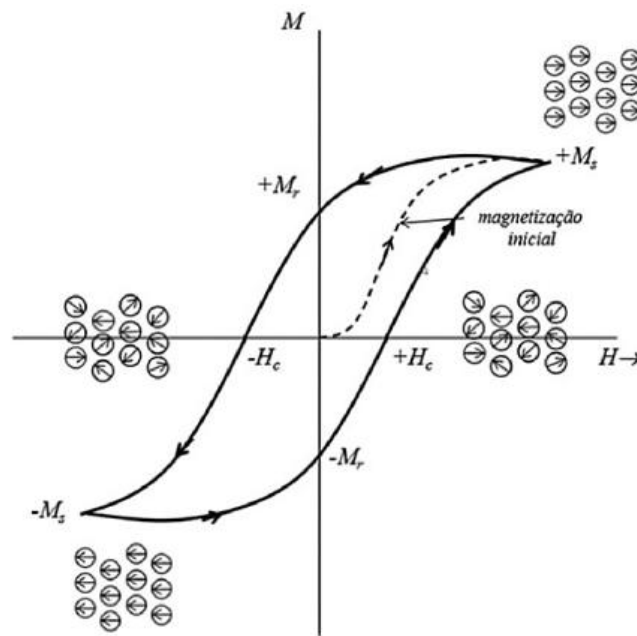
## **2.3.MFM**

No presente trabalho foi utilizado o AFM no modo de contato intermitente com sondas magnéticas, ou seja, Microscopia de força magnética (MFM), nesse tipo de análise há uma interação magnetostática dipolo-dipolo entre a ponta e a amostra. Onde a força total magnética que se obtém na direção z é a soma das forças entre cada dipolo da ponta e da amostra [13],[14].

A sonda geralmente possui hastes de silício ou nitreto de silício e são recoberta por um filme fino magnético de cobalto.

As amostras e as sondas podem ser consideradas de magneto duro ou mole, onde mole são os materiais de fácil magnetização e desmagnetização e os duros são os materiais que após a magnetização se mantêm magnetizados ou são magnetos permanentes, a curva de magnetização que cada material apresenta é chamada de curva de histerese, Figura 2.3.1. O campo aplicado para reduzir a magnetização à zero é chamado de campo coercivo, ou coercitividade ( $H_c$ ).

Os magnetos duros são materiais que necessitam de um campo magnético externo alto para se magnetizarem e apresentam magnetização residual alta. Os magnetos moles são materiais que se magnetizam com mais facilidade e apresentam magnetização residual baixa ou nula quando o campo externo é desligado.



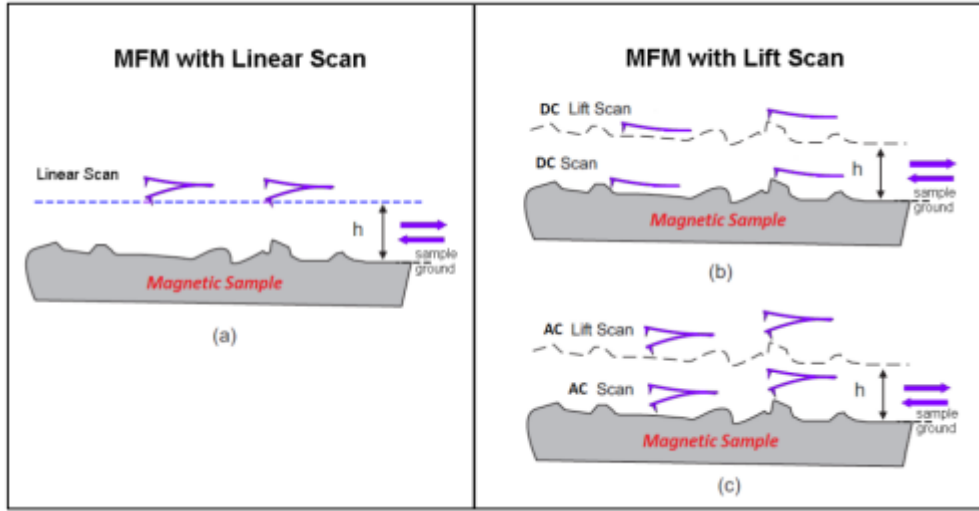
**Figura 2.3.1** Curva de histerese [22]

Na curva de histerese, Figura 2.3.1 é possível identificar os pontos de máxima saturação de magnetização indicado por  $M_s$  e a magnetização residual por  $M_r$ .

A distância entre a sonda magnética e a superfície da amostra desempenha papel importante, se a ponta é trazida para a região de forças de curto alcance, a imagem resultante carrega principalmente informações topográficas, porque dessa distância a imagem topográfica predomina sobre o contraste magnético. Sua origem envolve muitas outras forças, como eletrostática ou Van der Waals, forças de capilaridade ou da mecânica quântica.

No entanto, a força magnética de longo alcance tem efeito apenas no caso de distância apropriada da ponta e amostra, onde a imagem resultante seria a representação de campo magnético (contraste magnético) [19].

Durante o primeiro passe, uma imagem de topografia de uma linha de varredura é adquirida no modo de contato. Em seguida, a ponta é levantada a uma altura específica acima da superfície (lift mode) e os perfis magnéticos (*phase-shift* - desvio de fase e *vertical deflection* - deflexão vertical) são adquiridos enquanto a ponta refaz a mesma linha com a sonda em uma distância da superfície constante, seguindo a topografia previamente gravada, como apresentado na Figura 2.3.2.:



**Figura 2.3.2** (a) MFM no modo linear ou altura constante, (b) Modo estático MFM, (c) Modo dinâmico MFM com altura acima da superfície [20].

Este método produz imagens livres de artefatos topográficos. A deflexão vertical é proporcional à força magnética que atua sobre a ponta magnética. Se o braço de suporte oscilante é considerado como um oscilador harmônico linear, o desvio de fase é aproximadamente proporcional à segunda derivada da componente vertical da indução magnético local da amostra. [21]

No modo dinâmico o *cantilever* oscila perto ou na frequência de ressonância  $\omega_0$  com uma força de excitação  $F_{exc}(\omega)$  (Figura 2.3.2(c)). Quando a ponta interage com a superfície, o movimento é afetado por esta interação  $F_I$  que muda com a distância e o sistema irá reagir como um oscilador harmônico amortecido. [20]

$$z'' + \gamma z' + \omega_0^2 z = \frac{F_{exc}(\omega)}{m_e} + \frac{F_I(z)}{m_e} \quad (2.3.1)$$

Onde  $z''$  e  $z'$  são a segunda e primeira derivada com o tempo da distância ponta-amostra,  $m_e$  é a massa efetiva da sonda,  $\gamma$  é o coeficiente de amortecimento e  $F_{exc}(\omega) = F_0 \cos(\omega t)$ .

A solução de estado estacionário do sistema é:

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t - \varphi(\omega)) \quad (2.3.2)$$

Onde  $A(\omega)$  e  $\varphi(\omega)$  são dados por:

$$A(\omega) = \frac{F_0}{m_e} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \quad (2.3.3)$$

$$\varphi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (2.3.4)$$

Se considerarmos apenas o caso de pequenas oscilações e pequenos gradientes de força, nós podemos fazer uma aproximação à primeira ordem de  $F_1$ .

$$F_1(z) \approx F_1(z_0) + z \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (2.3.5)$$

Esta suposição é justificada no contexto do MFM onde a detecção é a uma altura  $z_0$  de várias dezenas de nanômetros acima da superfície, com baixa amplitude de vibração (no caso,  $z_0 \sim 100$  nm enquanto que a amplitude de oscilação  $z$  são poucas dezenas de nm. A equação será então:

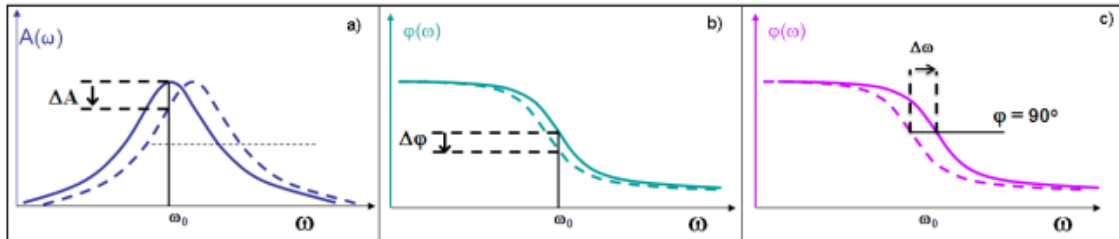
$$1. \quad z'' + \gamma z' + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m_e} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0)\right) z = \frac{F_{\text{exc}}(\omega)}{m_e} + \frac{F_1(z_0)}{m_e} \quad (2.3.6)$$

$\frac{F_1(z_0)}{m_e}$  não depende do tempo e vai induzir a uma deflexão estática no cantilever

$\frac{\partial F}{\partial z}$  irá provocar uma variação na ressonância do sistema como equação 2.3.7

$$\omega_m = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F_1}{\partial z}(z_0)\right) = \sqrt{\frac{k}{m_e}} \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F_1}{\partial z}(z_0)\right) \quad (2.3.7)$$

Para interações atrativas, o gradiente de força é positiva, a curva de ressonância é deslocado no sentido de frequências mais baixas (para um gradiente de razão oposta, força repulsiva). Como o sistema é excitado a uma amplitude de vibração fixa igual ou perto de  $\omega_0$ , a amplitude e a fase da oscilação da alavanca é alterada (Figura 2.3.3).



**Figura 2.3.3** Representação gráfica da variação de interação da ponta-superfície na resposta do oscilador. a) Um gradiente de força atuando na mudança de frequência de ressonância da ponta e na mudança de amplitude; b) A mudança de fase; c) Um ciclo de feedback mantém a fase constante e a mudança de frequência.

Na primeira e segunda leitura, interações magnéticas irão deslocar a frequência de ressonância do cantilever. Esta mudança é proporcional ao gradiente de força sentida pela ponta e pode ser medida de três maneiras [20]:

Modo de Amplitude (AM): também é conhecido como "Tapping mode". Neste modo, a amplitude é utilizada como um parâmetro de realimentação e os parâmetros observáveis são a amplitude de oscilação e a mudança de fase (Figura 2.3.3 (a) e 2.3.3.(b)). O gradiente de força da equação do oscilador harmônico amortecido é:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\Delta A \cdot 3^{1.5} \cdot \frac{K}{2} \cdot Q \cdot A_0 \quad (2.3.8)$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\Delta \phi \cdot \frac{K}{Q} \quad (2.3.9)$$

K é a constante de mola do cantilever,  $Q = \omega_0 / \Delta\omega$ : o fator de qualidade do sistema de vibração,  $\omega_0$  a frequência de ressonância e  $A_0$  a amplitude de oscilação do cantilever na frequência de ressonância. O modo dinâmico AM é o mais utilizado em ar. Este é o modo escolhido nesse trabalho para as medições.

Modo de Frequencia Modulada (FM): Também conhecido como modo de fase de ciclo fechado. Este modo usa o sinal de fase como um sinal de erro para um ciclo de realimentação, e a frequência de excitação é modificada para manter constante a fase constante (Figura 2.3.3(c)). A imagem é, então, um gráfico da frequência de ressonância do cantilever.

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -2K \cdot \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (2.3.10)$$

(Se  $\partial F/\partial z \ll K$ )

### 2.3.1 Sondas MFM

Sondas utilizadas em medidas de força magnéticas são sondas AFM padrão com revestimento magnético duro ou mole. Estes tipos de sondas induzem comportamentos diferentes [20] [24]:

1. Sondas de revestimento magnético duro e amostras magnéticas duras: Durante a varredura ambas as magnetizações permanecem intactas porque sua coercitividade é muito forte e não muda.

2. Sondas de revestimento magnético duro e amostra de material magnético mole e vice-versa: O material magnético mole irá reagir com o campo de dispersão do magneto duro e apresentará um comportamento livre de histerese.

3. Sondas de revestimento magnético mole e amostra de materiais magnéticos mole: ambos os materiais mudarão sua magnetização de uma forma contínua.

### **2.3.2 Dual Tip magnetic force microscopy (DT-MFM)**

Segundo Precner [25] o método MFM onde ocorre a primeira varredura faz com que a imagem obtida da topografia não seja somente topográfica, pois tal contato perturba a magnetização da amostra explorada. Para evitar a amostra tocar a ponta magnética, é apresentada uma nova abordagem para a digitalização do campo magnético ao segregar as varreduras topológicas e magnéticas com duas pontas diferentes, localizadas em um cantilever cortado. A abordagem visa minimizar a perturbação da amostra magnetizada, que pode ser um grande problema em imagens convencionais MFM de amostras magnéticas macias.

A ponta não magnetizada é usada para topografia e a ponta magnetizada para a imagem no campo magnético. Esse método é chamado de DT-MFM.

Como esse método não foi empregado nesse trabalho o assunto não será aprofundado. Esse trabalho nos ajudou a compreender as marcas deixadas devido ao formato e tipo de sonda utilizada para fazer imagens MFM, também nos auxiliou a entender que devido aos campos magnéticos da mesma, não importa se a imagem foi feita a diferentes alturas como a 70nm ou 100nm, esse efeito é sempre notado.

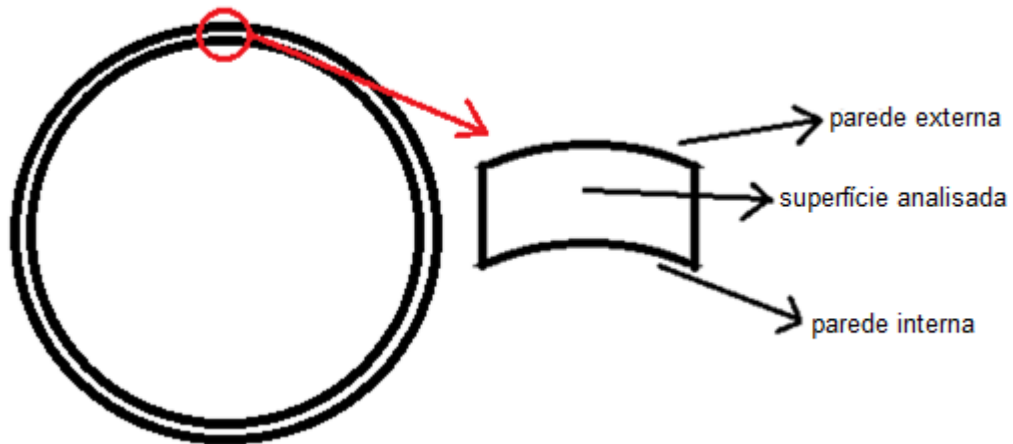


# Capítulo 3

## 3. Materiais e métodos

### 3.1. Descrição das amostras

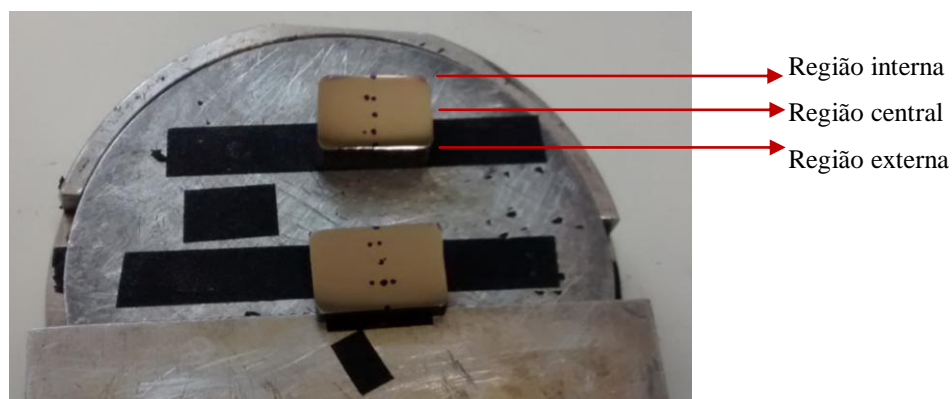
No presente estudo foram analisadas duas amostras, uma com estado de envelhecimento I (Tipo I) e outra no estado envelhecimento V (Tipo V). As amostras foram cortadas na seção transversal de um tubo de 112mm de diâmetro e de espessura de 12mm. As dimensões aproximadas das amostras são 12x10x2mm, Figura 3.1.1.



**Figura 3.1.1** Esquema representativo das amostras tiradas do tubo de 7 polegadas.

A amostra tipo I esteve submetida a uma temperatura de operação de aproximadamente 600°C. Enquanto a amostra do tipo V submetida a uma temperatura de 1.000°C.

As amostras foram marcadas com uma caneta de tinta porosa para facilitar a identificação dos precipitados nos equipamentos de caracterização MEV e AFM conforme apresentado na Figura 3.1.2.



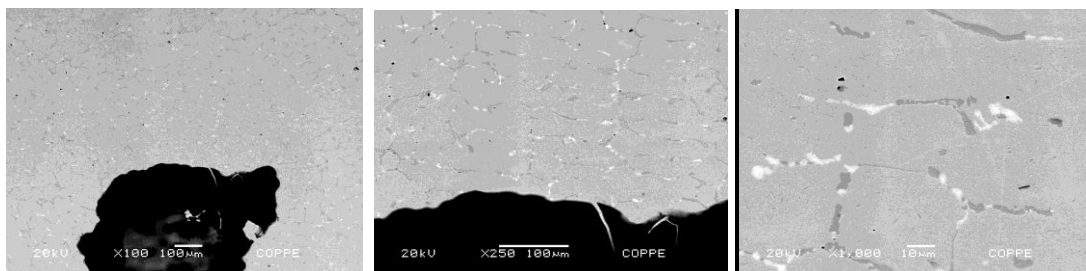
**Figura 3.1.2** Amostras marcadas antes do MEV para identificação posterior no AFM

As amostras foram previamente lixadas (lixas de 100, 220, 320, 400, 500, 600, 1200) girando-se a amostra de 90° a cada mudança de lixa e polidas (panos com pasta de diamante de 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m). Em seguida passaram por um ataque com água régia por 30 segundos para melhor revelação dos precipitados.

## 3.2. Caracterização

A caracterização microestrutural das amostras foram feitas com o MEV (Jeol 2000 FX). As imagens de MEV foram obtidas com a técnica de elétrons retroespalhados, também foi feito a EDS para obtenção da composição química dos precipitados.

Na Figuras 3.2.1 é possível visualizar a marca feita para auxílio na localização da mesma área no AFM, são aumentos de 100x, 250x e 1000x do MEV.

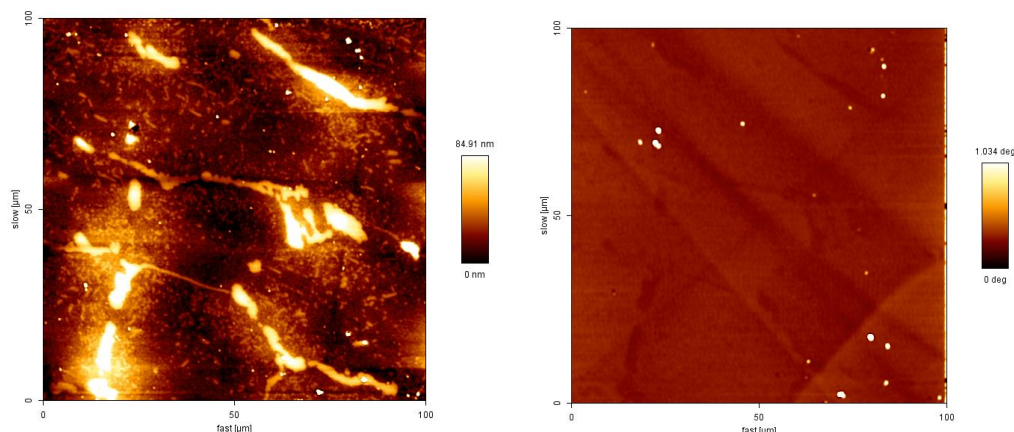


**Figura 3.2.1** Imagens do MEV de aumento 100x, 250x e 1000x respectivamente

Utilizando as marcas feitas na amostra, procura-se a mesma região no AFM de marca JPK Nanowizard@1 (JPK Instruments, Nanotechnology for Life Science, Berlim, Alemanha) através de uma lupa acoplada ao microscópio.

A ponta do AFM é posicionada no mesmo lugar já mapeado e são feitas imagens no modo MFM para obtenção das imagens de sinais magnéticos bem como as curvas de força para comparação. A varredura foi feita numa direção e depois em  $90^\circ$  com o intuito de diferenciar os sinais associados às mudanças de magnetismos e de erros. A distância feita para varredura de retrace no modo MFM foi de 100nm, com phase shift de  $90^\circ$  ou  $-90^\circ$ .

A Figura 3.2.2 apresenta imagem de AFM e MFM da mesma região observada na Figura 3.2.2. A imagem de MFM foi obtida a 100nm de distância da superfície.



**Figura 3.2.2** Imagens de topografia em modo de não contato (AFM) e de fase obtida a 100nm de distância (MFM)

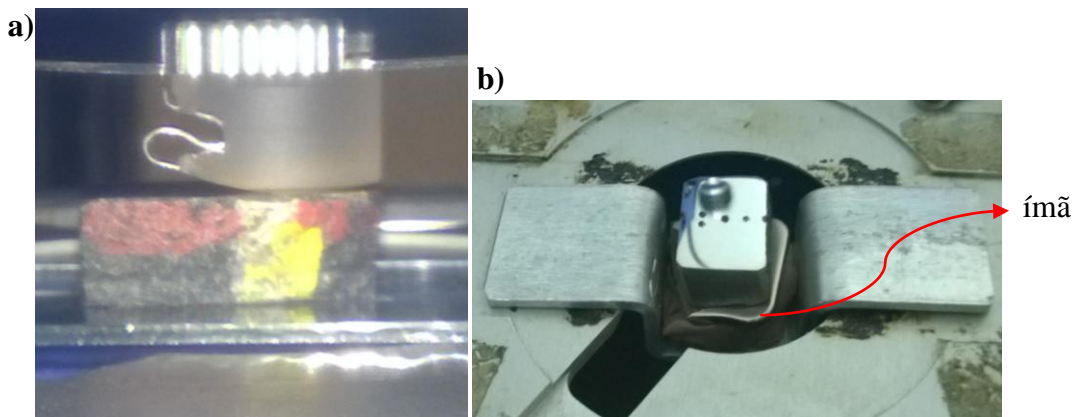
Na imagem de MFM observam-se linhas de variação de sinal na direção de aproximadamente  $45^\circ$  e  $135^\circ$ . Estas linhas estão relacionadas ao formato da ponta e aparecem da mesma forma em imagens com diferentes magnificações. Este efeito das linhas pode ser devido à interação forte magnética durante a formação da imagem na primeira passagem que faz a topografia ser carregada para a formação da imagem no segundo passo que faz a imagem de MFM, aparecendo então na imagem de MFM. Assim, pontas magnéticas moles foram utilizadas e também foi feito a indução magnética das amostras colocando em contato um ímã no momento da varredura de imagem do MFM. [25]

As pontas utilizadas foram do tipo Hard magnetic coating (PPP-LM-MFMR da Nanosensors<sup>TM</sup>) e Soft magnetic coating (PPP-LC-MFMR da Nanosensors<sup>TM</sup>), a primeira foi utilizada sem ímã enquanto a segunda ponta foi usada nas mesmas amostras com o ímã interagindo com as amostras.

# Capítulo 4

## 4. Resultados e Discussões

Os resultados foram divididos em duas partes, uma utilizando uma sonda de magneto mole com um ímã acoplado abaixo da amostra, vide Figura 4.1(b), para assim magnetizar a amostra e a sonda durante a varredura da amostra e a outra utilizando uma sonda de magneto duro sem ímã em contato com a amostra (Figura 4.1(a)), tendo assim apenas a sonda magnetizada induzindo a amostra localmente. Porém o experimento foi feito primeiro com a sonda de magneto duro sem ímã antes para não ter o problema de magnetização residual.



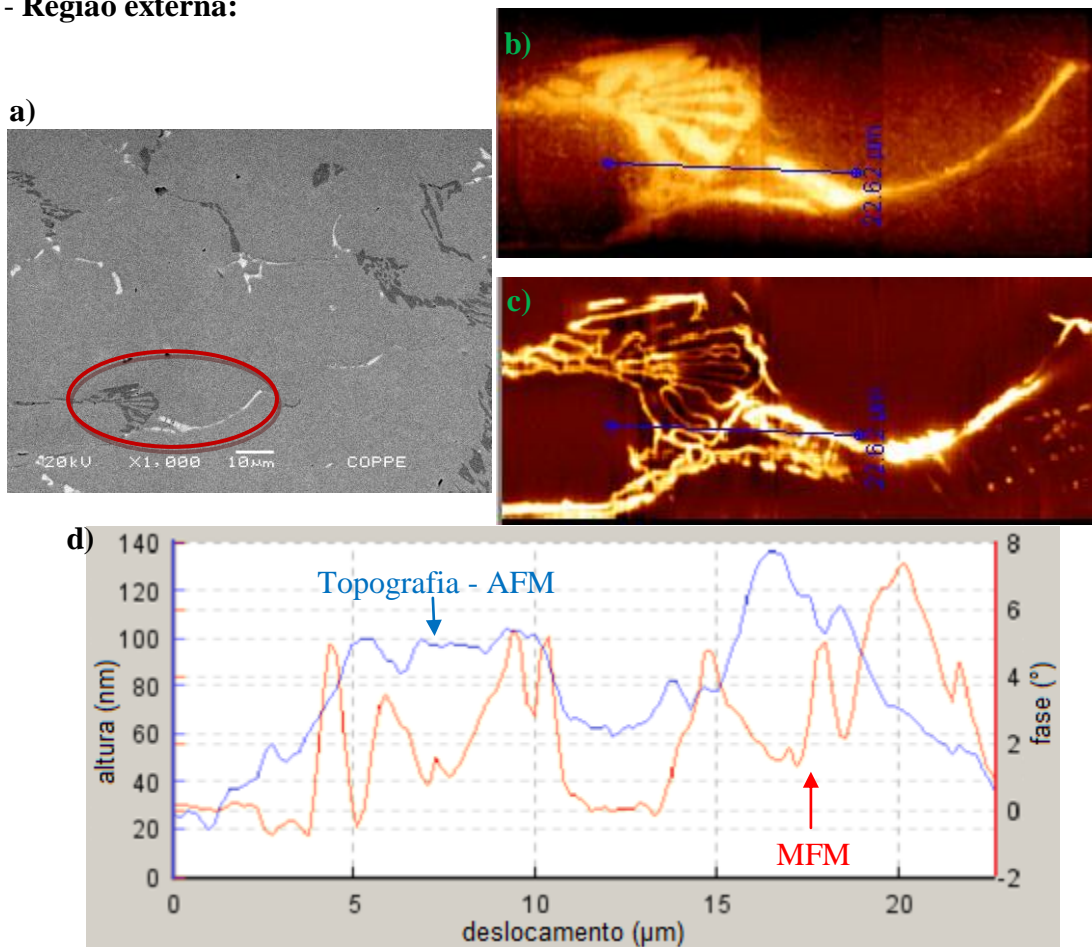
**Figura 4.1.** Foto da amostra no AFM (a) sendo varrida no AFM sem ímã abaixo da amostra (b) amostra com ímã abaixo da amostra.

São feitas as imagens dos pontos marcados na região externa, centro da amostra e da região interna para ver se há alguma alteração de precipitados e propriedades magnéticas. Segundo a literatura [9],[21] e a confirmação do EDS os precipitados são de carbeto, onde os precipitados brancos são NbC, os precipitados cinzas são  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e pretos são carbeto de Ti. Todas as imagens de MFM foram obtidas a 100nm de distância da superfície.

## 4.1 Amostras com ímã e ponta magnéticas moles:

### 4.1.1 Amostra no estado de envelhecimento I

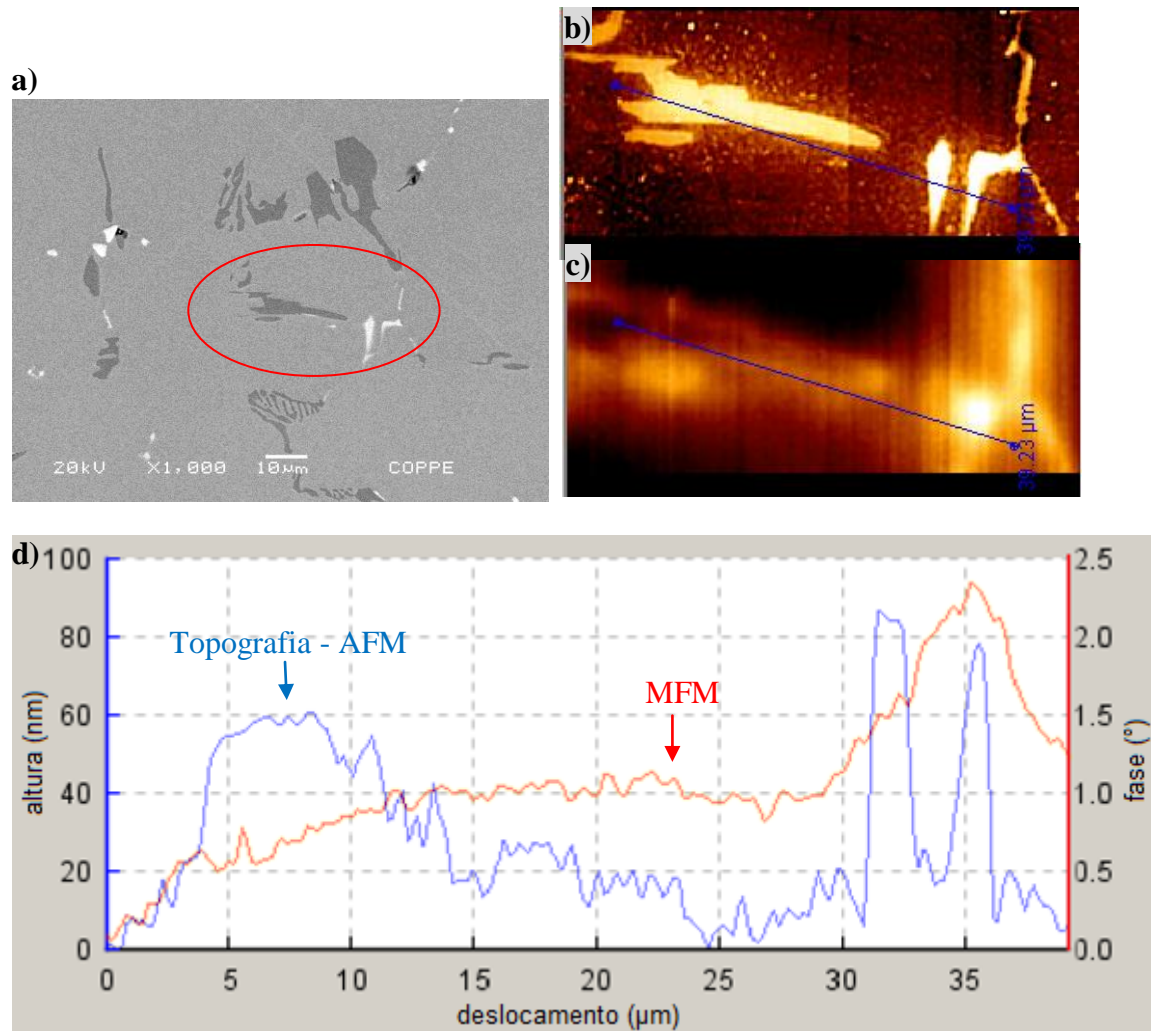
- Região externa:



**Figura 4.1.1.1** Amostra tipo I da região externa com ímã. (a) MEV da região externa, (b) AFM com zoom do MEV de (a); (c) Mesmo zoom de (b) com imagem de MFM; (d) Gráfico de topografia e variação magnética conforme topografia dos precipitados.

Observa-se pela Figura 4.1.1.1. que tanto nos precipitados  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{NbC}$  apresentam sinal magnético, mas a resposta e a intensidade do sinal magnético é maior nos contornos dos precipitados de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{NbC}$ . A variação magnética de ângulo de fase na imagem magnética foi de aproximadamente  $6^\circ$ .

- Região central:

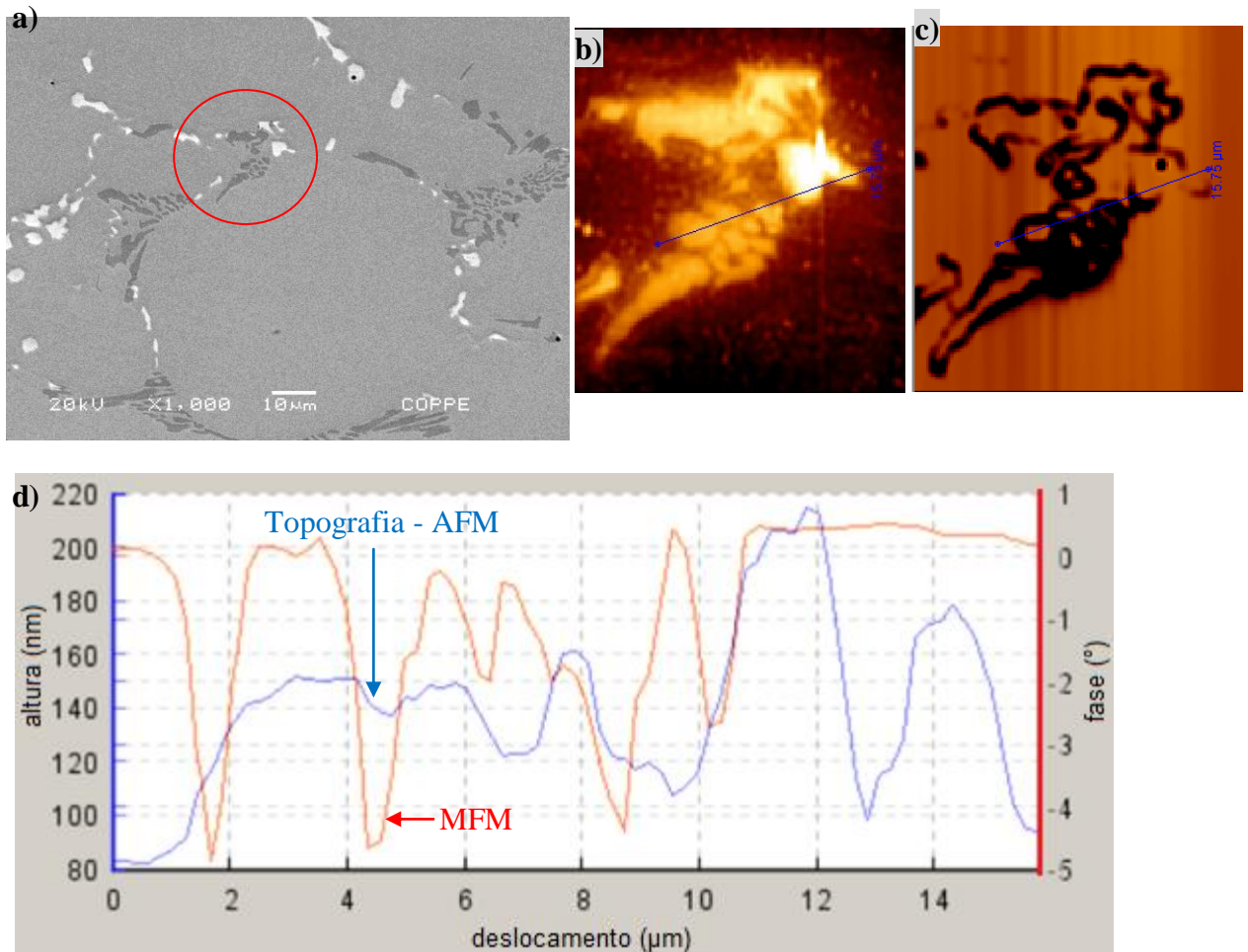


**Figura 4.1.1.2** Imagem feita com ímã no meio da amostra tipo I, entre as regiões externa e interna.

(a) MEV do ponto central, (b) AFM de zoom do MEV, (c) MFM do mesmo zoom de (b), (d) gráfico da variação da topografia e da variação magnética.

Pela Figura 4.1.1.2 correlacionando as imagens e os gráficos percebe-se que a imagem magnética correspondendo a topografia possui sinal magnético mais intenso nos precipitados de NbC. A variação de ângulo observada na imagem magnética foi de aproximadamente  $1,5^\circ$ .

- Região interna:



**Figura 4.1.1.3** Imagem da amostra do tipo I na região interna com ímã. (a) MEV da região central, (b) AFM de zoom do MEV, (c) MFM do mesmo zoom de (b), (d) gráfico da variação da topografia com a magnetização da amostra.

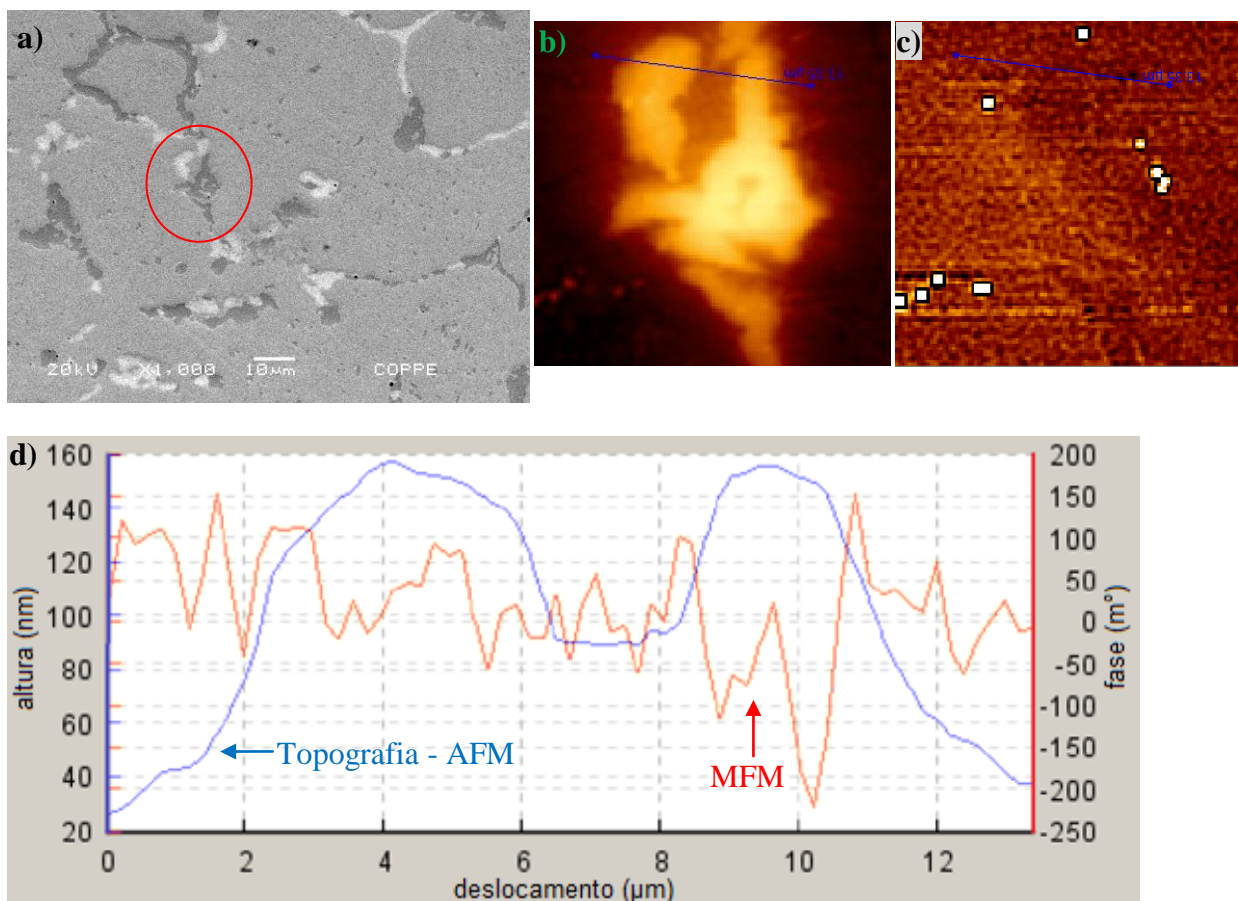
Na Figura 4.1.1.3 temos sinais mais intensos nos contornos dos precipitados tanto de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  quanto nos de NbC. Variação magnética de aproximadamente  $4^\circ$ .

Nesta seqüência de amostras da região externa para interna percebemos que os precipitados  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e NbC da amostra do tipo I possui um sinal magnético nos contornos dos precipitados. Esta medida foi realizada com a utilização do ímã acoplado debaixo da amostra durante a varredura com variação na casa decimal de graus.



## 4.1.2 Amostra no estado de envelhecimento V

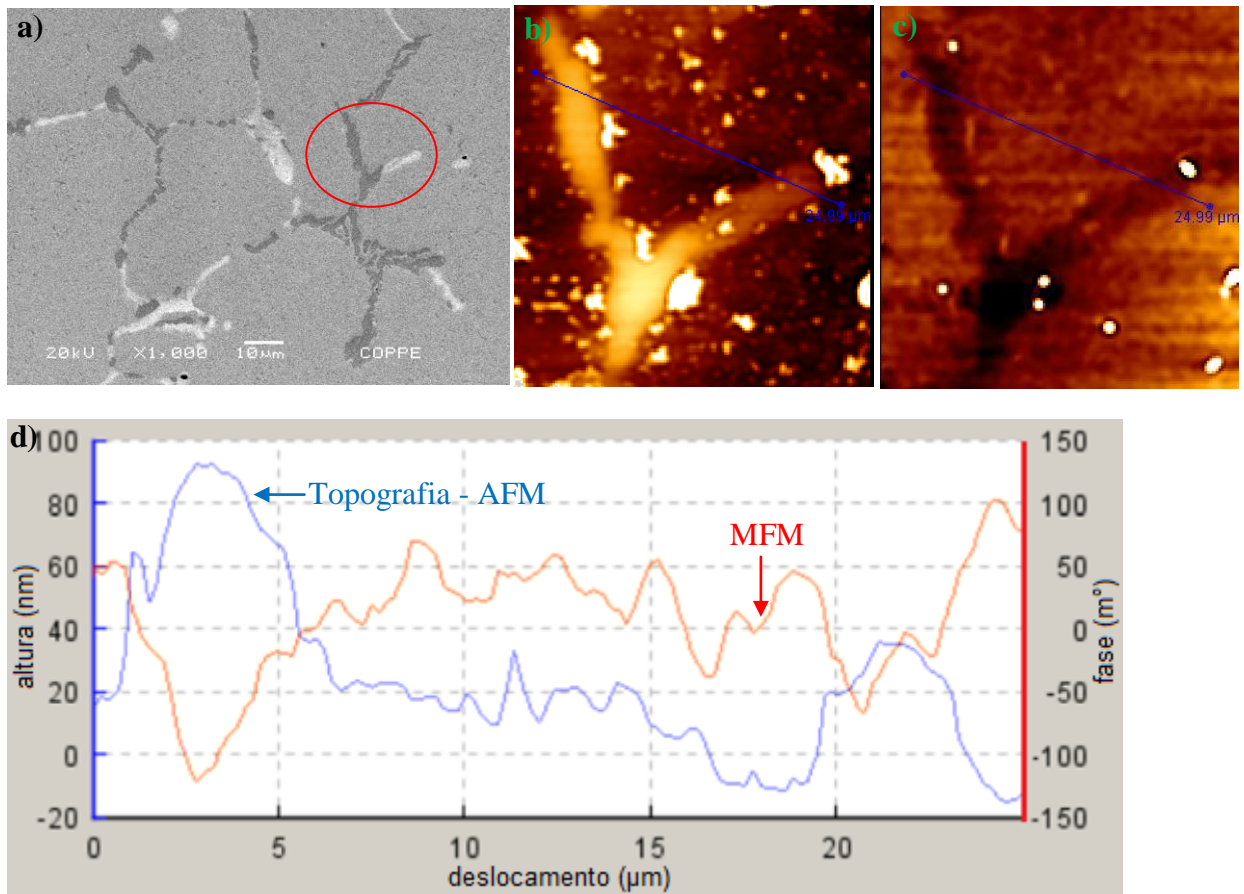
- Região externa:



**Figura 4.1.2.1** Imagem da amostra na região externa com ímã da amostra tipo V. (a) MEV da região externa, (b) AFM de zoom do MEV, (c) MFM do mesmo zoom de (b), (d) gráfico da variação da topografia com variação magnética da amostra.

Conforme Figura 4.1.2.1 visualizamos que a imagem MFM e o gráfico indicam que o sinal magnético não demonstra diferenças de variação de fase nas imagens magnéticas tão significativas tanto nos contornos como nos precipitados, a variação se dá em miligraus em aproximadamente  $150 \text{ m}^\circ$ .

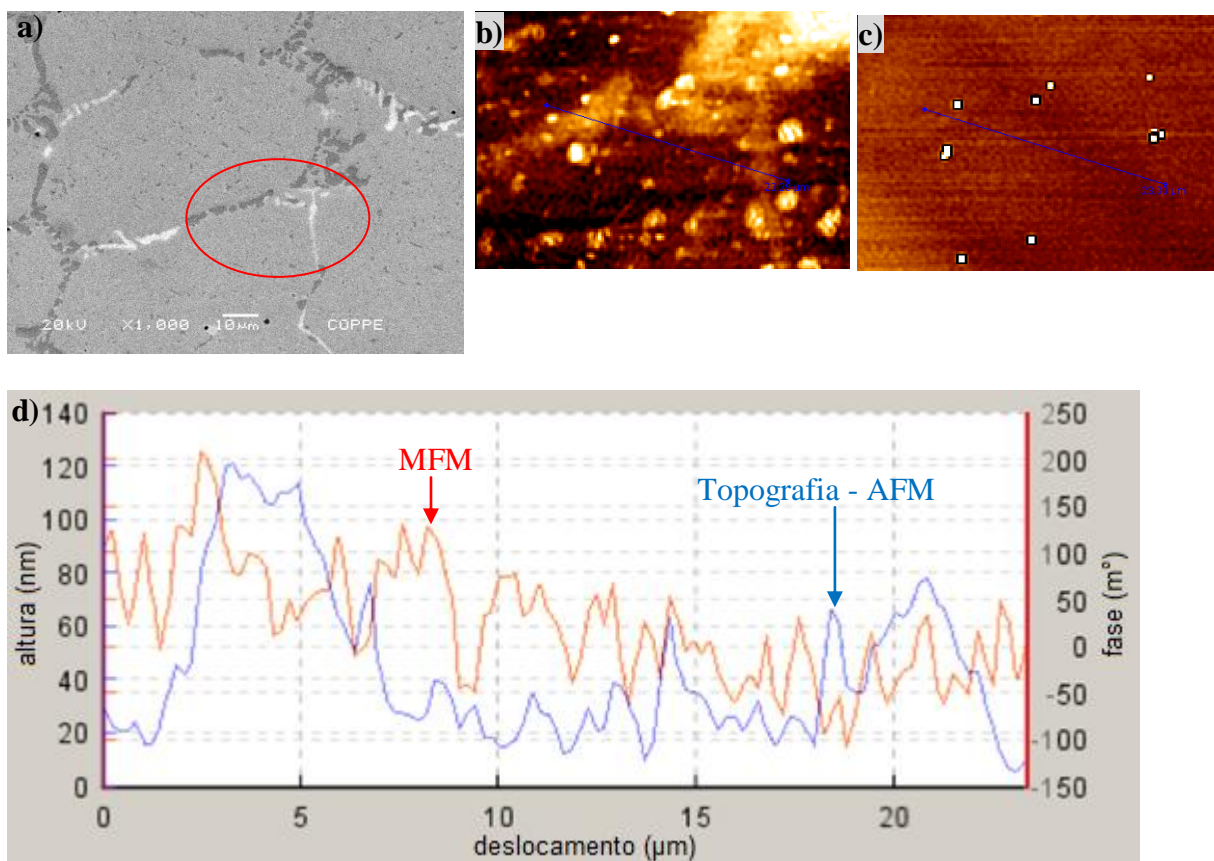
- Região central:



**Figura 4.1.2.2** Imagem da amostra na região central com ímã da amostra do tipo V. (a) MEV na região central, (b) AFM de zoom do MEV, (c) MFM do mesmo zoom de (b), (d) gráfico da variação da topografia com a variação magnética da amostra.

Na região central da amostra conforme Figura 4.1.2.2 verifica-se que o sinal magnético se dá tanto ao redor dos precipitados e entre eles e que há uma quantidade significativa dos precipitados secundários na matriz. Esses precipitados secundários são magnéticos, pois na imagem de MFM eles ficam mais claros o que indica sinal magnético na configuração utilizada.

### - Região interna



**Figura 4.1.2.3** Imagem da amostra na região interna com ímã da amostra tipo V. (a) MEV da região interna, (b) AFM de zoom do MEV, (c) MFM do mesmo zoom de (b), (d) gráfico da variação da topografia com a magnetização da amostra.

Pelo sinal magnético dado pela Figura 4.1.2.3, observada tanto na imagem de MFM e pelo gráfico, nos mostra que não possui um sinal magnético relevante devido aos precipitados primários. Nota-se tanto no MEV quanto no AFM um aumento na quantidade de precipitados secundários na matriz quando comparada à amostra do tipo I. A variação magnética fica aproximadamente em  $150\text{m}^\circ$ .

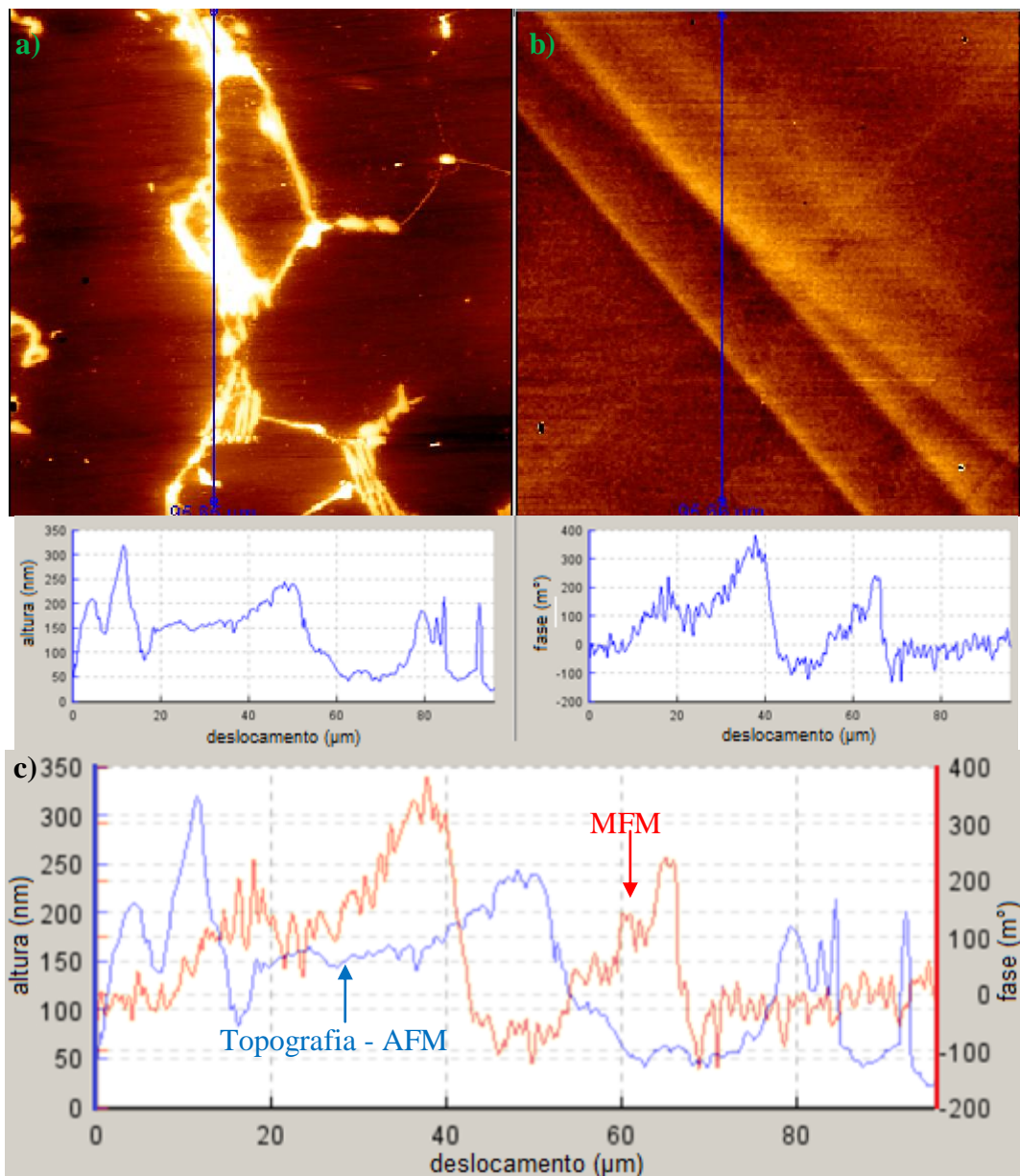
Olhando as regiões analisadas temos que a variação magnética foi baixa, na casa de centenas de milgraus, indicando que a resposta magnética é menor que a outra amostra.

## 4.2 Imagem sem ímã com ponta de magneto duro:

Curvas de força foram obtidas nas amostras utilizando sondas de magneto duro. Para estas amostras não foram utilizada ímã para induzir um campo magnético. Toda a indução magnética observada advém da ponta do MFM.

### 4.2.1 Amostra no estado de envelhecimento I

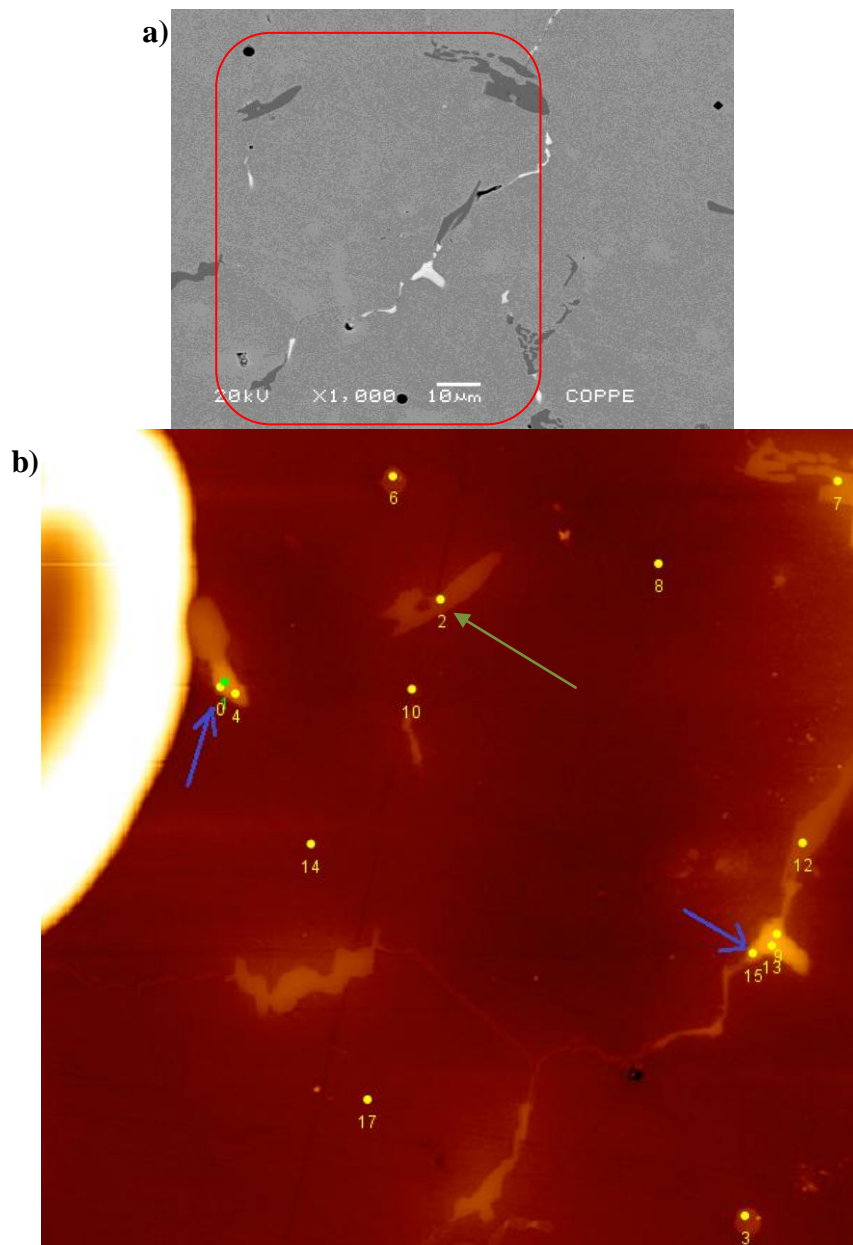
#### - Região Externa



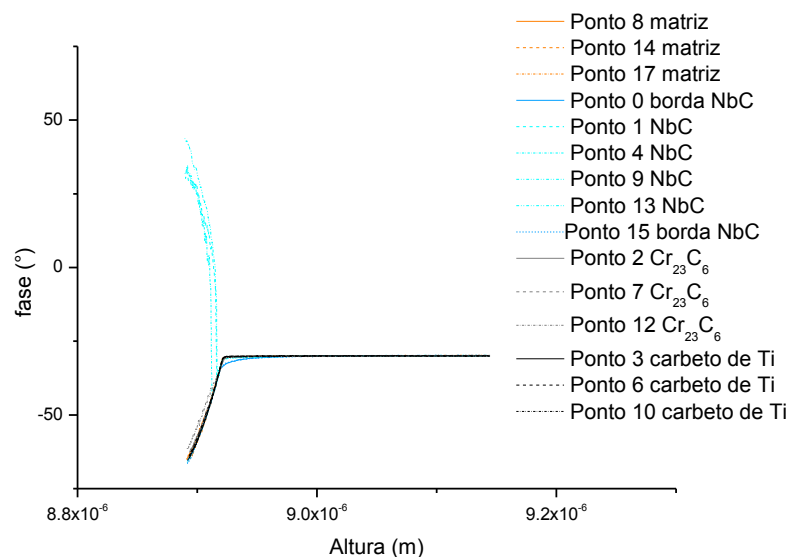
**Figura 4.2.1.1** Imagem da amostra na região externa sem ímã da amostra do tipo I. (a) Imagem de AFM de 100nm x100nm, (b) MFM da amostra no mesmo lugar, (c) Gráficos topografia e fase magnética

Nessa Figura 4.2.1.1, observa-se que o uso de pontas magnéticas aumenta a inclusão de artefatos devido à primeira varredura da amostra. As forças magnéticas variam em torno do  $0^\circ$  com variação magnética aproximadamente de  $50m^\circ$  com picos nos traços de artefato devido a varredura da topografia da sonda.

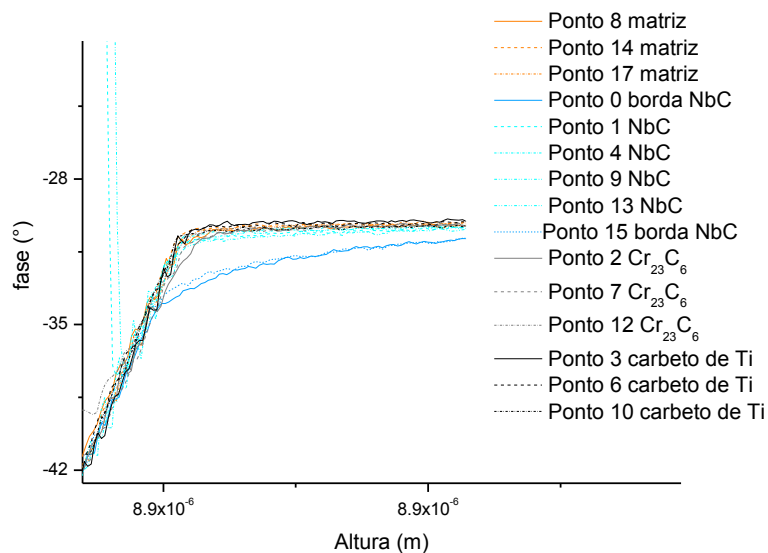
Para quantificar as forças em diferentes pontos, a imagem apresentada na Figura 4.2.1.1.1 foi feita e dela foram selecionados pontos. A variação da amplitude de oscilação e da fase foi obtida em função da distância.



**Figura 4.2.1.1.1** Imagem da amostra na região externa sem ímã da amostra tipo I. (a) Imagem de MEV, (b) AFM da amostra no mesmo lugar do MEV de 100nm x 100nm



**Figura 4.2.1.1.2** Gráfico de curvas de longo alcance da amostra do tipo I na região externa



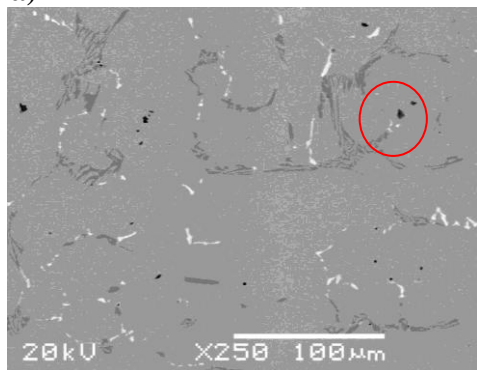
**Figura 4.2.1.1.3** Zoom do gráfico de curvas de longo alcance da amostra do tipo I na região externa

Observa-se nas Figuras 4.2.1.1.2 e 4.2.1.1.3 que os pontos que estavam no contorno dos precipitados são os que possuem uma resposta magnética mais intensa, no caso os pontos 0 e 15 de NbC, o ponto 2 de carbeto de Ti que se situa perto de contornos também possui uma curvatura levemente mais acentuada do que os demais

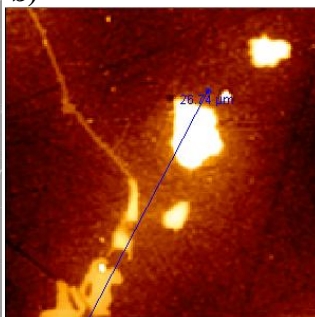
indicando forças atuantes no longo alcance conforme Figura 4.2.1.1.3 (zoom da Figura 4.2.1.1.2), sendo verificado a localização dos pontos na Figura 4.2.1.1.1

**- Região central:**

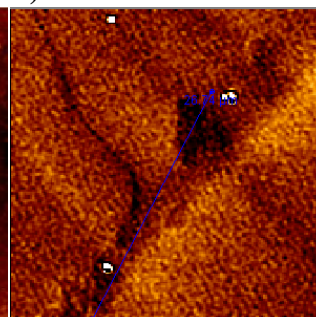
a)



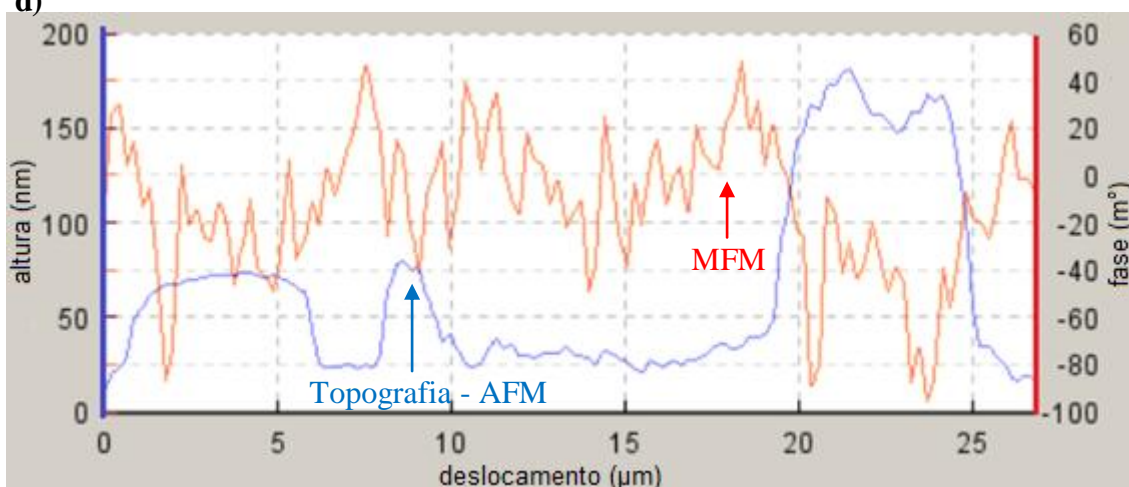
b)



c)



d)



**Figura 4.2.1.2** Imagem da amostra no centro da amostra sem ímã da amostra tipo I. (a) Imagem de MEV, (b) Zoom de AFM da amostra no mesmo lugar indicado do MEV, (c) MFM do mesmo lugar indicado, (d) variação topográfica e magnética.

Na região central da amostra com estado de envelhecimento I o sinal magnético é mais intenso nos contornos dos precipitados com relação à região interna dos precipitados como observado na Figura 4.2.1.2.

Para quantificar as forças em diferentes pontos, a imagem apresentada na Figura 4.2.1.2.1 foi feita em 100nm x 100nm e dela foram selecionados alguns pontos. A variação da amplitude de oscilação e da fase foi obtida em função da distância.

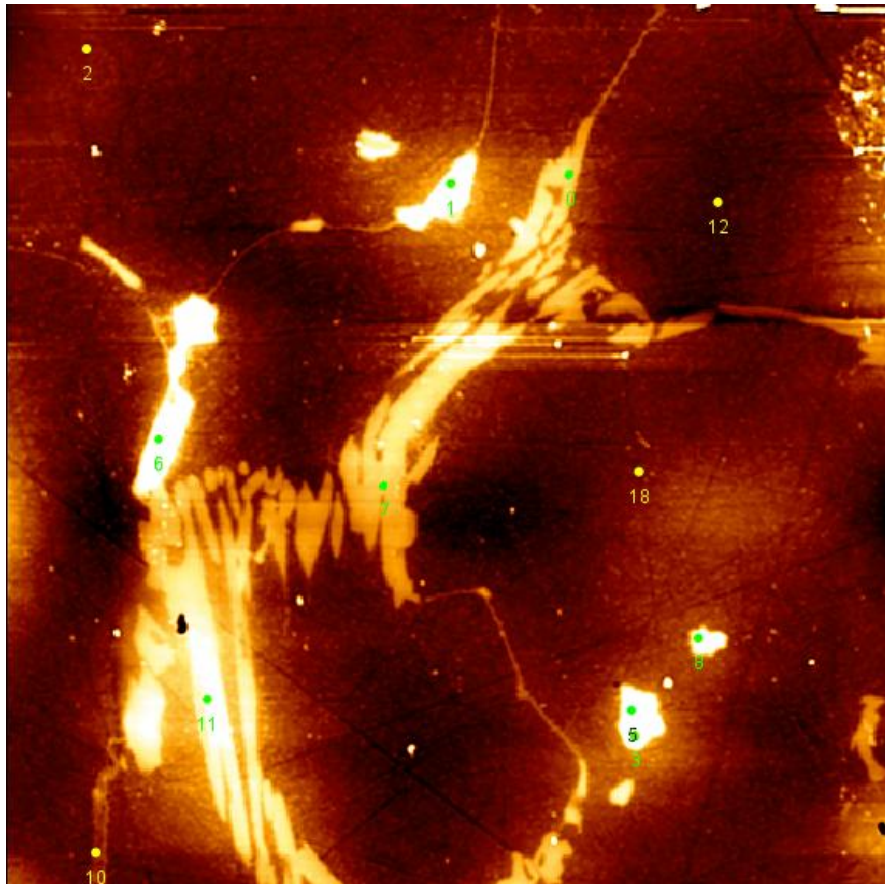


Figura 4.2.1.2.1 Imagem de AFM 100nm x 100nm com os pontos onde foi realizado as curvas de forças.

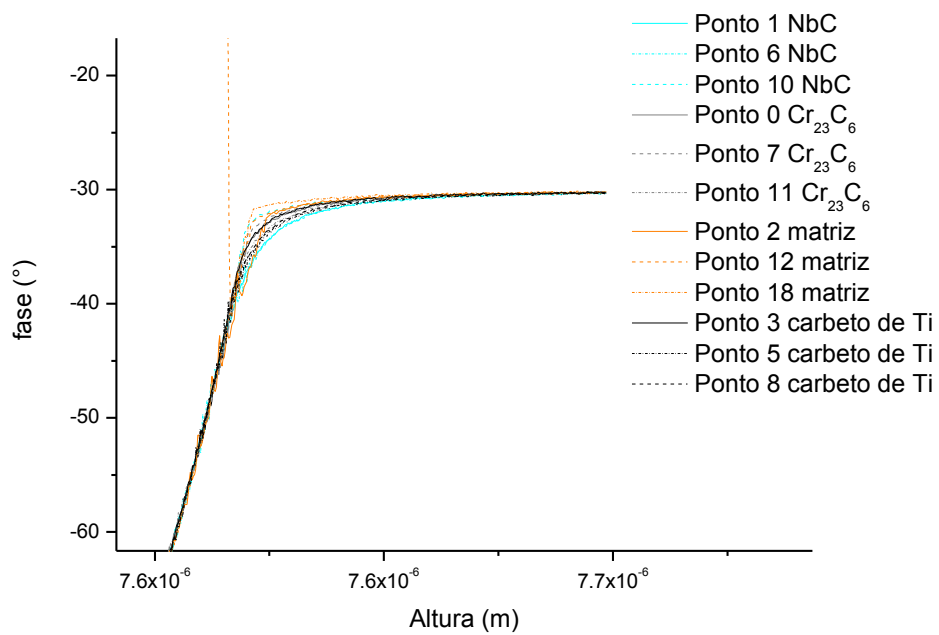
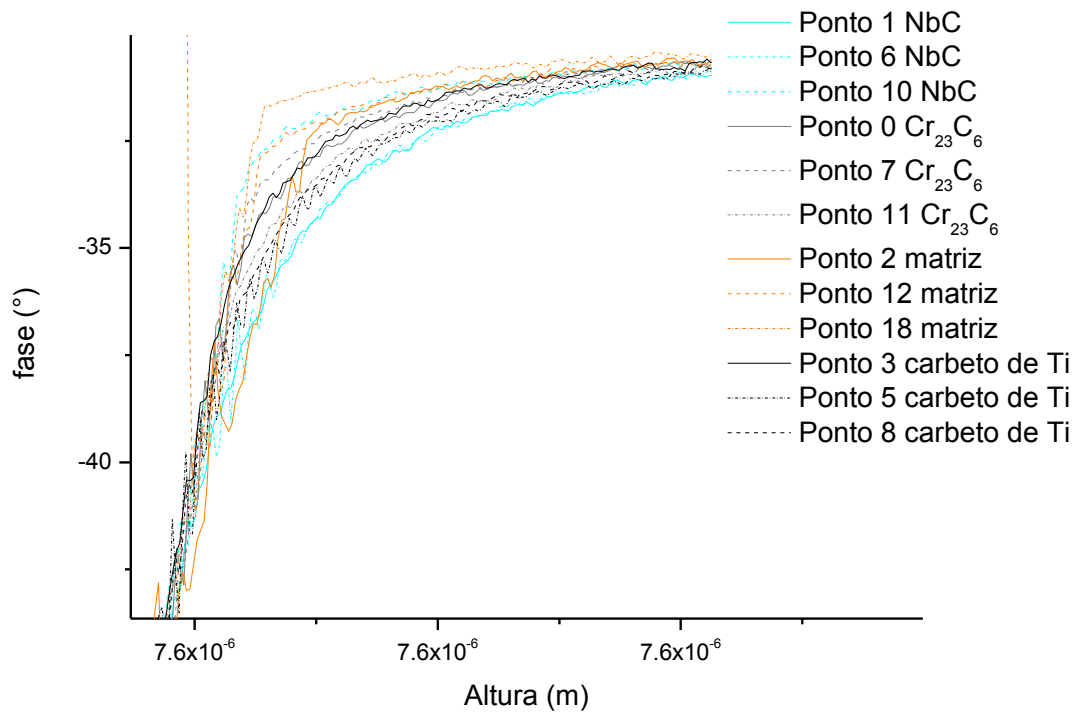


Figura 4.2.1.2. Gráfico com os pontos onde foi realizado as curvas de forças de longo alcance.

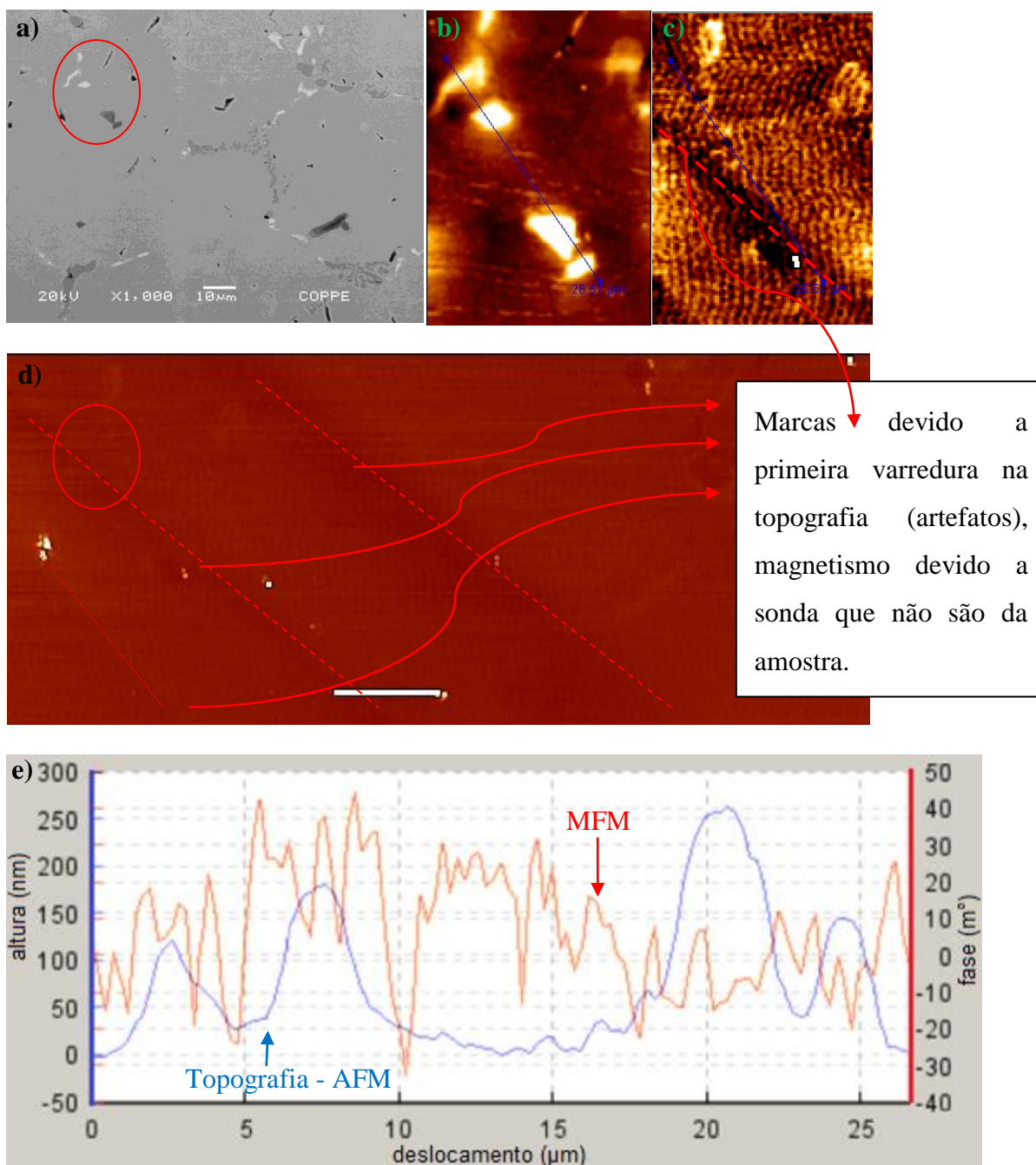




**Figura 4.2.1.2.3** Zoom do gráfico com os pontos onde foi realizado as curvas de forças de longo alcance.

Observando os gráficos 4.2.1.2.3 (zoom da imagem 4.2.1.2.2) da imagem 4.2.1.2.1 na região central da amostra notamos que as forças de longo alcance no geral possuem perturbação magnética na seguinte ordem decrescente: nos pontos dos carbeto de Nb , carbeto de Ti , Cr e por último a matriz sendo a mais distante.

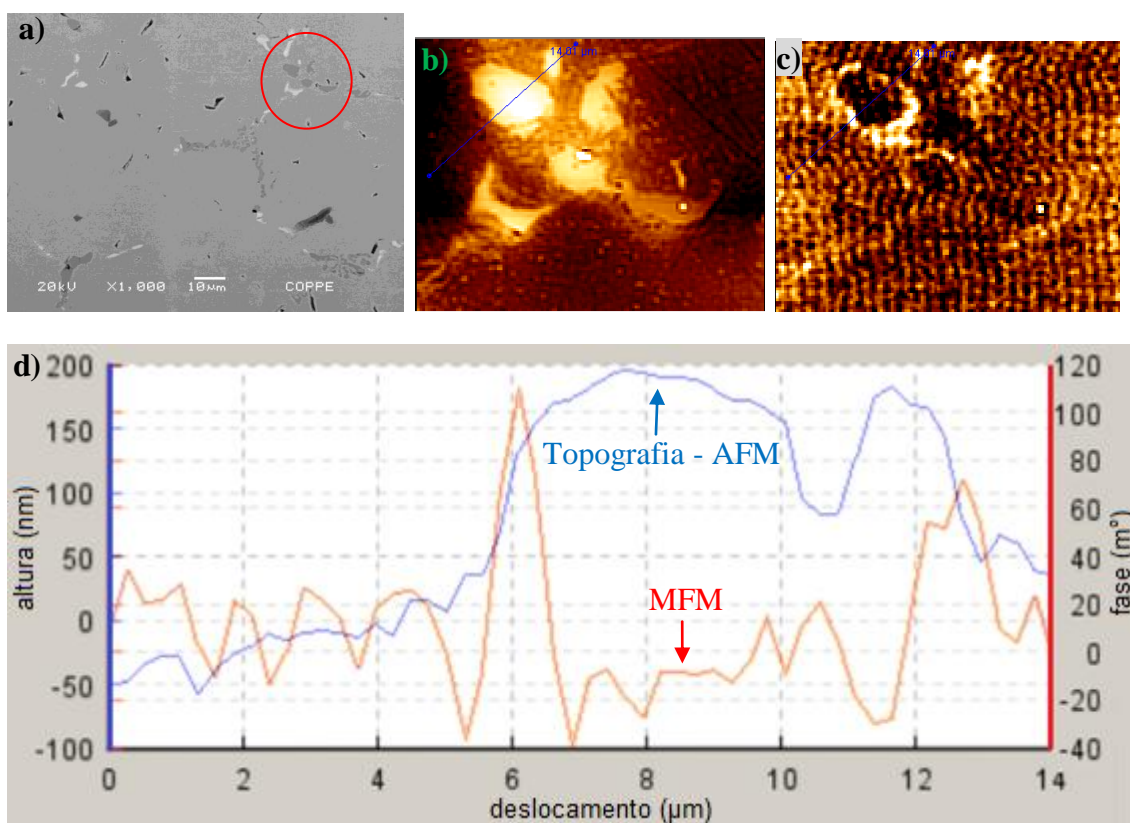
- Região interna



**Figura 4.2.1.3** Imagem da amostra na região interna sem ímã da amostra tipo I. (a) Imagem de MEV, (b) Zoom de AFM da amostra no mesmo lugar indicado do MEV, (c) MFM do mesmo lugar indicado, (d) MFM com linhas de marcas de artefato da ponta da sonda, (e) variação topográfica e magnética.

Da Figura 4.2.1.3(d) o sinal magnético pode não parecer ser expressivo nos contornos e nem nos precipitados, a imagem geral de MFM da matriz acaba por

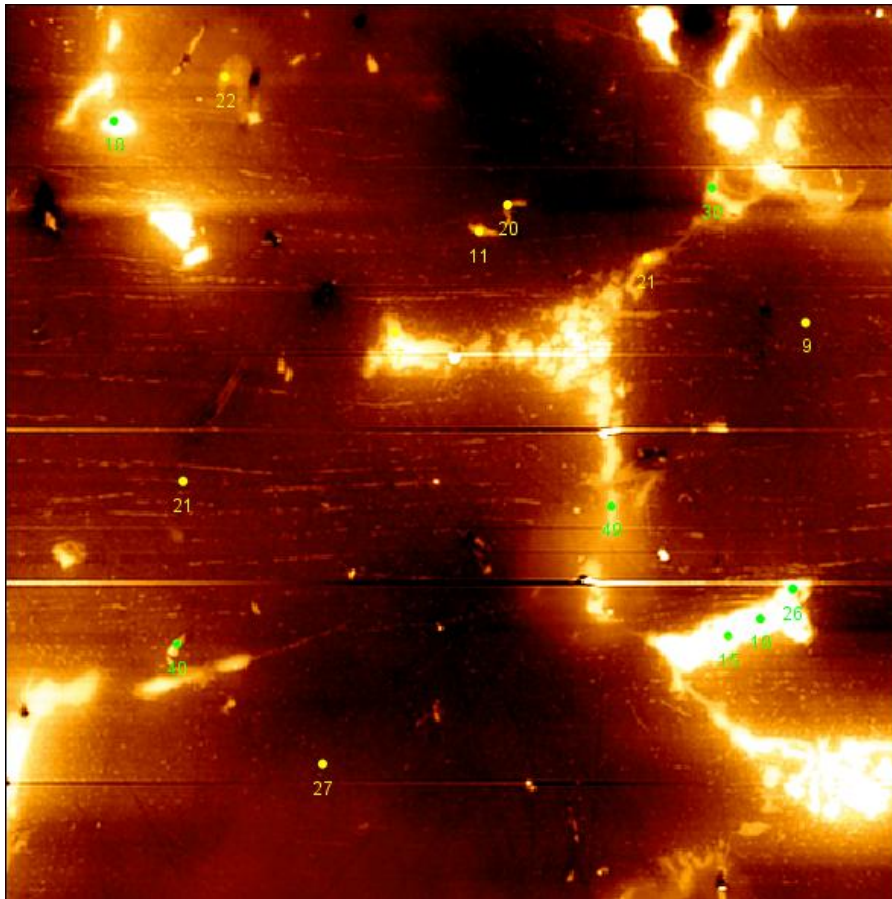
esconder o sinal magnético dos precipitados como pode-se notar em 4.2.1.3(c). Portanto observando bem a Figura 4.2.1.3 no todo é preciso tomar cuidado com as linhas de artefatos causado pela primeira varredura que podem dar uma falsa impressão, portanto pegando outra região foi feita a Figura 4.2.1.3.1.



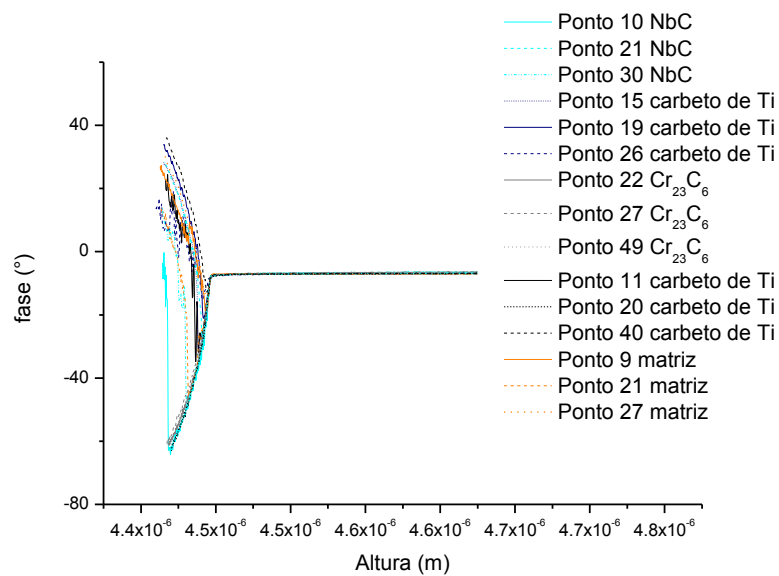
**Figura 4.2.1.3.1** Imagem da amostra na região interna sem ímã da amostra do tipo I. (a) Imagem de MEV, (b) Zoom de AFM da amostra no mesmo lugar indicado do MEV, (c) MFM do mesmo lugar indicado, (d) variação topográfica e magnética.

Observando a Figura 4.2.1.3.1 os sinais magnéticos mais intensos são notados nos contornos, nesse caso evitou-se as linhas de magnetismo devido a ponta da sonda, (linhas dos artefatos indicadas pelas linhas pontilhadas) mencionadas na Figura 4.2.1.3(d).

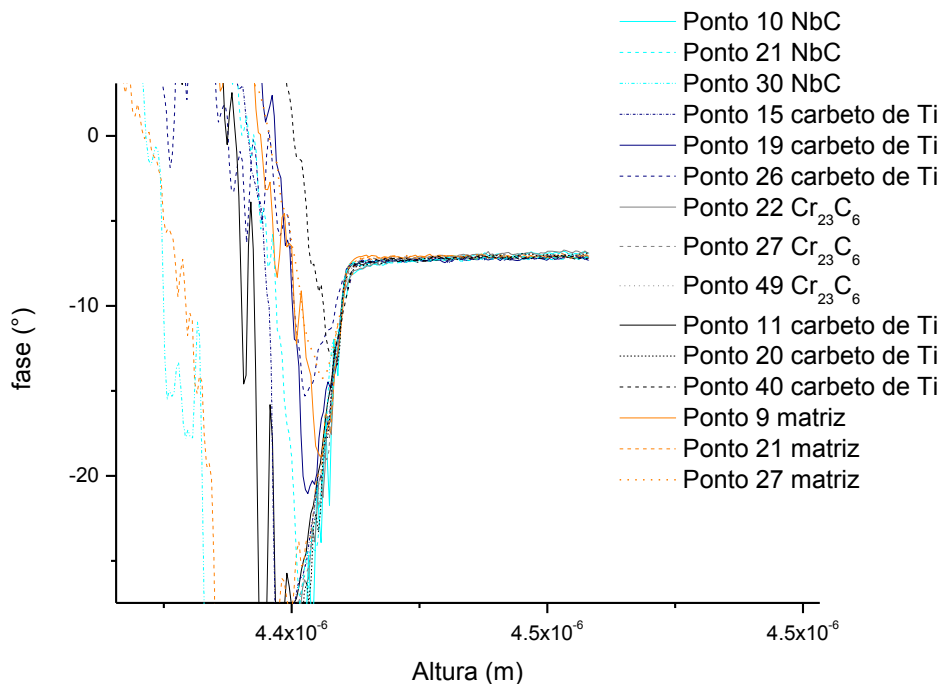
Nota-se também que a imagem possui uma ondulação na imagem de MFM, indicando um magnetismo na amostra em geral, não somente nos precipitados. Isso pode ser devido ao magnetismo da matriz.



**Figura 4.2.1.3.2** Imagem de AFM da amostra na região interna sem ímã da amostra tipo I com os pontos de onde foram feitas as curvas de força.



**Figura 4.2.1.3.3** Gráfico da amostra na região interna sem ímã da amostra do tipo I com os pontos de onde foram feitas as curvas de força.



**Figura 4.2.1.3.3** Gráfico zoom da amostra na região interna sem ímã da amostra tipo I com os pontos de onde foram feitas as curvas de força.

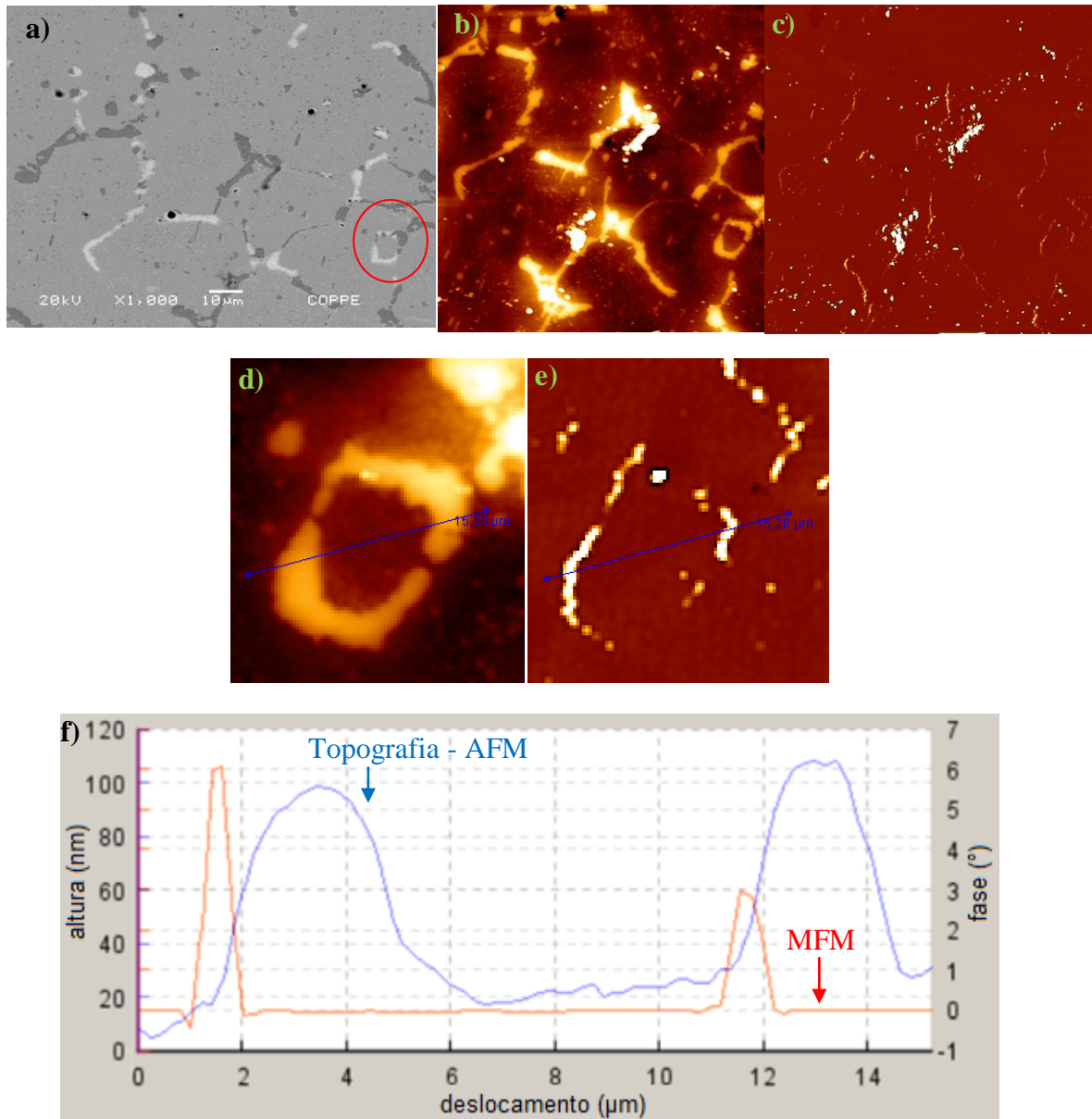
Para quantificar as forças em diferentes pontos, a imagem de 100nm x 100nm apresentada na Figura 4.2.1.3.2 foi feita e dela foram selecionados alguns pontos. A variação da amplitude de oscilação e da fase foi obtida em função da distância.

Nesse caso da amostra do tipo I pelo gráfico na Figura 4.2.1.3.2 indica que não houve diferença significativa entre a matriz e os precipitados, gráfico melhor visualizado no zoom da Figura 4.2.1.3.3.

Com as regiões analisadas percebemos que os contornos dos precipitados é que possuem maior resposta magnética, sendo que os precipitados de NbC nestes testes apresentam sinal magnético mais intenso.

## 4.2.2 Amostra no estado de envelhecimento V

- Região externa:



**Figura 4.2.2.1** Imagem da amostra na região externa sem ímã da amostra tipo V. (a) Imagem de MEV, (b) Imagem de AFM correspondente, (c), Imagem de MFM correspondente, (d) Zoom de AFM da amostra no mesmo lugar indicado do MEV, (e) MFM do mesmo lugar indicado, (f) variação topográfica e magnética.

Observa-se da Figura 4.2.2.1 que o sinal magnético mais relevante foi na parte dos contornos dos precipitados. O sinal magnético da matriz aparentemente teve variação praticamente nula mesmo em zoom como no item (e).

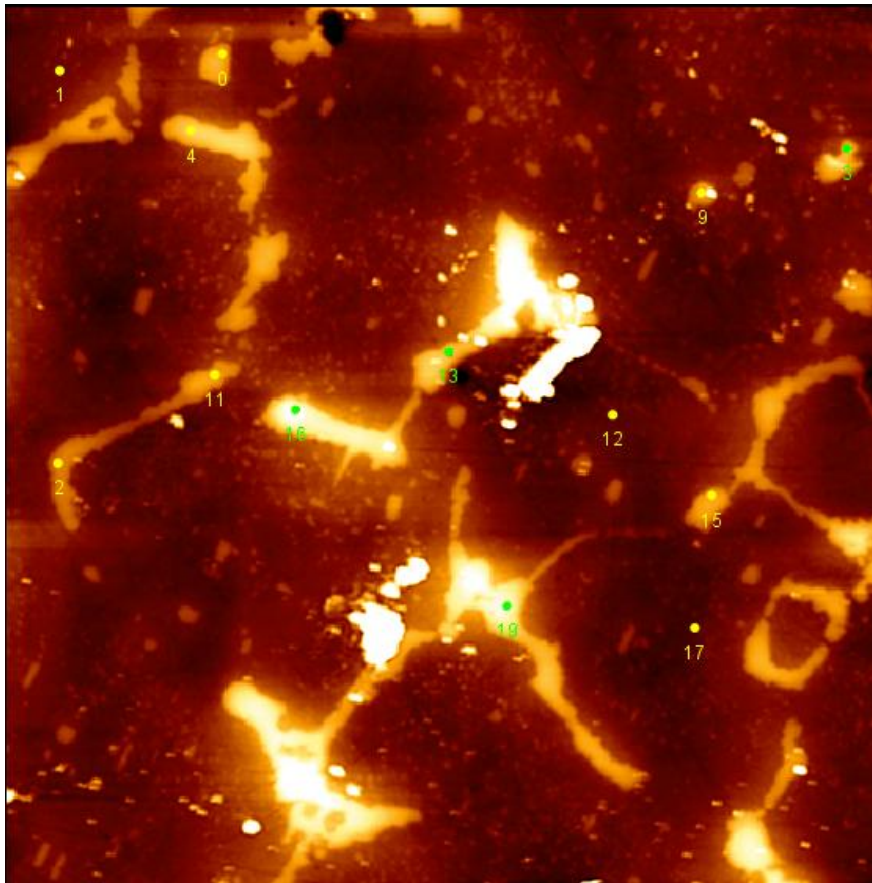


Figura 4.2.2.1.1 Imagem de topografia com os pontos das curvas de forças marcadas.

Curvas de forças:

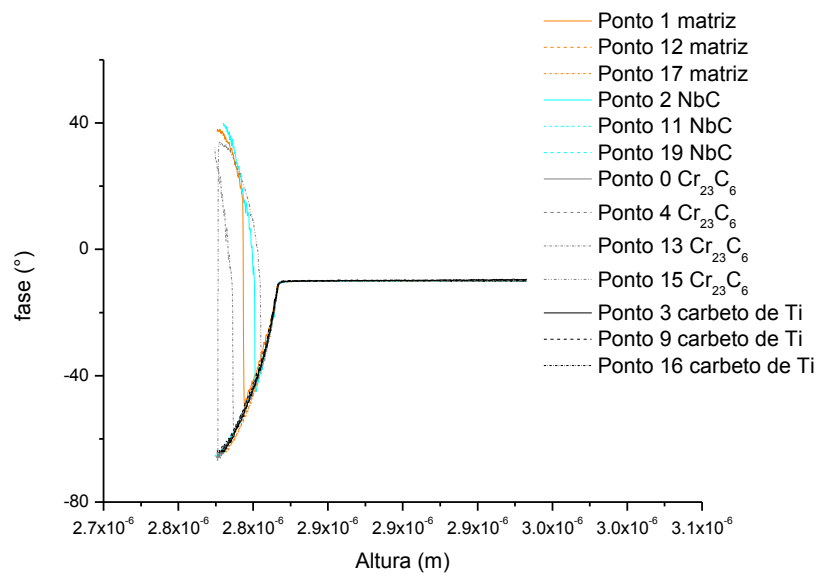
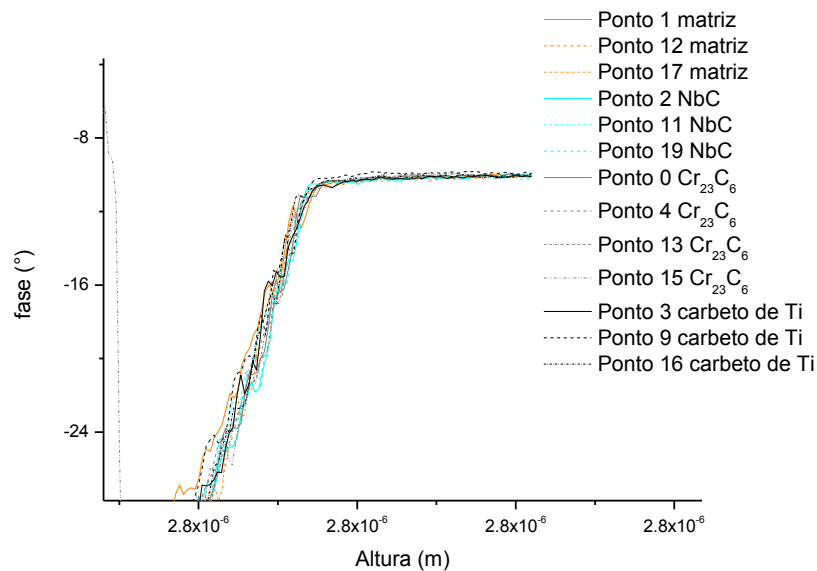


Figura 4.2.2.1.2 Gráfico com os pontos das curvas de forças marcadas da Figura 4.2.2.1.1.



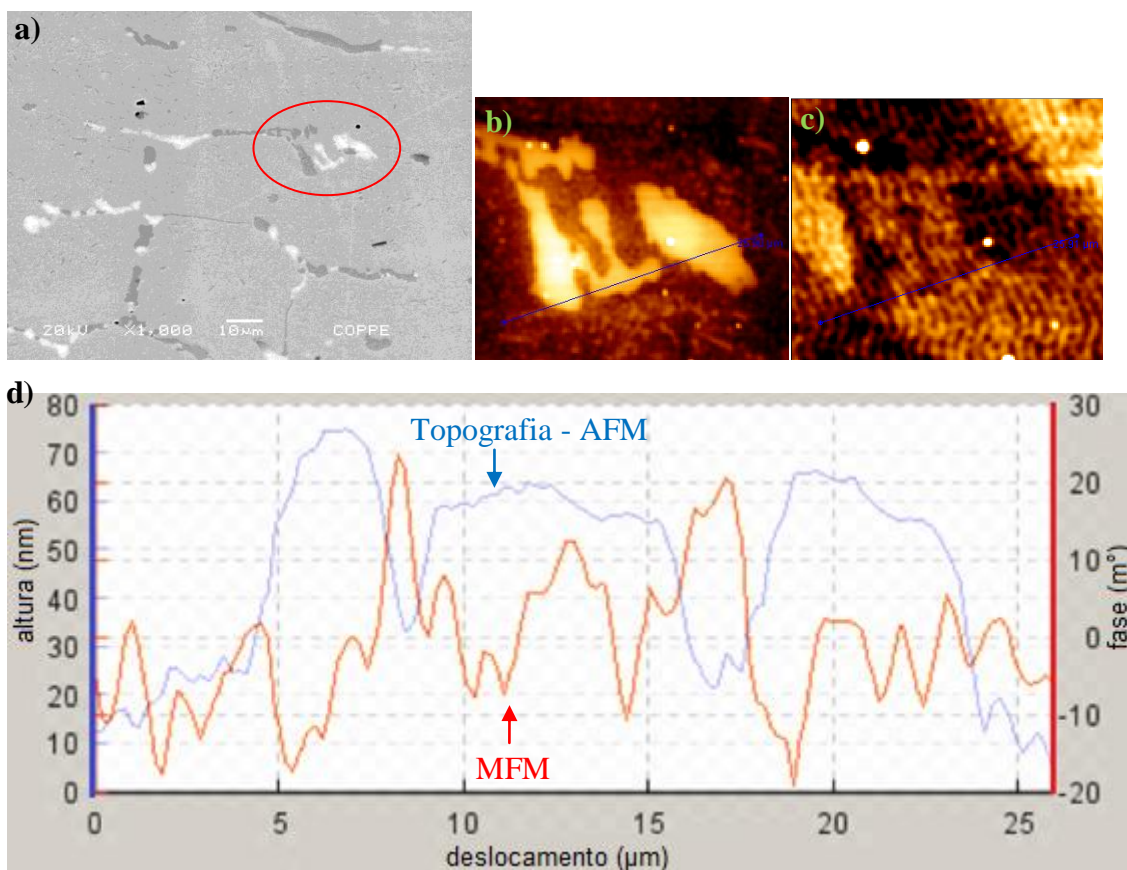
**Figura 4.2.2.1.3** Zoom do gráfico da Figura 4.2.2.1.2.

Assim como visto na Figura 4.2.2.1 de AFM/MFM onde apenas aparece um sinal de alguns graus entre alguns contornos dos precipitados e no restante da imagem tendo o sinal dos precipitados e da matriz com variação no sinal magnético praticamente nulo, o gráfico da Figura 4.2.2.1.3 que é zoom da Figura 4.2.2.1.2 dos pontos indicados na Figura 4.2.2.1.1 concordam portanto que na região externa da amostra não há diferenciação dos precipitados e da matriz quanto ao sinal magnético, as curvas feitas não importando em que ponto foi selecionado permanecem com praticamente a mesma curvatura de força. Exceção nos contornos dos precipitados que dão sinal conforme Figura 4.2.2.1.1(e) e (f).

Comparado com a região externa do tipo I, ambos parecem não ter um sinal com muita variação magnética na matriz.



**- Região central:**



**Figura 4.2.2.2** Imagem da amostra na região central da amostra sem ímã da amostra tipo V. (a) Imagem de MEV, (b) Zoom de AFM da amostra no mesmo lugar indicado do MEV, (c) MFM do mesmo lugar indicado, (d) variação topográfica e magnética.

O sinal magnético na Figura 4.2.2.2. se dá mais entre os precipitados, tanto NbC ou  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , já os contornos que não possuem outro precipitado do lado, ou seja, possuem a matriz apenas, o sinal apresentou-se menos significativo.

A Figura 4.2.2.2.1 foi feita para quantificar as forças em diferentes pontos. A variação da amplitude de oscilação e da fase foi obtida em função da distância.

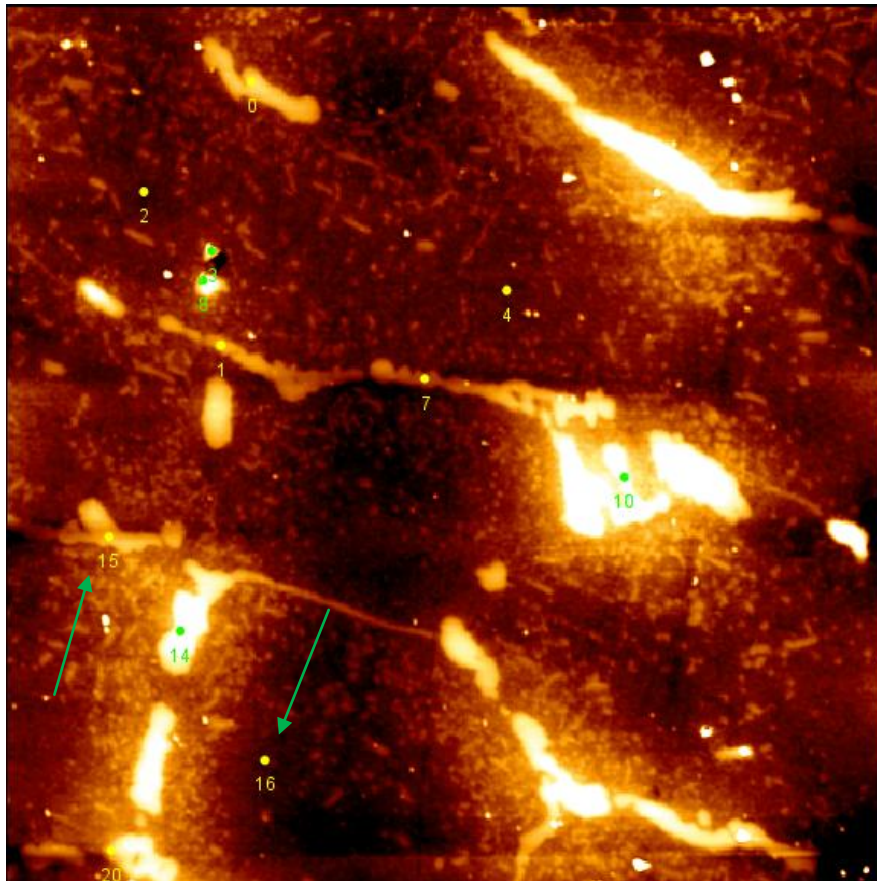


Figura 4.2.2.2.1 Imagem da topografia da Figura 4.2.2.2 com os pontos marcados

### Curvas de força

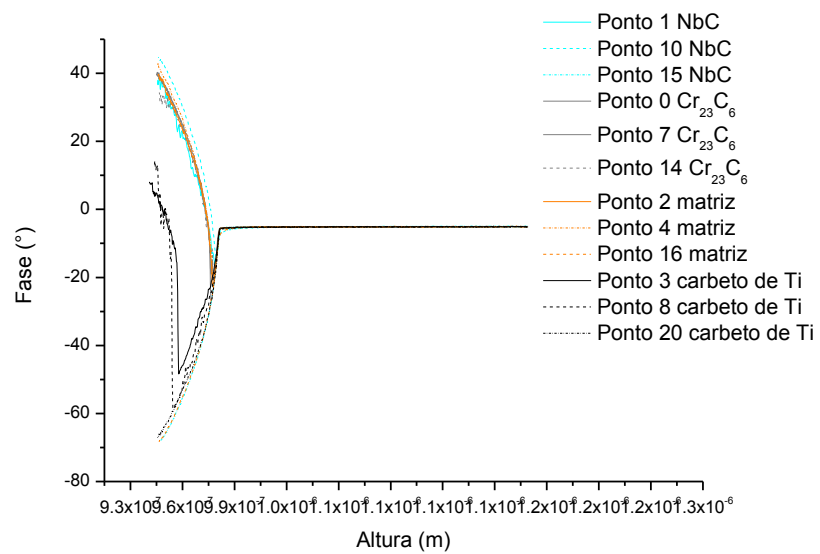
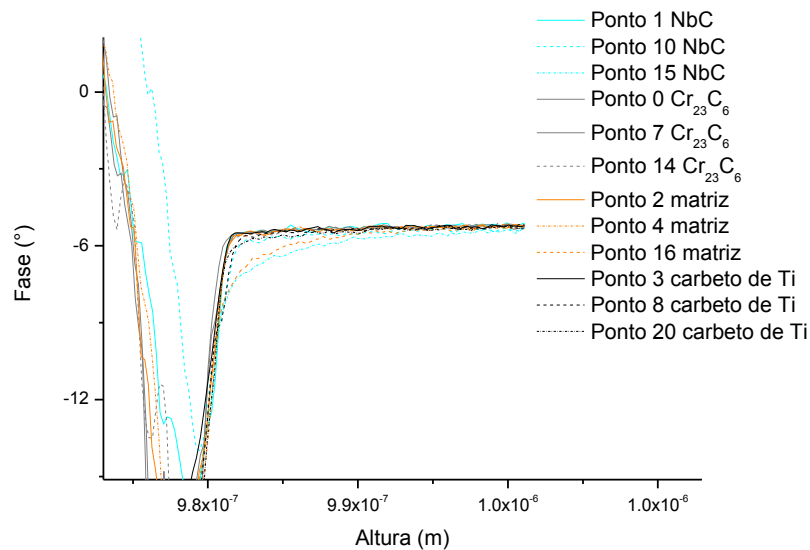


Figura 4.2.2.2.2 Gráfico dos pontos marcados na Figura 4.2.2.2.1

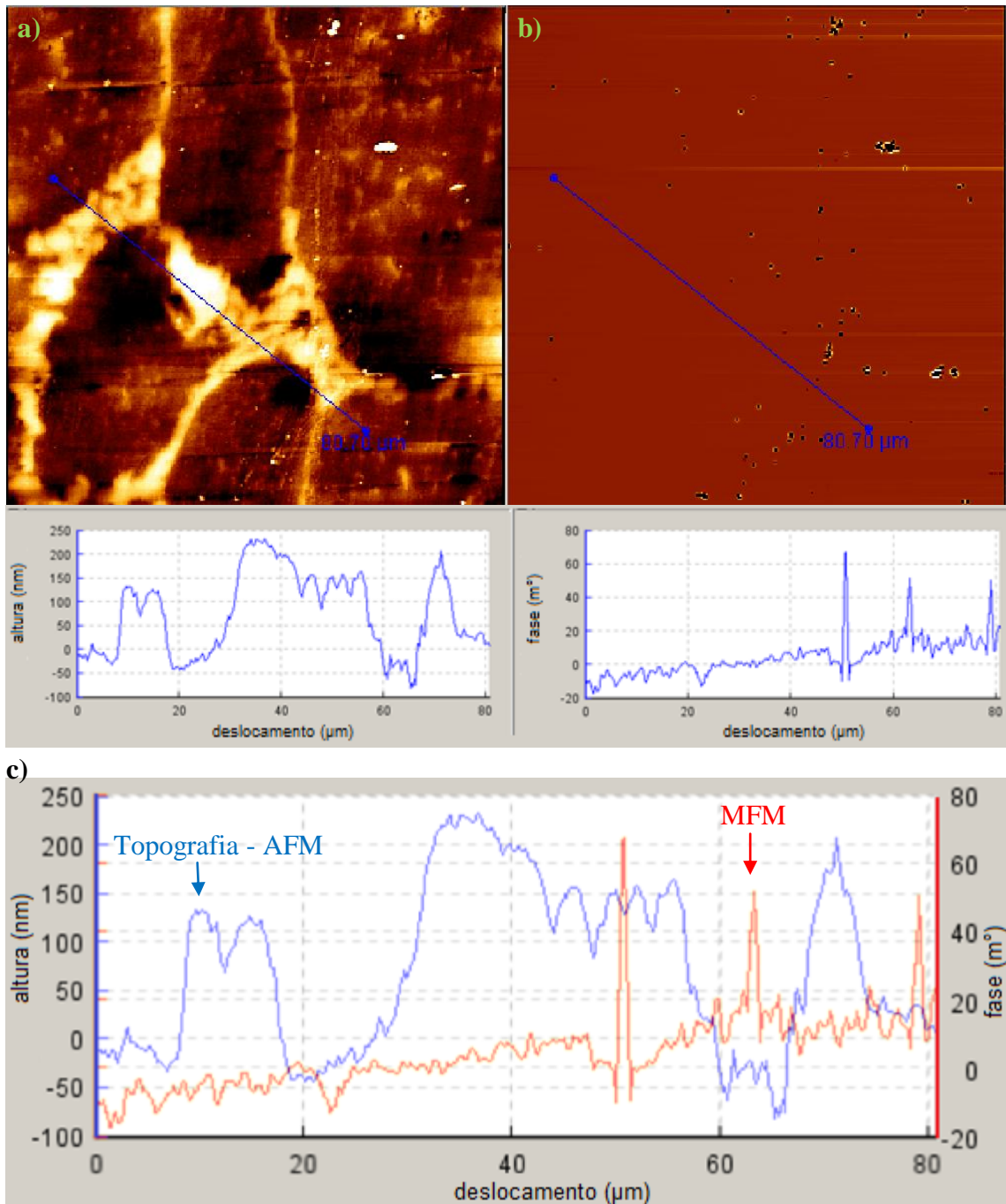


**Figura 4.2.2.2.3** Zoom do gráfico anterior da Figura 4.2.2.2.

Da Figura 4.2.2.2.3 os pontos 15 NbC e 16 da matriz possuem um sinal mais significativo de força de longo alcance mais significativo, apesar de nos outros pontos do mesmo tipo não responderem ao sinal da mesma maneira. Como apenas um ponto de três pontos do mesmo tipo apresentou essa característica considerou-se que os pontos no geral não se diferenciaram magneticamente. Vale ressaltar que a amostra tipo V possui precipitados secundários que podem ser a causa desse sinal mais magnético no caso do ponto 16 na matriz.

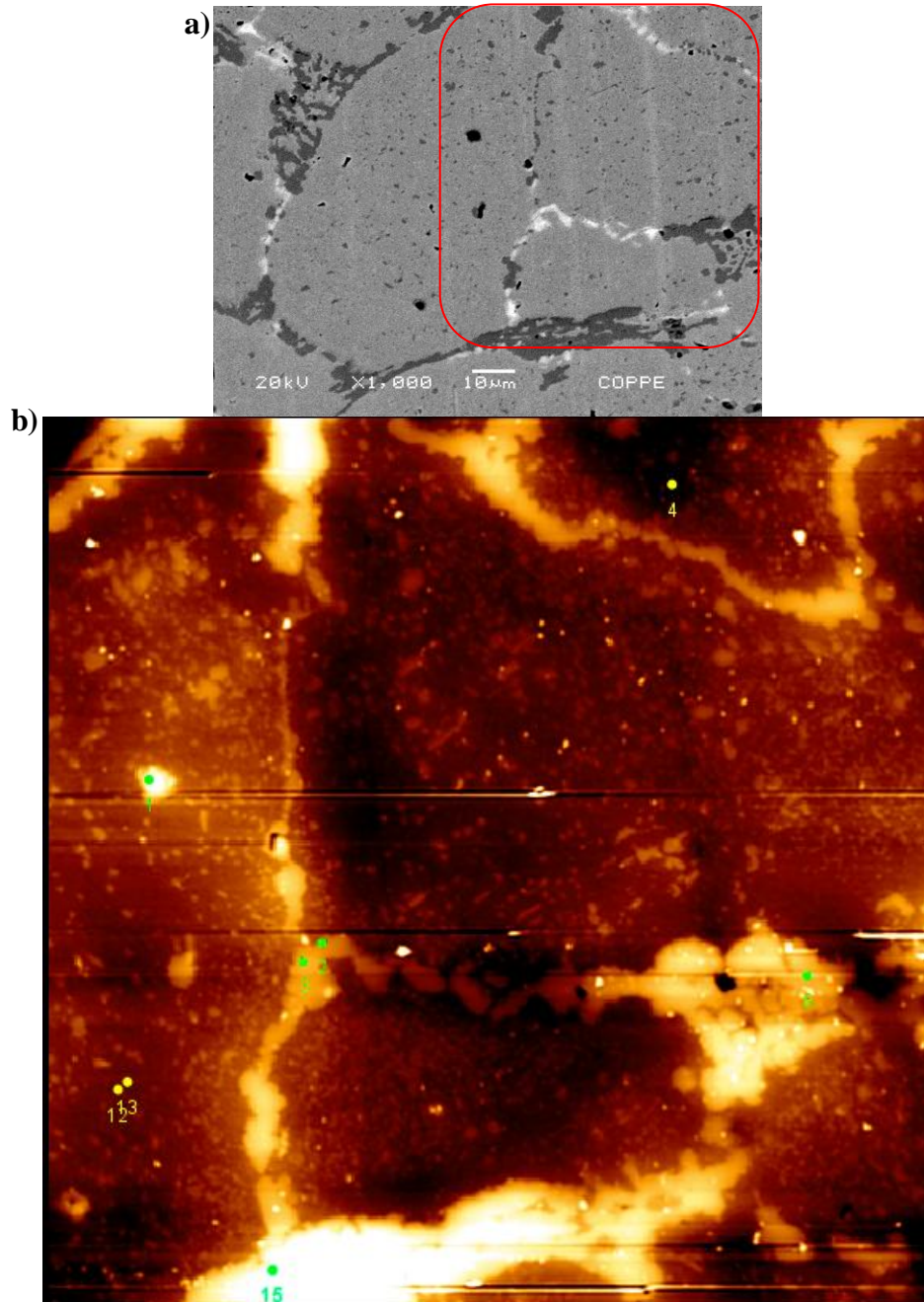
Comparando com a amostra do tipo I na mesma região central ambas possuem um pouco de sinal magnético na matriz.

– Região interna



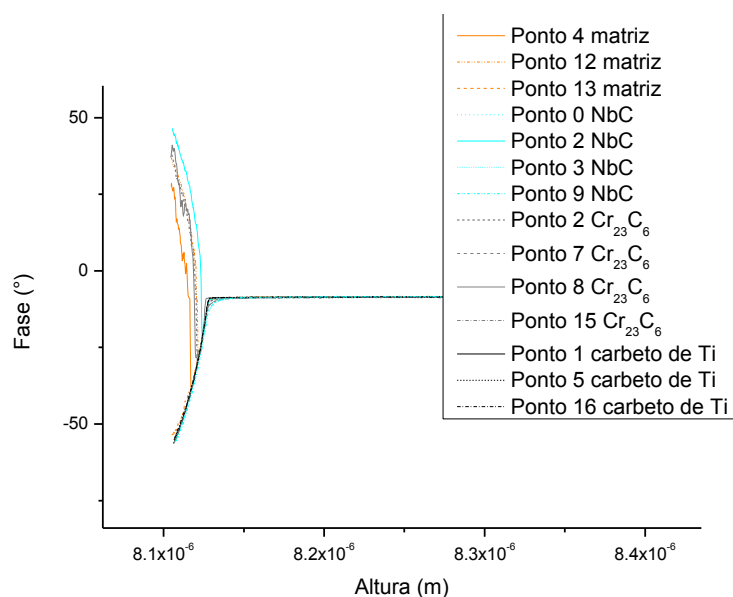
**Figura 4.2.2.3** Imagem da amostra na região interna da amostra sem ímã da amostra tipo V. (a) Imagem de AFM e gráfico de topografia (b) MFM da amostra no mesmo lugar indicado e gráfico do sinal magnético do mesmo lugar do AFM, (c) Variação topográfica e magnética.

Observa-se que a variação magnética é praticamente nula, exceto por casuais pontos que pela Figura 4.2.2.3 (b) nota-se que são devidos ruídos da imagem. Variação magnética de décimos de miligrau.

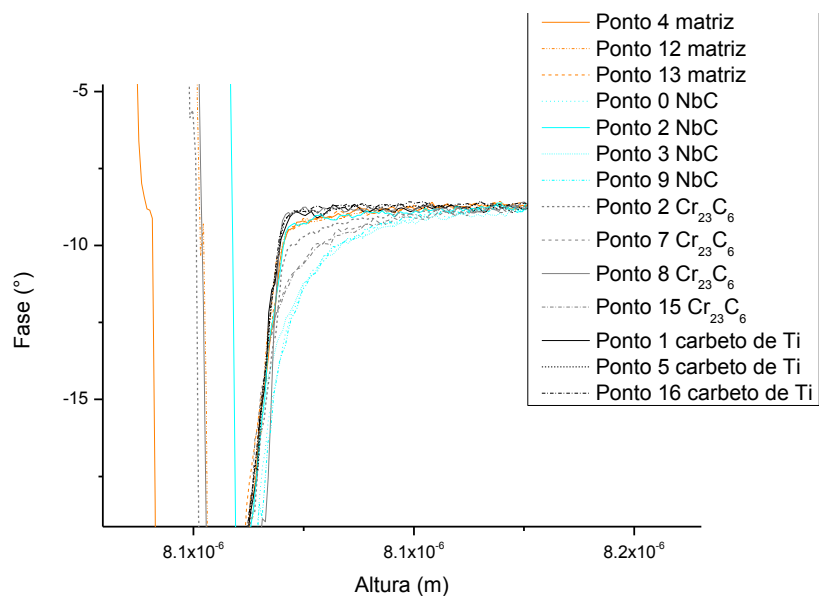


**Figura 4.2.2.3.1** a)MEV da amostra na região interna da amostra sem ímã da amostra tipo V b) AFM com os pontos marcados para a curva de força.

A Figura 4.2.2.3.1 nos auxilia a quantificar as forças em diferentes pontos. A variação da amplitude de oscilação e da fase foi obtida em função da distância.



**Figura 4.2.2.3.2** Gráfico da amostra tipo V, referente a Figura 4.2.2.3.1.



**Figura 4.2.2.3.3** Zoom do gráfico da Figura 4.2.2.3.2. para melhor visualização das forças.

Pode-se notar pelas curvas feitas nos precipitados de NbC, que estas possuem a curva mais arredondada, assim apresentando forças de mais longo alcance seguido dos precipitados de  $Cr_{23}C_6$ .

Comparando com a amostra do tipo I na mesma região interna temos que pelas curvas de força antes indiferentes agora apresentam variação no sinal magnético.

# CONCLUSÕES

Com a ajuda do MEV e utilização do AFM, foi possível observar a evolução da microestrutura bem como o efeito magnético dos precipitados no aço HP com diferentes estados de envelhecimento. Com isso é possível concluir que:

- O sinal magnético da amostra com estado de envelhecimento I apresenta-se mais intenso que na amostra tipo V, sendo que o magnetismo é mais notável nos contornos dos precipitados de Cr e Nb.
- A amostra tipo V possui muitos precipitados secundários na matriz que alteram a propriedade magnética no geral, os precipitados de NbC são os que apresentam mais sinal magnético.
- As medições de curva de força nos auxiliaram na identificação de sinais magnéticos mais fortes nos contornos da amostra tipo I, confirmada pela visualização de imagens e gráficos de topografia no modo fase de MFM.
- Nota-se que o sinal magnético aparece com mais intensidade quando a medida é realizada no contorno de um precipitado que tem na sua vizinhança outro precipitado.
- A comparação com trabalhos anteriores [9],[21] nos auxiliou a entender que apesar da amostra tipo V parecer não mostrar sinal magnético, verificamos que possui sim com o zoom em precipitados. É necessário, porém estudar melhor se as linhas na “vertical” que aparecem são realmente devido aos precipitados secundários ou se é algum tipo de interação resultando nesse ruído. Porém parece ser devido ao magnetismo da amostra uma vez que essas linhas “verticais” parecem sofrer perturbação devido aos precipitados em que estão passando.
- Propõe-se aprofundar o estudo e verificar que o sinal apresentado é apenas no contorno ou no próprio precipitado, uma vez que o objetivo inicial desse trabalho era nos precipitados e no decorrer foi notado que nos contornos é onde aparece a maior variação magnética.



- Outra proposta é a utilização de um ímã com a sonda de magneto duro para verificar se ocorrerá intensificação do sinal magnético, artefatos ou aparecimento de outra evidência.

# Referências bibliográficas

- [1] RIBEIRO, A. F. Evolução Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb e Nb Ti Durante o Envelhecimento. Tese de D.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000
- [2] ALVINO, A., et al Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions. s.l. : Engineering Failure Analysis, 2010, pp. 1526-1541.
- [3] ALMEIDA, L.H., RIBEIRO, A.F., MAY, I.L. Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes, s.l. : ELSEVIER, 2003, Materials Characterization, Vol. 49, pp. 219-229.
- [4] ALMEIDA, L. H.. “Aços sob Condições Extremas” ou “Desenvolvimento de Aços para Operação em Temperaturas Elevadas e Previsão de Vida Útil em Serviço”. Aula slide; A III Escola de Microscopia Eletrônica de Transmissão do CBPF/LABNANO, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, out, 2011. Disponível em: [http://www.cbpf.br/~emecbpf/Acos\\_LHAlmeida.pdf](http://www.cbpf.br/~emecbpf/Acos_LHAlmeida.pdf) . Acesso em 11. Jun, 2015
- [5] COSTA e SILVA, A. L. V., MEI, P. R.. Aços e Ligas Especiais, 3ª edição, Editora Edgard Blücher, 2006.
- [6] ASTM, A 297/A 297M - 08. Standart especification for steel castings, iron-chromium and iron-chromium-nickel, heat resistant, for general application. *Norma*. 2008.
- [7] S. F. s. S. o. America, "Steel Castings Handbook Supplement 9, High Alloy Data Sheets, Heat Series," 2004.
- [8] SHI, S., LIPPOLD, J.C. Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels HP-Nb modified and 20-32Nb s.l. : Materials Characterization - ELSEVIER, 2007, Vol. 59, pp. 1029-1040.
- [9] CORREA, M.P.A.. Caracterização por ensaios magnéticos não destrutivos de aços HP provenientes de fornos de reforma. Tese de M.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013

- [10] HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; Fo, R. B.; Job, A. E.; Colnag, L. A.; Frommer, J. E.; Mattoso L. H.C. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia. Out/Dez, 1997
- [11] PINTO, E., RAMOS, G., DA FONSECA FILHO, H.. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. Estação Científica (UNIFAP), América do Norte, 3, mar. 2015. Disponível em: <http://periodicos.unifap.br/index.php/estacao/article/view/1167>. Acesso em: 10 Aug. 2015.
- [12] TEIXEIRA, C. H. S. B.; Influência de Parâmetros de Processo sobre a Morfologia de Camadas de Fosfato e o Desempenho de Aços Fosfatizados e Pintados, tese de doutorado, Departamento de Engenharia Metalurgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005
- [13] ZANETTE, S.I – Funcionamento de um microscópio de força atômica – Apostila CBPF, 2007. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html>, Acesso em: 05 de Jul, 2015.
- [14] MEYER, E., Hug, H. J, Bennerwitz, R.; Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha, 2004, pp. 97-126.
- [15] FUKUI, M.; Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (AFM) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante,BAE/22623, T/UNICAMP, 1992.
- [16] LIMA, L. C.. Produção e Caracterização De Filmes Finos De Cobalto Eletrodepositados Galvanostaticamente Sobre Substratos De Alumínio. Tese de D.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- [17] WANG, C., Pai, N., Yau, H.; Chaos control in AFM system using sliding mode control by backstepping design, Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, Volume 15, Issue 3, 2010, pp. 741-751.

- [18] TEIXEIRA, R. L. P.. Recobrimento Seletivo Nanoestruturado Para Coletores Solares De Base Níquel Obtido Sobre Substrato De Cobre Por Técnicas Eletroquímicas. Tese de D.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [19] HENDRYCH A., KUBÍNEK R., & ZHUKOV A. V.. The magnetic force microscopy and its capability for nanomagnetic studies - The short compendium, In: Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Méndez-Vilas A. & Díaz J., (Eds.), Vol. 2, pp. 805-811, Formatex, ISBN 13: 978-84-611-9420-9, Badajoz, Spain, 2007.
- [20] MATHEVON, M. H.. Report charaterisation of magnetic traps by MFM colloidal probes?. Directed by: Florence Marchi and Frédéric Dumas –Bouchiat.ESRF- CNRS. Master Pro DIMN – UCBL, 2012
- [21] SILVA, I. C., REBELLO, A. C., BRUNO, P. J., NYSTEN, B., DILLE, J.. Science Direct, Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel, Scripta Materialia, Science Direct, 2008, Vol 59, 1010–1013
- [22] RÓZ, A. L., LEITE, F. L., FERREIRA, M., JUNIOR, O. N. O.. Nanoestruturas Principios e aplicações, Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.
- [23] FILHO, A. G., TOSCANO, C.. Física, volume único: ensino médio, São Paulo: Scipione, 2005.
- [24] GARCÍA, J. M., THIAVILLE, A., MILTAT, J., KIRK, K. J., CHAPMAN, J. N. et al. Quantitative interpretation of magnetic force microscopy images from soft patterned elements, 2001, Appl. Phys. Lett. 79, 656.
- [25] PRECNER, M., FEDOR J., ŠOLTÝS, J., CAMBEL V.. Dual-tip magnetic force microscopy with suppressed influence on magnetically soft samples. IOPscience, 2015, doi:10.1088/0957-4484/26/5/055304.
- [26] SOUZA FILHO, C.D.. Carburização na liga HP modificada utilizada em fornos de pirólise. Tese de M.Sc.; USP, São Paulo, SP, Brasil, 2012
- [27] SCHILLMOLLER, C. M. HP Modified Furnace Tubes for Steam Reformers and steam crackers. NiDL technical series No 10.058, Durham, 1991.

# Anexo

EDS da amostra do tipo I, região externa:

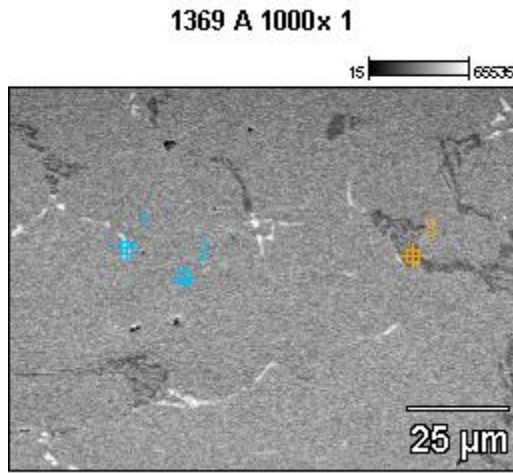


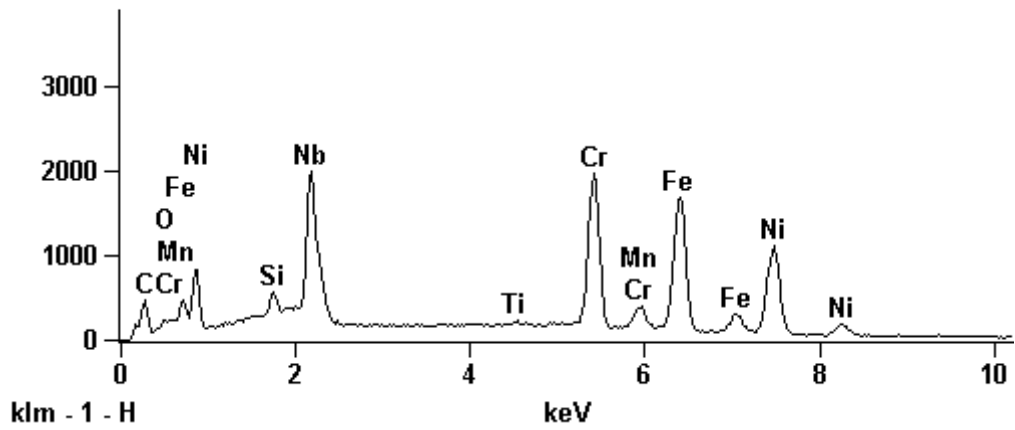
Image Name: 1369 A 1000x 1

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

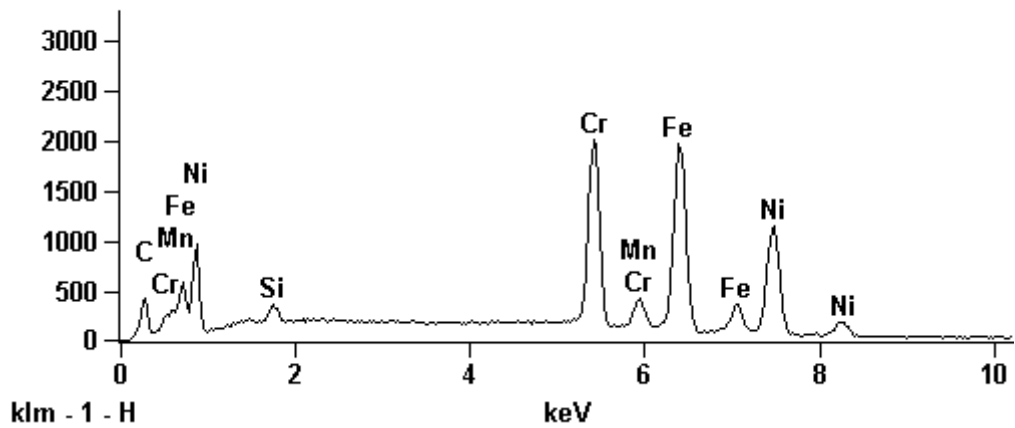
Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 1\_pt1



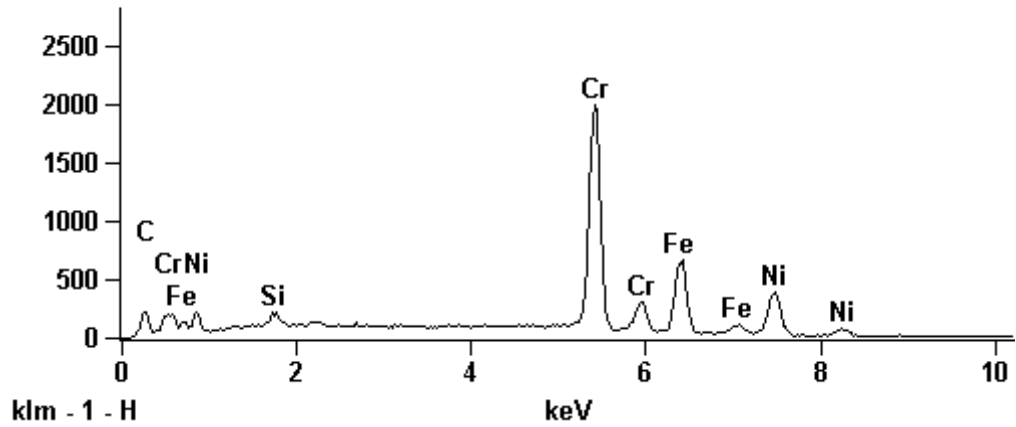
Full scale counts: 2001

1369 A 1000x 1\_pt2



Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 1\_pt3



1369A 1000x pto 5

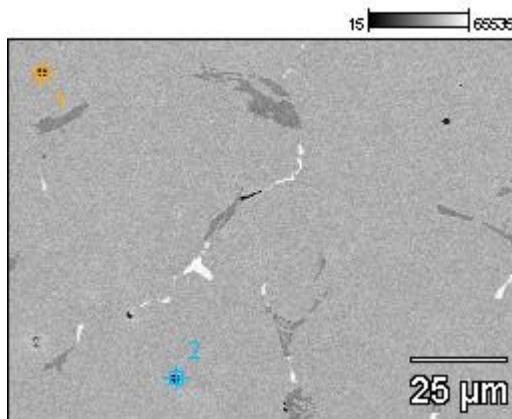


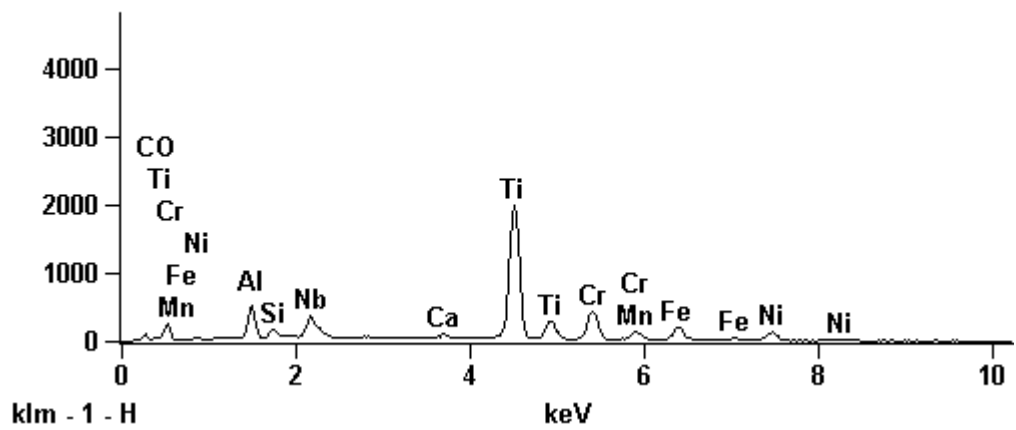
Image Name: 1369A 1000x pto 5

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 950

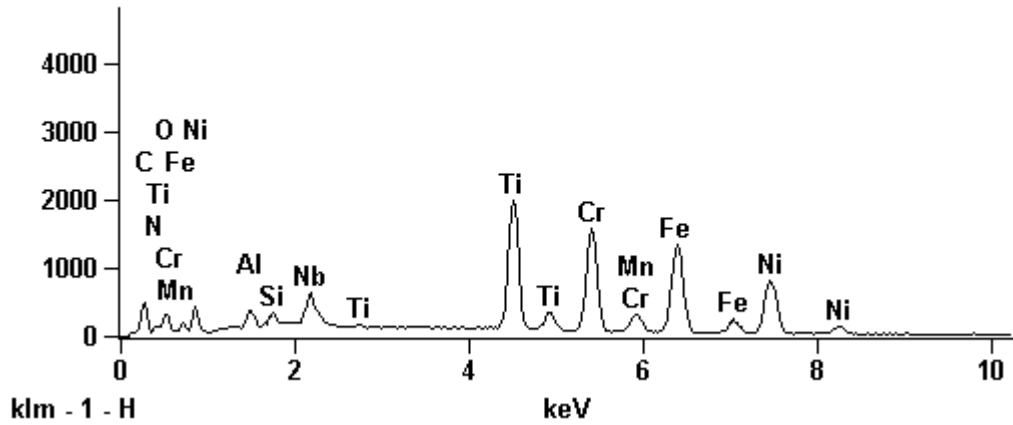
Full scale counts: 2000

1369A 1000x pto 5\_pt1



Full scale counts: 2000

1369A 1000x pto 5\_pt2



EDS da região central da amostra do tipo I:

1369 A 1000x 3

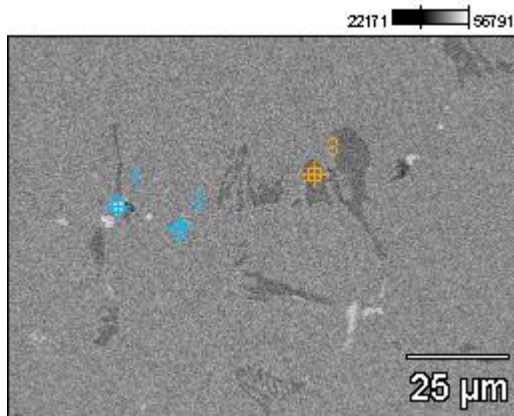


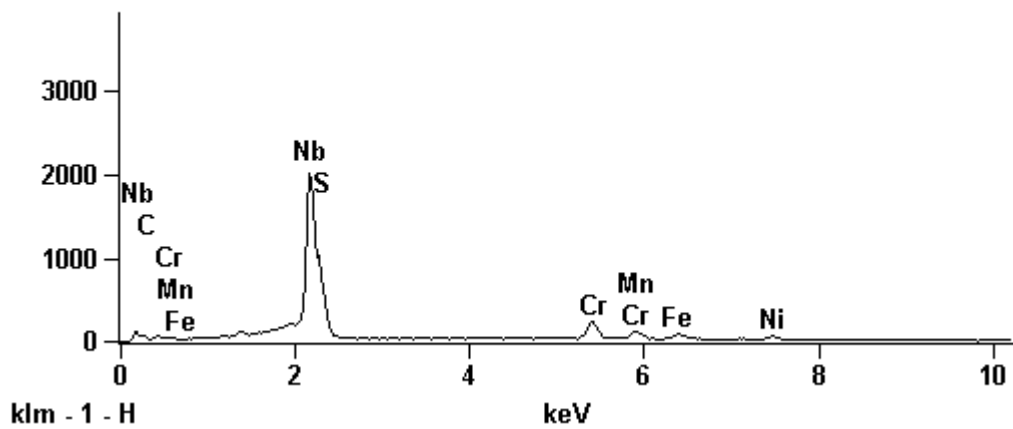
Image Name: 1369 A 1000x 3

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

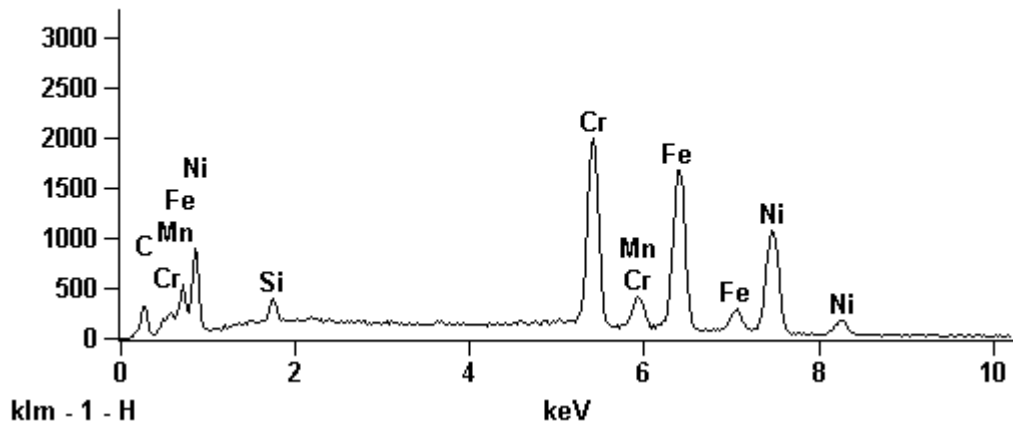
Full scale counts: 2001

1369 A 1000x 3\_pt1



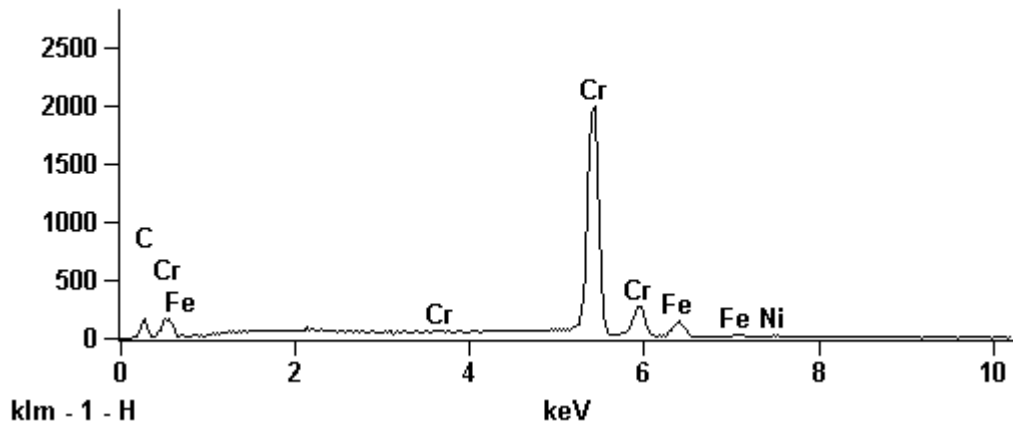
Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 3\_pt2



Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 3\_pt3



1369A 1000x

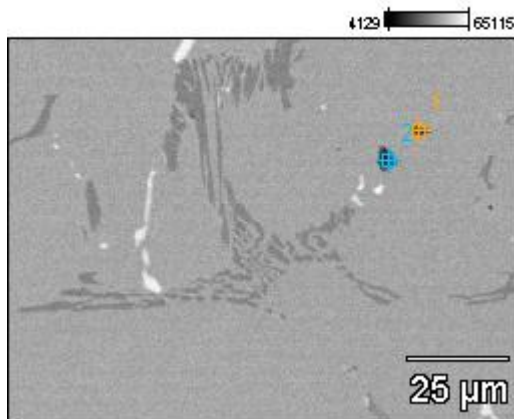


Image Name: 1369A 1000x

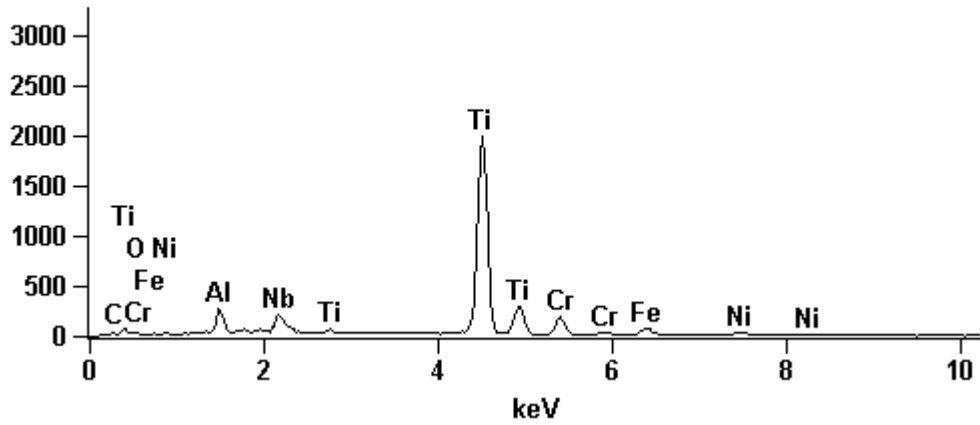
Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000



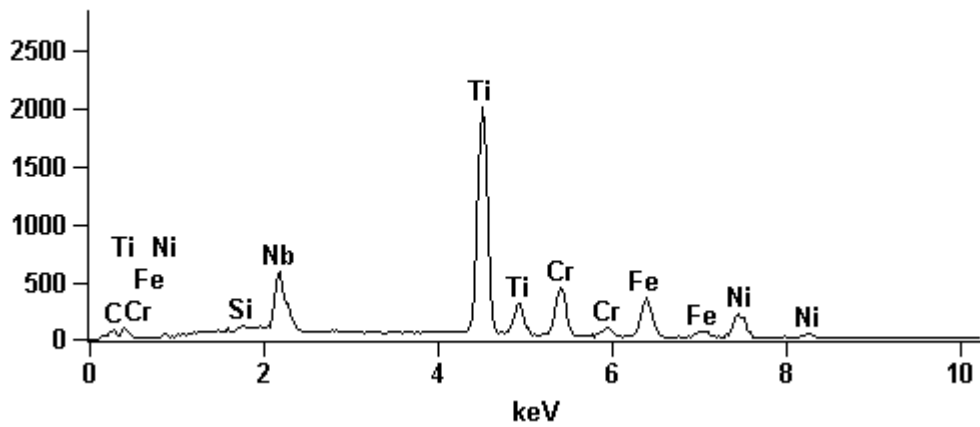
Full scale counts: 2000

1369A 1000x\_pt1



Full scale counts: 2001

1369A 1000x\_pt2



EDS da região interna da amostrado tipo I:

Eds 11 03 15(1)

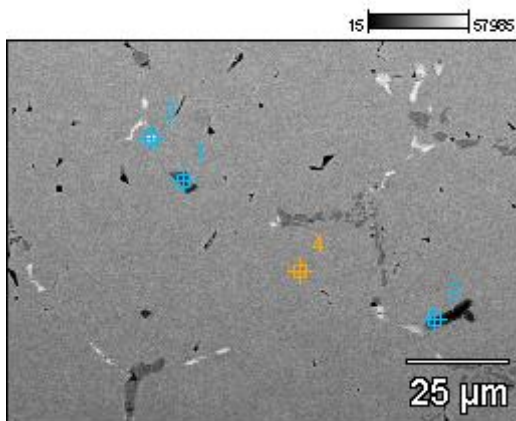


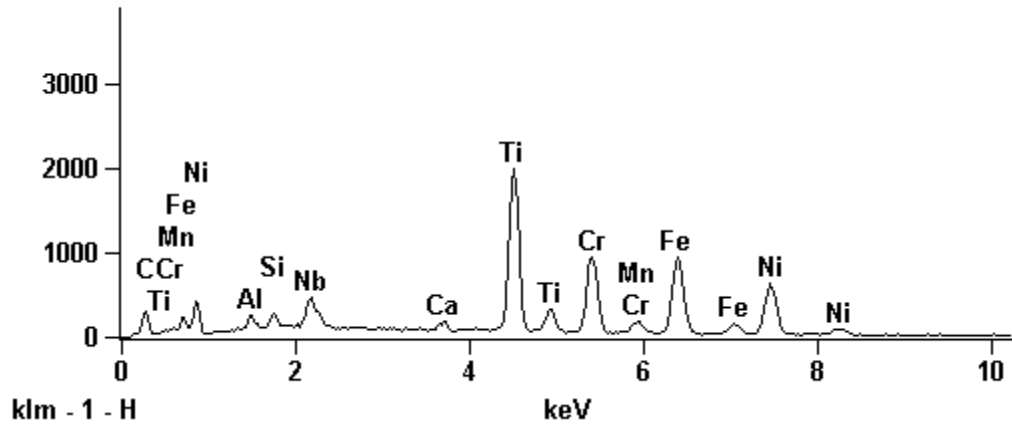
Image Name: Eds 11 03 15(1)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

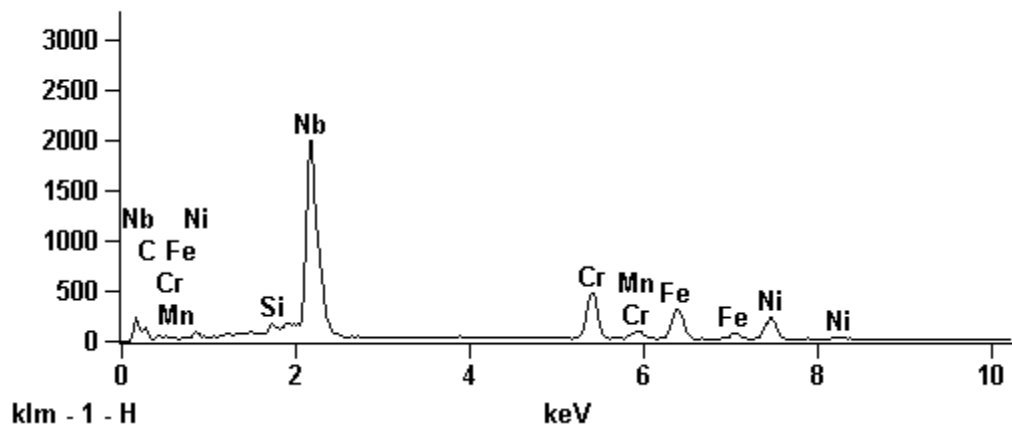
Full scale counts: 2000

Eds 11 03 15(1)\_pt1



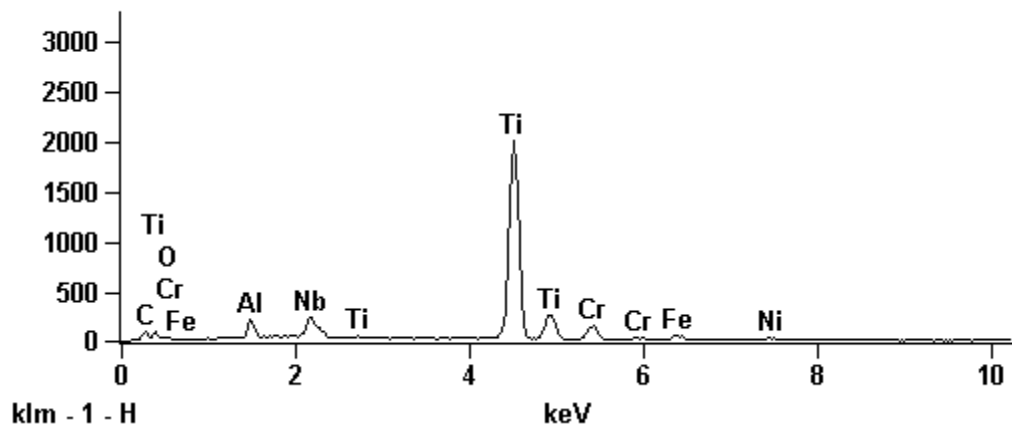
Full scale counts: 2000

Eds 11 03 15(1)\_pt2



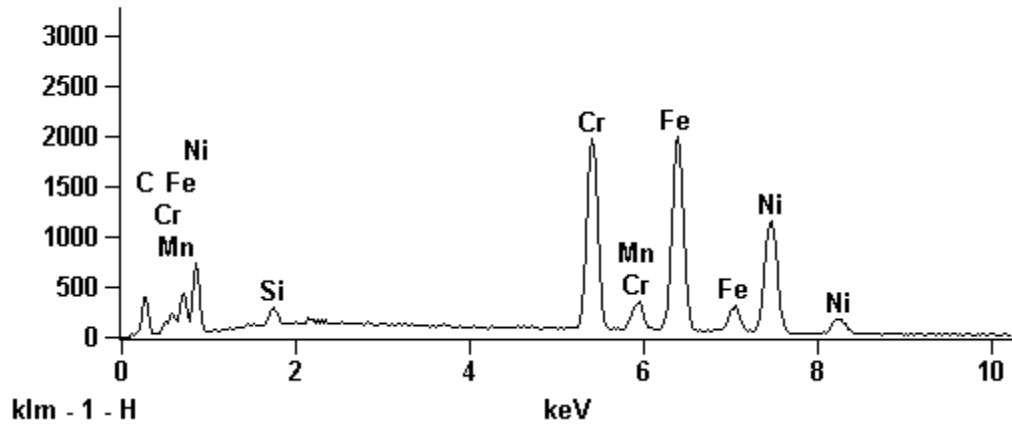
Full scale counts: 2001

Eds 11 03 15(1)\_pt3

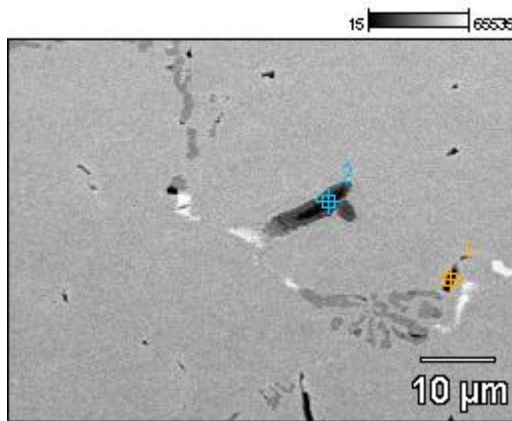


Full scale counts: 2000

Eds 11 03 15(1)\_pt4

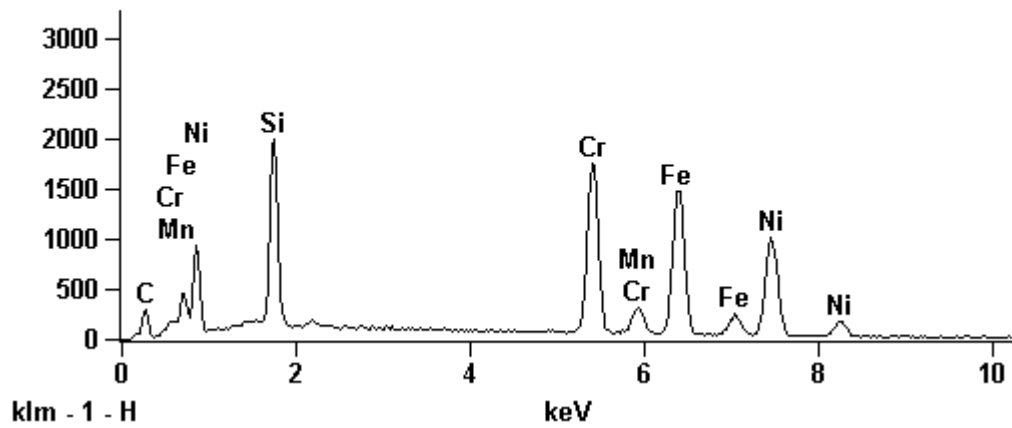


Eds 11 03 15(2)



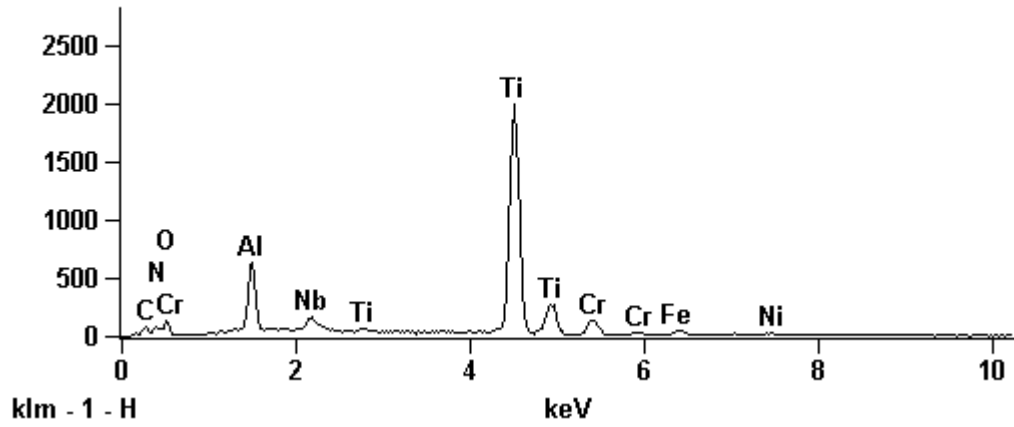
Full scale counts: 2000

Eds 11 03 15(2)\_pt1



Full scale counts: 2000

Eds 11 03 15(2)\_pt2



1369 A 1000x 5

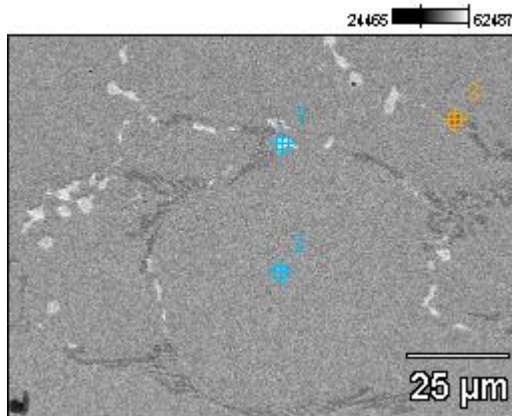


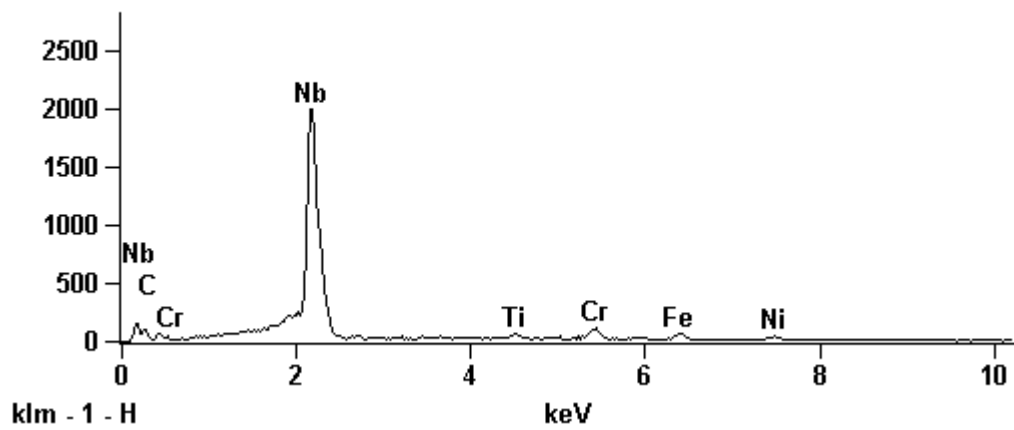
Image Name: 1369 A 1000x 5

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

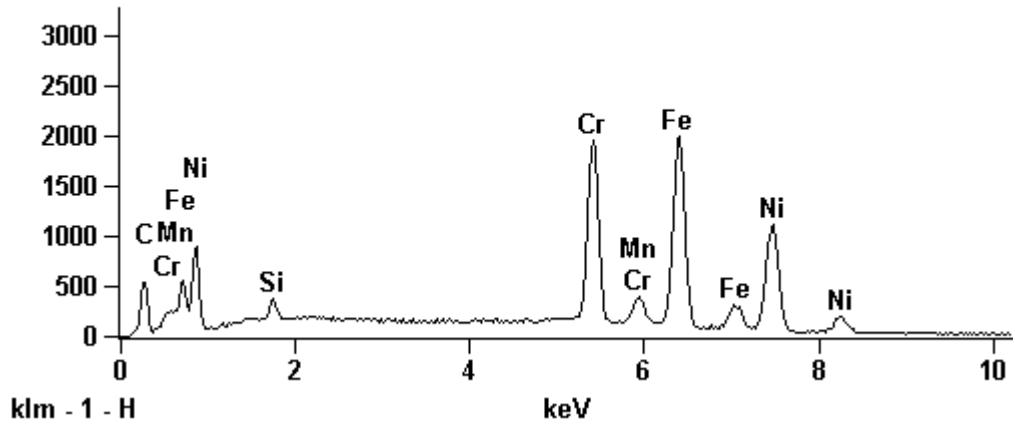
Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 5\_pt1



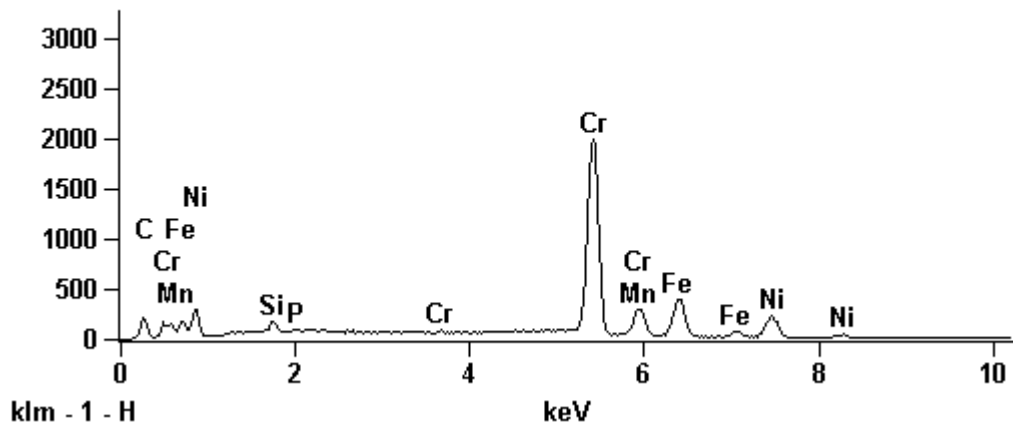
Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 5\_pt2



Full scale counts: 2000

1369 A 1000x 5\_pt3



EDS da região externa da amostra tipo V:

1369 F 1000x 5

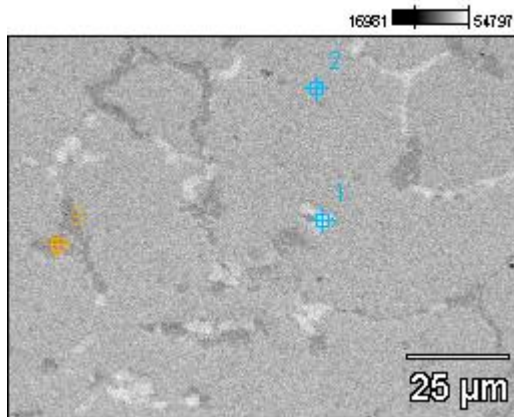


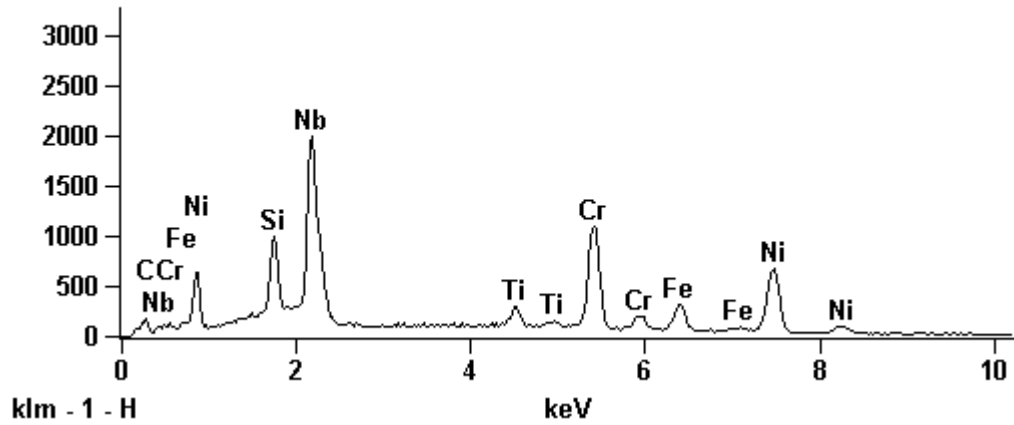
Image Name: 1369 F 1000x 5

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

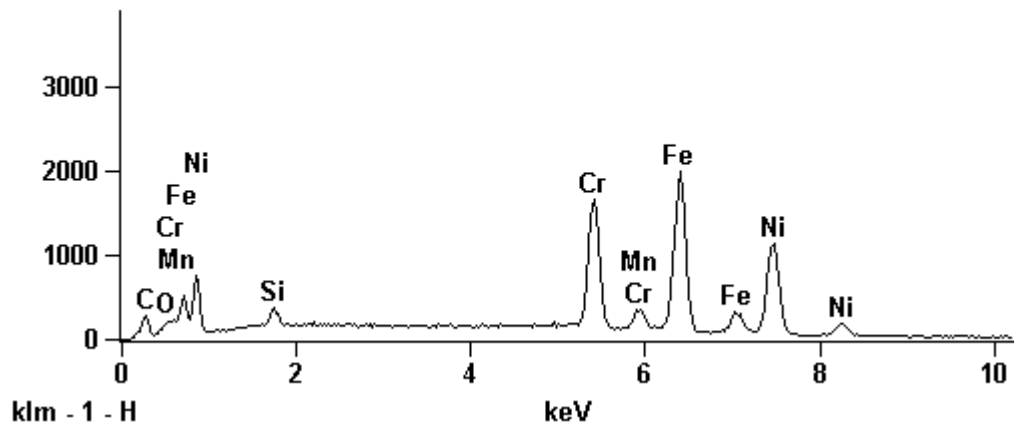
Full scale counts: 2000

1369 F 1000x 5\_pt1



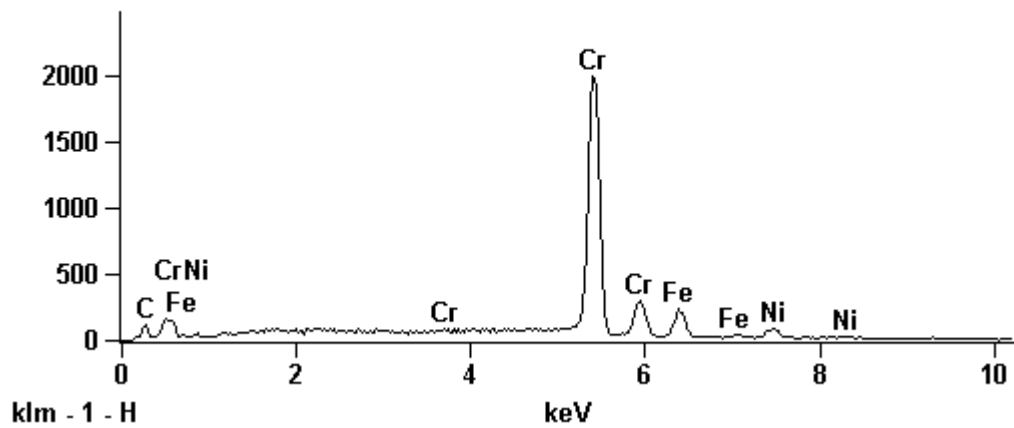
Full scale counts: 2000

1369 F 1000x 5\_pt2



Full scale counts: 2000

1369 F 1000x 5\_pt3



EDS da região central da amostra do tipo V:

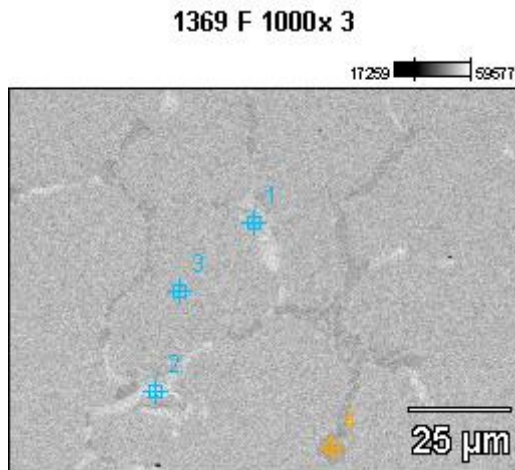


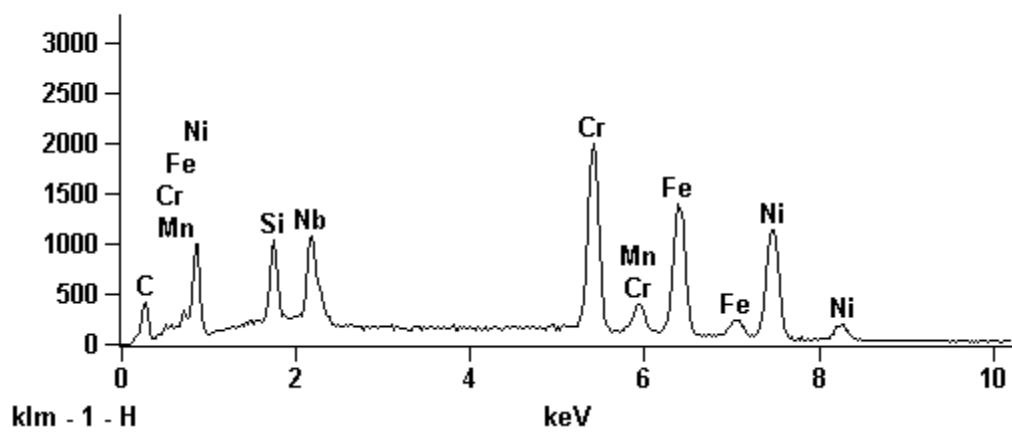
Image Name: 1369 F 1000x 3

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

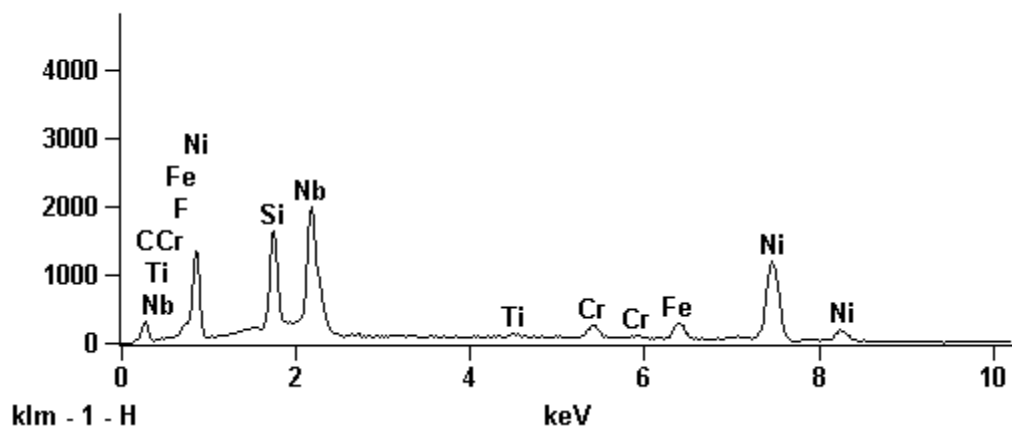
Full scale counts: 2000

1369 F 1000x 3\_pt1

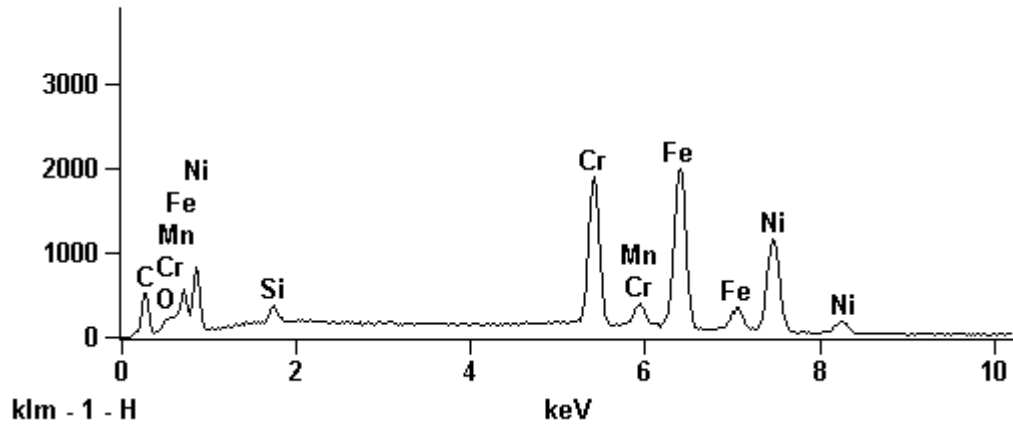


Full scale counts: 2000

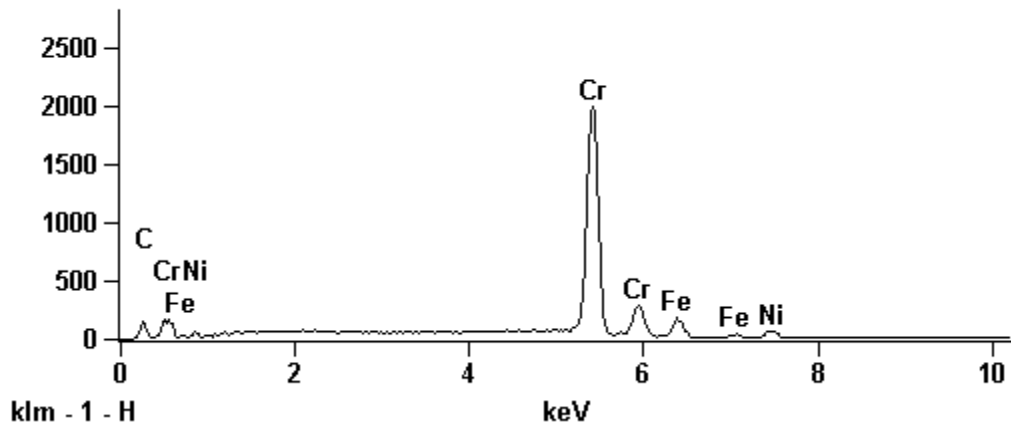
1369 F 1000x 3\_pt2



Full scale counts: 2000 1369 F 1000x 3\_pt3



Full scale counts: 2000 1369 F 1000x 3\_pt4



EDS da região interna da amostra tipo V:

1369F 1000x pto 1(1)

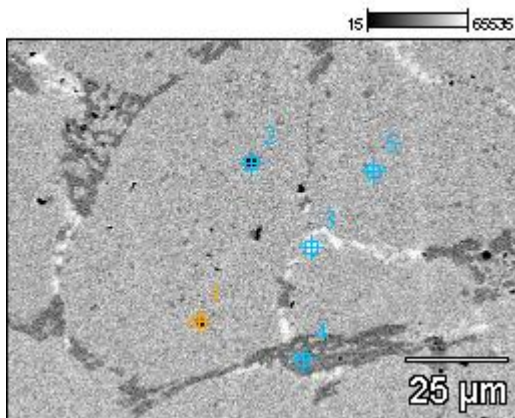


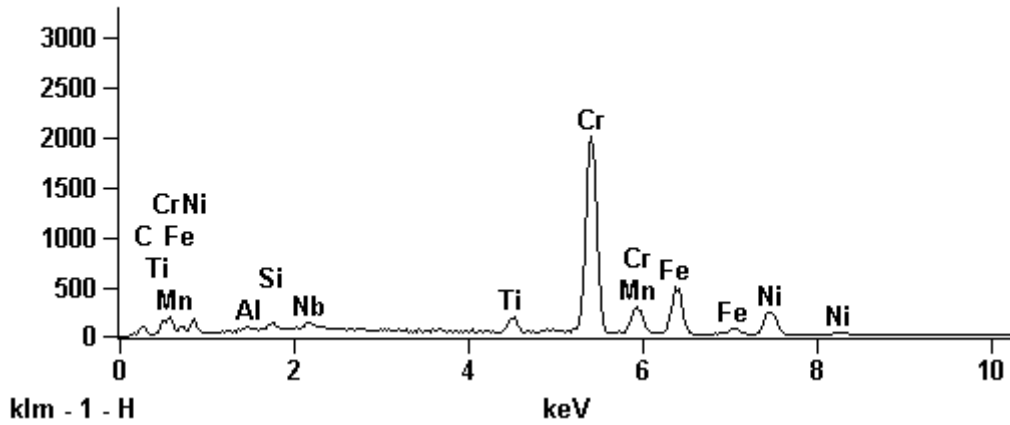
Image Name: 1369F 1000x pto 1(1)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

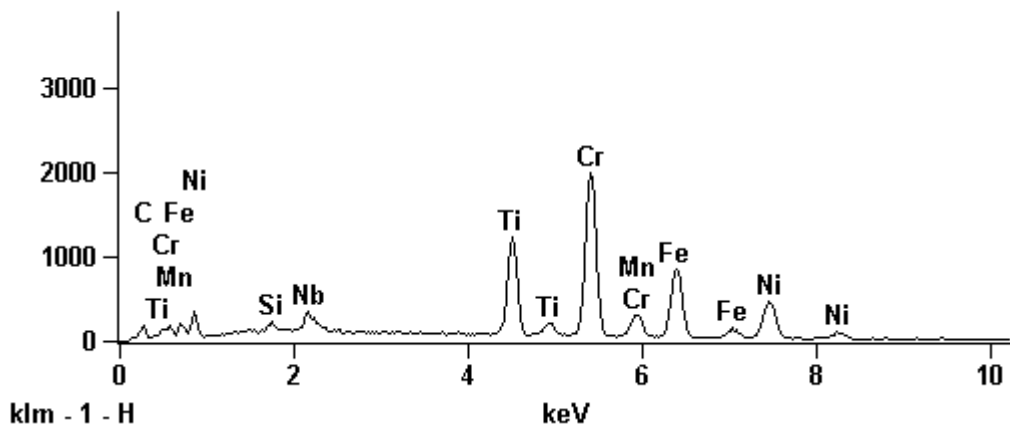
Magnification: 1000



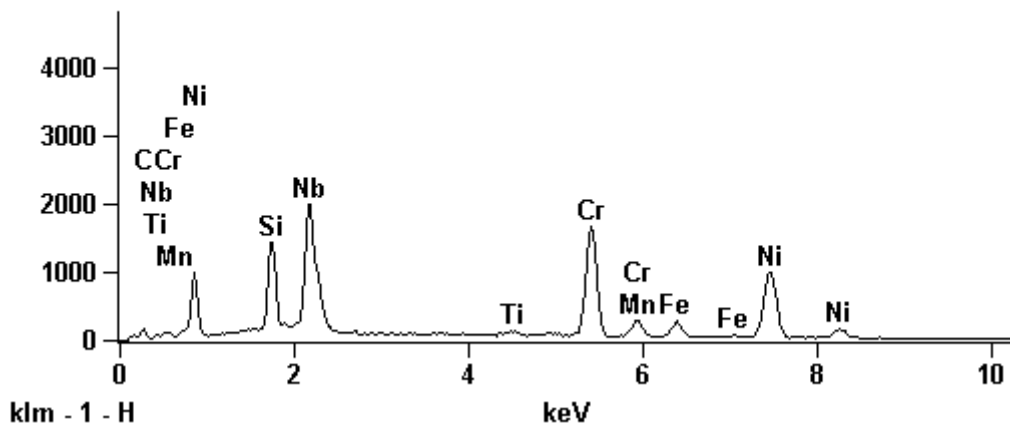
Full scale counts: 2001      1369F 1000x pto 1(1)\_pt1



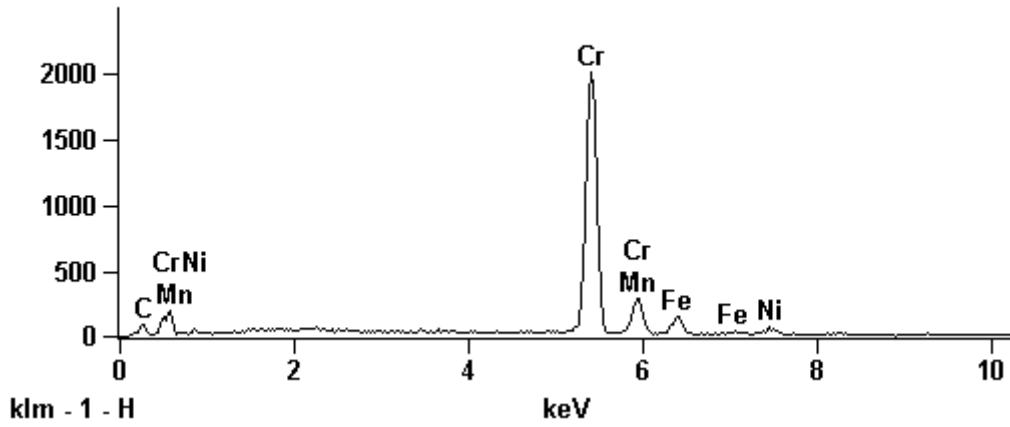
Full scale counts: 2000      1369F 1000x pto 1(1)\_pt2



Full scale counts: 2000      1369F 1000x pto 1(1)\_pt3



Full scale counts: 2001      1369F 1000x pto 1(1)\_pt4



Full scale counts: 2000      1369F 1000x pto 1(1)\_pt5

