



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA DE AÇOS HP MODIFICADOS

Ana Beatriz Dantas Fonseca

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

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira
Co-orientadora: Clara Johanna Pacheco

Rio de Janeiro

Setembro de 2018

CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA DE
AÇOS HP MODIFICADOS

Ana Beatriz Dantas Fonseca

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

Examinada por:



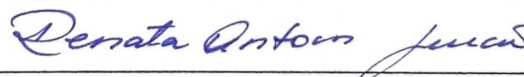
Profa. Gabriela Ribeiro Pereira, D. Sc.



Clara Johanna Pacheco, D. Sc.



Vitor Manoel de Araújo Silva, M. Sc.



Profa. Renata Antoun Simão, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2018

Fonseca, Ana Beatriz Dantas

Caracterização Por Microscopia de Varredura por Sonda de Aços HP Modificados. / Ana Beatriz Dantas Fonseca. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018.

XIII, 62 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Gabriela Ribeiro Pereira.

Projeto de graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 61-62.

1. Ligas HP. 2. Fornos de Reforma a Vapor. 3. Microscopia de Varredura por Sonda. 4. Resposta Magnética. 5. Resposta Elétrica.

I. Pereira, Gabriela Ribeiro. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III Caracterização Por Microscopia de Varredura por Sonda de Aços HP Modificados.

AGRADECIMENTOS

À professora Gabriela, pela orientação, ajuda e por sempre ser tão solícita.

À Johanna Pacheco, por todo o apoio, orientação, empenho, dedicação, confiança e parceria ao longo de todo o período que passei no laboratório.

À minha família, agradeço por tudo o que fizeram por mim, principalmente pelo incondicional apoio e compreensão em todos os momentos.

À toda equipe de END do LNDC por todos os momentos de confraternização, diversão, amizade e, claro, comilança: Mariana Gaudencio, Iane Soares, Tibério Moura, Lucas Braga, Mônica Arenas, Raphael Araújo, Nicole Villalva, Victor Cid, Natalie Siqueira, Mariana Burrowes, Priscila Almeida, Cesar Camerini, Vitor Manoel e Marcella Grosso.

A todos os amigos da MetalMat que foram fundamentais ao longo de toda a jornada da graduação, agradeço todo o tempo de estudo em grupo, a ajuda nas matérias, o tempo de espera na fila do bandeirão, além de toda a amizade, apoio, companheirismo, parceria e risadas: Antônio Gomes, Fernanda de Mesquita, Filipe Viana, João Henrique, Juliana Santana, Lucas Vinícius, Pierluigi Piccolo, Ricardo Martins e Thais Torres.

Ao LNNano pelas discussões acadêmicas e ajuda com o equipamento.

A Petrobras pelo fornecimento das amostras.

Ao CNPq pelo incentivo à pesquisa e pelo apoio financeiro.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA DE AÇOS HP MODIFICADOS

Ana Beatriz Dantas Fonseca

Setembro/2018

Orientadoras: Gabriela Ribeiro Pereira
Clara Johanna Pacheco

Curso: Engenharia de Materiais

O aço HP é comumente usado na indústria petroquímica em tubos de fornos de reforma a vapor, os quais são responsáveis pela produção de hidrogênio. Devido aos tubos ficarem expostos a um gradiente de temperatura em seu comprimento, o material envelhece de maneira diferente, o que causa alterações microestruturais que podem ser relacionadas a variações na resposta magnética. O presente trabalho tem por objetivo realizar a caracterização magnética de ligas de aço HP modificadas com diferentes composições químicas em diferentes estados de envelhecimento. Assim, foram caracterizadas amostras com estados de envelhecimento I, III e V ou VI extraídas de três segmentos de tubos de reforma a vapor, dos quais todos foram modificados ao nióbio e um apresenta micro adição de titânio. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e a caracterização magnética foi feita por técnicas de microscopia de varredura por sonda. Foram avaliadas a região do centro de parede de cada amostra e a região da camada transformada das amostras com estados de envelhecimento mais avançado. Os resultados mostraram que apenas o centro de parede do estado de envelhecimento I exibiu resposta magnética no contorno dos carbeto, enquanto que nos estados mais avançados não foi apresentada tal resposta. A análise da camada transformada indicou sinal magnético, sendo evidenciada a presença de domínios magnéticos, para a amostra com estado de envelhecimento V/VI proveniente do tubo com adição de nióbio e titânio. Para os tubos sem adição de titânio não foi possível detectar resposta magnética.

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

CARACTERIZATION BY SCAN PROBE MICROSCOPY OF MODIFIED HP STEELS

Ana Beatriz Dantas Fonseca

September/2018

Advisor: Gabriela Ribeiro Pereira

Course: Materials Engineering

The HP steel is commonly used in the petrochemical industry in steam reforming furnace tubes, which are responsible for the production of hydrogen. Because the tubes are exposed to a temperature gradient in their length, the material ages differently, which causes microstructural changes that may be related to variations in the magnetic response. The objective of this work is to perform the magnetic characterization of HP alloys modified with different chemical compositions in different aging states. Thus, samples with aging states I, III and V or VI extracted from three segments of steam reforming tubes were characterized, all of which were modified to niobium and one presented micro addition of titanium. The microstructural characterization was performed by scanning electron microscopy and the magnetic characterization was done by scanning probe microscopy techniques. The bulk of each sample and the region of the transformed layer of the samples with more advanced aging states were evaluated. The results showed that only the bulk of the aging state I exhibited a magnetic response in the contour of the carbides, while in the more advanced states, such response was not evidenced. The analysis of the transformed layer indicated a magnetic signal, being evidenced the presence of magnetic domains, for the sample with aging state V/VI from the tube with niobium and titanium addition. For tubes without titanium addition it was not possible to detect magnetic response.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Fornos de reforma.....	2
2.2. Aço inoxidável austenítico HP	4
2.2.1. Microestrutura do aço HP modificado ao nióbio	6
2.2.2. Envelhecimento do aço HP	8
2.3. Microestrutura na superfície externa	12
2.4. Microscopia de Varredura por Sonda	13
2.4.1. Microscopia de Força Atômica	14
2.4.2. Microscopia de Força Magnética	17
2.4.3. Microscopia de Força Kelvin	18
2.4.4. Microscopia de Força Eletroestática	20
2.4.5. Caracterização por SPM de aços inoxidáveis austeníticos HP	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. Descrição e preparação das amostras.....	24
3.2. Microscópio Eletrônico de Varredura.....	26
3.3. Microscopia de Varredura por Sonda	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	30
4.1.1. Centro de parede.....	31
4.1.1.1. Estado de envelhecimento I.....	31
4.1.1.2. Estado de envelhecimento III	32
4.1.1.3. Estados de envelhecimento V e VI.....	34

4.1.2.	Superfície externa.....	36
4.2.	Microscopia de Varredura por Sonda	39
4.2.1.	Centro de parede.....	39
4.2.1.1.	Estado de envelhecimento I.....	39
4.2.1.2.	Estado de envelhecimento III	45
4.2.1.3.	Estados de envelhecimento V e VI.....	51
4.2.2.	Superfície externa.....	56
5.	CONCLUSÕES.....	59
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de um forno de reforma [6].....	3
Figura 2 - Imagens de microscopia óptica do aço HP (a) sem adição de Nb, (b) com 0,69% Nb, (c) com 1,23% Nb e (d) com 1,97% Nb [14].....	7
Figura 3 - Micrografia MEV obtida com detector de elétrons retroespalhados da liga HP-Nb [15].	7
Figura 4 - Micrografia MEV obtida com detector de elétrons retroespalhados da liga HP-NbTi [15].	8
Figura 5 - Perfil de temperatura em um tubo de reforma. Adaptada de [7].	9
Figura 6 - Imagens de microscopia óptica mostrando a microestrutura relativa aos estados de envelhecimento (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI [7].....	11
Figura 7 - Regiões nas quais as amostras de aço HP são comumente divididas.	12
Figura 8 - Mapeamento do campo magnético de duas amostras de aço HP retiradas da mesma coluna do forno de reforma, em alturas diferentes, sendo: (a) amostra no estado I e (b) amostra no estado V. Verificam-se três regiões distintas, sendo (1) área da resina, (2) superfície externa e (3) centro de parede [19].	13
Figura 9 - Esquema ilustrativo da interação entre os átomos da ponta e da amostra [22]. ..	15
Figura 10 - Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica. Adaptada de [21].	16
Figura 11 - Relação de forças que atuam entre a ponta e a amostra em função da distância que as separa [21].	16
Figura 12 - Níveis de energia da amostra e da ponta para três casos: (a) amostra e ponta separados e sem contato elétrico, (b) amostra e ponta em contato elétrico e (c) uma voltagem (VDC) é aplicada entre a ponta e a amostra para anular o CPD. Adaptada de [25].	19
Figura 13 - Metodologia empregada para a análise nas amostras HP com as técnicas de microscopia MFM, EFM e KPFM [2].....	21
Figura 14 – (a) Imagem AFM, (b) imagem MFM obtida com a sonda de SiCo e (c) imagem EFM obtida com a sonda de (PtIr) [28].	22

Figura 15 - Efeito do ataque químico nas medidas de MFM e KPFM. Topografia da amostra sem (a) e com (d) ataque químico. Imagem MFM (b) sem e (e) com ataque químico. Imagem KPFM (c) sem e (f) com ataque químico [28].	22
Figura 16 - Mapeamento realizado na interface camada de óxido/camada transformada. (a) Micrografia ótica da região mapeada. Imagem de (b) MFM e (c) KPFM [2].	23
Figura 17 - Posição da extração das amostras nos tubos de reforma a vapor.	25
Figura 18 - Representação da amostragem do tubo.	26
Figura 19 - Equipamentos MEV utilizados: Jeol à esquerda e VEGA3 à direita.	26
Figura 20 - Equipamento Nanosurf FlexAFM utilizado nas análises de microscopia de varredura por sonda.	27
Figura 21 - Posicionamento das amostras.	28
Figura 22 - Representação da sessão transversal das amostras.	28
Figura 23 - Imagem MEV das regiões encontradas na amostra F-V/VI.	30
Figura 24 – Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados referentes ao estado de envelhecimento I das amostras (a) C-I, (b) F-I e (c) R-I.	32
Figura 25 - Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados referentes ao estado de envelhecimento III das amostras (a) C-III, (b) F-III e (c) R-III.	34
Figura 26 - Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados das amostras (a) C-VI, (b) F-V/VI e (c) R-V.	35
Figura 27 - Observação em MEV da amostra R, alto Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico. [7]	36
Figura 28 - Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados da superfície externa das amostras (a) C-VI, (b) F-V/VI e (c) R-V.	37
Figura 29 - Medidas da extensão da camada transformada para a amostra C-VI.	38
Figura 30 - Medidas da extensão da camada transformada para a amostra F-V/VI.	38
Figura 31 - Medidas da extensão da camada transformada para a amostra R-V.	38
Figura 32 - Resultados da amostra C-I (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	40
Figura 33 - Resultados da amostra C-I (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.	41

Figura 34 - Resultados da amostra F-I (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.....	42
Figura 35 - Resultados da amostra R-I (região 1): (a) imagem MEV da região analisada; (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.....	43
Figura 36 - Resultados da amostra R-I (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.	44
Figura 37 - Resultados da amostra R-I (região 3): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.	44
Figura 38 - Resultados da amostra C-III (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	46
Figura 39 - Resultados da amostra C-III (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.	47
Figura 40 - Resultados da amostra F-III (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	48
Figura 41 - Resultados da amostra F-III (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	49
Figura 42 - Resultados da amostra R-III (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	50
Figura 43 - Resultados da amostra R-III (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	51
Figura 44 - Resultados da amostra C-VI (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	52
Figura 45 - Resultados da amostra C-VI (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM, (c) imagem KPFM.	52
Figura 46 - Resultados da amostra F-V/VI (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	53
Figura 47 - Resultados da amostra F-V/VI (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM, (c) imagem KPFM.	54
Figura 48 - Resultados da amostra R-V (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	55

Figura 49 - Resultados da amostra R-V (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.	56
Figura 50 - Resultados do tubo F (alto nióbio e com titânio) no estado de envelhecimento VI na região de interface entre camada de óxido e camada transformada: (a) imagem MEV da região avaliada, (b) imagem AFM e (c) imagem MFM.	57
Figura 51 - Resultados obtidos na análise da superfície externa do tubo F no estado de envelhecimento V/VI: (a) imagem MEV, (b) imagem AFM e (c) imagem MFM.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos tubos analisados. Resultados obtidos de uma análise feita no IPT.	24
Tabela 2 - Relação entre os estados de envelhecimento estudados para cada amostra.	25
Tabela 3 - Parâmetros usados nas microscopias de varredura por sonda.	29
Tabela 4 - Valores médios e de desvio padrão referentes a extensão da camada transformada para os três tubos analisados.....	38

1. INTRODUÇÃO

As ligas de aço HP são largamente utilizadas na fabricação de tubos que operam em fornos de reforma a vapor para produção de hidrogênio por apresentarem boa resistência mecânica em elevadas temperaturas. Durante o serviço, os tubos ficam expostos a temperaturas e pressões elevadas por tempos longos, o que acarreta em modificações na microestrutura do material. Além disso, os tubos também estão sujeitos a danos provocados por oxidação, carburização e fluência, onde a última pode ocasionar a formação de vazios e trincas [1,2].

Dessa forma, o desenvolvimento de técnicas de inspeção não destrutiva se mostra muito importante para a avaliação dos tubos provenientes de fornos de reforma a vapor e, conseqüentemente, para a estimativa de tempo da sua vida útil remanescente.

No presente trabalho, foi utilizada a técnica de microscopia de varredura por sonda para avaliar a resposta magnética dos tubos de aço HP. Esta é uma técnica destrutiva, no entanto, sua utilização se mostra importante para a obtenção de parâmetros magnéticos do material, os quais posteriormente podem ser utilizados para o desenvolvimento de sistemas de inspeção não destrutiva.

A inspeção não destrutiva apresenta papel fundamental na avaliação da integridade dos tubos de fornos de reforma a vapor e, através destas informações, é possível tomar providências quanto a, por exemplo, paradas de manutenção e trocas de tubos. Decisões essas que estão diretamente ligadas ao custo financeiro envolvido na operação desses fornos. Por isso, o desenvolvimento de sistemas de inspeção que sejam capazes de fazer esse tipo de avaliação de maneira confiável é tão impactante na indústria.

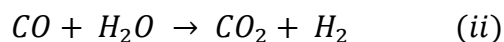
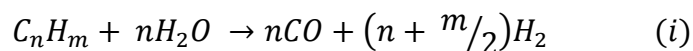
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fornos de reforma

Os fornos de reforma são o principal meio de obtenção de hidrogênio na indústria petroquímica. Este gás tem grande importância na operação de craqueamento do petróleo, ou seja, na conversão de cadeias grandes de hidrocarbonetos em cadeias menores. Além disso, o hidrogênio auxilia na remoção de contaminantes dos óleos e serve como insumo químico e energético. Portanto, devido à variedade de funções que o hidrogênio exerce, os fornos de reforma são largamente utilizados nesse tipo de indústria [3–5].

Os principais processos de obtenção de hidrogênio são: reforma a vapor, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e gaseificação [3]. No entanto, o processo mais empregado é a reforma a vapor, que corresponde a 48% da produção mundial de hidrogênio, e o principal gás utilizado é o metano [5].

A reforma a vapor se dá pela reação entre um hidrocarboneto (geralmente metano) e vapor de água. Essa reação é feita na presença de um catalisador e é altamente endotérmica e, portanto, necessita ser realizada em altas temperaturas. Assim, nessa primeira etapa, são gerados os gases CO e H₂, como mostra a reação (i) mostrada a seguir. O monóxido de carbono produzido continua a reagir com o excesso de vapor de água e, assim, mais hidrogênio e dióxido de carbono são produzidos, conforme descrito pela reação (ii) abaixo. Por fim, o CO₂ é absorvido em solução de MEA (mono-etanol-amina) e, deste modo, é obtida uma corrente de hidrogênio bastante pura [4].



Os fornos de reforma a vapor são compostos essencialmente por: (i) maçaricos, que embora sejam normalmente posicionados na parte superior do forno direcionados para baixo, podem assumir outras posições; (ii) segmentos de tubos unidos por processos de soldagem, uma vez que o processo de fabricação desses tubos limita seu comprimento, e (iii) contrapesos, para aliviar tensões verticais.

A figura 1 apresenta um esquema de um forno de reforma a vapor onde pode se observar os componentes mencionados anteriormente. Nele, os maçaricos estão posicionados na parte superior do forno, os segmentos de tubos estão posicionados verticalmente com os contra-pesos instalados e a coleta de hidrogênio é realizada na parte inferior do forno.

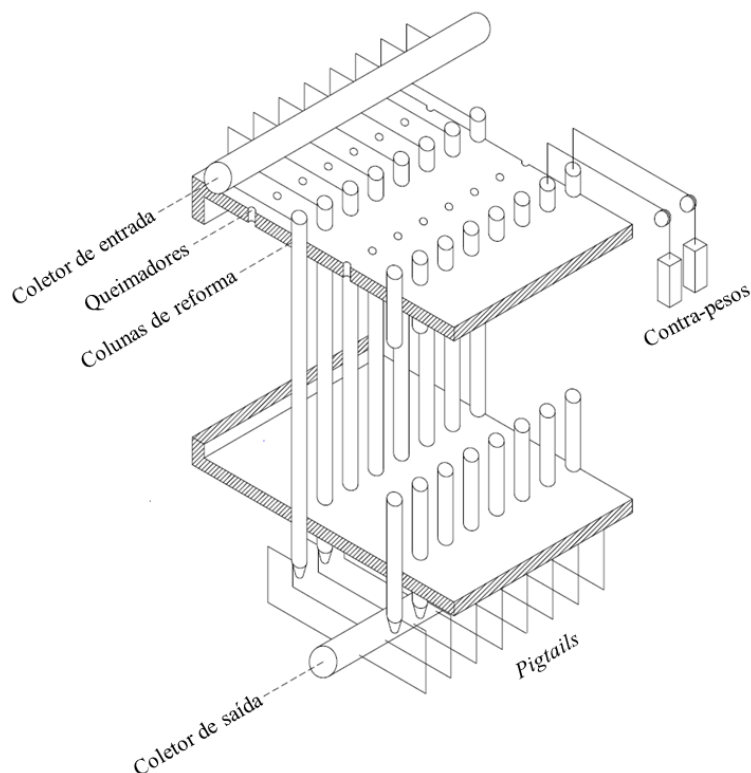


Figura 1 - Desenho esquemático de um forno de reforma [6].

Os tubos são preenchidos com catalisadores sólidos e, como a reação que ocorre no seu interior demanda alta energia, estes ficam expostos a altas temperaturas. No entanto, o fato dessa energia ser absorvida pela reação contribui para o controle da temperatura, impedindo que os tubos sofram superaquecimento pelos maçaricos. Porém, se o fluxo interno for bloqueado erroneamente, a reação endotérmica é interrompida e o tubo sofrerá um aquecimento superior ao previsto. Tal fenômeno é conhecido como surto de temperatura.

Além das altas temperaturas as quais os tubos ficam expostos, que variam entre 600 e 1000°C, a pressão no seu interior também é elevada, variando entre 20 e 40 bar. Como consequência dessas condições de serviço extremas, os tubos de reforma a vapor sofrem de

fadiga térmica, fluência e modificações microestruturais ao longo do tempo que causam perda de propriedades mecânicas. Por isso, utilizam-se nesses tubos aços inoxidáveis austeníticos resistentes a elevadas temperaturas [4].

2.2. Aço inoxidável austenítico HP

Como explicitado anteriormente, os tubos de reforma passam por condições severas de funcionamento e, deste modo, é necessário que o material do qual o tubo é feito seja resistente a altas temperaturas. Assim, são muito utilizadas ligas com altos teores de cromo, níquel e silício, que conferem resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência a corrosão e estabilidade da fase austenítica [5].

Nesse contexto, eram empregadas ligas de aço HK no início da década de 1960 e, posteriormente, a liga HP passou a ser utilizada [7]. A nomenclatura dessas ligas se dá através de duas letras. A primeira letra (H) indica que o aço é apropriado para uso em altas temperaturas (*high temperature service*) e a segunda letra, que varia de A a Z, indica o aumento no teor de níquel e cromo, onde a letra A significa baixo teor de níquel e a letra Z elevado teor do mesmo elemento.

Além disso, em meados de 1990, as ligas HP passaram a ser modificadas através da adição de outros elementos de liga, como Nb, Ti, Zr, Y e W. Tais alterações visam melhorar as propriedades mecânicas do aço. Há principalmente dois grupos de modificações: o primeiro baseia-se na adição de Nb e o segundo na micro adição de Ti. Os efeitos provocados por esses elementos estão resumidos a seguir.

- (a) Carbono: é responsável pela formação dos carbeto que promovem resistência à fluência e provoca endurecimento por solução sólida intersticial. A resistência à fluência é proporcional ao teor de carbono, porém teores acima de 0,5% diminuem a ductilidade e a soldabilidade do material [6].

- (b) Cromo: teores acima de 20% desse elemento garantem resistência à corrosão e carburização devido à formação de uma camada de óxido muito aderente e estável, que protege o material da ação corrosiva do meio [8,9].
- (c) Níquel: estabiliza a austenita, que impede a ocorrência de fases intermetálicas frágeis, e reduz a diferença de dilatação térmica entre a camada de óxido e o metal, impedindo o rompimento [9,10].
- (d) Nióbio: responsável pela fragmentação e refino dos carbeto primários, provoca uma alteração da estequiometria dos carbeto de cromo e forma carbeto estáveis que aumentam a resistência à fluência [9,11].
- (e) Titânio: promove a fragmentação e refino dos carbeto, evita o crescimento dos carbeto primários e retarda o surgimento da fase G [12].
- (f) Silício: favorece a resistência à oxidação em temperaturas elevadas, entretanto, seu teor deve ser baixo de modo a impedir a estabilização da ferrita e a formação de fases deletérias [6,9].
- (g) Manganês: retarda a decomposição da austenita (para teores acima de 1%) e fornece aumento na dureza e resistência da liga [13].
- (h) Tungstênio e zircônio: aumentam a resistência à fluência e atenuam a tendência de crescimento de carbeto secundários [9,10].

As ligas HP modificadas são proprietárias, ou seja, a composição química é individual e depende de cada fabricante [7]. No presente trabalho, foram avaliadas três ligas diferentes, todas modificadas ao nióbio e uma delas com micro adição de titânio.

2.2.1. Microestrutura do aço HP modificado ao nióbio

Como o aço HP possui alto teor de carbono (acima 0,4%), a formação de austenita é favorecida durante o processo de solidificação. Esse excesso de carbono em solução sólida satura a austenita formada e favorece o surgimento de uma rede primária de carbeto eutéticos, complexos e grosseiros que, por sua vez, precipitam preferencialmente nos contornos interdendríticos. [3,5]

No entanto, a alta taxa de resfriamento durante o processo de fabricação permite a fragmentação da rede de carbeto, o que resulta em melhores propriedades em elevadas temperaturas. [5]

Então, a microestrutura bruta de fusão é constituída de matriz austenítica e uma rede primária de carbeto. Estes podem ser do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ ou MC, dependendo da presença de elementos de liga, da relação carbono-cromo e da velocidade de resfriamento do aço durante seu processo de fabricação. [3]

Para os aços HP com aumento no teor de nióbio, têm-se uma maior quantidade de carbeto do tipo NbC, uma vez que o nióbio tem maior afinidade com o carbono do que o cromo. Consequentemente, a oferta de carbono disponível diminui e, portanto, a relação entre cromo e carbono aumenta em favor do cromo, o que resulta na mudança da estequiometria dos carbeto de cromo, que passam de M_7C_3 para $M_{23}C_6$. Além disso, o nióbio fragmenta e refina a rede de carbeto, como evidencia a figura 2. A figura 2-(a) mostra uma imagem de microscopia óptica de um aço HP sem adição de Nb onde se observa a microestrutura típica para essa classe de aço: uma matriz austenítica e precipitação de carbeto nos contornos interdendríticos. Além disso, o único tipo de carbeto identificado, de acordo com uma análise de raio-X, foi o carbeto de cromo, designado como M_7C_3 uma vez que também estão presentes Fe e Ni. Já as Figura 2-figura 2-(b), 2-(c) e 2-(d) apresentam microscopias de aços HP com adição progressiva de Nb e nelas é notável o refinamento da microestrutura, que ocorreu em decorrência da precipitação de carbeto de nióbio do tipo NbC [14].

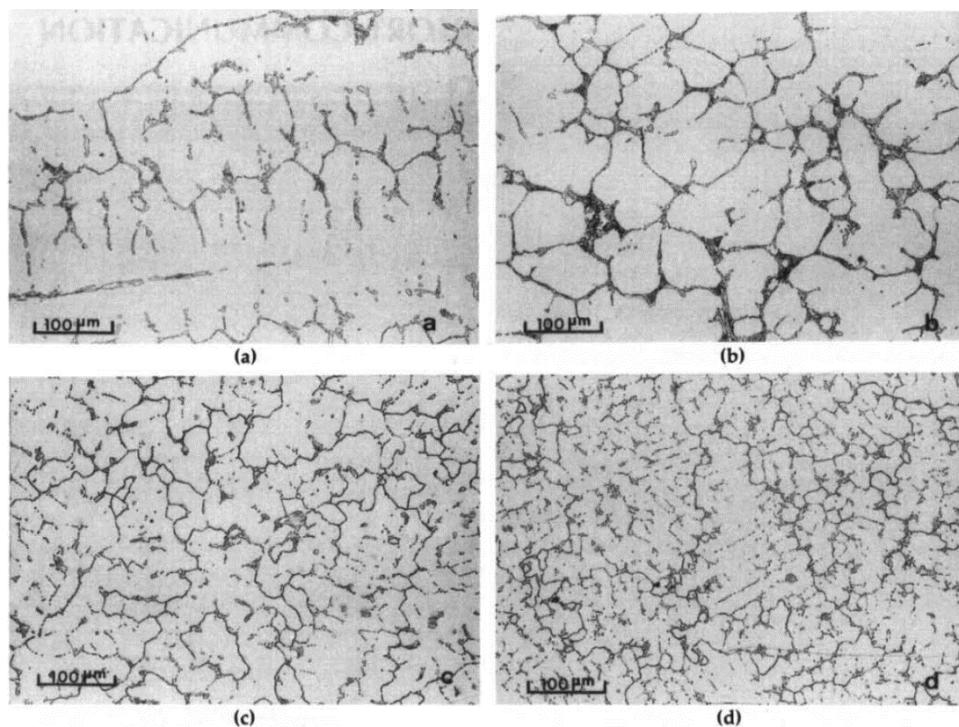


Figura 2 - Imagens de microscopia óptica do aço HP (a) sem adição de Nb, (b) com 0,69% Nb, (c) com 1,23% Nb e (d) com 1,97% Nb [14].

Os carbeto de nióbio se arranjam em um formato conhecido como “escrita chinesa” e os carbeto de cromo na forma de filmes contínuos ou como partículas isoladas [3]. A figura 3 apresenta uma imagem de micrografia, onde é possível visualizar a matriz austenítica e os carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (escuros) e NbC (claros).

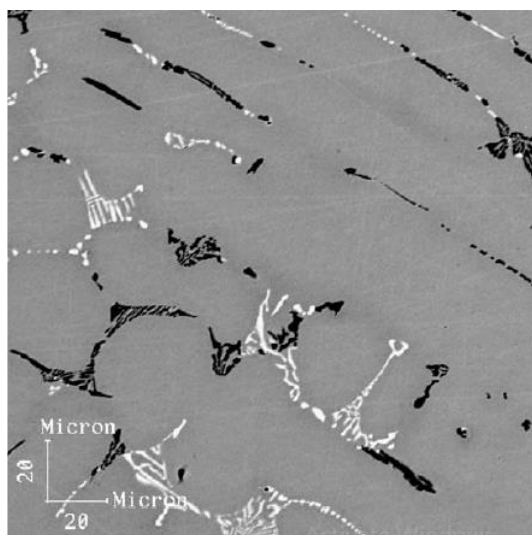


Figura 3 - Micrografia MEV obtida com detector de elétrons retroespalhados da liga HP-Nb [15].

Nos aços HP modificados com nióbio e titânio, os carbeto formados são do tipo NbC e NbTiC, que se transformam em fase G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) [3]. No entanto, o titânio retarda essa transformação [15].

Pode-se observar, na figura 4, uma micrografia MEV da liga HP-NbTi onde nota-se que os carbeto são menos contínuos, em comparação com os aços HP modificados ao nióbio.

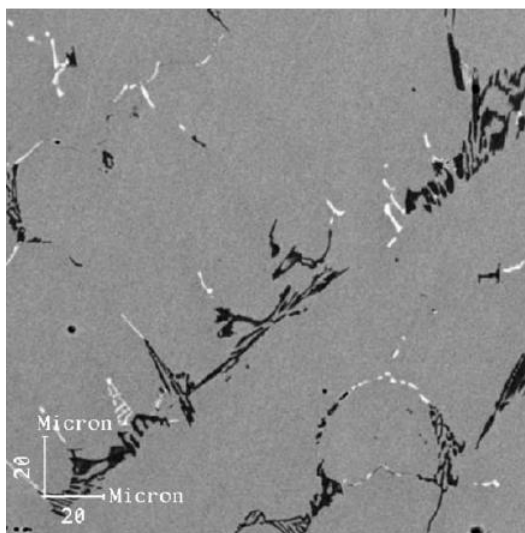


Figura 4 - Micrografia MEV obtida com detector de elétrons retroespalhados da liga HP-NbTi [15].

2.2.2. Envelhecimento do aço HP

O envelhecimento trata-se de um tratamento térmico que consiste em aquecer a liga a uma temperatura relativamente baixa (em relação a temperatura de fusão do material) e mantê-la durante centenas de horas. Esse tratamento pode ser produzido em ligas, nas quais uma segunda fase fica em solução sólida em altas temperaturas, mas precipita frente a um resfriamento rápido e reaquecimento a baixas temperaturas. No caso dos aços HP provenientes de tubos de reforma, que estão expostos a temperaturas elevadas, o envelhecimento ocorre durante o seu funcionamento.

Apesar de os aços HP serem adequados ao uso em elevadas temperaturas, estes passam por uma evolução microestrutural quando estão em serviço, controlada pelo tempo e temperatura de trabalho. Como os tubos de reforma estão expostos a um gradiente de temperatura, o nível de envelhecimento varia de acordo com a temperatura no qual aquele

segmento do tubo esteve exposto, como mostra a figura 5. A evolução microestrutural começa com o coalescimento dos carbeto primários, seguido pelo surgimento de carbeto secundários e culminando no coalescimento e transformação dos carbeto de nióbio em fase G [16].

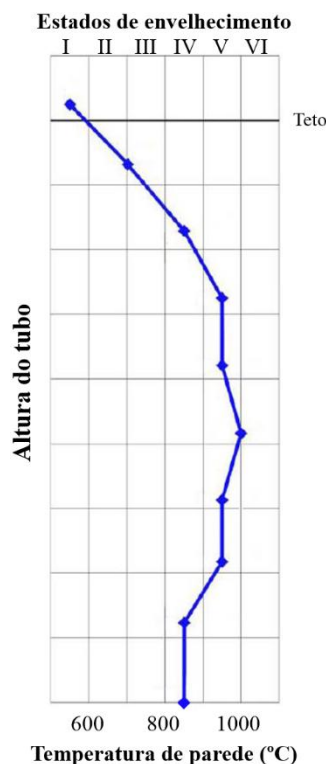


Figura 5 - Perfil de temperatura em um tubo de reforma. Adaptada de [7].

Para cada intervalo de temperaturas, temos um estado de envelhecimento e evolução microestrutural diferentes. A seguir, está uma descrição mais detalhada de cada um desses estágios.

Para temperaturas inferiores a 600°C, não se nota alterações na microestrutura e o aço se apresenta como no estado bruto de fusão, como ilustra a figura 6-(a). Assim, esse é definido como o estado I de envelhecimento.

No estado II, que ocorre entre 600 e 700°C, tem-se o início do coalescimento dos carbeto primários, os quais assumem uma forma semelhante a blocos. Além disso, ocorre nucleação dos carbeto secundários no interior da matriz austenítica, conforme mostrado na figura 6-(b).

No estado III, que ocorre entre 700 e 800°C, os carbeto primários modificam completamente a morfologia, passando da forma eutética para a de blocos finos e compactos. Além do mais, os carbeto secundários apresentam-se dispersos na matriz. Essas alterações estão apresentadas na figura 6-(c).

No estado IV, que ocorre entre 800 e 900°C, a morfologia dos carbeto primários se estabiliza e os carbeto secundários coalescem. Verifica-se, também, uma diminuição de carbeto secundários devido à difusão de carbono para os carbeto primários, conforme a figura 6-(d) exibe.

No estado V, que ocorre entre 900 e 1000°C, têm-se carbeto secundários mais coalescidos e em menor quantidade, comparado com os estados anteriores, como mostra a figura 6-(e).

No estado VI, que ocorre para temperaturas superiores a 1000°C, os carbeto secundários são solubilizados, originando uma matriz com aspecto semelhante ao estado como fundido, segundo apresenta a figura 6-(f). [6,16]

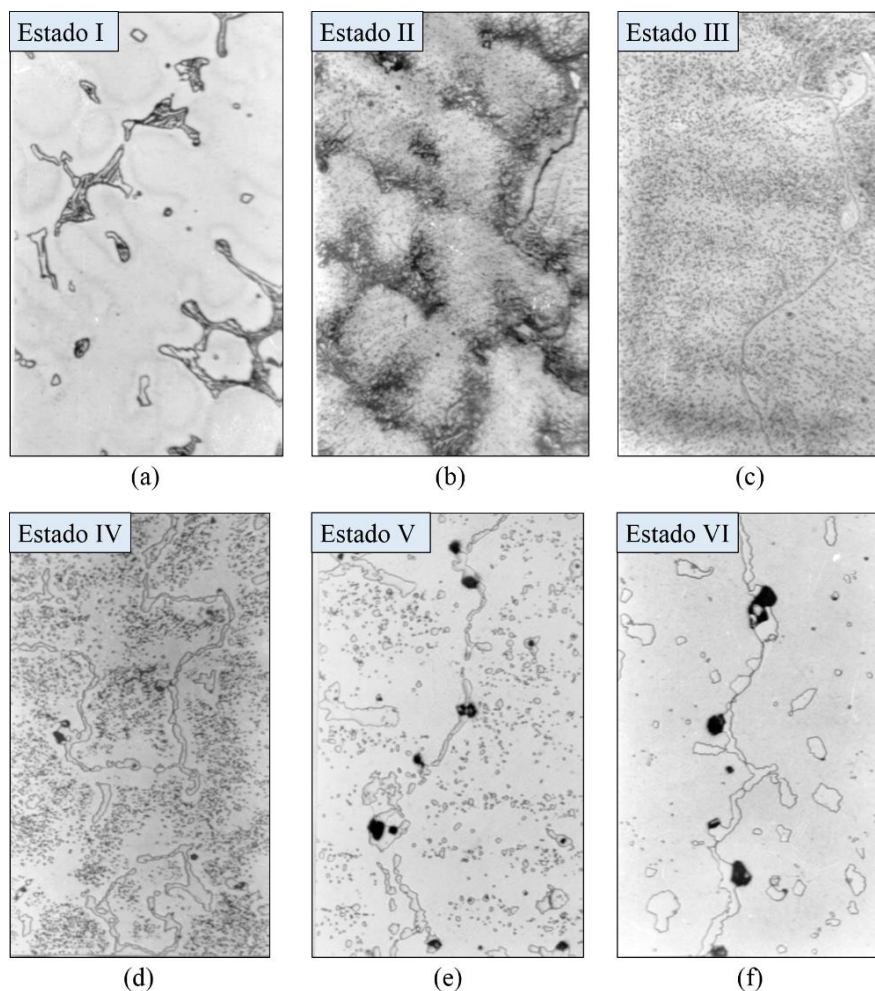


Figura 6 - Imagens de microscopia óptica mostrando a microestrutura relativa aos estados de envelhecimento (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI [7].

Para os aços HP modificados ao nióbio, temos uma modificação estrutural adicional. No intervalo de temperatura de 700 a 900°C, os carbeto de nióbio são instáveis e se transformam na fase G. De acordo com análises de raios-X vistas na literatura, a composição dessa fase é $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_7\text{Si}_6$. No entanto, para temperaturas superiores a 1000°C, a fase G é solubilizada e somente os carbeto estão presentes [16]. Além do mais, para as ligas modificadas ao nióbio com micro adição de titânio, a transformação para a fase G é retardada devido à presença desse elemento [15].

2.3. Microestrutura na superfície externa

As amostras de aço HP provenientes de tubos de reforma a vapor são comumente divididas em três partes: parede interna, centro de parede e superfície externa, como ilustra a figura 7. Ainda, existem diferentes trabalhos [1,2] que retratam a presença de duas regiões com microestruturas diferentes: o centro de parede, que consiste no *bulk* do material, e a superfície externa, região próxima a parede externa do tubo. A superfície externa surge devido ao material estar sujeito a atmosferas oxidantes e à elevadas temperaturas de operação [1,2].

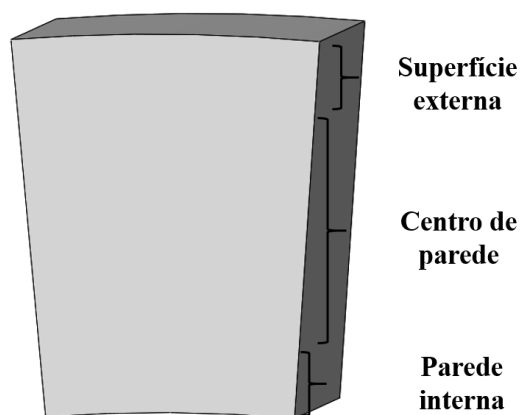


Figura 7 - Regiões nas quais as amostras de aço HP são comumente divididas.

Foi reportado que a superfície externa apresenta uma camada composta por óxidos e uma região subsuperficial empobrecida de carbeto de cromo [1] e, além disso, a superfície externa apresenta resposta ferromagnética, o que pode interferir na resposta global do material ao implementar a inspeção não destrutiva [2,17,18].

Nos trabalhos de Arenas *et al* [19] e Silveira [1], buscou-se relacionar a resposta magnética aos diferentes estados de envelhecimento de amostras de aço HP modificado provenientes de fornos de reforma a vapor. Através dos resultados encontrados, verificou-se que a resposta magnética na superfície externa foi maior do que no centro de parede. Foi utilizado o susceptômetro magnético de varredura para obtenção de valores qualitativos e quantitativos da resposta magnética nas amostras através da medida do campo magnético induzido. A figura 8 exibe os resultados encontrados por [19], onde a figura 8-(a) representa

a amostra com estado de envelhecimento I e a figura 8-(b) apresenta o resultado da amostra no estado de envelhecimento V. Foi possível observar que a superfície externa das duas amostram possuíram valores de campo magnético induzido mais elevados em relação ao centro de parede. Além disso, a amostra com envelhecimento mais avançado apresentou resposta mais intensa na superfície externa em comparação com a amostra no estado I.

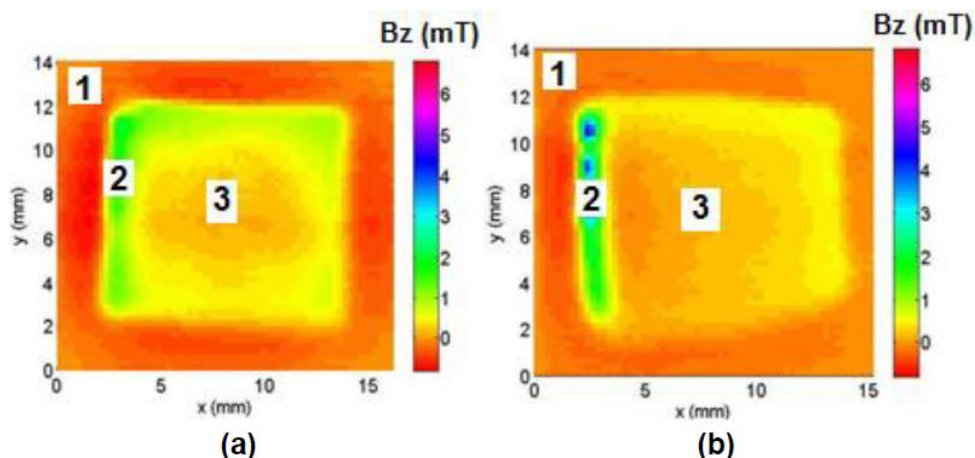


Figura 8 - Mapeamento do campo magnético de duas amostras de aço HP retiradas da mesma coluna do forno de reforma, em alturas diferentes, sendo: (a) amostra no estado I e (b) amostra no estado V. Verificam-se três regiões distintas, sendo (1) área da resina, (2) superfície externa e (3) centro de parede [19].

Silveira [1] constatou que, no geral, a superfície externa apresenta um comportamento heterogêneo. No entanto, o campo magnético induzido apresentou uma tendência na intensidade que está relacionada à temperatura e estado de envelhecimento intrínsecos de cada região, já que a resposta magnética aumentou com a espessura da camada transformada e da camada de óxido. Entretanto, a comparação entre uma amostra do tubo que possui alto nióbio e micro adição de titânio e uma do tubo que apresenta alto nióbio e não há adição de titânio, mostrou que mesmo uma superfície externa de maior espessura pode ter menor resposta magnética, possivelmente devido a menor quantidade de óxidos magnéticos.

2.4. Microscopia de Varredura por Sonda

A microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*) é a nomenclatura que se dá ao conjunto de técnicas que utilizam uma sonda para varrer a superfície de uma amostra. A sonda é constituída de uma haste (*cantilever*) com uma ponta

muito fina embutida na sua extremidade. As interações entre a ponta e a amostra causam uma deflexão na haste e, através da medida dessa deflexão, as imagens são obtidas [2].

As técnicas de SPM são muito vastas pois permitem a medição de diferentes propriedades através do uso de diferentes tipos de sondas. A variante mais conhecida é a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*), no entanto, também existem outras como a microscopia de força magnética (MFM, do inglês *Magnetic Force Microscopy*), a microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês *Kelvin Probe Force Microscopy*) e a microscopia de força eletroestática (EFM, do inglês *Eletrostatic Force Microscopy*).

2.4.1. Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) foi inventado em 1986 pelos pesquisadores Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber, a partir de uma modificação no STM (do inglês, *Scanning Tunneling Microscope*). Tal modificação solucionou a restrição do STM quanto a necessidade de as amostras serem condutoras, permitindo, assim, a análise de diversos tipos de materiais, condutores ou não [20].

As principais vantagens do AFM, em comparação com outros microscópios como o MEV e o MET, são: maior resolução, imagens em três dimensões, possibilidade de análise de materiais isolantes sem a necessidade de recobrimento condutor, viabiliza a quantificação direta da rugosidade da superfície, não requer preparos específicos da superfície da amostra e proporciona a análise de propriedades mecânicas em escala nanométrica [21].

A construção das imagens nesse tipo de microscópio se dá através da medida das forças de atração e repulsão entre a ponta e a superfície. No momento em que a sonda se aproxima da amostra, os átomos da ponta interagem com os átomos da superfície, como ilustra a figura 9, resultando em interações repulsivas ou atrativas, dependendo da distância entre a ponta e a amostra. Quando os átomos estão relativamente afastados, as forças predominantes são as atrativas, que podem ser decorrentes da soma de diferentes tipos de forças, como Van der Waals, eletroestáticas, químicas ou capilares. No entanto, quando a

distância entre os átomos da ponta e da amostra reduz até a ordem da distância de uma ligação química, as nuvens eletrônicas começam a se repelir em decorrência do Princípio de Exclusão de Pauli, o que provoca uma interação repulsiva [20,21].

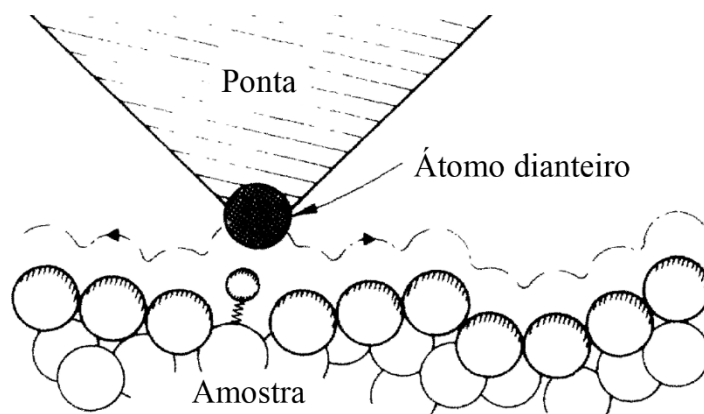


Figura 9 - Esquema ilustrativo da interação entre os átomos da ponta e da amostra [22].

Então, devido as interações atômicas, a haste (*cantilever*) sofre uma deflexão, a qual é medida através de um sistema ótico com feixe a laser e um fotodetector. Nesse sistema, o feixe de laser incide sobre a ponta e, quando a haste sofrer uma deflexão, causará uma mudança no ângulo de reflexão do laser, a qual é detectada pelo fotodetector. Dessa forma, os dados de deflexão da haste são enviados para o controle de realimentação, que controla o deslocamento no eixo Z, e para o software, o qual é responsável pela aquisição de dados, construção e processamento da imagem. Assim, a ponta percorre a superfície da amostra e esta varredura é realizada através de um sistema piezoelétrico, que se move em escala nanométrica/micrométrica nas posições x, y e z e possui precisão de décimo de Angstrom. O deslocamento é controlado pela realimentação, cujo objetivo é manter a força e/ou a altura constante [21]. A figura 10 ilustra o princípio de funcionamento do AFM.

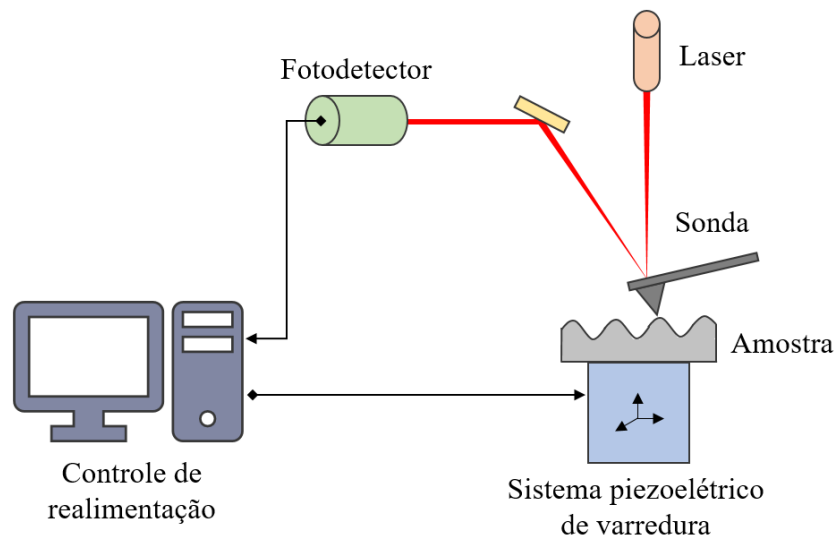


Figura 10 - Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica. Adaptada de [21].

Como apresentado anteriormente, existem vários tipos de forças que contribuem para a deflexão da haste, dependendo da distância entre a ponta e a superfície da amostra, como ilustra a figura 11. Assim, o microscópio de força atômica possui três modos de operação, descritos a seguir, que são ditados pelos tipos de forças envolvidas na medida.

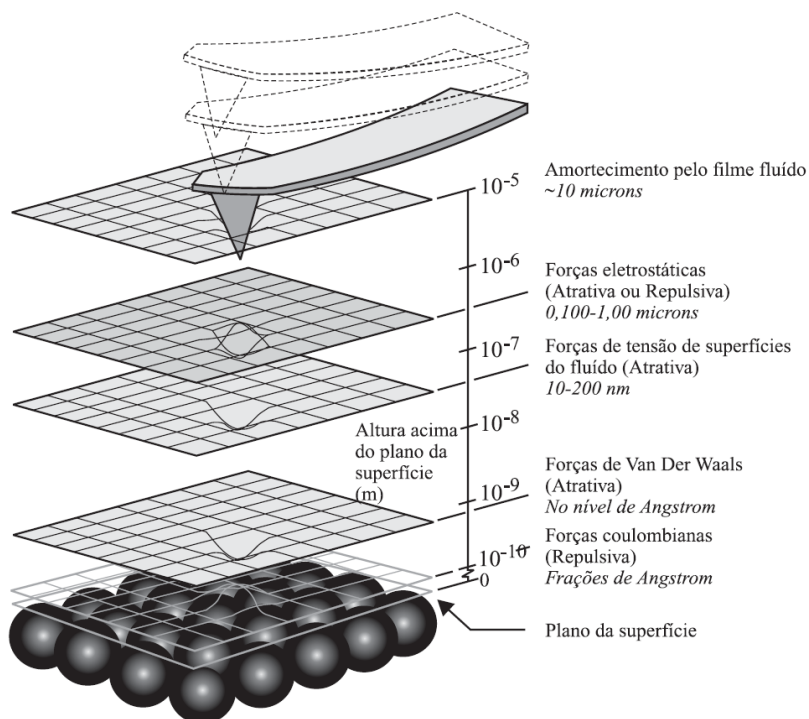


Figura 11 - Relação de forças que atuam entre a ponta e a amostra em função da distância que as separa [21].

- (a) Modo contato: a ponta realiza a varredura mantendo uma distância na faixa das distâncias interatômicas, o que envolve forças de repulsão. Portanto, é necessário grande cuidado para a ponta não danificar a amostra. Nesse modo, a força exercida pela ponta é calculada pela lei de Hooke, ou seja, multiplicando a deflexão da haste pela sua constante de mola.
- (b) Modo não contato: a ponta realiza a varredura a uma distância entre 10 e 100 nm, então somente as forças atrativas atuarão. A determinação da força é feita através da vibração da haste. O uso de um piezoelétrico permite que a haste vibre próximo a sua frequência de ressonância, valor esse que sofre alterações por causa da interação entre a ponta e a amostra e, assim, pode-se determinar a força realizada pela ponta.
- (c) Modo *tapping*: também é conhecido como modo de contato intermitente e seu funcionamento é similar ao modo não contato. Nesse modo, a ponta, que vibra próximo a sua frequência de ressonância, se aproxima da amostra até tocá-la suavemente por um curto período de tempo e, em seguida, se afasta [21].

2.4.2. Microscopia de Força Magnética

A microscopia de força magnética (MFM, do inglês *Magnetic Force Microscopy*) é uma técnica focada na medida das forças magnéticas entre a ponta e amostra. No entanto, a medida dessas forças é desafiadora, pois, enquanto uma típica varredura de força para realização de uma imagem topográfica apresenta a força na faixa de nN (tanto no modo contato quanto no não contato), as forças magnéticas são normalmente duas ou três ordens de grandeza menores. Consequentemente, a detecção dessas forças se torna muito difícil quando a ponta está em contato com a amostra, uma vez que a deflexão da haste será causada pela topografia da amostra ao invés do campo magnético. Assim, essa varredura deve ser

feita a uma distância suficientemente longa para que não ocorra interferência de forças não magnéticas [23].

Como as forças magnéticas podem ser tanto atrativas quanto repulsivas na mesma área, diferente das forças topográficas, outros métodos para controlar a distância entre a ponta e a amostra foram desenvolvidos. Esses se dividem em dois grupos: o primeiro consiste de modos de operação que mantem uma única interação ponta-amostra constante que contenha sinal magnético e, então, este pode ser deduzido da variação da distância entre a ponta e a amostra; o segundo grupo compreende modos de operação caracterizados por um controle de distância baseado em interações não magnéticas, no qual uma propriedade física (não magnética) dependente da distância é medida e utilizada como input para o controle da distância entre a ponta e a amostra [23].

No equipamento utilizado no presente estudo, foi utilizado o modo *lift*, pertencente ao segundo grupo, para controle da distância. Neste método, a sonda inicialmente faz a varredura topográfica em uma linha, seja no modo contato, não contato ou *tapping*, e, em seguida, sobe uma determinada distância e realiza, na mesma linha, a varredura das interações magnéticas. Assim, a partir das informações obtidas do relevo da superfície na primeira varredura, é possível manter a distância entre a ponta e a amostra constante na segunda varredura [24].

2.4.3. Microscopia de Força Kelvin

O microscópio de força Kelvin (KPFM, do inglês *Kelvin Probe Force Microscopy*) mede a diferença de potencial de contato (CPD, do inglês *contact potential difference*) entre uma ponta condutora e a amostra. O CPD é definido como $V_{CPD} = (\Phi_{ponta} - \Phi_{amostra}) / -e$, onde Φ_{ponta} e $\Phi_{amostra}$ são as funções trabalho da ponta e da amostra e e é a carga eletrônica. Quando a ponta se aproxima da amostra, uma força elétrica é gerada entre sua superfície e a ponta, devido aos diferentes níveis de energia Fermi. A figura 12 apresenta a evolução dos diagramas de níveis de energia em três casos, ilustrando como se dá a medida do V_{CPD} . A figura 12-(a) mostra os níveis de energia da ponta e da amostra quando estão separados por uma distância d e não estão conectados eletricamente.

Observa-se que os níveis de vácuo (E_v) estão alinhados, mas os níveis de energia de Fermi são diferentes. A ponta então se aproxima da amostra e, quando estiverem próximas o suficiente para ocorrer tunelamento de elétrons (contato elétrico), será promovido o alinhamento dos níveis de Fermi no estado estacionário através da corrente de elétrons e o sistema alcançará um sistema de equilíbrio. A ponta e a superfície da amostra serão carregadas e, como os níveis de energia do vácuo não são mais os mesmos, se forma um V_{CPD} entre a ponta e a amostra, conforme explica a figura 12-(b). Uma força elétrica atua na área de contato devido ao V_{CPD} , no entanto essa força pode ser anulada. Se uma polarização externa aplicada (V_{DC}) tiver a mesma magnitude que a V_{CPD} , porém com direção oposta, a tensão aplicada elimina a carga superficial na área de contato, como exibido na figura 12-(c). A quantidade de polarização externa aplicada que anula a força elétrica é igual a diferença da função trabalho entre a ponta e a amostra, portanto, a função trabalho da amostra pode ser calculada uma vez que a função de trabalho da ponta seja conhecida. Assim, ao aplicar uma voltagem AC (V_{AC}) juntamente com uma voltagem DC (V_{DC}) na ponta, o KPFM é capaz de medir a função trabalho da amostra [25].

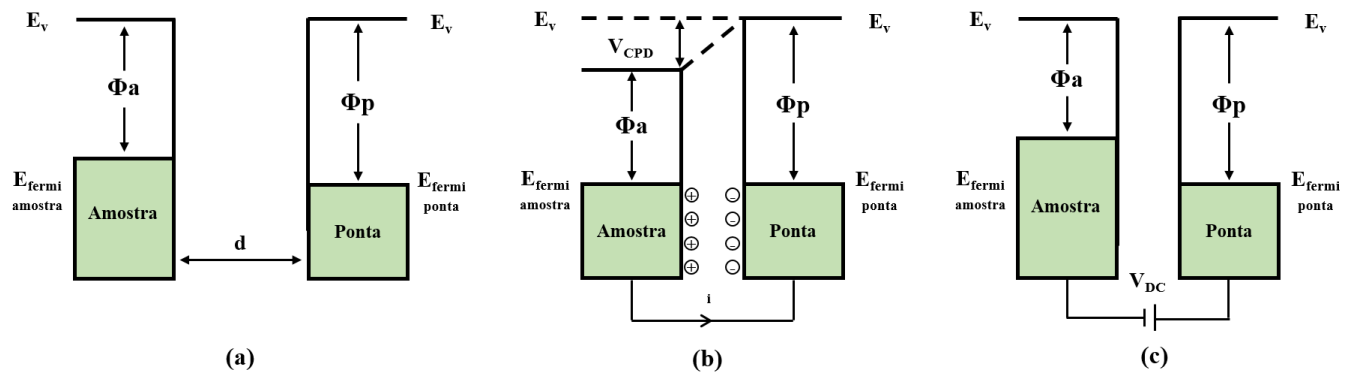


Figura 12 - Níveis de energia da amostra e da ponta para três casos: (a) amostra e ponta separados e sem contato elétrico, (b) amostra e ponta em contato elétrico e (c) uma voltagem (V_{DC}) é aplicada entre a ponta e a amostra para anular o CPD. Adaptada de [25].

O KPFM pode ser usado tanto no modo *tapping* (contato intermitente) quanto no modo não contato e, além disso, mede a topografia e o V_{CPD} simultaneamente, portanto, é necessário a utilização de um método que separe o sinal topográfico do elétrico. No modo *tapping*, a topografia é medida pela oscilação na primeira frequência de ressonância da ponta e o V_{CPD} é medido pela amplitude da oscilação na segunda frequência de ressonância. Uma haste vibrada mecanicamente geralmente possui vários picos de ressonância na amplitude de

oscilação (espectro de frequência), e o segundo pico normalmente tem um pico mais largo do que o primeiro. O V_{AC} é sintonizado na segunda frequência de ressonância para excitar a ponta do AFM por força elétrica, enquanto que a primeira frequência é atribuída ao controle da altura da ponta. No modo não contato, a ponta é mecanicamente excitada na primeira frequência de ressonância e o V_{AC} induz uma modulação da força eletroestática, que é detectada pela oscilação sobreposta na variação da frequência da oscilação mecânica da ponta, levando a separação da topografia e do sinal de V_{CPD} [25].

2.4.4. Microscopia de Força Eletroestática

O microscópio de força eletroestática (EFM, do inglês *Electrostatic Force Microscopy*) é o equivalente elétrico do MFM e é utilizado para obtenção de variações no campo elétrico da amostra. Neste modo, a ponta realiza uma varredura acima da superfície, assim como no MFM, e aplica uma voltagem entre a ponta e a amostra para criar uma força eletroestática de longo alcance. A mudança na frequência de ressonância da oscilação da haste serve para monitorar as variações no campo eletroestático entre a ponta e a amostra. Assim, as imagens EFM mostram informações sobre o potencial de superfície e distribuição de carga [24,26].

2.4.5. Caracterização por SPM de aços inoxidáveis austeníticos HP

Na literatura são encontrados trabalhos que reportam análises de aço HP feitas por técnicas de microscopia de varredura por sonda, principalmente nos modos de força atômica e força magnética [8,27].

Os resultados obtidos por Oshiro [27] induzem a presença de reposta magnética intensa nos contornos dos carbeto de cromo e de nióbio no estado de envelhecimento I. Além disso, também foi compelido que o estado de envelhecimento V apresenta sinal magnético quando os precipitados foram verificados em *zoom*. No entanto, os resultados apresentados não foram conclusivos.

Além do mais, alguns trabalhos que utilizaram a técnica de microscopia de força magnética não levaram em consideração a influência de sinais elétricos nos resultados. Dessa forma, Arenas [28] elaborou uma metodologia para determinar os principais fatores que influenciam nas análises das medidas realizadas por MFM considerando as técnicas EFM e KPFM, como ilustra a figura 13. Primeiramente, foram realizadas medidas com diferentes sondas, posteriormente foi avaliado o efeito da preparação superficial nas medidas e, em seguida, estudou-se o efeito dos sinais na presença de um campo magnético externo.

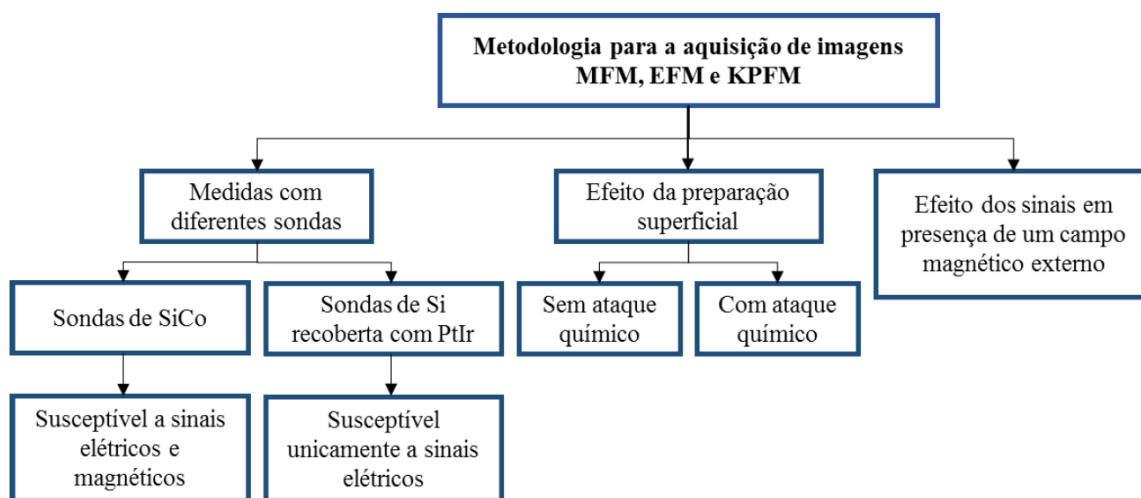


Figura 13 - Metodologia empregada para a análise nas amostras HP com as técnicas de microscopia MFM, EFM e KPFM [2].

Para avaliar as contribuições elétricas em uma imagem MFM, foram feitos mapeamentos elétricos e magnéticos na mesma região em uma amostra do tubo F (alto nióbio e sem titânio) no estado de envelhecimento I e utilizaram-se duas pontas diferentes, uma de silício recoberta com cobalto (susceptível a sinais magnéticos e elétricos) e uma de silício recoberta com PtIr (susceptível apenas a sinais elétricos). Assim, foi constatado que os únicos sinais magnéticos “verdadeiros” estão presentes nos contornos dos carbeto da amostra, como mostra a figura 14 [28].

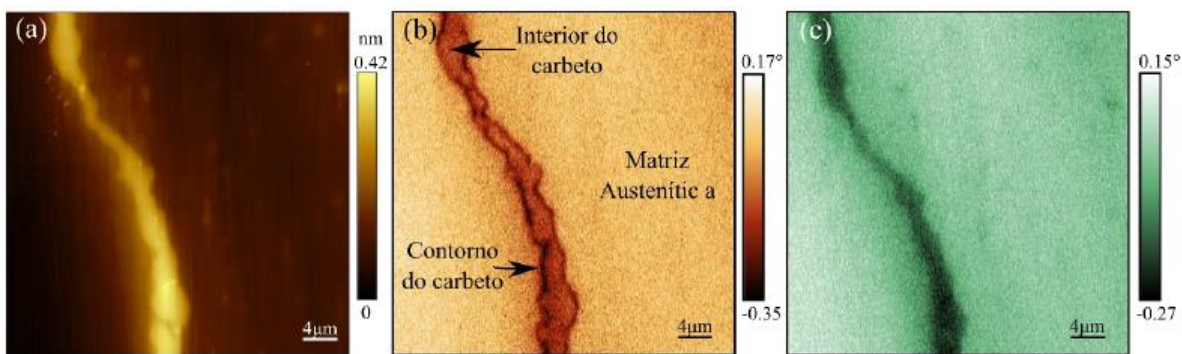


Figura 14 – (a) Imagem AFM, (b) imagem MFM obtida com a sonda de SiCo e (c) imagem EFM obtida com a sonda de (PtIr) [28].

Na avaliação da preparação superficial das amostras, foi analisada uma amostra sem e com ataque químico e concluiu-se que o ataque químico tende a reduzir a diferença de potencial elétrico entre as fases, como mostram os resultados apresentados na figura 15 [28].

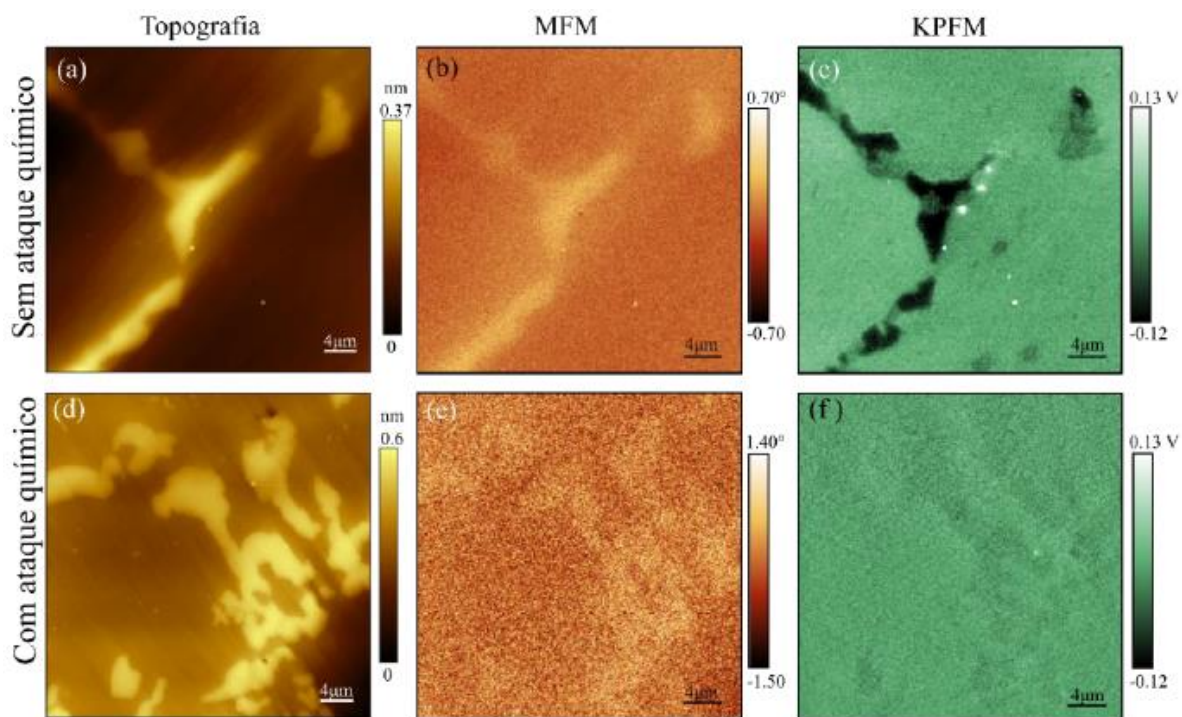


Figura 15 - Efeito do ataque químico nas medidas de MFM e KPFM. Topografia da amostra sem (a) e com (d) ataque químico. Imagem MFM (b) sem e (e) com ataque químico. Imagem KPFM (c) sem e (f) com ataque químico [28].

Para diferenciar os sinais magnéticos “verdadeiros” na imagem MFM, a amostra foi posicionada sobre um ímã permanente 27mT, assim, durante a varredura, garante-se que os domínios magnéticos estejam sempre alinhados [28].

Arenas [2] também realizou a caracterização da interface camada de óxido/camada transformada pelas técnicas de MFM e KPFM em uma amostra de aço HP no estado de envelhecimento V/VI com alto nióbio e micro adição de titânio, como ilustra a figura 16. A figura 16–(a) apresenta a micrografia ótica da região em que foram feitas as análises, onde a área mais escura caracteriza a camada de óxido e a área mais clara equivale a camada transformada. Na imagem de MFM, figura 16–(b), observa-se a presença de domínios magnéticos bem definidos, principalmente na região correspondente a camada transformada. A figura 16–(c) mostra a imagem KPFM, na qual nota-se uma diferença de potencial elétrico na região do óxido, que pode ser devido ao acúmulo de cargas elétricas dos diferentes óxidos na superfície. Além disso, também é possível observar que a região da camada transformada, onde foram detectados domínios magnéticos, não apresentou diferença de contraste, indicando que não há diferença de potencial elétrico. Logo, a presença de domínios magnéticos garante que a resposta é verdadeiramente magnética.

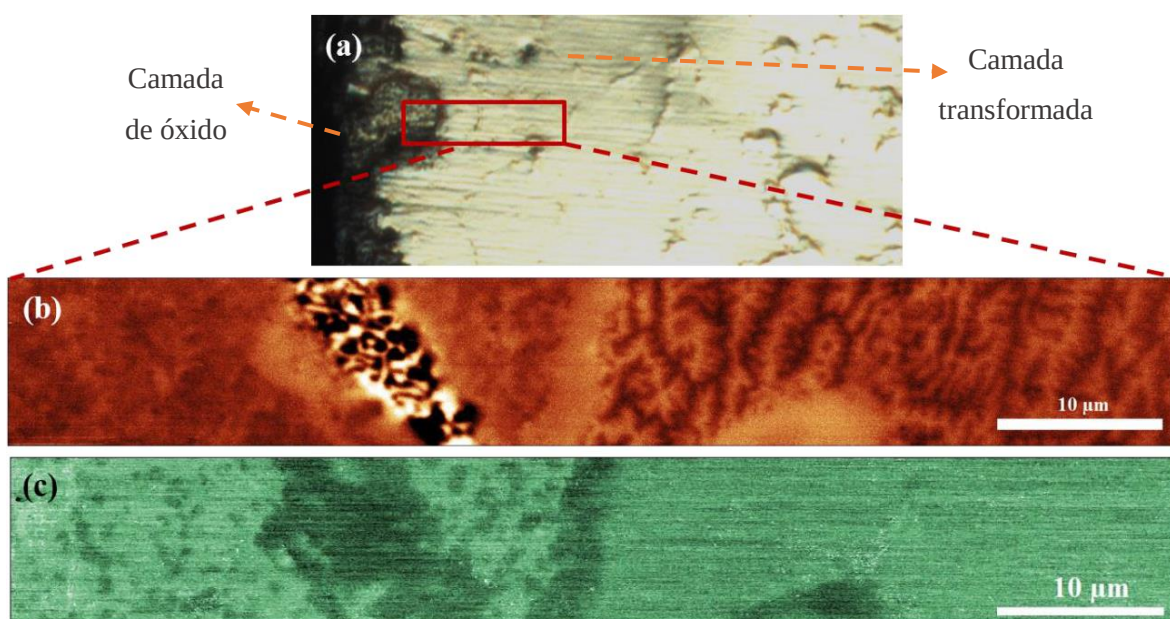


Figura 16 - Mapeamento realizado na interface camada de óxido/camada transformada. (a) Micrografia ótica da região mapeada. Imagem de (b) MFM e (c) KPFM [2].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Descrição e preparação das amostras

Para o presente estudo, foram utilizados três tubos de aços HP modificados ao nióbio provenientes de fornos de reforma a vapor. Cada um deles possui uma composição química particular, cuja principal diferença está no teor dos elementos de liga de cada tubo, como mostra a tabela 1. As ligas estudadas apresentam composição combinada de baixo nióbio (0,7 a 1,0% em peso), como o tubo C, ou alto nióbio (1,0 a 1,3% em peso), como os tubos F e R, e, além disso, com micro adição de titânio (tubo F) ou sem esse acréscimo (tubos C e R).

Tabela 1 - Composição química dos tubos analisados. Resultados obtidos de uma análise feita no IPT.

Tubo	C	Ni	Cr	Nb	Ti	Si	Mn	W	Zr
C	0,45	33,8	26,35	0,90	<0,01	1,32	0,76	0,12	0,013
F	0,54	35,0	25,5	1,13	0,083	1,60	1,30	0,039	0,001
R	0,48	34,05	26,03	1,24	<0,01	1,89	1,26	0,05	<0,01

Os tubos estudados apresentaram horas de operação diferente e de cada um deles foram retiradas três amostras, cada uma correspondendo a um estado de envelhecimento diferente, como apresenta a tabela 2. Uma vez que os tubos estão expostos a um gradiente de temperatura, cada amostra foi extraída de uma altura diferente, de maneira a relacionar a temperatura a qual aquele trecho do tubo esteve exposto ao respectivo estado de envelhecimento, assim, a figura 17 ilustra as posições nas quais as amostras foram extraídas. Além disso, as amostras foram retiradas da seção transversal do tubo, como mostra a figura 18, e apresentaram dimensões finais de 10 x 12,5 x 5 mm, aproximadamente.

Tabela 2 - Relação entre os estados de envelhecimento estudados para cada amostra.

Amostra	Horas de operação	Referência	Estados de envelhecimento
C	107.000	C-I	I
		C-III	III
		C-VI	VI
F	90.000	F-I	I
		F-III	III
		F-V/VI	V/VI
R	135.000	R-I	I
		R-III	III
		R-V	V

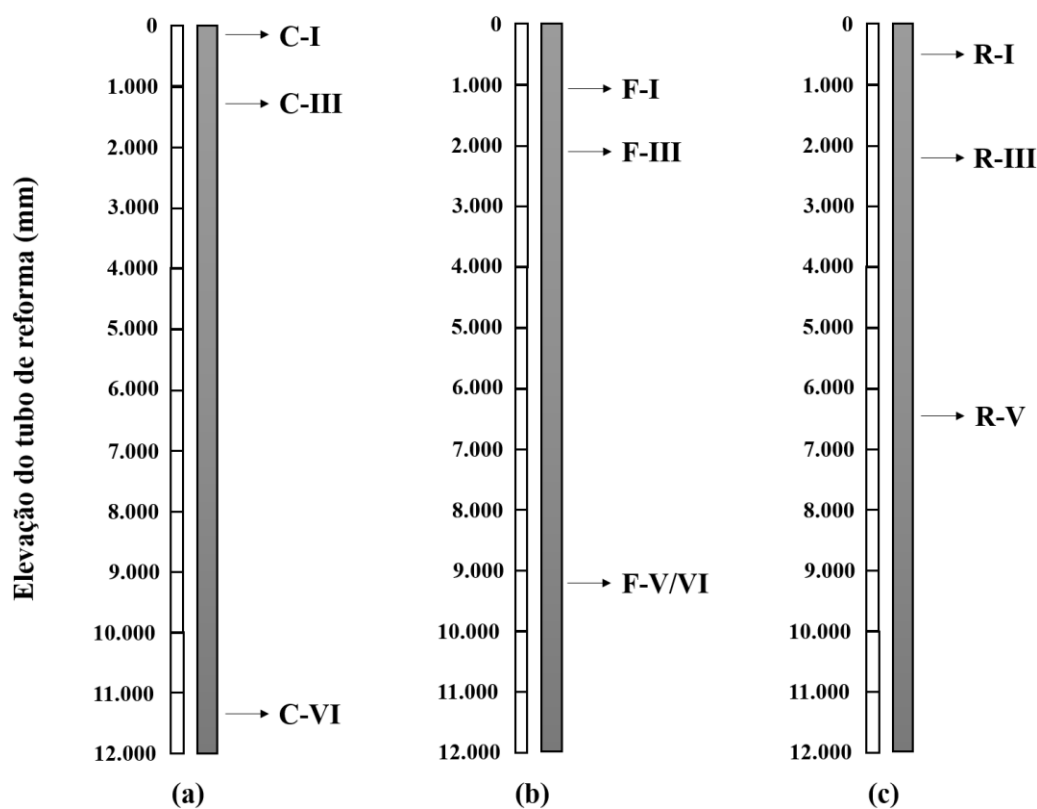


Figura 17 - Posição da extração das amostras nos tubos de reforma a vapor.

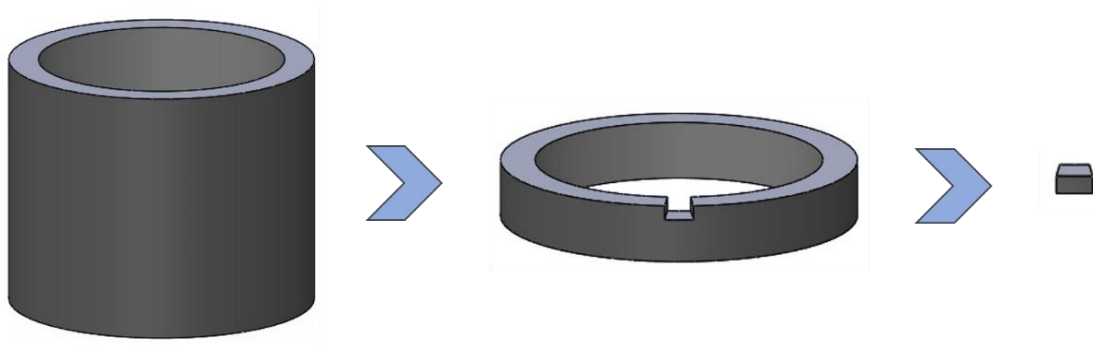


Figura 18 - Representação da amostragem do tubo.

Em todas as amostras, aplicou-se um tratamento superficial que consistiu de lixamento, seguindo a sequência de lixas de 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200, e polimento, adotando a série de panos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm . Além disso, foi feita uma pequena marca de caneta na superfície para auxiliar a identificação das áreas a serem analisadas.

3.2. Microscópio Eletrônico de Varredura

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram utilizados dois equipamentos, o Jeol JSM-6460LV e o VEGA3 TESCAN.



Figura 19 - Equipamentos MEV utilizados: Jeol à esquerda e VEGA3 à direita.

As imagens foram obtidas através do detector de elétrons retroespalhados, de forma a identificar a microestrutura do material através da diferença de composição química das fases presentes. Os aumentos utilizados para as micrografias foram de 150x, 500x e 1000x.

Uma vez que o sistema de energia dispersiva (EDS) não estava funcionando corretamente quando as imagens foram feitas, a comprovação química das fases encontradas foi feita por meio da comparação com a literatura.

3.3. Microscopia de Varredura por Sonda

Para a caracterização realizada pelas técnicas de microscopia de varredura por sonda, foi utilizado o equipamento Nanosurf FlexAFM com uma sonda de silício com revestimento de cobalto, que é susceptível tanto a sinais magnéticos quanto elétricos [2]. Deste modo, utilizaram-se três técnicas para a caracterização das amostras: microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força magnética (MFM) e microscopia de força Kelvin (KPFM).



Figura 20 - Equipamento Nanosurf FlexAFM utilizado nas análises de microscopia de varredura por sonda.

O posicionamento das amostras foi feito da seguinte maneira: as amostras foram aderidas a um porta-amostra através de uma fita adesiva dupla face e esse conjunto foi apoiado em cima de um ímã permanente, como mostra a figura 21. Essa metodologia foi reproduzida do trabalho de Arenas [2], onde o uso do ímã teve o propósito de intensificar o

sinal e, além disso, permite verificar quais regiões apresentam resposta magnética, uma vez que invertida a polaridade do ímã, o contraste obtido também foi invertido.

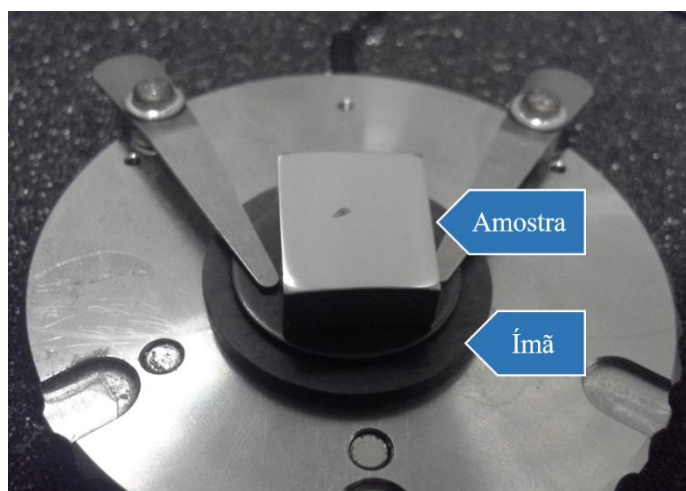


Figura 21 - Posicionamento das amostras.

As amostras são divididas em três regiões principais: parede interna, centro de parede e superfície externa, sendo que esta última é subdividida em outras duas regiões, camada transformada e camada de óxido, como ilustra a figura 22. As varreduras foram realizadas no centro de parede de todas as amostras e, para as amostras com estado de envelhecimento mais avançado, também foi avaliada a região da camada transformada.

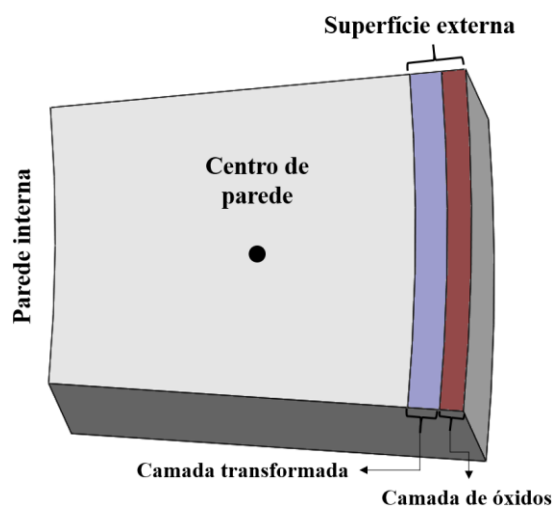


Figura 22 - Representação da sessão transversal das amostras.

Após o posicionamento das amostras no microscópio e posterior localização da região de interesse, baseada nas micrografias obtidas pelo MEV, as varreduras tiveram início. Assim, foram realizadas as imagens AFM, na qual foi aplicado o modo *tapping*, MFM e KPFM. Os principais parâmetros utilizados, listados na tabela 3, foram os seguintes: tamanho, que representa a extensão da área na qual foi feita a imagem; tempo, duração que a ponta percorre uma linha em um passe único; resolução, que é o número de pontos em cada linha, ou seja, quanto maior esse número, menor o tamanho do ponto em cada linha e, assim, mais nítida é a imagem; *lift*, distância que a ponta sobe para realizar a varredura MFM e *reference phase*, parâmetro do amplificador *lock-in* utilizado para determinar a variação de fase que ocorre na medição simultânea da componente de força e da tensão aplicada na varredura KPFM.

Tabela 3 - Parâmetros usados nas microscopias de varredura por sonda.

Tamanho	40 μm x 40 μm
Tempo	3 s por linha
Resolução	256 pontos por linha
<i>Lift</i> (MFM)	100 nm a 150 nm
<i>Reference Phase</i> (KPFM)	182° a 183°

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

No presente trabalho, as regiões de estudo foram o centro de parede e a superfície externa. No entanto, conforme estudado por Silveira [1], a superfície externa apresenta duas regiões diferentes, a camada de óxido e a camada transformada. Cada uma das regiões encontradas está descrita a seguir e ilustradas pela figura 23.

- (a) Camada de óxidos: uma região escura composta por óxidos de SiO_2 , Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_4 e Fe_3O_4 [1], localizada na área referente à superfície externa do tubo.
- (b) Camada transformada: região adjacente à camada de óxidos, é uma região empobrecida de carbeto de cromo.
- (c) Centro de parede: zona onde nota-se alta precipitação de carbeto dispersos em uma matriz austenítica, localizada no *bulk* da amostra.

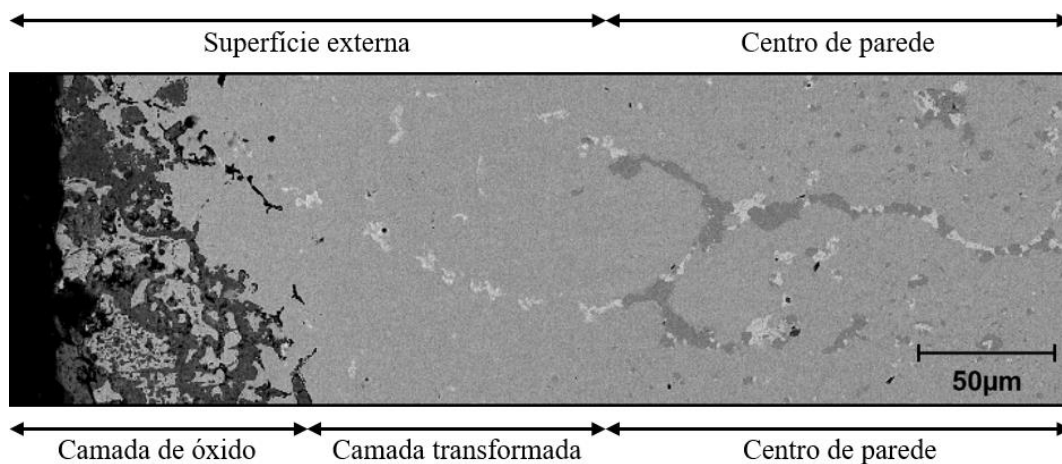


Figura 23 - Imagem MEV das regiões encontradas na amostra F-V/VI.

A variação microestrutural descrita é característica das amostras que possuem estado de envelhecimento III, V e VI. No entanto, as espessuras da camada de óxido e da camada

transformada são mais extensas para estados de envelhecimento mais avançados, como o V e o VI, como observado por Arenas e Silveira [1,2].

Já para o estado de envelhecimento I, não se observam as três regiões mencionadas, ou seja, a microestrutura é constante ao longo de toda a amostra e consiste na dispersão homogênea dos carbeto. Este comportamento é decorrente da baixa temperatura de operação a qual o material foi exposto, uma vez que para temperaturas até 600°C a microestrutura da amostra não sofre alterações significativas [2].

No presente trabalho, foram avaliadas as regiões de centro de parede e superfície externa, com foco na camada transformada. O estudo da superfície externa foi realizado apenas para as amostras com estados de envelhecimento mais avançados pois possuem maior extensão, o que viabiliza a análise nesta região.

4.1.1. Centro de parede

4.1.1.1. Estado de envelhecimento I

A primeira montagem de metalografias, exibida na figura 24, mostra os resultados obtidos no centro de parede das amostras C, F e R para o estado de envelhecimento I.

Na figura 24-(a), temos o resultado da amostra C, que é uma liga com baixa adição de nióbio e sem micro adição de titânio. Para os tubos que não possuem esse acréscimo, é esperado encontrar carbeto de nióbio com morfologia de “escrita chinesa”, ou seja, com uma forma fragmentada. No entanto, não se observa essa característica na amostra C, possivelmente devido a presença de zircônio na liga que inibe a formação dessa morfologia [7].

Para a amostra F, figura 24-(b), temos uma composição química com micro adição de titânio e alto teor de nióbio. Devido a presença de titânio, também não se observa os carbeto de nióbio com morfologia fragmentada, uma vez que, assim como o zircônio, esse elemento também impede a formação dessa estrutura [15].

Ainda, na amostra R, figura 24-(c), também temos uma liga sem micro adição de titânio, mas, diferente da amostra C, com teor mais alto de nióbio (tabela 1). Assim, pode-se notar que os carbeto de nióbio possuem a morfologia de “escrita chinesa”, como o esperado de uma liga que não possui titânio nem zircônio.

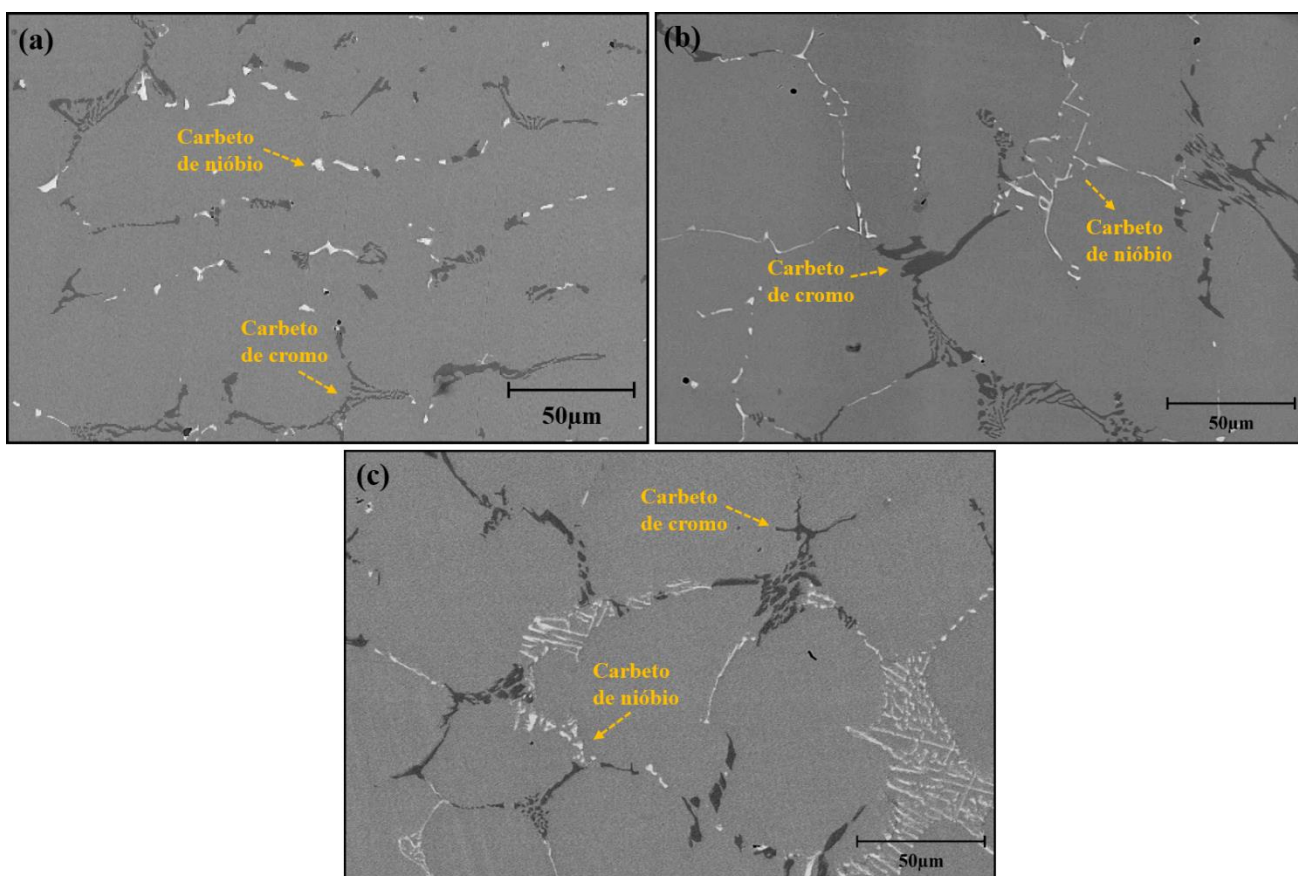


Figura 24 – Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados referentes ao estado de envelhecimento I das amostras (a) C-I, (b) F-I e (c) R-I.

4.1.1.2. Estado de envelhecimento III

A montagem de micrografias apresentada na figura 25 exibe os resultados para o centro de parede das amostras C, F e R correspondentes ao estado de envelhecimento III.

Pode-se observar que, para esse estado de envelhecimento, ocorre uma precipitação secundária de carbeto nas três amostras, como ilustra a figura 25. Esses precipitados possuem forma de agulhas e são mais evidentes na amostra R (alto nióbio e sem titânio), figura 25-(c), pois é a que possui menor razão cromo/nióbio. Isto é explicado pelo fato de o

nióbio possuir maior afinidade com o carbono do que o cromo e, assim, forma carbeto mais estáveis [7]. As razões cromo/nióbio das amostras C, F e R são 29,27, 22,56 e 20,99, respectivamente.

Além disso, nota-se que, tanto na amostra C (baixo nióbio e sem titânio), figura 25-(a), quanto na amostra F (alto nióbio e com titânio), figura 25-(b), houve uma transformação de fase parcial do carbeto de nióbio em fase G. A ocorrência da fase G está relacionada com a concentração de Si e Ni, quanto mais alto o teor, maior a presença dessa fase [7]. Assim, para a amostra C, que possui baixo teor Si, tem-se essa transformação parcial. O mesmo ocorre para a amostra F que, apesar de possuir um teor de Si mais alto, tem micro adição de titânio, elemento esse que inibe a formação da fase G.

As micrografias das amostras C e F exibiram quatro contrastes diferentes, cada um associado a uma fase em particular, indicando, assim, a transformação parcial do carbeto de nióbio em fase G, no entanto, na micrografia da amostra R, figura 25-(c), nota-se somente três contrastes, associados à matriz, aos carbeto de cromo e a uma “fase branca”. Na literatura estudada não foi apresentada a identificação dessa “fase branca”, porém é possível supor que se trate de fase G. Tal suposição tem como base os seguintes fatos: a composição dessa liga não apresenta micro adição de titânio (elemento inibidor de fase G), além de possuir o maior teor de Si dentre as ligas estudadas (elemento esse que está relacionado a ocorrência de fase G) e, além disso, na imagem MEV obtida não se observou uma diferença de contraste que indicasse uma transformação parcial de fase, como ocorreu para as amostras C e F. Dessa forma, supõe-se que a “fase branca” seja, na realidade, fase G.

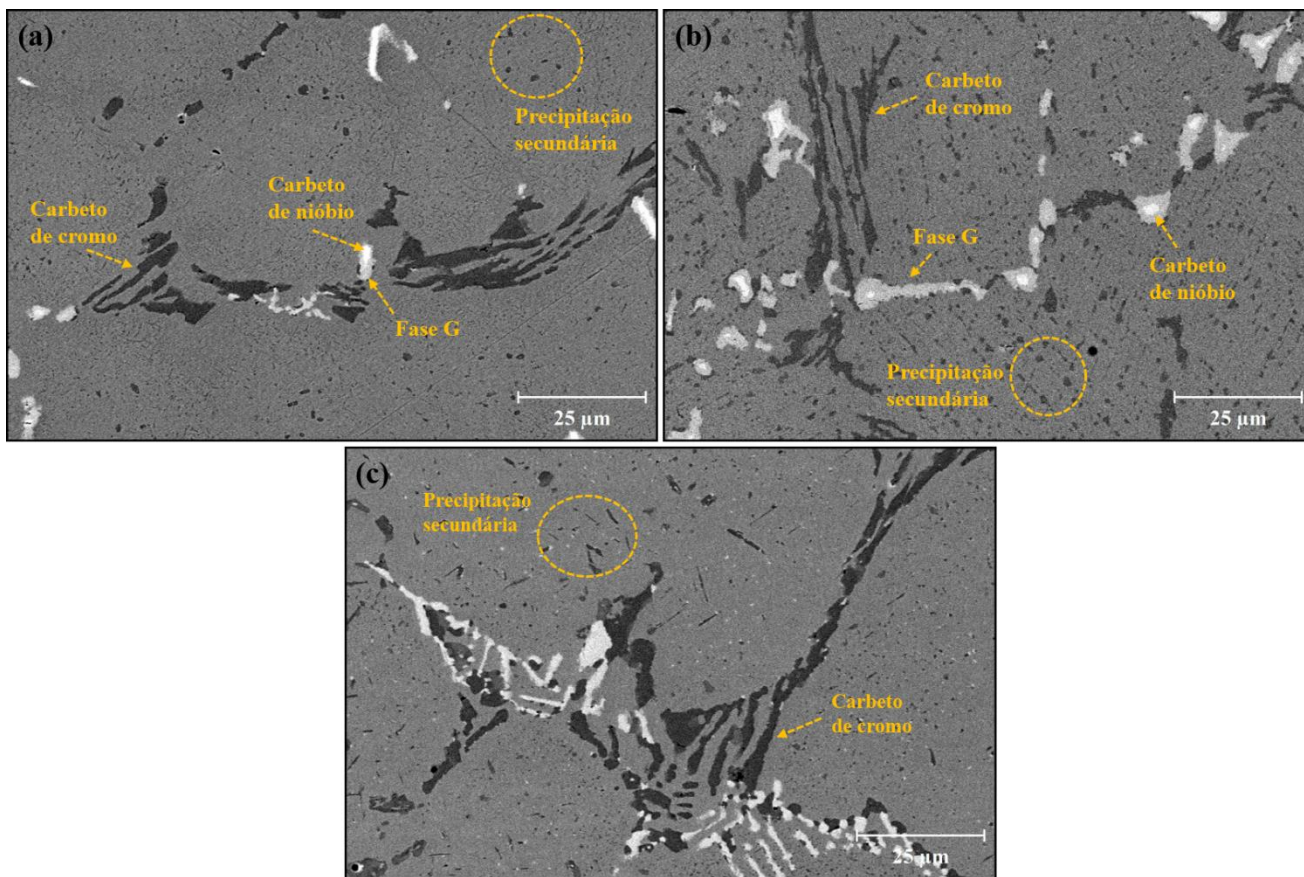


Figura 25 - Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados referentes ao estado de envelhecimento III das amostras (a) C-III, (b) F-III e (c) R-III.

4.1.1.3. Estados de envelhecimento V e VI

A montagem de micrografias exibida na figura 26 mostra os resultados obtidos para os estados de envelhecimento mais avançados no centro de parede das amostras C, F e R.

Para as amostras com estado de envelhecimento mais intenso, observa-se uma mudança morfológica nos carbeto primários, que perdem a estrutura lamelar e formam blocos mais grosseiros e compactos. Temos, também, que os precipitados secundários coalescem, o que torna a matriz austenítica mais limpa.

Além do mais, transformações de fase continuam a ocorrer, conforme o envelhecimento do tubo aumenta. Para a amostra C (baixo nióbio e sem titânio) no estado de envelhecimento VI, figura 26-(a), o carbeto de nióbio se transforma na fase η , conforme reportado na literatura [7]. Ainda não há uma caracterização completa dessa fase descrita na

literatura, apenas um mapeamento de EDS no qual se apresentam picos de níquel, silício, nióbio e cromo [7]. Para a amostra F (alto nióbio e com titânio), figura 26-(b), temos que, a partir do estado de envelhecimento V, a conversão de carbeto de nióbio em fase G é completa. Assim, na imagem de MEV, encontra-se apenas carbeto de cromo e fase G. Já para a amostra R (alto nióbio e sem titânio), é reportado que no estado de envelhecimento V ocorrem tanto a fase G quanto a fase η , como mostra a figura 27. No entanto, na micrografia obtida no MEV, figura 26-(c), não se observa a diferença de contraste encontrada entre os tons de cinza referentes ao carbeto de cromo e a fase η , o que pode indicar a ausência dessa fase na amostra estudada. Tal fato pode ser explicado pela resolução inferior do **Jeol**, aparelho utilizado para a aquisição da figura 26-(c), comparada com o **VERSA**, equipamento utilizado na obtenção da figura 27, o que prejudicou a visualização da diferença de contraste entre o carbeto de cromo e a fase η .

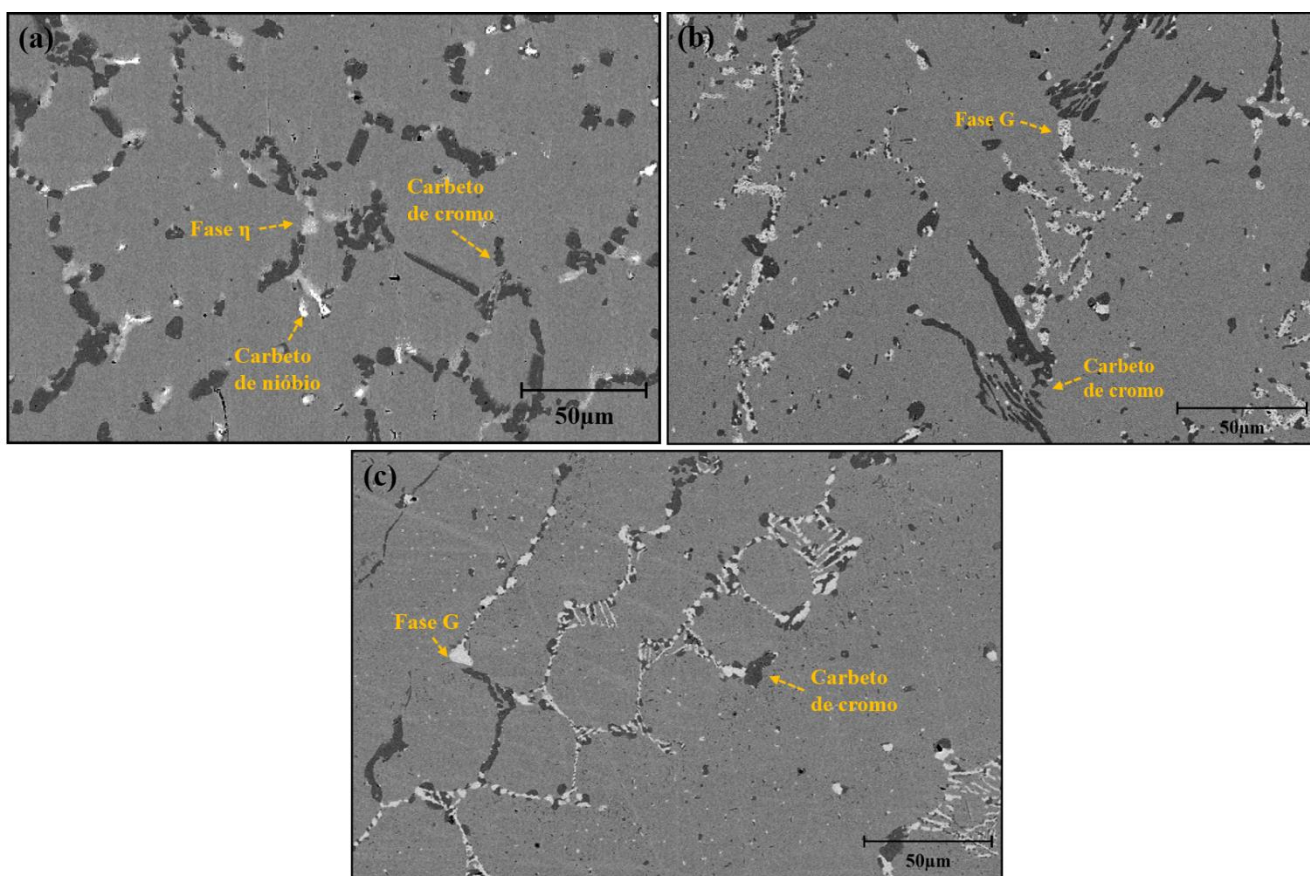


Figura 26 - Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados das amostras (a) C-VI, (b) F-V/VI e (c) R-V.

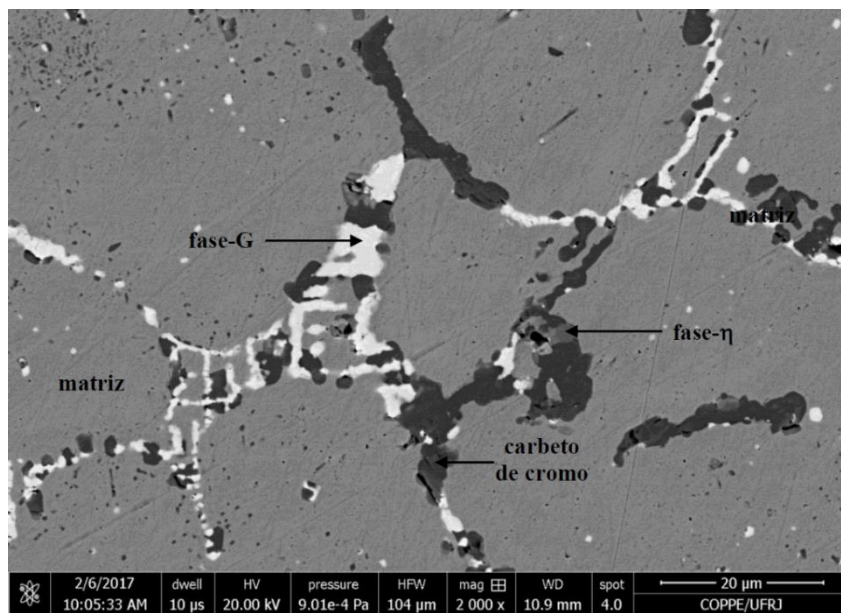


Figura 27 - Observação em MEV da amostra R, alto Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico. [7]

4.1.2. Superfície externa

Como foi apresentado anteriormente, a superfície externa dos tubos com estado de envelhecimento avançado, é constituída de duas regiões: uma camada de óxido e uma região cuja microestrutura é empobrecida em cromo, denominada camada transformada. No presente trabalho, estudou-se apenas a superfície externa das amostras com maiores envelhecimentos pois são as que possuem maior espessura, como observado por Arenas e Silveira [1,2], o que torna sua análise mais viável.

A figura 28 mostra a região da parede externa para as três amostras analisadas nos estados de envelhecimento mais avançados. É possível observar que o comprimento da camada transformada foi diferente para cada amostra, enquanto a amostra C-VI foi a que apresentou maior extensão da camada transformada, a amostra R-V exibiu a menor extensão e a amostra F-V/VI mostrou um comprimento dessa camada ligeiramente maior do que a amostra R-V.

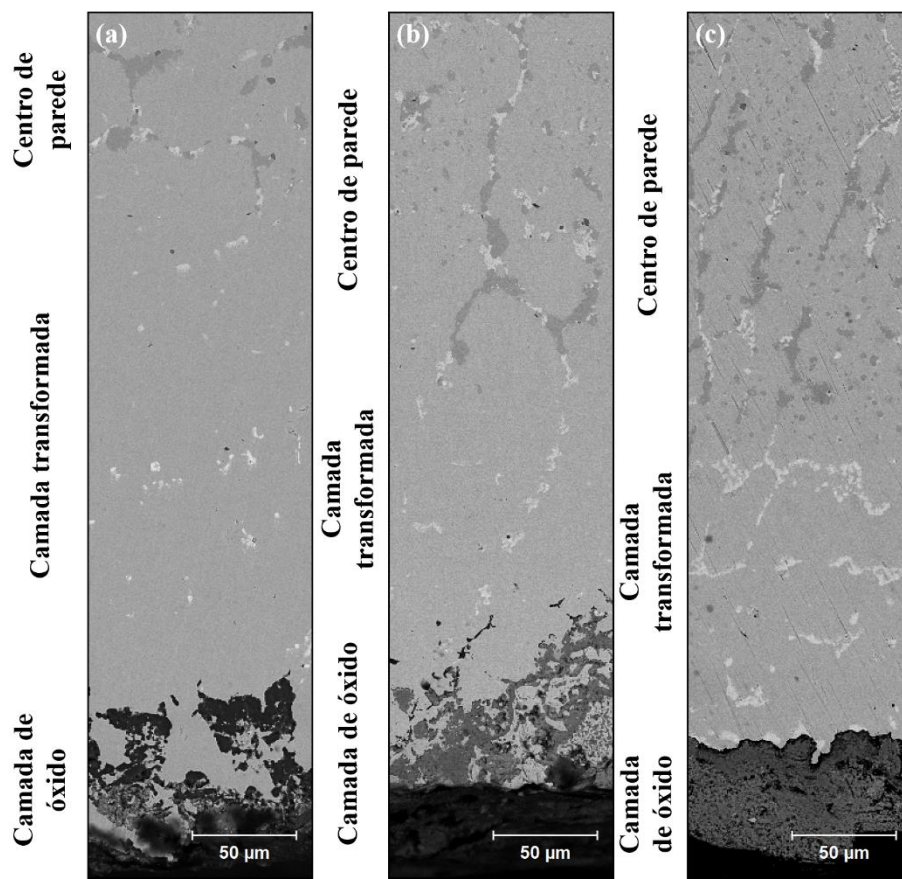


Figura 28 - Imagens MEV no modo elétrons retroespalhados da superfície externa das amostras (a) C-VI, (b) F-V/VI e (c) R-V.

Assim, para avaliar a sua extensão foram feitas medidas de comprimento dessa camada através das imagens de MEV no modo retroespalhado, conforme mostram as figuras 29, 30 e 31. As medições foram feitas entre as interfaces óxido-camada transformada e camada transformada-centro de parede. Como a camada de óxido não é regular, foram feitas medidas em vinte e cinco regiões distintas com um espaçamento fixo de 0,05 mm entre cada uma para se obter uma média e desvio padrão, cujos valores obtidos estão apresentados na tabela 4.

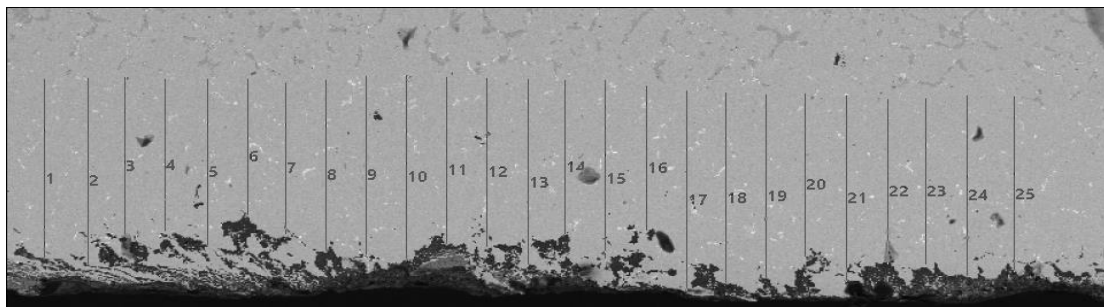


Figura 29 - Medidas da extensão da camada transformada para a amostra C-VI.

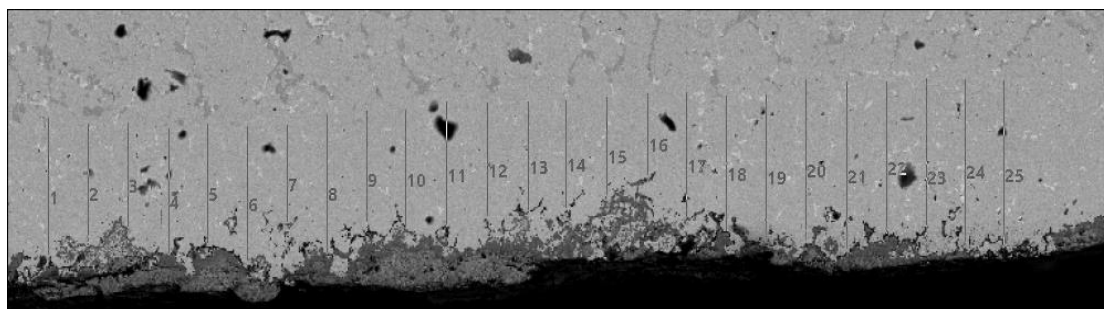


Figura 30 - Medidas da extensão da camada transformada para a amostra F-V/VI.

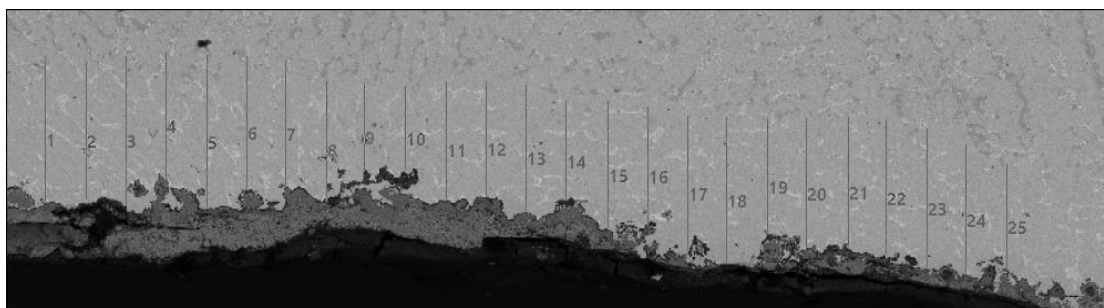


Figura 31 - Medidas da extensão da camada transformada para a amostra R-V.

Tabela 4 - Valores médios e de desvio padrão referentes a extensão da camada transformada para os três tubos analisados.

	C-VI	F-V/VI	R-V
Média	252,6 μm	151,48 μm	149,92 μm
Desvio padrão	22,89 μm	29,06 μm	21,50 μm

No presente trabalho não foi avaliada a região da camada de óxido, pois esta apresenta uma topografia de grande irregularidade e com mudanças muito bruscas de relevo, o que prejudica as análises pelas técnicas de microscopia de varredura por sonda.

4.2. Microscopia de Varredura por Sonda

4.2.1. Centro de parede

4.2.1.1. Estado de envelhecimento I

A sequência de imagens apresentadas na figura 32 representam os resultados obtidos nas análises de microscopia de varredura por sonda da amostra C-I (baixo nióbio e sem titânio).

A primeira região analisada apresenta carbetos de cromo e de nióbio, como destaca a imagem MEV exibida na figura 32-(a). A figura 32-(b) mostra a imagem AFM da mesma região, onde é possível notar que os carbetos apresentam um contraste mais claro e, portanto, apresentam relevo mais elevado em comparação com a matriz, que apresenta um contraste mais escuro. A figura 32-(c) exibe a imagem MFM, na qual se percebe que tanto na matriz quanto no interior dos carbetos a resposta obtida é homogênea e apresenta um contraste claro, caracterizando uma resposta paramagnética. Além disso, observa-se um contraste escuro nos contornos dos carbetos, o que corresponde a uma resposta magnética nessa região. No entanto, comparando o resultado MFM da figura 32-(c) com a imagem de MEV da figura 32-(a), constata-se que a resposta nos contornos dos carbetos de cromo é bastante intensa e constante ao longo de toda a interface carbetos de cromo/matriz, enquanto que, para os carbetos de nióbio, a resposta magnética só foi observada em alguns pequenos trechos da interface carbetos de nióbio/matriz. A figura 32-(d) apresenta a imagem KPFM, cuja análise foi feita para confirmar se o contraste encontrado na imagem MFM é, de fato, magnético ou não, uma vez que a sonda utilizada nessas análises é susceptível a sinais magnéticos e elétricos. Assim, observa-se um contraste mais evidente no interior dos carbetos em razão da diferença de potencial elétrico entre as microestruturas presentes, o que comprova que a resposta encontrada na imagem MFM é, de fato, magnética. Além disso, nota-se que as

diferentes microestruturas apresentaram contrastes distintos devido as diferenças de funções trabalho.

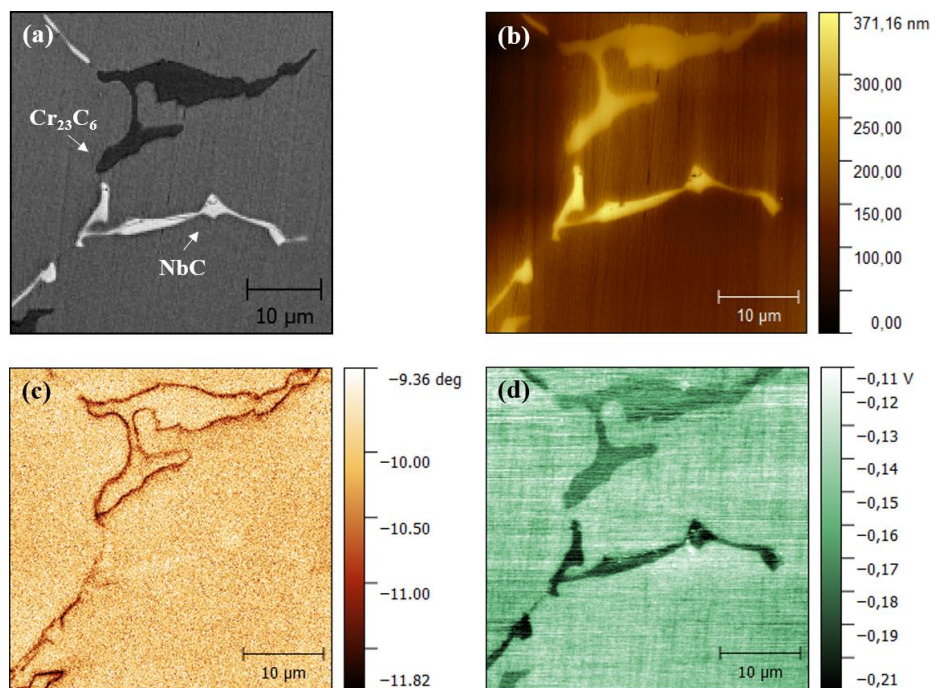


Figura 32 - Resultados da amostra C-I (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A série de imagens exibidas na figura 33 correspondem as análises feitas na amostra C-I (baixo nióbio e sem titânio), porém em uma região diferente da apresentada na figura 32. Para essa sequência, a imagem AFM foi omitida pois as informações a respeito da topografia da superfície não são foco do presente trabalho. No entanto, a realização desta medida tem importância no ajuste de parâmetros experimentais de resposta do sistema, uma vez que é mais simples obter esse tipo de informação através da topografia e, além disso, outra relevância deste tipo de medida é o auxílio na detecção de uma área adequada para a realização das imagens MFM e KPFM, visto que é preciso encontrar uma região isenta de impurezas que interfiram nas análises. Desta maneira, garantindo uma boa imagem AFM, a aquisição das imagens MFM e KPFM, foco deste trabalho, se torna mais viável.

Deste modo, a figura 33-(a) apresenta a imagem MEV correspondente a área analisada nessa varredura e nela é possível observar a presença tanto de carbeto de cromo quanto carbeto de nióbio. A figura 33-(b) mostra o resultado MFM, no qual se observa

novamente que os carbeto de cromo apresentam resposta magnética intensa nos seus contornos, porém apenas alguns trechos dos contornos dos carbeto de nióbio apresentam o mesmo comportamento. A figura 33-(c) exibe a imagem KPFM, onde se nota que o interior dos carbeto apresenta um contraste diferente em relação a matriz, devido a diferença de potencial elétrico entre eles, portanto, o contraste obtido na imagem MFM se trata, realmente, de um sinal magnético.

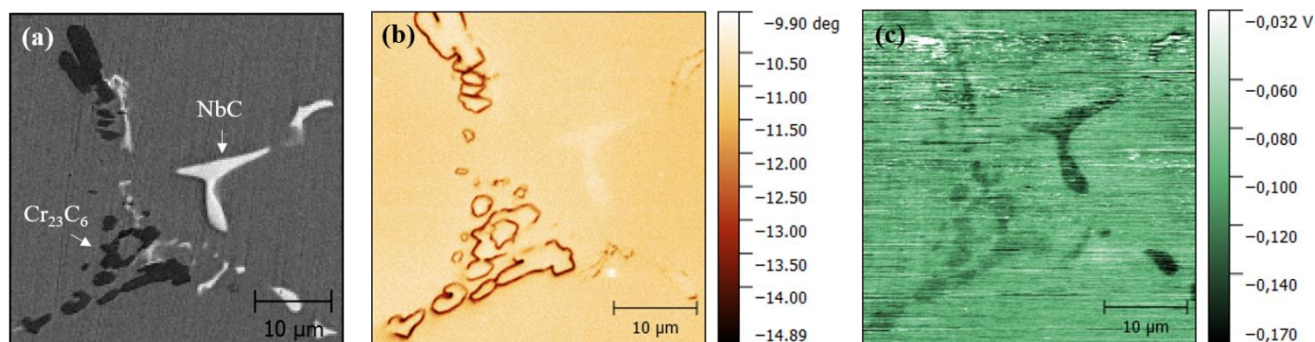


Figura 33 - Resultados da amostra C-I (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.

A figura 34 apresenta a sequência de imagens correspondentes aos resultados encontrados para a amostra F-I (alto nióbio e com titânio). A figura 34-(a) mostra a imagem MEV da região analisada, onde se observa a presença de carbeto de cromo e de nióbio. A figura 34-(b) apresenta a imagem AFM, na qual se constata que tanto os carbeto de cromo quanto os carbeto de nióbio possuem topografia mais elevada do que a matriz, confirmada pela diferença de contraste encontrada, onde a cor mais clara significa relevo mais alto e a cor mais escura quer dizer que o relevo é mais baixo. A figura 34-(c) exibe a imagem MFM, que mostra uma resposta paramagnética na matriz e no interior dos carbeto, identificada através do contraste claro e homogêneo encontrado nessa região. Além disso, observa-se que os contornos de ambos os carbeto presentes apresentam sinal magnético e que a resposta do carbeto de cromo é mais intensa em relação ao carbeto de nióbio. A figura 34-(d) exibe a imagem KPFM, onde é possível notar que os carbeto apresentam contraste em seu interior, indicando uma diferença de potencial elétrico entre as fases presentes. Assim, conclui-se que a resposta encontrada nos contornos da imagem MFM representam uma resposta magnética “verdadeira”.

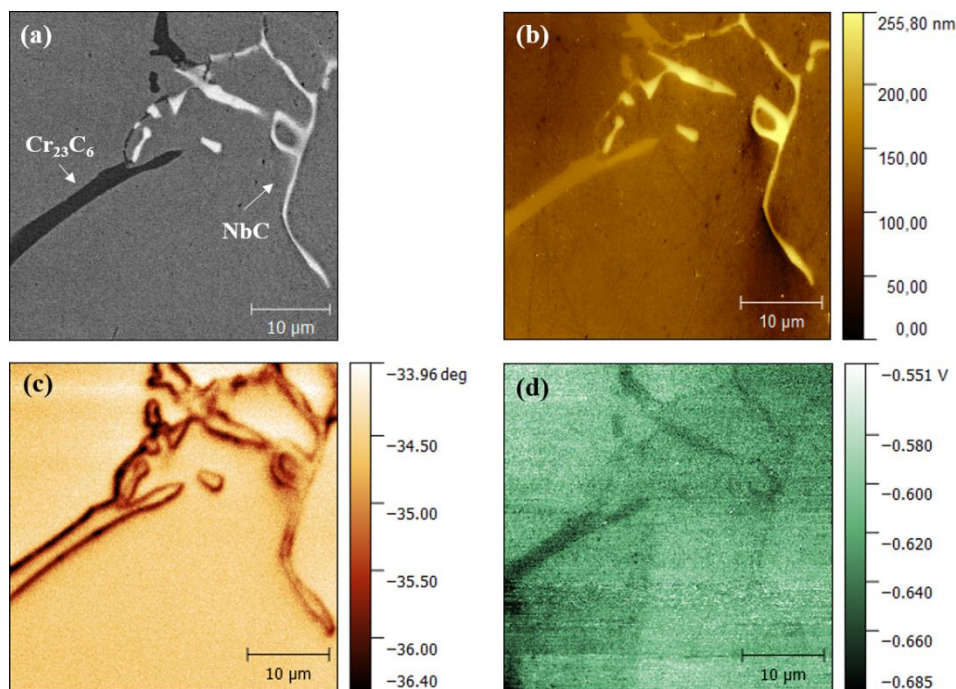


Figura 34 - Resultados da amostra F-I (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

Na figura 35 observa-se os resultados adquiridos para a amostra R-I (alto nióbio e sem titânio). A figura 35-(a) apresenta a imagem MEV da região onde a varredura foi realizada, na qual se observa unicamente a presença de carbeto de cromo. Na figura 35-(b) a imagem AFM é exibida e, pelo contraste apresentado, nota-se que o carbeto de cromo possui relevo mais elevado do que a matriz. Na figura 35-(c) é apresentada a imagem MFM, na qual é observada uma resposta magnética nos contornos do carbeto de cromo, identificada pelo alto contraste encontrado na região mencionada, enquanto que a matriz e o interior dos carbeto apresentam uma resposta paramagnética, caracterizada pela resposta de contraste claro e homogêneo obtida. A figura 35-(d) mostra a imagem KPFM, na qual se observa uma diferença de contraste no interior dos carbeto provocada pela diferença de potencial elétrico entre os carbeto e a matriz. Deste modo, comprova-se que o contraste encontrado na imagem MFM é, de fato, magnético.

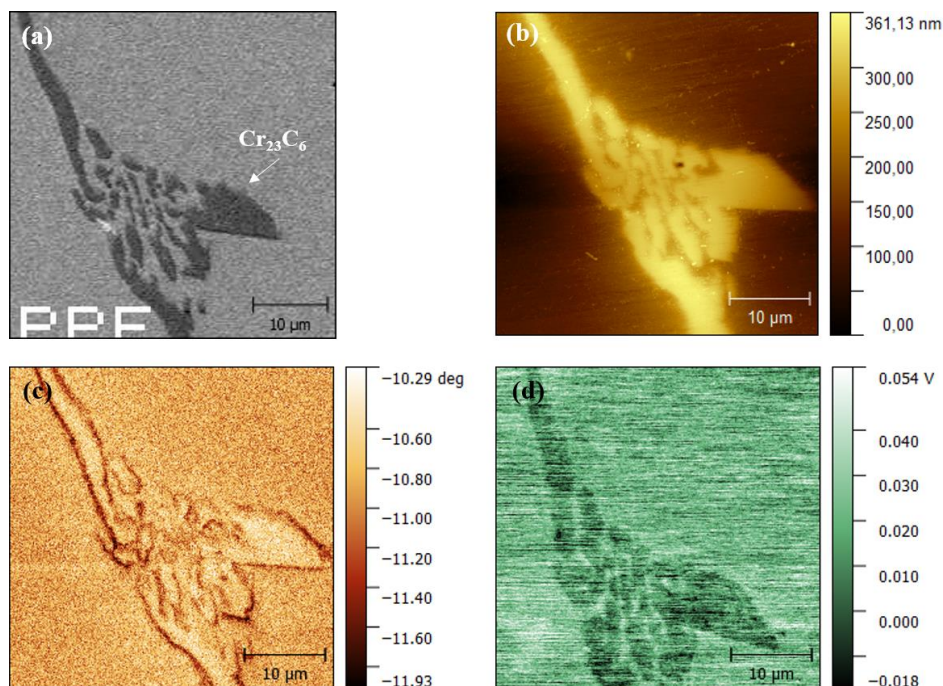


Figura 35 - Resultados da amostra R-I (região 1): (a) imagem MEV da região analisada; (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A sequência de imagens mostrada na figura 36 apresenta os resultados obtidos em outra região da amostra R-I (alto nióbio e sem titânio). Como mostra a figura 36-(a), a região onde a varredura foi realizada apresenta grande quantidade de carbeto de nióbio e uma pequena quantidade de carbeto de cromo. A figura 36-(b) mostra a imagem MFM, na qual se observa resposta paramagnética na matriz e no interior dos carbeto de nióbio e, além disso, que houve resposta magnética nos contornos de alguns carbeto de cromo. Comparando a imagem MFM com a imagem MEV, observa-se que o sinal magnético mais intenso encontrado está associado à presença do carbeto de cromo, uma vez que onde essa fase está precipitada, mesmo que seja de maneira sutil, há um intenso contraste magnético. No entanto, também há regiões em que a precipitação de carbeto de cromo não é visível e, ainda assim, a imagem MFM apresentou resposta magnética. A figura 36-(c) mostra a imagem KPFM, na qual é possível observar um sutil contraste onde se encontram carbeto. Possivelmente devido a fina espessura dos carbeto encontrados nessa região, o contraste da imagem KPFM não ficou tão nítido para a resolução utilizada nessa varredura, porém, mesmo assim, é possível observar que há alguma diferença de potencial elétrico entre as fases.

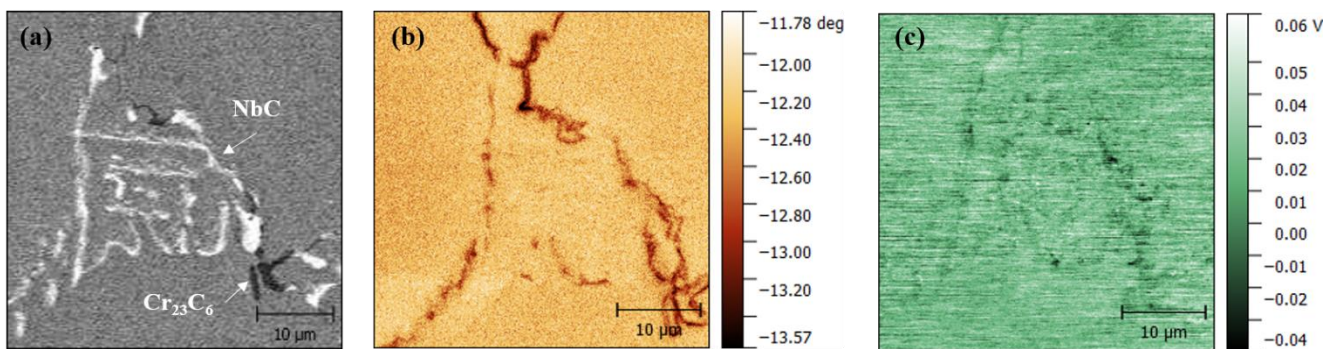


Figura 36 - Resultados da amostra R-I (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.

Com o objetivo de corroborar o resultado encontrado na figura 36, foi feita mais uma análise em outra região, cujos resultados estão apresentados na figura 37. A figura 37-(a) mostra uma imagem MEV correspondente a região analisada, onde somente carbeto de nióbio estão presentes. A figura 37-(b) apresenta a imagem MFM, na qual se observa que alguns contornos de carbeto apresentam resposta magnética e em algumas regiões essa resposta é mais intensa do que em outras, além da resposta paramagnética na matriz e no interior dos carbeto. A figura 37-(c) exibe a imagem KPFM onde, novamente, nota-se uma sutil diferença de contraste entre os carbeto e a matriz, indicando que há uma diferença de potencial elétrico entre as fases.

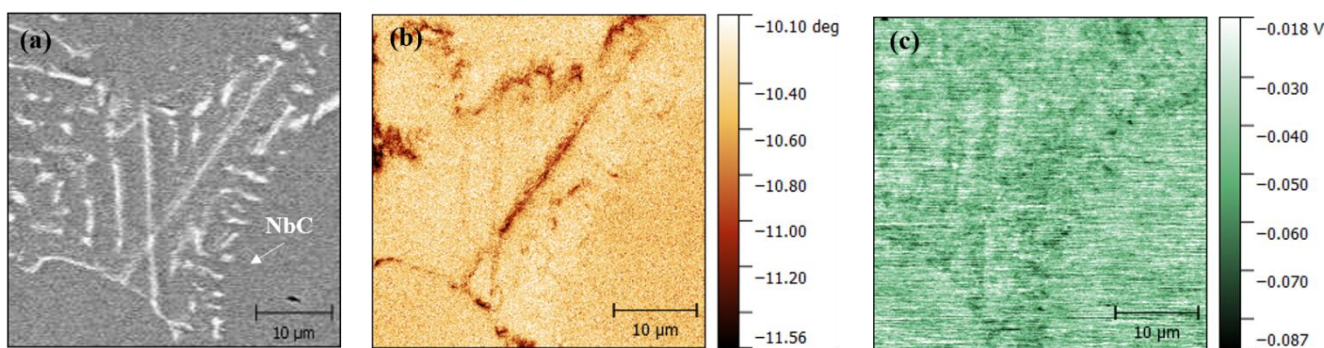


Figura 37 - Resultados da amostra R-I (região 3): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.

4.2.1.2. Estado de envelhecimento III

A figura 38 exibe os resultados das análises de microscopia de varredura por sonda para a amostra C-III (baixo nióbio e sem titânio). A figura 38-(a) apresenta a imagem MEV correspondente à região onde a análise foi realizada, e nela é possível observar a presença de carbeto de cromo, carbeto de nióbio e fase G. Na figura 38-(b), tem-se a imagem AFM, na qual se nota que os carbetos e a fase G possuem topografia mais elevada em relação a matriz, demonstrada pela diferença de contraste encontrada e, além disso, nota-se também, comparando a imagem MEV com a imagem AFM, que os carbetos de nióbio apresentaram topografia mais elevada em relação as demais fases, comprovada pelo contraste mais claro (quase branco) obtido nessa região. A figura 38-(c) mostra a imagem MFM, na qual se observa que a matriz apresentou um contraste mais escuro em relação as demais fases, que apresentaram contraste claro em seu interior, no entanto, a discrepância entre os contrastes é pequena. A figura 38-(d) exibe a imagem KPFM, onde se nota, através da comparação com a imagem MEV, que todas as fases presentes na varredura apresentaram contrastes diferentes entre si, ou seja, cada fase possui uma diferença de potencial elétrico própria. Além disso, também é possível observar que o contraste observado na fase G não é constante ao longo de todo o precipitado, há algumas regiões mais claras do que outras. Então, considerando o fato que a sonda utilizada nas varreduras é susceptível a sinais magnéticos e elétricos, quando se compara as imagens MFM e KPFM, constata-se que o contraste encontrado na imagem MFM, na verdade, é devido a resposta elétrica obtida na imagem KPFM.

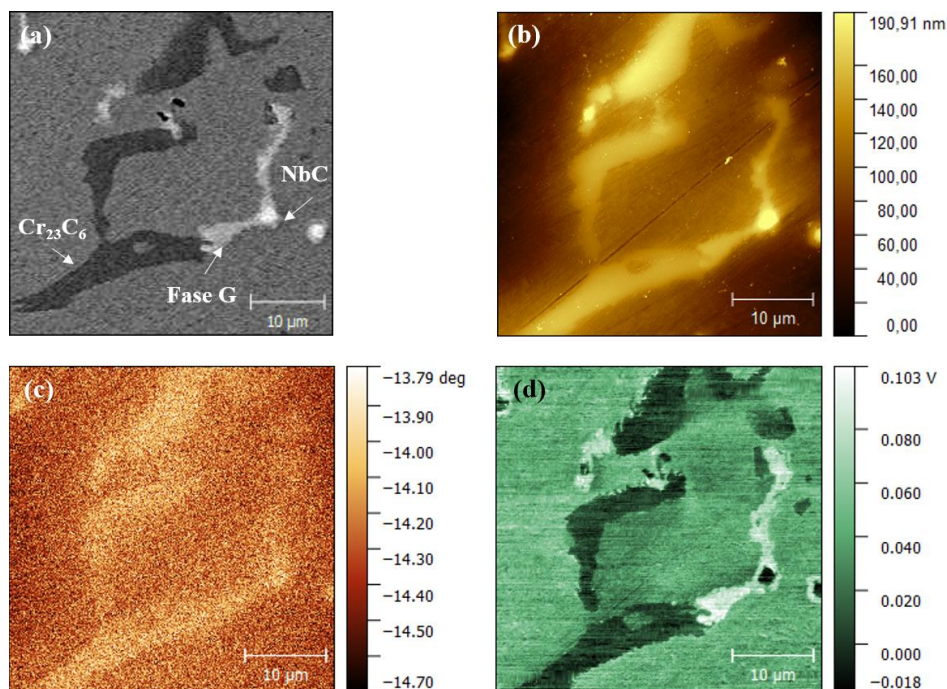


Figura 38 - Resultados da amostra C-III (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 39 exibe os resultados encontrados para outra região da amostra C-III (baixo nióbio e sem titânio). Na figura 39-(a) está apresentada a imagem MEV da região que foi analisada, que consta de carbeto de cromo, carbeto de nióbio e fase G. A figura 39-(b) apresenta a imagem MFM, na qual se observa uma pequena variação de contraste entre o interior dos carbeto e da fase G (mais claros) em comparação com a matriz (mais escuro). A figura 39-(c) mostra a imagem KPFM, onde nota-se vários contrastes, diferente da imagem MFM. Tal heterogeneidade deve-se à diferença de função trabalho entre o carbeto de nióbio e a fase G. Além do mais, analisando somente o contraste associado a fase G, observa-se que esse não é constante ao longo de toda a sua extensão, ou seja, algumas áreas apresentaram uma coloração mais clara do que em outras áreas da mesma fase. Então, o contraste encontrado na imagem KPFM comprova que essa região não apresentou sinais magnéticos e sim elétricos.

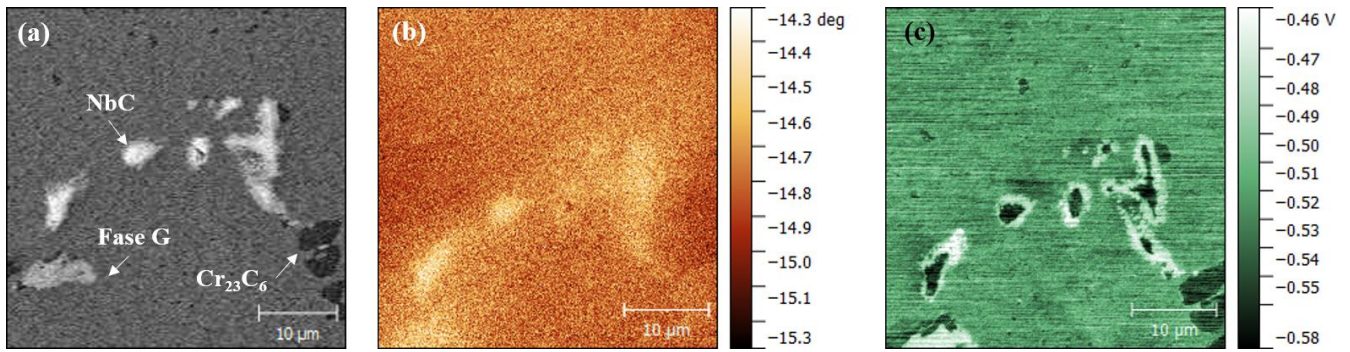


Figura 39 - Resultados da amostra C-III (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM e (c) imagem KPFM.

Na figura 40 observa-se os resultados encontrados para a amostra F-III (alto nióbio e com titânio). A figura 40-(a) aponta a área analisada, a qual apresenta tanto os carbeto de cromo e de nióbio quanto a fase G. Na figura 40-(b) é exibida a imagem AFM, na qual se observa que os carbeto e a fase G possuem um relevo mais elevado do que a matriz, evidenciado pelo contraste obtido na imagem, onde a matriz tem um contraste mais escuro, indicando relevo mais baixo, enquanto que as outras fases apresentam contraste mais claro, indicando que sua topografia é mais alta. Na figura 40-(c), tem-se a imagem MFM na qual se nota uma diferença de contraste entre a matriz (mais escuro) e as demais fases (mais claros). Contudo, essa diferença é ocasionada pelos sinais elétricos e não pelos magnéticos, como comprova o contraste obtido na imagem KPFM exibida na figura 40-(d), onde é possível observar que o carbeto de cromo apresentou uma coloração mais escura, a fase G uma coloração bem clara, enquanto que o carbeto de nióbio e a matriz exibiram tonalidades muito semelhantes.

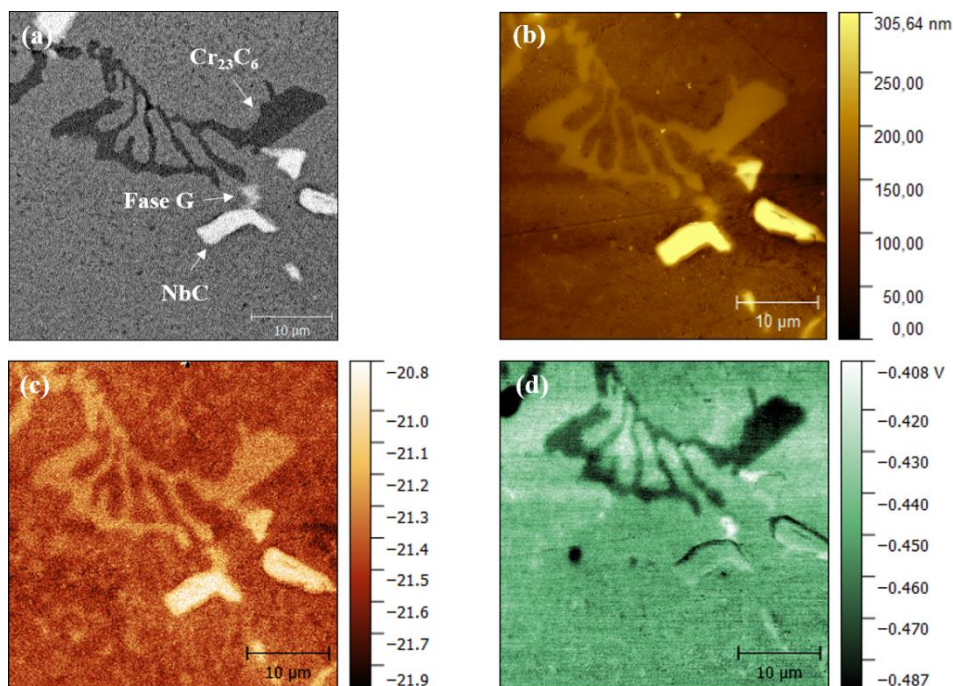


Figura 40 - Resultados da amostra F-III (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 41 apresenta os resultados obtidos da amostra F-III (alto nióbio e com titânio) em outra região. Na figura 41-(a), tem-se a imagem MEV da região onde foi feita a análise, na qual é possível discernir que os carbeto de cromo e de nióbio estão presentes. A figura 41-(b) mostra a imagem MFM e nela é possível observar uma variação de contraste entre a matriz (mais escura) e as demais fases (mais claras). Na figura 41-(c) se observa a imagem KPFM, onde se nota que os carbeto apresentaram diferença de potencial elétrico e que os carbeto de cromo mostraram um contraste mais escuro do que os carbeto de nióbio. Assim, conclui-se que o contraste encontrado na imagem MFM não representa uma resposta magnética e sim uma resposta elétrica.

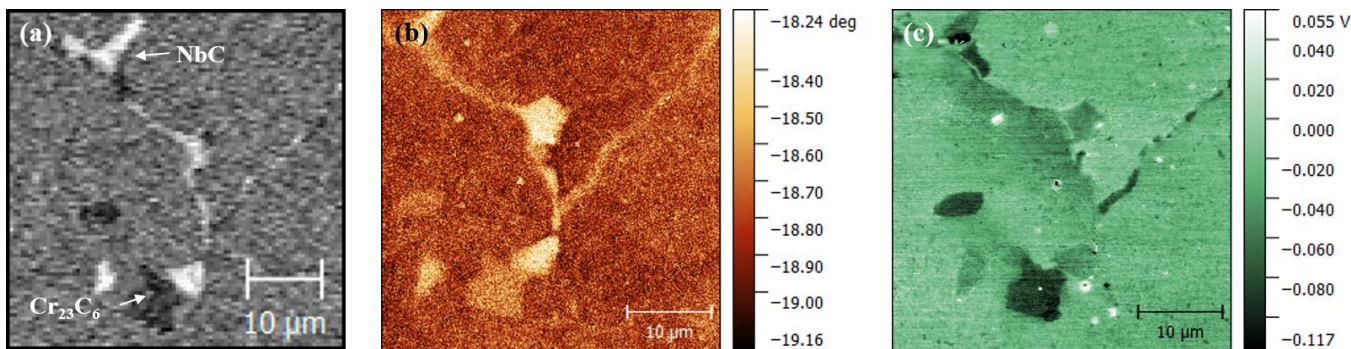


Figura 41 - Resultados da amostra F-III (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 42 apresenta os resultados para a amostra R-III (alto nióbio e sem titânio). Na figura 42-(a) se observa a imagem MEV da região avaliada, que possui carbeto de cromo e uma “fase branca” que não foi identificada na literatura estudada, conforme explicado no item 4.1.1.2, e aqui será referida como “carbeto de nióbio/fase G”. Na figura 42-(b) tem-se a imagem AFM, onde é possível notar que os carbeto e a fase “carbeto de nióbio/fase G” apresentaram topografia mais elevada do que a matriz. Isso pôde ser comprovado pelo contraste encontrado, uma vez que quanto mais claro o contraste, mais alto é o relevo da superfície. A figura 42-(c) mostra a imagem MFM, na qual é possível observar uma diferença muito sutil de contraste entre o carbeto e a fase “carbeto de nióbio/fase G” em relação a matriz, que apresenta um contraste um pouco mais escuro do que as demais fases. Entretanto, essa resposta é causada pela diferença de potencial elétrico e não por uma resposta magnética, como confirma a imagem KPFM exibida na figura 42-(d), que apresenta um nítido contraste das três fases presentes (carbeto de cromo, fase “carbeto de nióbio/fase G” e matriz). Além disso, comparando as imagens MEV e KPFM, observa-se que o contraste obtido na imagem KPFM que corresponde a fase “carbeto de nióbio/fase G” não é uniforme no interior do precipitado, ou seja, encontram-se regiões que apresentaram um contraste mais claro em relação ao restante.

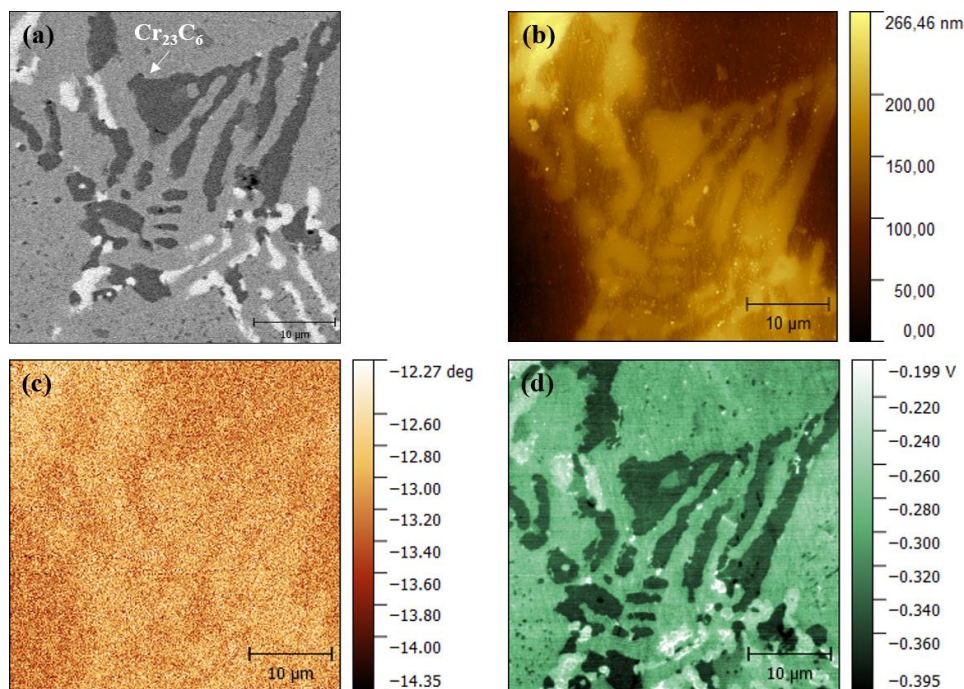


Figura 42 - Resultados da amostra R-III (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 43 aponta os resultados para a amostra R-III (alto nióbio e sem titânio) em uma região diferente da exibida anteriormente. A figura 43-(a) mostra a imagem MEV da região em que foi realizada a análise, que mostra a presença de carbeto de cromo e fase “carbeto de nióbio/fase G”. A figura 43-(b) apresenta a imagem MFM, onde se nota que o contraste encontrado para os carbeto de cromo e a fase “carbeto de nióbio/fase G” é sutilmente mais claro em comparação com a matriz. A figura 43-(c) exibe a imagem KPFM, na qual se observa uma nítida diferença de contraste para cada uma das fases presentes, ou seja, tanto para a matriz, quanto para o carbeto de cromo e a fase “carbeto de nióbio/fase G”. Além do mais, através da comparação com a imagem MEV, observa-se que o contraste mais claro encontrado na imagem KPFM está relacionado a fase “carbeto de nióbio/fase G”, e esse não se mostrou homogêneo ao longo do seu interior, apresentado regiões mais claras do que outras.

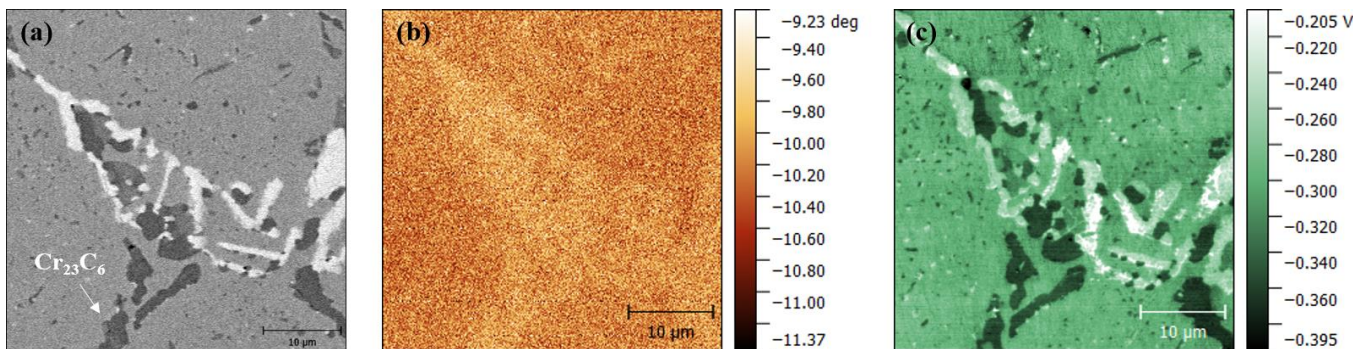


Figura 43 - Resultados da amostra R-III (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

Assim, comparando os resultados encontrados para o estado de envelhecimento III, constata-se que o contraste observado nas imagens MFM, na verdade, tratam-se de respostas elétricas e não magnéticas. Além disso, esse comportamento se repetiu nas três amostras estudadas, o que leva a crer que as diferentes proporções de elementos de liga encontradas em cada amostra não alteraram o comportamento magnético e elétrico delas nesse estado de envelhecimento na região do centro de parede.

4.2.1.3. Estados de envelhecimento V e VI

A figura 44 exibe os resultados da amostra C-VI (baixo nióbio e sem titânio). Observa-se na figura 44-(a) a imagem MEV da região avaliada, onde há presença de carbeto de cromo, fase η e carbeto de nióbio. A identificação dessas fases foi feita de acordo com o trabalho de Queiroz [7]. Através da imagem AFM mostrada na figura 44-(b), pode-se constatar que o carbeto de cromo e a fase η apresentaram relevo mais elevado em comparação com a matriz e que o carbeto de nióbio possuiu um relevo ainda mais elevado. Isso pôde ser averiguado pela diferença de contraste obtida, onde as cores mais claras representam topografias mais elevadas. A figura 44-(c) exibe a imagem MFM que se apresenta praticamente homogênea, se observa apenas uma diferença de contraste muito sutil, indicando uma resposta paramagnética. Além disso, conforme apresenta a figura 44-(d), os carbeto e a fase η apresentam diferença de potencial elétrico, o que confirma que o contraste encontrado na imagem MFM, na realidade, é devido a respostas elétricas.

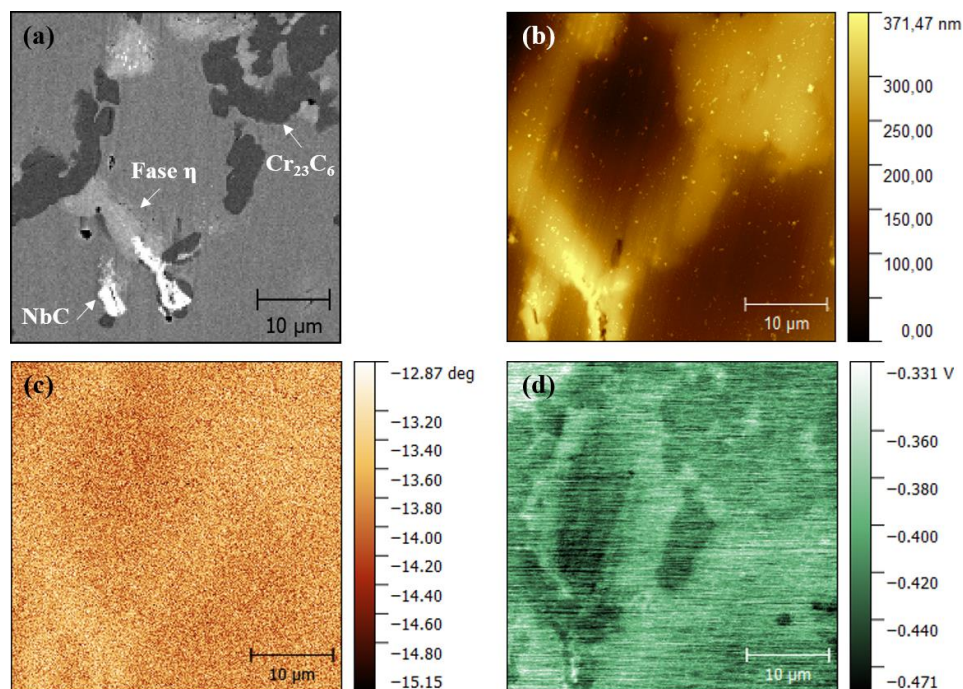


Figura 44 - Resultados da amostra C-VI (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 45 apresenta os resultados obtidos em outra região da amostra C-VI (baixo nióbio e sem titânio). Na figura 45-(a), observa-se a imagem MEV referente a área na qual foi feita a análise e nela podemos notar a ocorrência de carbeto de cromo e fase η . A figura 45-(b) exibe a imagem MFM que não apresentou nenhuma diferença de contraste entre as fases, isto é, a resposta encontrada foi homogênea em toda a área estudada. A figura 45-(c) mostra a imagem KPFM, onde é possível observar a diferença de contraste entre a matriz e as demais fases. Assim, comprova-se que a microestrutura estudada nessa região não apresentou resposta magnética, mas sim um sinal elétrico.

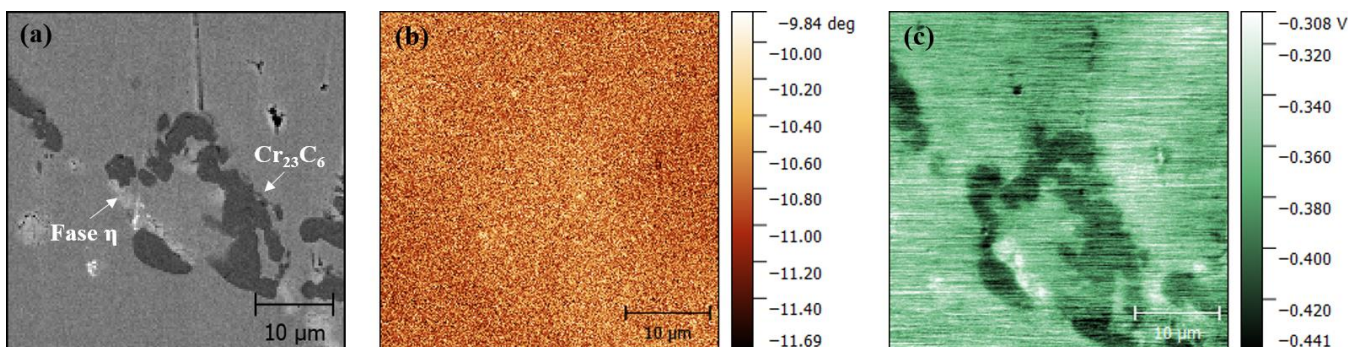


Figura 45 - Resultados da amostra C-VI (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM, (c) imagem KPFM.

Na figura 46, têm-se os resultados para a amostra F-V/VI (alto nióbio e com titânio). A figura 46-(a) aponta a imagem MEV da região correspondente ao local onde as varreduras foram realizadas, na qual constatou-se a ocorrência de carbeto de cromo e fase G. A figura 46-(b) exibe a imagem AFM que mostra o relevo da superfície analisada e nela é possível constatar que os carbeto de cromo e a fase G apresentaram topografia mais elevada em relação a matriz, comprovada pela diferença de contraste existente, onde um contraste claro caracteriza que o relevo é mais alto e um contraste escuro significa que o relevo é mais baixo. Na figura 46-(c) é exibida a imagem MFM, na qual se observa uma resposta homogênea, sem desigualdade de contraste, o que sugere um comportamento paramagnético nesta região. A figura 46-(d) mostra a imagem KPFM, onde se nota uma diferença de contraste, indicando a existência de uma diferença de potencial elétrico. Assim, conclui-se que a região avaliada possui apenas sinal elétrico.

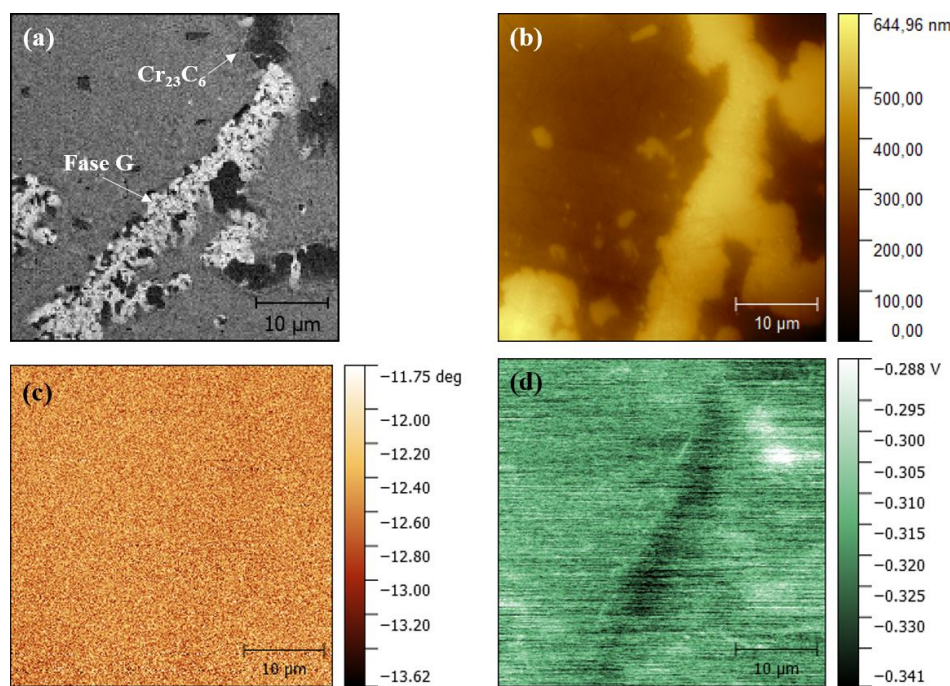


Figura 46 - Resultados da amostra F-V/VI (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 47 apresenta os resultados encontrados para outra região da amostra F-V/VI (alto nióbio e com titânio). A figura 47-(a) destaca a imagem MEV correspondente ao local onde as análises foram efetuadas, na qual se observa a presença de carbeto de cromo e fase

G. A figura 47-(b) mostra a imagem MFM, que não apresentou diferença de contraste, a resposta obtida se revelou homogênea na área analisada. A figura 47-(c) apresenta a imagem KPFM onde se nota uma diferença de contraste, sinalizando a existência de diferença de potencial elétrico.

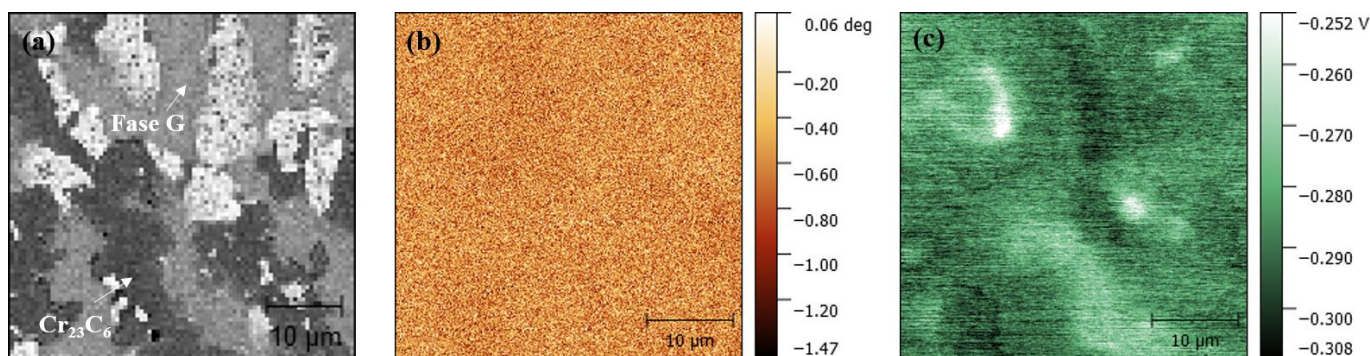


Figura 47 - Resultados da amostra F-V/VI (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem MFM, (c) imagem KPFM.

A figura 48 mostra os resultados para a amostra R-V (alto nióbio e sem titânio). Como se observa na figura 48-(a), a região examinada apresenta carbeto de cromo e fase G. A figura 48-(b) apresenta a imagem AFM, na qual se pode notar, através da diferença de contraste, que o carbeto de cromo e a fase G possuem topografia mais elevada do que a matriz, uma vez que quanto mais claro o contraste obtido, mais alto é o relevo da superfície. Na figura 48-(c) está a imagem MFM, onde nota-se uma tênue diferença de contraste na região onde estão localizados os carbeto e a fase G. No entanto, como pode ser observado na figura 48-(d), esse contraste é devido a resposta elétrica, uma vez que é observado uma alta diferença de contraste nas imagens KPFM. Além disso, nessa imagem também é possível notar que a fase G apresentou, de maneira geral, uma coloração muito semelhante à da matriz, no entanto, há algumas regiões que destoaram desse comportamento e apresentaram uma coloração mais clara.

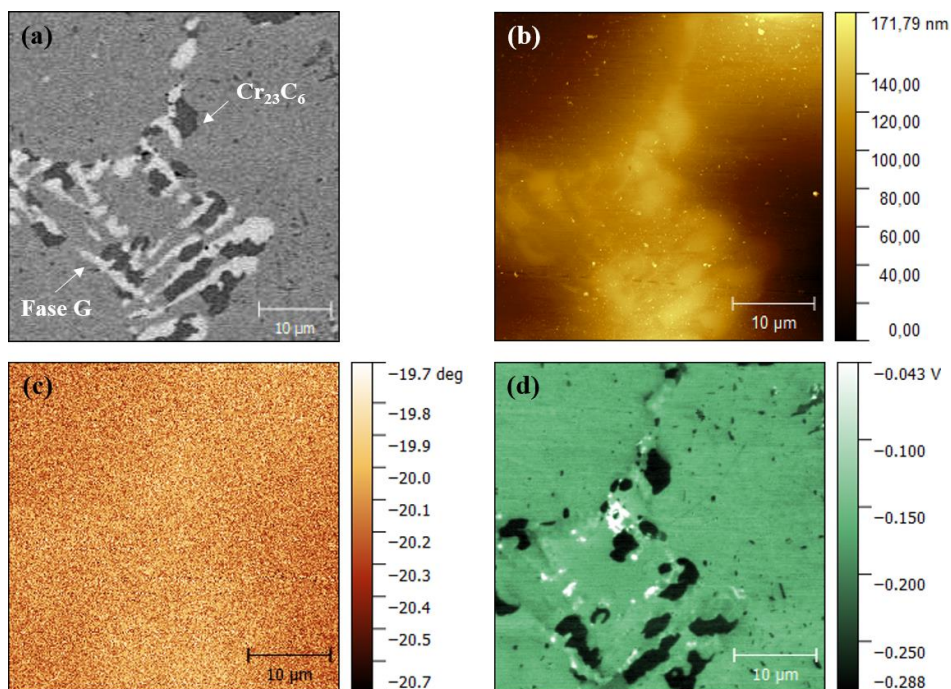


Figura 48 - Resultados da amostra R-V (região 1): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

A figura 49 expõe os resultados obtidos para outra região da amostra R-V (alto nióbio e sem titânio). De acordo com a figura 49-(a), que mostra a imagem MEV da região onde foram realizadas as varreduras, constata-se a presença de carbeto de cromo e fase G. A figura 49-(b) mostra a imagem MFM, na qual se nota uma diferença de contraste muito sutil na região onde se encontram os precipitados. A figura 49-(c) apresenta a imagem KPFM, na qual se observa um nítido contraste entre as fases. Enquanto o carbeto de cromo apresentou um contraste escuro, a matriz e a fase G apresentaram um contraste semelhante, exceto em algumas regiões, referentes a ocorrência de fase G, que exibiram um contraste mais claro, diferente do encontrado para o restante desse precipitado.

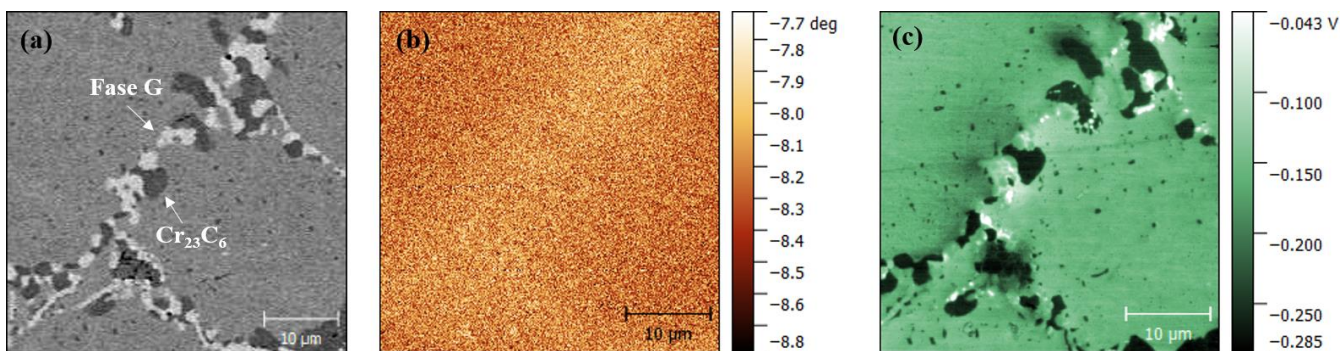


Figura 49 - Resultados da amostra R-V (região 2): (a) imagem MEV da região analisada, (b) imagem AFM, (c) imagem MFM e (d) imagem KPFM.

Assim, comparando os resultados obtidos para as amostras nos estados de envelhecimento mais avançados, pode-se inferir que não há resposta magnética na região do centro de parede, mas sim respostas elétricas, independente da variação de composição química.

4.2.2. Superfície externa

Com o objetivo de corroborar o resultado encontrado por Arenas [2] na interface camada de óxido/camada transformada, foram realizadas análises de AFM e MFM em uma região aleatória na amostra do tubo F (alto nióbio e com titânio) no estado de envelhecimento VI, cujos resultados estão apresentados na figura 50. A figura 50-(a) mostra a imagem MEV onde foi feita a varredura e nela observamos a camada de óxido, a camada transformada e o centro de parede. A figura 50-(b) apresenta a imagem AFM, na qual se observa, em comparação com a imagem MEV, que a área onde foi realizada a varredura incluiu majoritariamente a camada transformada, no entanto, também se observa uma pequena parcela da camada de óxido e uma pequena quantidade de fase G. Além disso, também se nota que a matriz apresentou um relevo mais baixo em relação as demais microestruturas presentes. A figura 50-(c) exibe a imagem MFM, em que se observa que a fase G e o óxido apresentaram uma resposta homogênea e de contraste mais claro em seu interior e, além do mais, nota-se a presença de domínios magnéticos intensos na região da camada transformada. A existência desses domínios comprova que a resposta é, de fato, magnética e, por esse motivo, não foi realizada uma imagem KPFM nessa região.

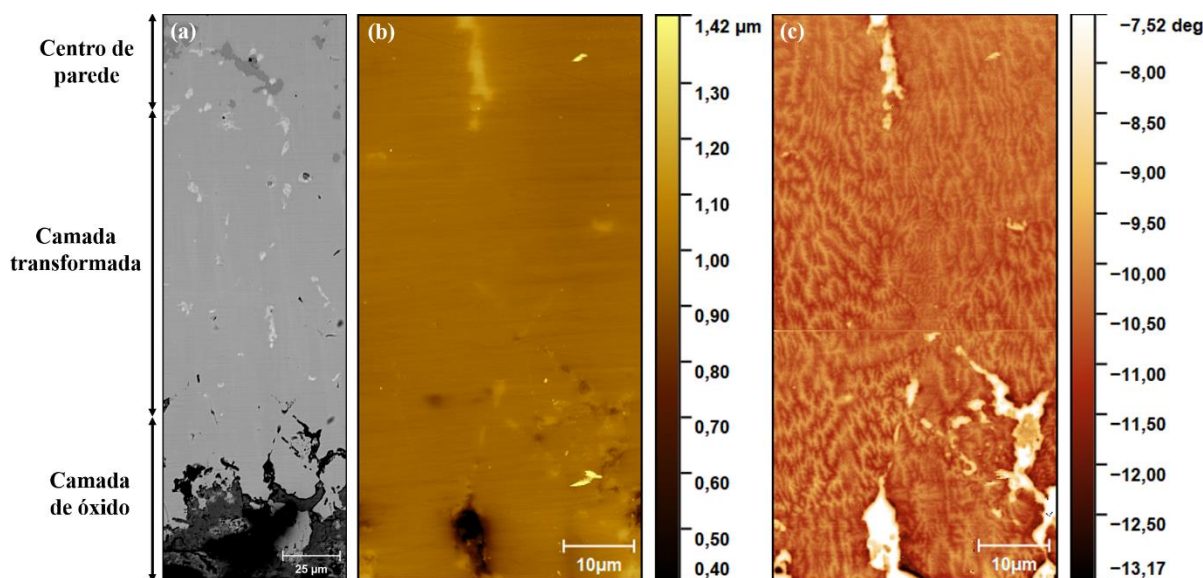


Figura 50 - Resultados do tubo F (alto nióbio e com titânio) no estado de envelhecimento VI na região de interface entre camada de óxido e camada transformada: (a) imagem MEV da região avaliada, (b) imagem AFM e (c) imagem MFM.

A figura 51 apresenta os resultados obtidos na análise da superfície externa do tubo F (alto nióbio e com titânio) no estado de envelhecimento V/VI. A figura 51-(a) representa a imagem MEV da região onde foram realizadas as análises de microscopia de varredura por sonda, na qual observa-se a camada de óxido, a camada transformada e o centro de parede. Devido a limitação de tamanho de varredura do equipamento utilizado para as análises de microscopia de varredura por sonda (100 μm), não foi possível avaliar, por essa técnica, toda a extensão da camada transformada mostrada na imagem MEV. Dessa forma, as análises foram feitas próximas a camada de óxido, de maneira a varrer a maior extensão possível da camada transformada. A figura 51-(b) exibe a imagem AFM, na qual se observa, comparando com a imagem MEV, a existência de uma pequena quantidade de óxido no lado esquerdo da imagem e a presença de fase G no lado direito. Além disso, também é possível notar que o óxido apresentou um relevo mais alto em relação a matriz, assim como a fase G, comprovado pela diferença de contraste obtida, onde uma coloração mais clara indica uma topografia mais elevada enquanto que uma coloração mais escura significa relevo mais baixo. A figura 51-(c) apresenta a imagem MFM, em que é possível notar a nítida presença de domínios magnéticos na matriz, constituindo uma resposta ferromagnética, localizados na região mais

próxima a camada de óxido. Além disso, observa-se que esses domínios vão diminuindo de intensidade à medida que se afastam dessa região e se aproximam do centro de parede.

Dessa forma, é possível estimar a extensão da camada transformada que apresenta resposta ferromagnética, considerando tanto a região que apresenta domínios magnéticos intensos quanto a que exibe intensidade mais fraca. Para a região avaliada, essa extensão foi de 55 μm , aproximadamente, o que corresponde a 61,11% de resposta magnética em relação a área da camada transformada em que foi feita a análise. Em seu trabalho, Arenas [2] encontrou uma extensão da camada transformada com resposta ferromagnética de 90,09 μm , a qual corresponde a 49,45% da área analisada. É importante considerar que no presente trabalho foi avaliada apenas uma parcela da camada transformada, enquanto que Arenas realizou mais medidas e obteve uma média.

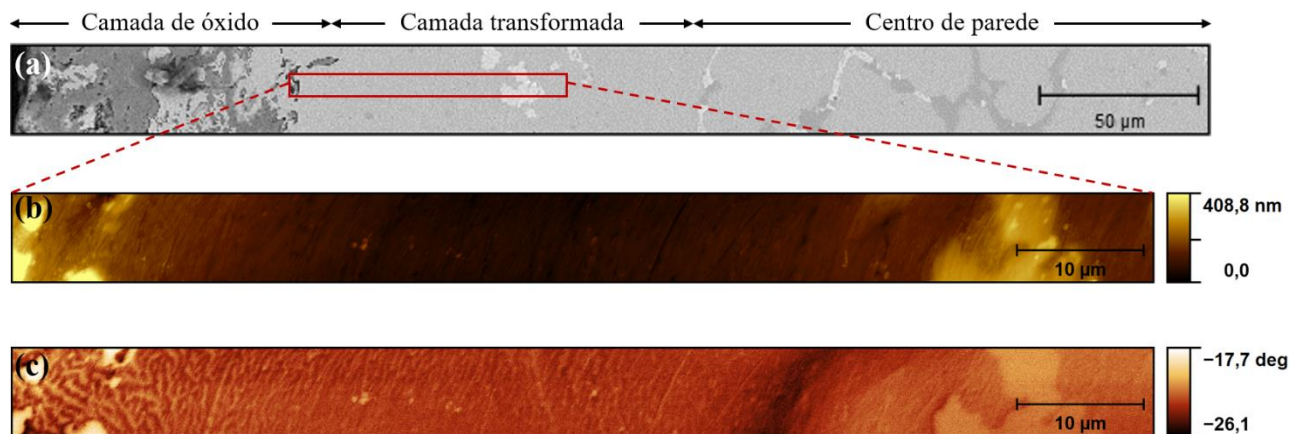


Figura 51 - Resultados obtidos na análise da superfície externa do tubo F no estado de envelhecimento V/VI: (a) imagem MEV, (b) imagem AFM e (c) imagem MFM.

Foram feitas varreduras nas amostras C-VI (baixo nióbio e sem titânio) e R-V (alto nióbio e sem titânio) na região da camada transformada para verificar se apresentariam comportamento semelhante ou não, no entanto, os resultados obtidos não foram conclusivos devido à dificuldade encontrada em obter resultados confiáveis. Uma possível justificativa para o problema talvez seja que os parâmetros utilizados para realizar a varredura não foram adequados ou então essas amostras, de fato, não apresentam resposta magnética, no entanto, é necessário a realização de mais análises para comprovar essas hipóteses.

5. CONCLUSÕES

Considerando os resultados encontrados nas análises de microscopia de varredura por sonda do presente estudo, pôde-se concluir que apenas os contornos dos carbetos das amostras com estado de envelhecimento I apresentaram resposta magnética, tanto para os tubos com baixo ou alto nióbio e com ou sem micro adição de titânio.

Além do mais, observou-se que para a amostra F-I (alto nióbio e com titânio) o sinal magnético esteve presente nos contornos de ambos os carbetos, no entanto, para as amostras C-I (baixo nióbio e sem titânio) e R-I (alto nióbio e sem titânio) somente se observou resposta magnética intensa nos contornos dos carbetos de cromo, enquanto que os contornos dos carbetos de nióbio apresentaram uma resposta muito sutil.

Além disso, constatou-se que as amostras dos estados de envelhecimento III, V e VI não apresentaram resposta magnética nos carbetos e nem na matriz no centro de parede. No entanto, foi observado um contraste entre estas fases devido à diferença de potencial elétrico dessas microestruturas.

Ainda, a superfície externa do tubo F no estado de envelhecimento V/VI apresentou resposta ferromagnética e se observou que esse comportamento não foi constante ao longo de sua extensão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se considerar os seguintes ensaios:

- Investigação a respeito da origem da resposta magnética encontrada nas amostras com estado de envelhecimento I.
- Identificação da fase “carbeto de nióbio/fase G” encontrada para a amostra R-III através de uma análise de EDS para conferir se a transformação de carbeto de nióbio para fase G ocorreu de maneira completa ou não.
- Realização de mais medidas MFM na região da camada transformada nas amostras C-VI e R-V para verificar a existência ou ausência de uma resposta ferromagnética nessa região.
- Análise mais aprofundada da resposta elétrica dos estados mais avançados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVEIRA, R. M. S. DA. **Caracterização da camada de óxido formada na superfície externa das colunas de fornos de reforma a vapor**. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [2] ARENAS, M. P. **CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA MICROESTRUTURA DE DIFERENTES ESTADOS DE ENVELHECIMENTO DE UMA LIGA AUSTENÍTICA HP MODIFICADA AO Nb-Ti**. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [3] FERNANDES, K. C. **Análise microestrutural do aço HP modificado ao Nb em diferentes condições de envelhecimento**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.
- [4] ARAÚJO, R. S. DE. **Caracterização de um Aço HP Modificado ao Nióbio por Espectroscopia Raman**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [5] RIBEIRO, L. C. **CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO HP FUNDIDO POR CENTRIFUGAÇÃO UTILIZANDO O ENSAIO DE ULTRASSOM**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [6] QUEIROZ, F. DOS S. **INFLUÊNCIA DE SURTO DE TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO DOS TUBOS DE FORNOS DE REFORMA FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO EM LIGA HP40 MODIFICADA AO NIÓBIO**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- [7] QUEIROZ, F. DOS S. **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SERVIÇO DE TUBOS DE AÇOS HP-MODIFICADOS AO Nb e Ti ENVELHECIDOS EM FORNOS DE REFORMA A VAPOR**. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [8] BIEHL, L. V. **Estudo da carburização de tubos de ligas de Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise**. Tese de D. Sc., PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2002.
- [9] CHIAVERIVI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 4ª ed. São Paulo, ABM, 1977.
- [10] MONOBE, L. S. **Caracterização do Envelhecimento da Liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu Efeito Sobre o Comportamento Mecânico a Frio**. Dissertação de M. Sc., Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2007.
- [11] SOUZA, T. Y. DE. **Caracterização das juntas soldadas em aços HP usados em fornos de reforma a vapor**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [12] ALVINO, A. et al. Influence of chemical composition on microstructure and phase evolution of two HP heat resistant stainless steels after long term plant-service aging. **Materials at High Temperatures**, v. 31, n. 1, p. 2–11, 2014.
- [13] REBELATTO, R. **Estudo da Microestrutura de Aço Inoxidável Austenítico ASTM A351 HK 40 com Aproximadamente 200.000 horas de Serviço**. Projeto de Graduação, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2013.

- [14] BARBABELA, G. D. et al. Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. **Materials Characterization**, v. 26, n. 3, p. 193–197, 1991.
- [15] ALMEIDA, L. H. DE; RIBEIRO, A. F.; MAY, I. LE. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, p. 219–229, 2003.
- [16] LIMA, R. A. D. **Caracterização de trinca em tubo de aço inoxidável hp fundido por centrifugação após surto de temperatura em forno de reforma a vapor**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [17] ARENAS, M. P. et al. Magnetic evaluation of the external surface in cast heat-resistant steel tubes with different aging states. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, p. 346–352, 2018.
- [18] PEREIRA, J. M. B. et al. Novel scanning dc-susceptometer for characterization of heat-resistant steels with different states of aging. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 442, p. 311–318, 2017.
- [19] ARENAS, M. P. et al. Scanning magnetic susceptometry in HP steels with different aging stages. **Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2015.
- [20] PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FONSECA FILHO, H. D. DA. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 2, p. 41–50, 2015.
- [21] HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.
- [22] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986.
- [23] MEYER, E.; HUG, H. J.; BENNEWITZ, R. **Scanning Probe Microscopy**. 1ª ed. Switzerland, Springer, 2004.
- [24] **Magnetic and Electrical AFM Modes**. Disponível em: <<https://www.nanosurf.com/en/how-afm-works/magnetic-and-electrical-modes#efm>>.
- [25] MELITZ, W. et al. Kelvin probe force microscopy and its application. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 1, p. 1–27, 2011.
- [26] **Electrostatic force microscopy (EFM)**. Disponível em: <<https://www.nanosurf.com/en/application/523-electrostatic-force-microscopy-efm>>.
- [27] OSHIRO, E. M. Y. **Caracterização magnética de aços HP com diferentes estados de envelhecimento**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.
- [28] ARENAS, M. P. et al. Separating the influence of electric charges in magnetic force microscopy images of inhomogeneous metal samples. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 446, p. 239–244, 2018.