

## ANÁLISE DAS RESPOSTAS MAGNÉTICA E ELÉTRICA DE AÇOS HP-NB COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES QUÍMICAS E ESTADOS DE ENVELHECIMENTO\*

Mariana Gaudencio B. Lima<sup>1</sup>  
Ana Beatriz Fonseca<sup>2</sup>  
Mônica Patrícia Arenas<sup>3</sup>  
Clara Johanna Pacheco<sup>4</sup>  
Carlos Bruno Eckstein<sup>5</sup>  
Laudemiro Nogueira Júnior<sup>6</sup>  
Luís Henrique de Almeida<sup>7</sup>  
Gabriela Ribeiro Pereira<sup>8</sup>

### Resumo

Neste trabalho foi caracterizada a influência da evolução microestrutural e da composição química de aços austeníticos HP-Nb na resposta magnética detectada pela técnica de microscopia de força magnética (MFM). Além disso, também foi determinada a influência das forças eletrostáticas no sinal detectado por tal método, através da implementação da técnica de microscopia por força Kelvin (KPFM). Para este estudo, foram analisadas quatro amostras, que foram extraídas de dois tubos de reforma a vapor com diferentes composições químicas. Cada uma das amostras estudadas foi extraída de uma região do tubo exposta a diferentes temperaturas resultando em distintos estados de evolução microestrutural. Segundo os resultados obtidos, apenas as amostras com estado de envelhecimento I exibiram resposta magnética nas interfaces matriz-carbetos.

**Palavras-chave:** Microscopia de Força Magnética; Microscopia de Força Kelvin; Aços HP-Nb; Envelhecimento.

### MAGNETIC AND ELECTRIC RESPONSE EVALUATION IN HP-NB STEELS WITH DIFFERENT CHEMICAL COMPOSITION AND AGING STATES

#### Abstract

In this work we evaluate the influence of microstructural changes and chemical composition of HP-Nb austenitic steels on the magnetic signal detected by the magnetic force microscopy (MFM). In addition, the influence of electrostatic forces on the response detected by MFM was also investigated using the Kelvin probe force microscopy (KPFM) technique. For this experiment, four samples were analyzed, which were extracted from different zones of two steam reforming tubes with different chemical compositions and microstructural conditions. According to the results, the samples with as-cast condition exhibited a magnetic response in the carbides boundary's, while samples with advanced aging state did not presented a magnetic response.

**Keywords:** Magnetic Force Microscopy; Kelvin Probe Force Microscopy, HP-Nb Steels, Aging.

<sup>1</sup> Eng. de Materiais, M.Sc., Aluna de Doutorado, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. de Materiais, Aluna de Iniciação Científica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Física, D.Sc., Aluna de Pós-Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Lic. Física, D.Sc., Pesquisadora, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Engenharia Metalúrgica, D.Sc., Consultor Senior, Petrobrás, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro Mecânico, M.Sc., Consultor, Petrobrás, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>7</sup> Engenharia Metalúrgica, D.Sc., Professor Titular, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Propriedades Mecânicas, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>8</sup> Física, D. Sc., Professora Adjunta, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A microscopia de varredura por sonda (SPM) é uma das técnicas de caracterização superficial de materiais, em escala atômica. Seu princípio de funcionamento se resume a varredura da superfície da amostra por uma sonda, a qual é constituída por uma haste (*canililever*) com uma ponta fina embutida em sua extremidade. As interações entre os átomos da ponta com os átomos da superfície resultam na deflexão da haste, a qual é medida pelo equipamento e traduzida em forma de imagem. (1,2)

De acordo com o tipo de sonda e com o modo de operação do equipamento, é possível caracterizar diferentes propriedades superficiais dos materiais analisadas. Para tal, a microscopia de força magnética (MFM) e a microscopia de força Kelvin (KPFM) são exemplos de técnicas variantes da SPM, através das quais é possível medir variações de sinais magnéticos e elétricos ao longo da superfície da amostra. (2,3)

Em adição, através da técnica de MFM pode-se também observar estruturas de domínios magnéticos e, devido à alta sensibilidade da técnica, detectar sinais magnéticos de baixa intensidade (4). Não obstante, diferentemente do método de microscopia de força Kelvin (KPFM), apenas informações qualitativas das forças magnéticas são obtidas através do MFM. (5,6)

Apesar da capacidade da técnica de microscopia de forças magnéticas em detectar sinais magnéticos de baixa intensidade, a variação do potencial elétrico da superfície pode influenciar no sinal detectado pelo MFM, como reportado por M. Jaafar e colaboradores (3). Desta forma, a combinação das técnicas de MFM e KPFM se mostrou ideal para a separação dos sinais elétricos e magnéticos, nestes casos. A distinção dessas respostas é importante na caracterização de materiais com separação de fases como os aços austeníticos HP modificados ao nióbio. (4)

Os aços da classe HP modificados ao Nb são amplamente utilizados na indústria petroquímica, mais especificamente em fornos de reforma a vapor. (7,8) Os tubos de aço HP modificados ao Nióbio, tem a característica de serem resistentes a alta temperatura e pressão. Durante sua operação, os tubos de reforma são submetidos a condições severas de temperatura e pressão, sendo estes expostos a um gradiente de temperatura ao longo de seu comprimento, o que resultam em diferentes condições de envelhecimento e, conseqüentemente, em diferentes estados de evolução microestrutural. (9–11)

Como reportado por Arenas e colaboradores (4), as mudanças microestruturais ocasionadas no material causam variações nas propriedades magnéticas do mesmo. Após estabelecido uma correlação confiável entre as variações microestruturais e variação do sinal magnético, métodos não destrutivos, responsáveis por mapear a variação dos estados de envelhecimento dos tubos de reforma a vapor, poderão ser desenvolvidos. (9,12)

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a variação das respostas magnéticas e elétricas em amostras de aço HP modificado ao nióbio quanto aos estados de envelhecimento I e III e diferentes composições químicas, através das técnicas de MFM e KPFM.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### Descrição das amostras

Amostras de aço HP-Nb foram extraídas de dois diferentes tubos de reforma a vapor, com diferentes composições químicas e tempos de operação. Deste modo, as amostras estudadas apresentaram composição combinada de baixo nióbio e alto

nióbio – tubos C e R, respectivamente. A composição química, bem como a diferença entre os teores de elementos ligas de cada tubo, serão apresentados na Tabela 1. A composição química foi obtida com o auxílio de um analisador de carbono e enxofre, fluorescência de raios-X e espectrômetro de emissão atômica por plasma.

**Tabela 1.** Composição Química dos tubos analisados (% em peso)

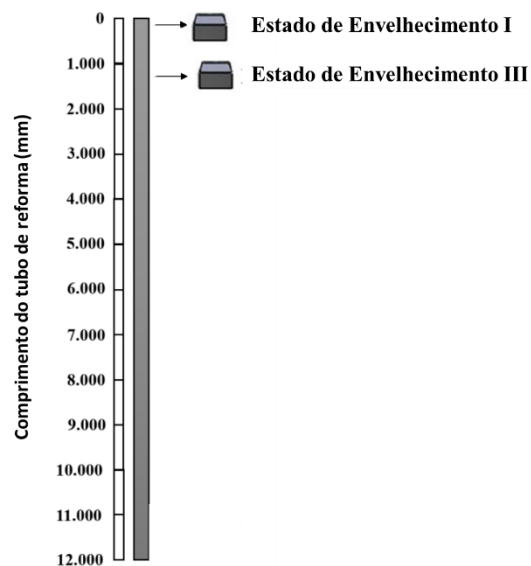
Tubo	C	Ni	Cr	Nb	Ti	Si	Zr
<b>A</b>	0,45	33,8	26,35	0,90	<0,010	1,32	0,013
<b>B</b>	0,48	34,05	26,03	1,24	<0,01	1,89	<0,01

Durante a operação, cada tubo foi submetido a diferentes tempos de trabalho, como mostrado na Tabela 2. Além disso, durante esse tempo, os tubos de reforma foram expostos a um gradiente de temperatura resultando na presença de diferentes estados de envelhecimento. Com o intuito de analisar a resposta magnética em função da composição química, temperatura e tempo de serviço e, conseqüentemente, estados de envelhecimentos, duas amostras metalográficas foram extraídas da seção transversal de cada tubo de reforma a vapor, em diferentes regiões, como ilustrado na Figura 1. É importante ressaltar que os estados de envelhecimento I e III foram escolhidos para o estudo por apresentarem diferenças microestruturais relevantes. (7)

Após a obtenção das amostras, estas foram preparadas superficialmente, seguindo a sequência usual de lixas e panos polimento com pasta de diamante. Em cada uma das amostras foram realizadas marcações com tinta permanente, de forma a permitir a fácil identificação da região a ser analisada por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia por sonda, nos modos MFM e KPFM. A descrição das amostras analisadas será exibida na Tabela 2.

**Tabela 2.** Descrição das amostras extraídas de cada Tubo

Tubo	Tempo de Serviço (h)	Dimensões das amostras (mm)	Amostra	Temperatura (°C)	Estado de Envelhecimento
A	107.000	10 x 12,5 x 5	A-I	600	I
			A-III	700	III
B	90.000	10 x 12,5 x 5	B-I	600	I
			B-III	700	III

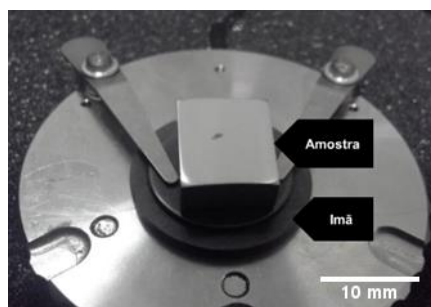


**Figura 1.** Ilustração da extração das amostras metalográficas nos tubos de reforma a vapor A e B. Assim, após a preparação das amostras, foi realizada a caracterização microestrutural e análise química semi-quantitativa das diferentes fases presentes na microestrutura de cada amostra. Para tal, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI FEG Versa 3D Dual Beam, no modo retroespalhado, acoplado com um sistema de espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS). Após a obtenção das micrografias MEV das regiões de interesse de cada amostra, estas seguiram para o processo de caracterização superficial por SPM.

### Microscopia de Varredura por Sonda (SPM)

Para a caracterização das respostas magnéticas e elétricas presentes nas regiões selecionadas, foi utilizado o método de microscopia de varredura por sonda nos modos de microscopia de forças magnéticas (MFM) e microscopia de força Kelvin (KPFM). Para tal, foi utilizado o equipamento Nanosurf FlexAFM com uma ponta condutora, revestida com cobalto (Si-Co), a qual é sensível a variações magnéticas e elétricas.

O procedimento inicial adotado nesta análise s foi da magnetização da ponta, seguida do posicionamento da amostra, sobre um ímã permanente, no porta amostras. Esse método foi aplicado com a intenção de magnetizar permanentemente as fases ferromagnéticas presentes no material (4,13). Após o posicionamento, as análises MFM e KPFM foram realizadas nas regiões de interesse com base nas micrografias previamente obtidas pelo MEV.



**Figura 2.** Posicionamento das amostras.

Para a aquisição das imagens magnéticas por MFM, foi utilizado o modo *Dual Pass*. Neste, foi realizada a varredura da ponta sobre amostra em modo de contato intermitente, medindo-se assim a topografia, seguida da elevação da ponta a uma altura constante de 100-150 nm, caracterizando o modo *lift*, para a obtenção das imagens magnéticas.

Além disso, para a medição das respostas elétricas por KPFM, foi aplicado o modo de modulação de amplitude em *Single Pass*, pelo qual é possível obter a imagem topográfica e o mapeamento de potencial elétrico, simultaneamente. Os principais parâmetros utilizados na caracterização por MFM e KPFM estarão descritas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros utilizados nos modos MFM e KPFM

<b>Tamanho da Imagem</b>	40 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$
<b>Tempo</b>	3 s/linha
<b>Resolução</b>	256 pontos/linha
<b>Lift (MFM)</b>	100 nm – 150 nm
<b>Frequência AC (KPFM)</b>	17 kHz
<b>Amplitude AC (KPFM)</b>	4 V

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo os resultados obtidos nas análises das amostras extraídas do tubo A, tem-se que, na amostra A-I (Figura 3.a), observa-se a presença de carbetos primários de cromo (fase escura) e carbetos de nióbio (fase clara) dispersos sobre uma matriz austenítica, porém sem a morfologia fragmentada de “escrita chinesa”, esperada para este estado de evolução microestrutural. (7)

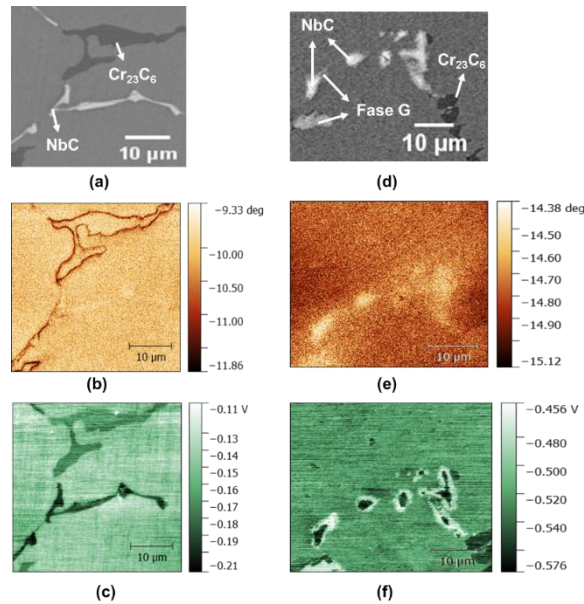
O sinal magnético detectado na análise por MFM nesta região (Figura 3.b), foi representado com um contraste fraco e homogêneo na matriz austenítica e no interior dos carbetos de cromo e carbeto de nióbio. Além disso, foi observado um intenso sinal magnético nos contornos dos carbetos de cromo, o qual foi representado com um forte contraste. Nesta amostra, também foi observado um intenso contraste em apenas parte do contorno do carbeto de nióbio, que pode ser atribuído a uma mudança de composição química local.

Já na medida KPFM (Figura 3.c) diferentes contrastes entre a matriz e o interior dos carbetos foram observados. Tal diferença pode ser explicada devido a variação de função trabalho entre as duas fases. Esse resultado corrobora com a hipótese do sinal detectado nos contornos dos carbetos serem, de fato, magnéticos.

Na amostra com estado de envelhecimento III, A-III, por intermédio da micrografia MEV obtida da região escolhida (Figura 3.d), observa-se uma morfologia dos carbetos primários com uma estrutura lamelar para blocos compactos e, além disso, foi detectada a transformação de fase parcial de carbetos de nióbio (cor cinza) em fase G (cor branca). Na imagem MFM adquirida desta região (Figura 3.e), observa-se um contraste entre os carbetos e a matriz austenítica e, na imagem KPFM (Figura 3.f), foi diferentes e marcantes contrastes entre as fases foram detectados.

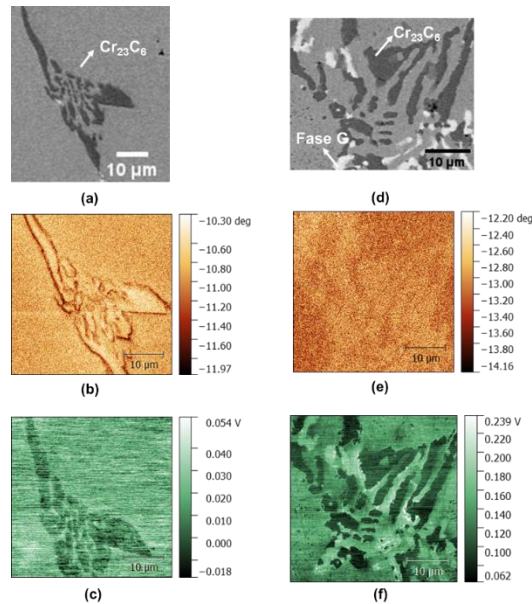
Desta forma, os presentes resultados indicam que o contraste detectado na imagem MFM é um provável resultado da influência das diferenças entre as forças eletrostáticas detectadas pelo KPFM. Ainda, as imagens de potencial elétrico KPFM obtidas nas amostras A-I e A-III explicitam a viabilidade de distinção de fases presentes na superfície das amostras, por esta técnica.





**Figura 3.** Resultado das caracterizações por MEV, MFM e KPFM da amostra A-I (a,b,c) e A-III (d,e,f). Em (a,d) estão representadas as micrografias MEV; (b,e) as Imagens de fase MFM e (c,f) as imagens de potencial KPFM.

Segundo as análises de caracterização das amostras extraídas do tubo B, foi detectado, na região de interesse da amostra B-I (Figura 4.a), a presença de uma matriz austenítica, carbeto de cromo e carbeto de nióbio em sua microestrutura. Contudo, nesta amostra, foi observada a morfologia de “escrita chinesa” diferentemente da amostra A-I. Na imagem MFM (Figura 4.b), obtida nesta região, também foi observado um sinal magnético intenso na interface matriz-carbeto, além de um contraste fraco e homogêneo na matriz austenítica e no interior dos carbeto. Como o sinal intenso na interface não pôde ser observado na imagem KPFM (Figura 4.c), este, assim como na amostra A-I, pode ser atribuído a um sinal magnético real. Na amostra B-III, durante a análise MEV (Figura 4.d), foi observada, assim como na amostra A-III, a presença de carbeto de cromo e fase G dispersos em uma matriz austenítica. Na imagem magnética de MFM (Figura 4.e) é notada uma leve diferença de contraste entre a matriz austenítica, carbeto de cromo e fase G. Entretanto, na imagem de potencial elétrico KPFM (Figura 4.f), é apresentada uma variação de contraste considerável entre a fase G (contraste claro), o carbeto de cromo (contraste escuro) e a matriz austenítica. Desta forma, assim como na amostra A-III, o fraco contraste entre as fases detectado na imagem MFM, possivelmente, não foi devido a um sinal magnético e sim a interações eletrostáticas provocadas pela diferença do potencial de contato.



**Figura 4.** Resultado das caracterizações por MEV, MFM e KPFM da amostra B-I (a,b,c) e B-III (d,e,f). Em (a,d) estão representadas as micrografias MEV; (b,e) as Imagens de fase MFM e (c,f) as imagens de potencial KPFM.

#### 4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que apesar da diferença de composição química e tempo de operação entre os tubos de reforma a vapor analisados, as amostras de mesmo estado de envelhecimento apresentaram o mesmo comportamento, com relação a resposta magnética.

Através das análises de MFM e KPFM foi comprovada a importância da separação da influência das forças eletrostáticas do sinal magnético. Desta forma, foi possível atestar que apenas as amostras de estado de envelhecimento I apresentaram sinal magnético característico na interface matriz-carbetos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro e a Petrobrás pelo apoio técnico e pelas amostras cedidas.

#### REFERÊNCIAS

1. Lozanne ADE. Application of Magnetic Force Microscopy in Nanomaterials Characterization. *Microsc Res Tech.* 2006;562(May):550–62.
2. Roberts CJ, Davies MC, Tendler SJ., Williams PM. Scanning Probe Microscopy, Applications. *Encycl Spectrosc Spectrom* [Internet]. 2017 Jan 1 [cited 2019 Jun 24];15–22. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128032244002752>
3. Jaafar M, Iglesias-Freire O, Serrano-Ramón L, Ibarra MR, de Teresa JM, Asenjo A. Distinguishing magnetic and electrostatic interactions by a Kelvin probe force microscopy- magnetic force microscopy combination. *Beilstein J Nanotechnol.* 2011;2(1):552–60.
4. Arenas MP, Lanzoni EM, Pacheco CJ, Costa CAR, Eckstein CB, de Almeida LH, et al. Separating the influence of electric charges in magnetic force microscopy images of inhomogeneous metal samples. *J Magn Magn Mater.*

- 2018;446:239–44.
5. Hartmann U. Magnetic Force Microscopy. *Annu Rev Mater Sci.* 1999;29:53–87.
  6. Melitz W, Shen J, Kummel AC, Lee S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf Sci Rep* [Internet]. 2011;66(1):1–27. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.10.001>
  7. da Silveira TL da, Le May I. Reformer Furnaces : Materials , Damage Mechanisms , and Assessment. *Arab J Sci Eng.* 2006;31(2):99–119.
  8. Le May, I., da Silveira, T.L. , Vianna CH. Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes. *Int J Press Vessel Pip.* 1996;66(95):233–41.
  9. Arenas MP, Rocha TJ, Angani CS, Ribeiro AL, Ramos HG, Eckstein CB, et al. Novel austenitic steel ageing classification method using eddy current testing and a support vector machine. *Meas J Int Meas Confed* [Internet]. 2018;127(September 2017):98–103. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.05.101>
  10. Queiroz F. 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. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE/UFRJ); 2017.
  11. Buchanan KG, Kral M V. Crystallography and morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2012;43(6):1760–9.
  12. Mateša B, Samardžić I, Bodenberger R, Sachs, B. P, Pecić V. Eddy Current Inspection in Processing Furnace Remaining Life Prediction. *Saf Reliab Welded Components Energy Process Ind 2.* :359–64.
  13. Kazakova O, Puttock R, Barton C, Corte-León H, Jaafar M, Neu V, et al. Frontiers of magnetic force microscopy. *J Appl Phys.* 2019;125(6).