



CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA MICROESTRUTURA DE DIFERENTES  
ESTADOS DE ENVELHECIMENTO DE UMA LIGA AUSTENÍTICA HP  
MODIFICADA AO Nb-Ti

Mónica Patricia Arenas Correa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Gabriela Ribeiro Pereira

João Marcos Alcoforado Rebello

Helena Maria Geirinhas Ramos

Rio de Janeiro  
Novembro de 2017

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA MICROESTRUTURA DE DIFERENTES  
ESTADOS DE ENVELHECIMENTO DE UMA LIGA AUSTENÍTICA HP  
MODIFICADA AO Nb-Ti

Mónica Patricia Arenas Correa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.

---

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

---

Prof. Helena Maria Geirinhas Ramos, Ph.D.

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

---

Prof. Antonio Carlos Bruno, D.Sc.

---

Dr. Carlos Bruno Eckstein, D.Sc.

---

Prof. Artur Fernando Lopes Ribeiro, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2017

Correa, Mónica Patricia Arenas

Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP modificada ao Nb-Ti / Mónica Patricia Arenas Correa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 100 p.: il.; 29,7cm

Orientadores: Gabriela Ribeiro Pereira

João Marcos Alcoforado Rebello

Helena Maria Geirinhas Ramos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 93-98.

1. Aços austeníticos HP. 2. Estados de envelhecimento. 3. Caracterização magnética. 4. Caracterização microestrutural.  
I. Pereira, Gabriela Ribeiro *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Ao meu anjo: meu avô;  
À minha força: minha família;  
À minha base: meus amigos;  
Aos meus mestres: meus professores;  
Ao meu grande amor.

## **Agradecimentos**

À professora Gabriela Ribeiro Pereira pela excelente orientação, por todas as oportunidades confiadas, pela incondicional ajuda, pela amizade construída, pela compreensão e atenção em todos os momentos deste grande desafio;

Ao professor João Marcos Alcoforado Rebello pelos ensinamentos transmitidos, pela disposição em compartilhar seus conhecimentos e pela excepcional orientação na realização de um trabalho científico;

À Johanna Pacheco por todas as discussões acadêmicas, pela indução ao questionamento e pela sincera amizade;

Ao professor Luiz Henrique pela visão prática e simples, pela sempre boa disposição, pelos pertinentes e enriquecedores comentários no trabalho em conjunto;

Ao Evandro Lanzoni pela compreensão, amor, paciência, incondicional companhia e pelas produtivas discussões pessoais e acadêmicas;

Ao Laboratório de Ciências de Superfícies (LCS) LNNano/CNPEM pela cooperação acadêmica;

Ao Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas da PUC-RJ pelas medidas realizadas no susceptômetro magnético de varredura, em especial, ao professor Antonio Carlos Bruno pela produtiva interação acadêmica;

Ao Laboratório de Instrumentação e Medidas do Instituto Superior Técnico (IST) pela interação acadêmica. Agradeço especialmente aos professores Artur Ribeiro e Helena Ramos e aos pesquisadores Tiago Rocha, Dário Pasadas e Chandra Angani;

À Petrobras pelo fornecimento das amostras;

Aos engenheiros Dr. Carlos Bruno Eckstein e Loudemiro Nogueira Junior pela confiança depositada na hora de assumir este desafio;

Ao programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ pela oportunidade de me desenvolver acadêmica e profissionalmente;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação COPPETEC pelo apoio financeiro.

À toda equipe de ensaios não destrutivos do LNDC pela solicitude, apoio técnico e científico;

À Iane Soares, Tibério Moreira e Lucas Braga pela ajuda técnica em cada etapa do projeto;

Ao Fábio Queiroz pela interação acadêmica e disponibilidade das amostras;

Aos estagiários Ana Beatriz Dantas, Lucas Vinicius e Caio César pelo apoio nas diferentes etapas do projeto;

À Rosa Silveira pela ajuda nas medidas realizadas no microscópio eletrônico de varredura e por todas as discussões acadêmicas;

Ao técnico Oswaldo, da PROPMEC, pelo impecável trabalho na preparação metalográfica das amostras;

Ao Lucas Kling pela ajuda nos ensaios de ferrofluido;

Aos meus familiares, cujas virtudes são minha motivação e fortaleza para superar e resistir os momentos em cada etapa que sobre passei, em especial à minha avó, minha mãe, meus irmãos e afilhados. Agradeço por sempre me fornecerem momentos que me motivam de ir além, agradeço sua força, sua luz e suas orações;

Aos meus amigos, em particular à Marcella Grosso pela incondicional amizade, à Natalie Chaves por tornar os dias mais divertidos e à Iane pela linda amizade.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA MICROESTRUTURA DE DIFERENTES  
ESTADOS DE ENVELHECIMENTO DE UMA LIGA AUSTENÍTICA HP  
MODIFICADA AO Nb-Ti

Mónica Patricia Arenas Correa

Novembro/2017

Orientadores: Gabriela Ribeiro Pereira

João Marcos Alcoforado Rebello

Helena Maria Geirinhas Ramos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho objetiva a caracterização microestrutural e magnética dos diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP modificada ao Nb-Ti retirada de serviço com 90.000 horas de operação. A premissa adotada é que o envelhecimento provoca transformações microestruturais que modificam as suas propriedades magnéticas. Assim, além do material apresentar diferentes estados de envelhecimento, forma-se, na parede externa do tubo, uma superfície com propriedades ferromagnéticas. Tendo em vista que esta superfície exerce uma forte influência na caracterização magnética não destrutiva, foi necessário inibir seu efeito para correlacionar os diferentes estados de envelhecimento do material com a sua resposta magnética. O desenvolvimento de uma metodologia de inspeção magnética não destrutiva permitiu observar padrões bem definidos para cada estado de envelhecimento, sendo possível classificá-los e estabelecer uma correlação confiável entre as variações microestruturais e as mudanças das propriedades magnéticas do material.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MAGNETIC CHARACTERIZATION OF THE MICROSTRUCTURE OF  
DIFFERENT AGING STAGES OF AN AUSTENITIC HP ALLOY MODIFIED WITH  
Nb-Ti

Mónica Patricia Arenas Correa

November/2017

Advisors: Gabriela Ribeiro Pereira

João Marcos Alcoforado Rebello

Helena Maria Geirinhas Ramos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study aims to characterize the microstructure and magnetic response of different states of aging of a modified HP-NbTi alloy that was removed with 90,000 hours of operation. The assumption adopted here is that aging causes microstructural transformations that modify its magnetic properties. Thus, in addition to the aging phenomenon, a surface with ferromagnetic properties grows on the tube external wall. Considering that this external surface exerts a strong influence on the non-destructive characterization of the bulk, it was necessary to inhibit its effect in order to correlate the different states of aging with its magnetic response. The development of a non-destructive magnetic inspection methodology allowed to observe a well-defined behavior for each state of aging, being possible to classify them and to establish a reliable correlation between the microstructural variations and the magnetic response.

## TABELA DE CONTEÚDO

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Microestrutura do aço HP.....	3
2.1.1. Fornos de reforma.....	3
2.1.2. Aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas.....	5
2.1.3. Processo de fundição por centrifugação.....	6
2.1.4. Evolução microestrutural do aço HP durante o envelhecimento.....	7
2.1.5. Microestrutura na superfície externa.....	11
2.2. Ensaios magnéticos destrutivos.....	15
2.2.1. Microscopia de varredura por sonda (Scanning probe microscopy).....	15
2.2.2. Caracterização magnética por ferrofluido.....	19
2.2.3. Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM.....	20
2.2.4. Susceptômetro magnético de varredura.....	21
2.3. Ensaios magnéticos não destrutivos.....	22
2.3.1. Ensaio por correntes parasitas.....	22
2.3.2. Sondas.....	27
2.3.3. Sensor de efeito Hall.....	28
2.3.4. Técnica de saturação magnética.....	29
2.3.5. Caracterização microestrutural por meio de ensaios magnéticos.....	30
2.4. Classificação das amostras utilizando a Máquina de Vetores Suporte.....	31
3. Materiais e métodos.....	34
3.1. Descrição das amostras.....	36
3.2. Metodologia para análise por microscopia eletrônica de varredura.....	37
3.3. Metodologia para análise por microscopia de varredura por sonda.....	38
3.3.1. Contribuições dos sinais elétricos devido às sondas.....	39

3.3.2.	Efeito da preparação superficial nas medidas MFM e KPFM.....	40
3.3.3.	Resposta dos sinais magnéticos em presença de um ímã .....	40
3.4.	Microscopia ótica e caracterização magnética com ferrofluido .....	41
3.5.	Magnetômetro de amostras vibrante (VSM).....	42
3.6.	Susceptômetro magnético de varredura .....	43
3.6.1.	Modelo analítico para determinar as curvas de magnetização .....	44
3.7.	Modelo computacional .....	45
3.8.	Técnica de correntes parasitas convencional .....	46
3.9.	Desenvolvimento de um sistema próprio de correntes parasitas: bobina de excitação com um sensor de efeito Hall .....	48
3.9.1.	Arquitetura do sistema.....	48
3.9.2.	Sensor de correntes parasitas e sistema de aquisição. ....	50
3.9.3.	Processamento dos sinais adquiridos.....	54
4.	Resultados e discussão .....	56
4.1.	Resultados com a técnica de correntes parasitas convencional .....	56
4.1.1.	Influência da microestrutura próxima à parede externa. ....	57
4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura nos modos EBS e EDS .....	59
4.2.1.	Caracterização MEV no centro de parede .....	61
4.2.2.	Caracterização MEV na superfície externa .....	63
4.3.	Resultados obtidos por MFM, EFM e KPFM.....	66
4.3.1.	Contribuição dos sinais elétricos devido às sondas .....	66
4.3.2.	Resposta dos sinais magnéticos em presença de um ímã .....	67
4.3.3.	Efeito do acabamento superficial .....	68
4.3.4.	Caracterização MFM e KPFM no centro de parede .....	69
4.3.5.	Caracterização MFM e KPFM na interface camada de óxido - camada transformada .....	71
4.3.6.	Caracterização MFM na interface camada transformada\centro de parede	

4.4.	Microscopia ótica e caracterização magnética com ferrofluido .....	74
4.5.	Magnetômetro de amostras vibrante (VSM).....	76
4.6.	Susceptômetro magnético de varredura .....	77
4.6.1.	Campo magnético induzido .....	78
4.6.2.	Remanência magnética .....	80
4.6.3.	Curvas de magnetização e susceptibilidade magnética .....	80
4.7.	Modelo computacional .....	82
4.8.	Resultados obtidos com o sistema próprio de correntes parasitas: bobina de excitação com um sensor de efeito Hall .....	84
4.8.1.	Representação dos resultados .....	84
4.8.2.	Correntes parasitas com saturação magnética parcial .....	85
4.8.3.	Frequência de operação .....	86
4.9.	Classificação das amostras utilizando SVM (Support Vector Machine – Máquina de vetores de suporte).....	87
5.	Conclusões.....	91
6.	Trabalhos futuros.....	92
	Referências bibliográficas .....	93
	Anexo A.....	99
	Anexo B.....	100

## LISTA DE ABREVIACOES

AFM	Atomic Force Microscopy
BSE	Back-scattered electron detector
CTA	Tubo de catalisador
$\delta$	Profundidade de penetração
DAQ	Data Acquisition
DRX	Difracção de raios X
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
$f$	Frequência de operação
$J_{0x}$	Densidade de corrente na superfície
$J_x$	Densidade de corrente
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy
$\mu$	Permeabilidade magnética
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFM	Magnetic Force Microscopy
$\sigma$	Condutividade Elétrica
SLOFEC	Saturated Low Frequency Eddy Current
SPM	Scanning Probe Microscopy
SVM	Support Vector Machine
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
$\Omega$	Resistência
$X_c$	Reatância Capacitiva
$X_L$	Reatância Indutiva
Z	Impedância elétrica

## 1. Introdução

Tubos fabricados com ligas austeníticas da família HP apresentam propriedades mecânicas que permitem seu uso em altas temperaturas, sendo frequentemente utilizados em unidades de refino de petróleo e produção de amônia e metanol, especialmente nos tubos de catalizador (CTAs) dos fornos de reforma a vapor e de pirólise [1,2].

No caso dos fornos de reforma a vapor, os tubos ficam dispostos em colunas verticais e possuem comprimento entre 10 – 14 m, diâmetro externo de 100 – 200 mm e espessuras de 10 – 20 mm [2]. A reação primária global de reforma é endotérmica e ocorre dentro dos tubos, que possuem elementos catalisadores em seu interior e são submetidos a uma temperatura de parede externa entre 600 – 1000 °C e pressão de trabalho até 4 MPa. Tais condições de trabalho são possíveis graças ao desenvolvimento de ligas austeníticas Fe-Ni-Cr, fundidas por centrifugação, do tipo HP-40 [2].

Devido a estes tubos operarem em altas temperaturas por um longo período, ocorre um envelhecimento microestrutural que consiste na transformação dos carbeto primários interdendríticos e na precipitação secundária intradendrítica de carbeto e outras fases [1,3,4]. Mesmo as colunas estando sob condições de operação estáveis, devem ser feitas inspeções periódicas nas paradas de manutenção para avaliar o estado do material e estimar a vida residual dos tubos. Basicamente o que atualmente é feito é a inspeção visual e a medição de diâmetro ao longo do comprimento da coluna [5]. Uma alternativa promissora para a caracterização microestrutural dos aços HP é empregar ensaios magnéticos não destrutivos que permitam associar as mudanças de magnetismo do material ao seu estado de envelhecimento. Existe na literatura trabalhos que relacionam a resposta magnética às condições microestruturais e a presença de defeitos, como vazios e trincas, em aços austeníticos resistentes ao calor [6,7], sendo esta uma motivação para o desenvolvimento de uma metodologia que permita classificar os diferentes estados de envelhecimento do aço austenítico HP.

Não existe instrumentação e metodologias disponíveis na literatura que possibilitem caracterizar os estados de envelhecimento em aços HP de fornos de reforma a vapor. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um sistema de inspeção por correntes parasitas no qual a correlação das variações microestruturais com a resposta magnética do material permitirá caracterizar os diferentes estados de envelhecimento.

As amostras escolhidas para este estudo pertencem à classe dos aços inoxidáveis austeníticos HP, modificados ao nióbio e ao titânio (HP-NbTi), as quais estiveram

expostas a temperaturas de operação entre 600°C e 1.000°C, ocasionando estados de envelhecimento que variam entre I e VI.

Para cada estado de envelhecimento foram extraídas amostras metalográficas para caracterização microestrutural na sua seção transversal, que foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo retroespalhado. A composição química qualitativa e a morfologia da superfície externa foram determinadas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). A caracterização magnética, tanto do centro de parede como da superfície externa, foi realizada por diversas técnicas a saber: microscopia de força magnética (MFM); microscopia de força elétrica (EFM); microscopia Kelvin (KPFM); susceptômetro magnético de varredura; magnetômetro de amostra vibrante (VSM); e microscopia ótica com ferrofluido.

A caracterização magnética não destrutiva dos estados de envelhecimento foi realizada com um sistema de correntes parasitas, principal desenvolvimento desta tese de doutorado. O sensor construído consiste em uma bobina de excitação, um sensor Hall e um eletroímã. O sistema inclui um sistema automatizado, controlado por um Arduino, que permite movimentar o sensor e o material testado. A aquisição dos dados é feita através de uma placa de aquisição da *National Instruments*. Após os sinais serem adquiridos, estes são tratados com um algoritmo de adaptação da senoide (*sine fitting*) para o cálculo de amplitude, fase e *off-set*.

A caracterização microestrutural e magnética realizada na seção transversal das amostras HP-NbTi mostraram que, quando o material sofre envelhecimento, o centro de parede apresenta um comportamento paramagnético. Foi também observado que a superfície externa exibiu um comportamento ferromagnético nas amostras com estados de envelhecimentos avançados, coerente com o reportado na literatura [8–10]. Adicionalmente, o desenvolvimento da metodologia de inspeção magnética não destrutiva permitiu observar padrões bem definidos para cada estado de envelhecimento, sendo possível classificá-los e estabelecer uma correlação entre as variações microestruturais e as mudanças das propriedades magnéticas do material.

## 2. Revisão bibliográfica

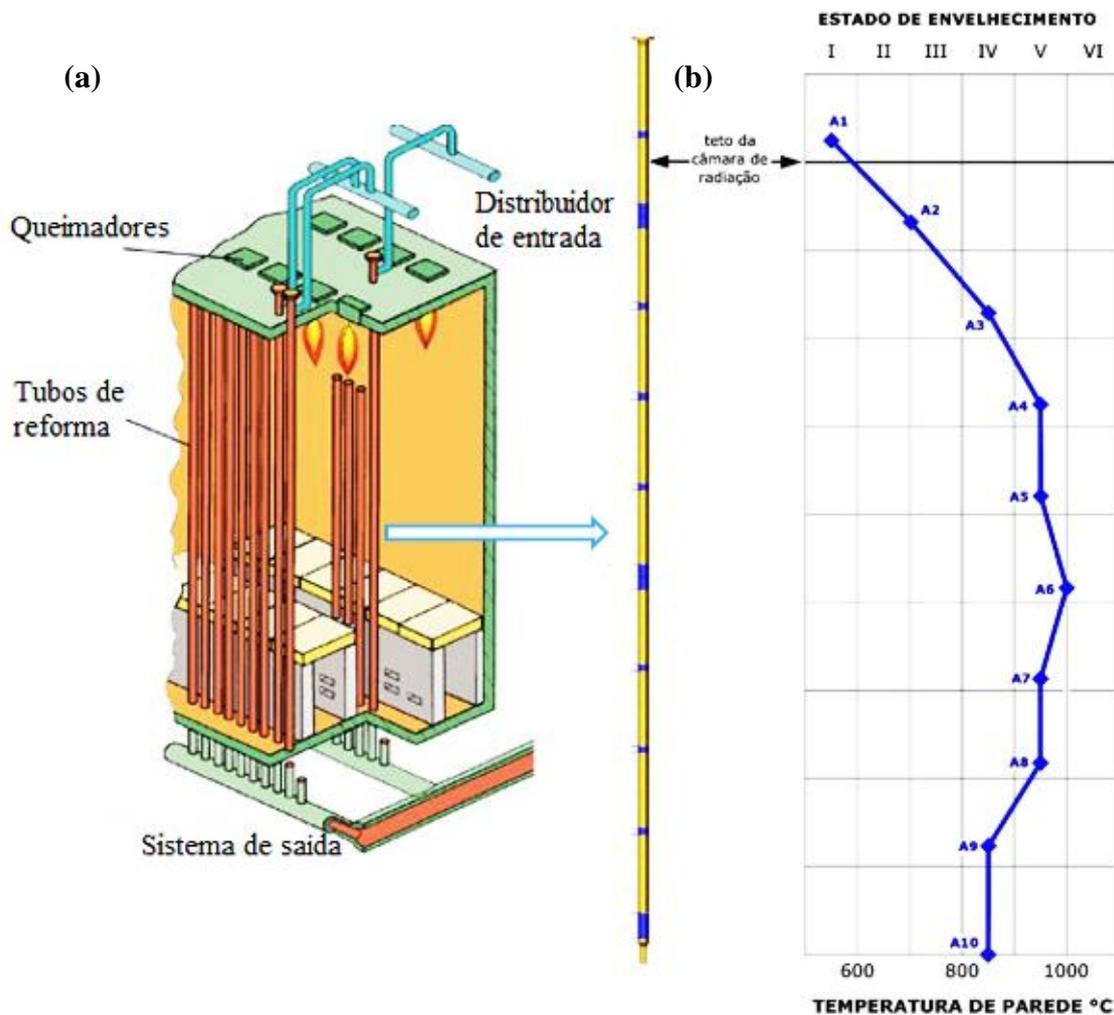
### 2.1. Microestrutura do aço HP

#### 2.1.1. Fornos de reforma

No início dos anos 60 os aços fundidos por centrifugação, resistentes ao calor, foram introduzidos em larga escala na indústria petroquímica, como material para fornos de reforma e pirólise [11], sendo amplamente utilizados tanto pela relação custo-benefício quanto pela excelente resistência ao processo de fluência.

Nos fornos de reforma a vapor, em presença de um catalisador, o hidrogênio é produzido a partir da mistura de hidrocarbonetos e vapor de água, sendo o gás natural o hidrocarboneto mais comumente utilizado. A reação de craqueamento ocorre no interior dos tubos de reforma por onde o gás de reação escoia, em temperaturas elevadas, através de um leito catalisador [2]. Por serem em sua maioria endotérmicas, as reações químicas necessitam do fornecimento de calor para seu início e manutenção [12].

O arranjo e as características operacionais de um forno de reforma variam conforme a tecnologia proprietária do projetista e a descarga mássica requerida para o gás de processo. As amostras estudadas nesta tese de doutorado pertencem a um forno *top-fired*, no qual os queimadores são posicionados no teto da câmara de radiação e a disposição das colunas é vertical, **Figura 2.1.a**. Nesta figura também se apresenta um exemplo de perfil de temperatura, **Figura 2.1.b**.



**Figura 2.1.** (a) Esquema de um forno de reforma *top-fired*. (b) Exemplo da distribuição de temperatura na zona de radiação de um tubo de catalizador de reforma [13].

As colunas de reforma são submetidas a temperaturas de parede que variam entre 600°C e 1.000°C com uma pressão interna entre 1,0 e 3,5 MPa. O comprimento destas colunas varia de 10 a 14 m, diâmetro externo entre 100 e 200 mm e espessura de 10 a 20 mm [2]. Os comprimentos necessários para que ocorram as reações endotérmicas requerem a união circunferencial dos tubos através de processo de soldagem, devido ao comprimento dos tubos individuais estarem na faixa de 1 a 5 metros.

No passado, os segmentos centrifugados empregados na montagem dos tubos de reforma tinham cerca de 3 m de comprimento útil, mas atualmente seu comprimento no estado bruto de solidificação ultrapassa 4 m, o que permite que uma coluna de reforma seja fabricada de modo a dispor de não mais que três juntas soldadas [2]. Seu principal mecanismo de dano é a fluência e, por isso, são projetadas conforme a norma API-530 para uma vida útil de 100.000 horas (~ 11 anos) [14,15]. É indispensável a programação da substituição preventiva dos tubos para que seja garantido o máximo de aproveitamento

sem ocorrência de falhas, sendo necessária também a avaliação periódica da condição microestrutural do material, para definir sua vida remanescente e assim fundamentar as decisões de sua manutenção.

### 2.1.2. Aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas

Os aços resistentes ao calor são aqueles que, quando expostos de modo contínuo ou intermitente à ação de temperaturas elevadas, apresentam capacidade de suportarem tais condições de serviço. As duas classes de aços inoxidáveis que se destacam são as do tipo C, para aplicação em ambientes aquosos corrosivos (temperaturas de até 650°C) e as do tipo H, aplicadas em serviço a altas temperaturas (acima de 650°C), que apresentam boas propriedades mecânicas e grande resistência a danos associados às condições extremas de serviço. Além da diferença na faixa de temperatura operacional desses dois tipos de aços, tem-se o teor de carbono. Os aços inoxidáveis do tipo H contêm um alto teor de carbono em sua composição química, acarretando uma evolução microestrutural conforme a temperatura de serviço, mantendo, particularmente sob o ponto de vista de fluência, sua elevada resistência mecânica [16].

A maioria dos aços resistentes ao calor empregados na indústria petroquímica, pertencem às ligas austeníticas Fe-Cr-Ni, com percentual de cromo maior que o percentual de níquel, e Fe-Ni-Cr, com percentual de níquel maior que percentual de cromo [17]. Devido aos teores mais elevados de níquel, que é um estabilizador da austenita, as ligas do grupo Fe-Ni-Cr apresentam microestruturas mais estáveis, ou seja, menor probabilidade de formação de fases deletérias decorrentes da exposição do material a elevadas temperaturas [18]. No desenvolvimento das ligas austeníticas procura-se produzir microestruturas estáveis ao operar-se em temperaturas elevadas, para manutenção e aumento da resistência projetada, particularmente à fluência.

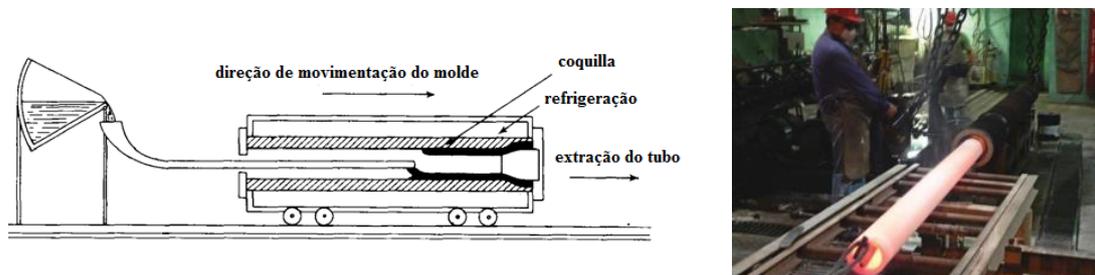
O material, escopo do presente estudo, pertence à família dos aços austeníticos resistentes a altas temperaturas da família HP modificado ao Nb e microligado ao Ti. A letra “H” indica que o material é apropriado para uso em altas temperaturas. A segunda letra, denota o teor nominal de cromo e níquel na liga, de forma que, à medida que o teor de níquel aumenta, a segunda letra varia da “A” à “Z”. Os tubos são fabricados por fundição centrífuga especificado pela norma ASTM A608 [19], cuja composição química especifica-se na **Tabela 2.1**.

**Tabela 2.1.** Composição química da liga austenítica HP-Nb [19]. %Fe balanço.

Elemento % em peso	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo	Nb
Norma ASTM A608	24-27	34-37	0,38-0,45	0,5-1,5	0,5-1,5	0,03	0,03	0,5	0,5-1,5

### 2.1.3. Processo de fundição por centrifugação

O processo de fabricação por centrifugação consiste no vazamento do metal líquido em um molde de alta rotação, de modo que a força centrífuga origina uma pressão que força o metal líquido a encontrar as paredes do molde, onde se solidifica, formando certa proporção de grãos colunares e equiaxiais, os quais dependerão da composição da liga, condições de fabricação, resfriamento, etc. Como as inclusões solidificam-se na parede interna do tubo, eles são usinados com um alto controle no diâmetro interno, garantindo-se a eliminação destes defeitos. Este processo pode ser dividido em centrifugação vertical e horizontal, sendo este último o mais comumente utilizado na fabricação dos tubos em questão. A **Figura 2.2** mostra a configuração horizontal para a fabricação dos tubos pelo método de centrifugação.



**Figura 2.2.** Produção de tubos sem costura por centrifugação [20].

A rápida rotação do molde garante que o aço líquido fique aderido às suas paredes através da força centrífuga, iniciando-se a solidificação com a formação de dendritas na austenita crescendo na direção do centro do tubo. A presença de elevados teores de carbono nesta liga, superiores a 0,4% em massa, favorece a formação de austenita no processo [21]. Este excesso de carbono, em solução sólida, também é capaz de provocar a saturação da austenita formada, ocasionando o aparecimento de uma rede primária de carbeto eutéticos complexos e grosseiros, acompanhados de uma precipitação mais fina durante o resfriamento [22]. Esta precipitação grosseira pode assumir diversas formas, tais como ilhas isoladas nas regiões interdendríticas, filmes delineando a estrutura dendrítica, ou rede de carbeto de composição eutética interdendrítica. Cada fase formada é determinada pela segregação prévia de seus constituintes nesta região e pela velocidade

de resfriamento no processo de solidificação. Esta rede assume frequentemente uma estrutura chamada de esqueleto ou escrita chinesa, sendo uma característica das ligas modificadas ao Nb [11,22]. Os aços austeníticos HP modificados pela adição combinada de Nb-Ti, possuem maior resistência à fluência devido a que o Ti retarda a transformação da fase G. Desta forma, a concentração de Nb e a presença de Ti como elemento modificador em aços HP determinam a morfologia microestrutural do aço no estado bruto de fusão e envelhecido. O Ti inibe e controla a transformação do (NbTi)C em fase G, apresentando uma fração menor de fase-G no aço HP modificado com Ti. Observa-se, Durante o envelhecimento, também uma precipitação secundária mais fina e uniforme, com uma rede de carbeto dendríticos descontínua e uma pequena fração volumétrica transformada para fase G. Desta forma, as ligas modificadas com Ti possuem melhores propriedades à fluência quando comparada com aços que contém somente adição de Nb. Assim, aços modificados representam um incremento de produção da reação primária nos fornos de reforma, pois possibilita uma redução na espessura dos tubos, aumenta a eficiência da troca térmica e permite um aumento significativo na temperatura de operação destas unidades [23,24].

#### **2.1.4. Evolução microestrutural do aço HP durante o envelhecimento**

A classificação dos estados de envelhecimento é baseado no estudo de *Le May et al* [1,2], onde os autores fazem uma análise qualitativa das precipitações primárias e secundárias de carbeto de cromo nos aços HK. Da mesma forma, Queiroz [25] propôs um critério de classificação para os diferentes estados de envelhecimento de uma liga HP. Por tanto, devido ao material escopo de estudo ser um aço HP modificado ao Nb e microligado ao Ti, o critério de classificação foi baseado neste trabalho [25].

Uma vez que a coluna de reforma entra em regime de serviço, a temperatura de parede estabiliza-se conforme a posição da seção na câmara de radiação. A temperatura de parede no segmento disposto acima do teto da câmara de radiação permanece próxima à temperatura com que a carga pré-aquecida chega ao tubo. Esta temperatura, dependendo do processo, situa-se entre 450 e 600°C. No interior da câmara de radiação a temperatura de parede do tubo de reforma é moderada pela ação refrigerante do gás de reação que flui em seu interior. Sob temperaturas superiores de 600°C as ligas da família HP passam por alterações microestruturais que resultam no fenômeno conhecido de envelhecimento [26], porém, se o material permanece exposto a uma temperatura de aproximadamente 600°C

por um intervalo de tempo de centenas, inclusive milhares de horas, sua microestrutura não se altera substancialmente com respeito à condição bruta de fundição. A seguir serão descritas as principais características de cada estado de evolução microestrutural de um aço HP modificado ao Nb quando submetido a diferentes temperaturas de operação após vários milhares de horas em serviço [25].

**Estado de Envelhecimento I:** a microestrutura típica de um aço HP (no estado bruto de solidificação ou quando a temperatura é inferior de 600°C) consiste em uma matriz austenítica com precipitação primária massiva de carbeto metálicos, preferencialmente na região interdendrítica,  $M_{23}C_6$  ou  $M_7C_3$ , com predominância de Cr. A maior estabilidade de um ou do outro precipitado está relacionada à razão Cr/C em solução sólida. Assim, para valores inferiores nesta relação, predomina a fase  $M_7C_3$ , ao passo que, com o crescimento da razão Cr/C, a fase  $M_{23}C_6$  torna-se mais estável. A matriz austenítica apresenta-se livre de precipitação secundária. Os contornos dendríticos contêm carbeto primários arranjados em lamelas, **Figura 2.3.a.**

Se o aço for modificado ao Nb, apresenta-se carbeto mais estáveis do tipo MC e uma estrutura conhecida como escrita chinesa, associada à presença do Nb. Por outro lado, se o aço, além de ser modificado ao nióbio, for microligado ao titânio o estado de envelhecimento I não apresenta a morfologia de “escrita chinesa”, devido ao titânio inibir a formação do carbeto de nióbio [25].

**Estado de envelhecimento II:** para temperaturas de operação entre 600 e 700°C começa uma intensa precipitação secundária de carbeto de cromo,  $M_{23}C_6$ , que podem precipitar em contornos de grão ou de inclusões. O tamanho médio desta precipitação é bastante fino, devendo agir como barreira ao deslizamento de discordâncias. Os carbeto primários começam a coalescer e se agrupam, assumindo a configuração de blocos compactos, **Figura 2.3.b.**

Quando o Nb é adicionado ao aço HP, sob estas temperaturas começa o aparecimento da fase G, que é um composto intermetálico do tipo  $A_{16}B_6C_7$ , por exemplo,  $Ni_{16}Nb_6Si_7$ . A presença da fase G ocorre com a transformação *in-situ* do carbeto de nióbio (NbC) [27–29], liberando carbono para solução sólida e precipitando carbeto secundários do tipo  $M_{23}C_6$  [11]. Esta precipitação secundária tem como consequência a diminuição da quantidade de cromo solúvel na matriz [25].

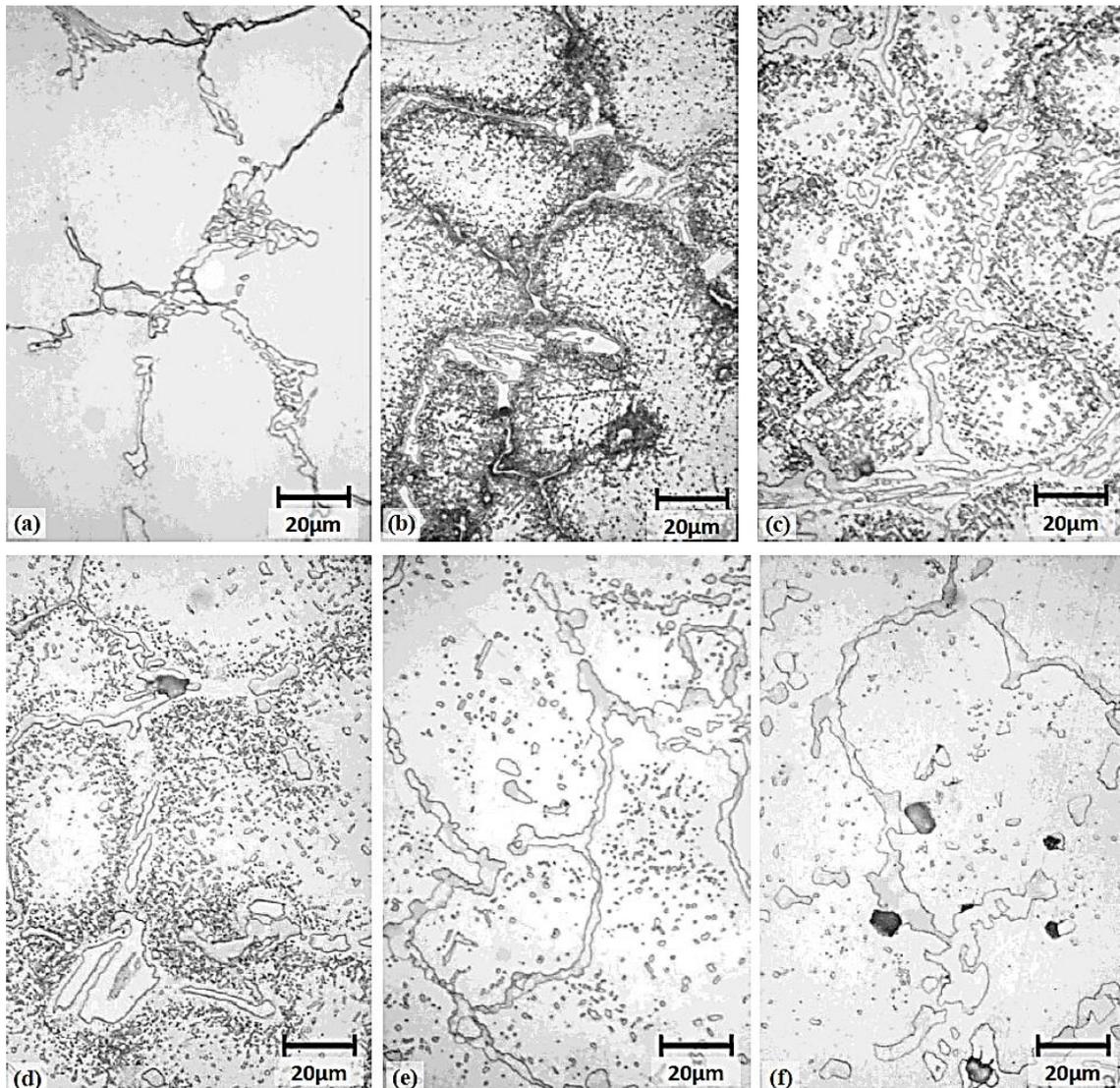
**Estado de envelhecimento III:** para temperaturas de operação entre 700 e 800°C os carbeto primários transformam completamente sua morfologia eutética em blocos

compactos, além de finos carbeto secundários serem dispersos na matriz. A dispersão dos carbeto secundários é tanto mais fina quanto menor a temperatura e o tempo de permanência em serviço, **Figura 2.3.c**. Quanto mais fina essa dispersão, maior o endurecimento por precipitação da matriz austenítica, aumentando a resistência à fluência. Nas ligas modificadas ao nióbio, a transformação de NbC para fase G é maior nos estados de envelhecimento III e IV [23].

**Estado de Envelhecimento IV:** a matriz austenítica contém uma nuvem de precipitados finos. Embora a densidade desses precipitados seja maior nas proximidades dos contornos das dendritas, nota-se uma região livre de precipitados entre os carbeto primários interdendríticos e os carbeto secundários. Os carbeto primários apresentam-se coalescidos, conforme observado na **Figura 2.3.d**. O aço é exposto a uma temperatura nominal de parede entre 800 e 900°C [25].

**Estado de Envelhecimento V:** o aço é submetido a uma temperatura nominal de parede de aproximadamente 900°C, a quantidade de precipitados secundários no interior da matriz diminui e o tamanho médio dos precipitados aumenta substancialmente, **Figura 2.3.e**. Conforme mencionado acima, durante o envelhecimento ocorre uma transformação na morfologia dos carbeto primários, que passam a se apresentar grosseiros e semicontínuos nos contornos de grão, o que, segundo Ribeiro [24], é capaz de reduzir o tempo de vida em fluência do aço, uma vez que a propagação de trincas pelo contorno torna-se mais fácil.

**Estado de envelhecimento VI:** acima de 900°C observa-se uma evolução da condição descrita anteriormente, sendo mais intenso o coalescimento de carbeto secundários e o aparecimento de microvazios, **Figura 2.3.f**.



**Figura 2.3.** Estados de envelhecimento de um aço austenítico HP-Nb microligado ao Ti. Amostras retiradas de uma coluna exposta a diferentes temperaturas de operação durante 90.000 horas. Estados de envelhecimento: (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V e (f) VI [25].

Além do processo de envelhecimento, e o material estiver sob carregamento, pode ocorrer a formação de trincas por fluência que se iniciam pela interligação de vazios de formato lenticular, conforme mostrado na **Figura 2.3.f**. Os vazios lenticulares de fluência se arranjam no primeiro terço da espessura da parede do tubo, a contar da superfície interna. Esses vazios conduzem à nucleação de microtrincas e, estas propagam-se para formar trincas radiais, as quais dirigem-se para a parede interna para depois caminhar à parede externa [2].

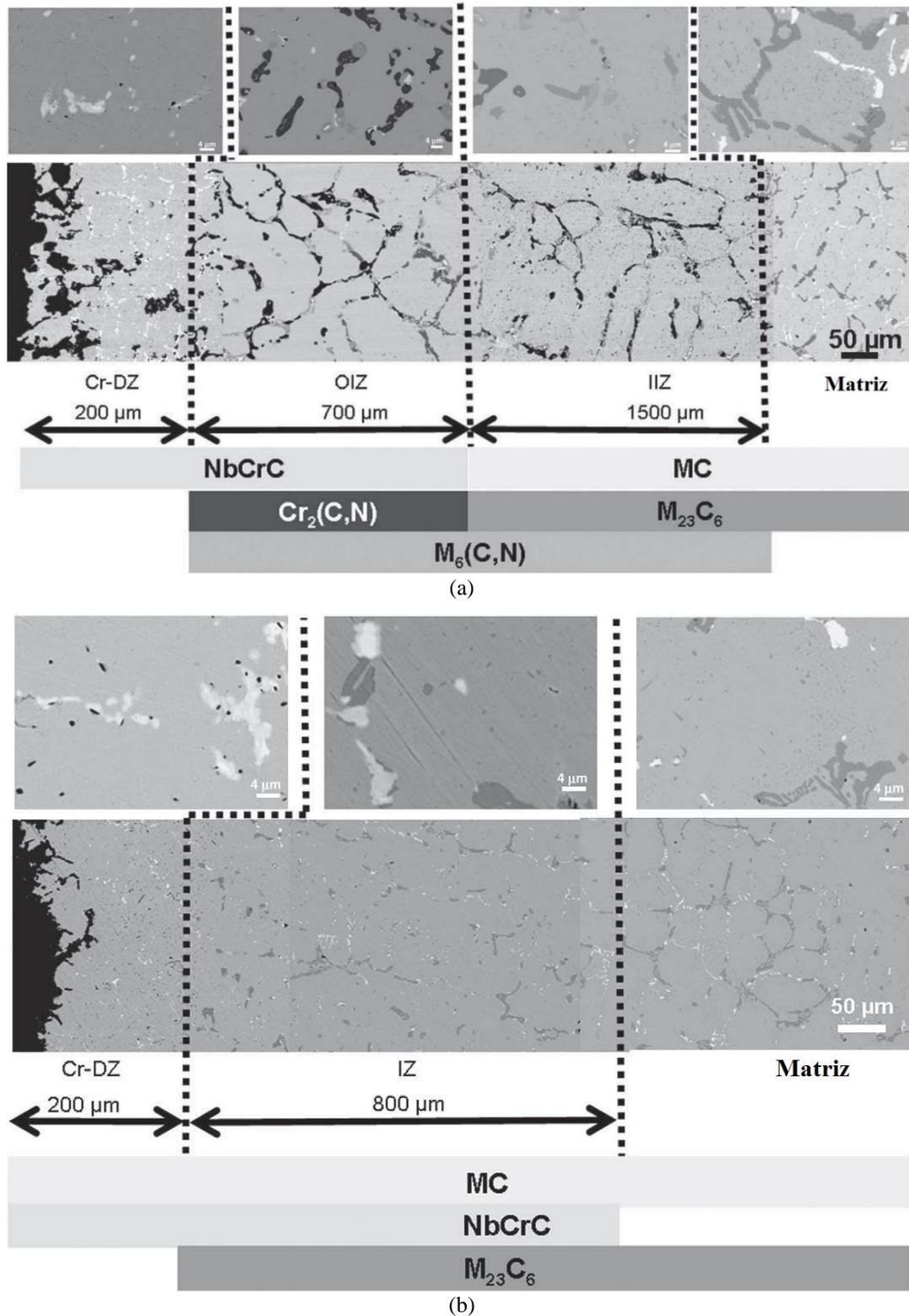
O aumento da resistência a trincas de fluência é obtido com o incremento do conteúdo de Nb, devido à diminuição da solubilidade dos carbeto  $Cr_{23}C_6$  na matriz, resultando maior quantidade de carbeto eutéticos os quais incrementam a resistência ao crescimento

de trincas. Devido à baixa velocidade de propagação das trincas em direção à superfície externa, e consequente ruptura, é possível empregar ensaios não destrutivos durante as paradas programadas para evitar falhas operacionais. Devido a isto, a presente proposta de pesquisa foca-se na correlação entre a resposta magnética do material e seu estado de envelhecimento, para que posteriores pesquisas continuem no entendimento de como a evolução microestrutural influencia no acúmulo do dano e, assim, sejam desenvolvidas metodologias confiáveis de inspeção.

### 2.1.5. Microestrutura na superfície externa

Foram encontrados diferentes trabalhos onde, além da caracterização microestrutural no centro de parede, é feita a caracterização da parede externa. Diferentes autores observaram que a morfologia das fases presentes na superfície externa apresenta-se diferente ao centro de parede, reportando a presença de óxidos e de uma região subsuperficial empobrecida de carbeto de cromo [30,31]. O aparecimento da superfície externa deve-se ao fato do material estar submetido a ambientes oxidantes e às elevadas temperaturas de operação, sendo possível seu aparecimento nos tubos provenientes de fornos de reforma a vapor e de pirólise.

Em seu estudo sobre a evolução microestrutural durante o envelhecimento, VOICU *et al* [32] caracterizaram por EDS, EBSD e DRX a superfície externa de uma liga HP-40 modificada ao Nb, cujo envelhecimento foi obtido sob condições laboratoriais. Os autores analisaram uma amostra A, com espessura de 26 mm cuja distribuição dos grãos era colunar e equiaxial, e uma amostra B, com espessura de 16 mm a qual apresentou unicamente grãos colunares. Ambas as amostras estiveram submetidas a uma temperatura de 1.000 °C durante 4.000 horas. VOICU *et al* [32] encontraram, na amostra A, a presença de três regiões: (i) uma região empobrecida em cromo (Cr-DZ) de aproximadamente 200 µm, (ii) seguida de duas regiões intermediárias composta por carbo-nitretos do tipo  $M_6(C,N)$  de 2200 µm e (iii) pelo centro de parede, conforme apresentada na **Figura 2.4.a**. Neste caso, a amostra A apresenta uma superfície externa composta por três regiões de aproximadamente 2,4 mm. No caso da amostra B, observa-se que a região empobrecida de cromo possui as mesmas dimensões da amostra A, porém, a região intermediária é de 800 µm, resultando na formação de uma superfície externa de 1 mm, **Figura 2.4.b**. Os autores identificaram que a região empobrecida de cromo deve-se à difusão do cromo para a parede externa para formar óxidos ricos em cromo.

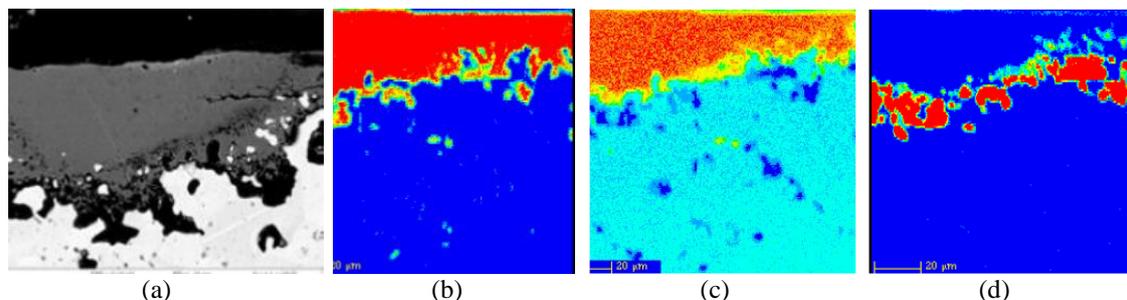


**Figura 2.4.** Micrografia MEV no modo EBS da microestrutura próxima à superfície externa, das regiões intermediárias e do centro de parede das amostras (a) A e (b) B [32].

Em outro trabalho sobre a caracterização dos diferentes graus de carburização, STEVENS *et al* [33] determinaram a presença de uma superfície externa que exerce uma

forte influência na resposta magnética do material. Os autores caracterizaram esta superfície externa com MEV e encontraram uma região empobrecida de Cr de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . Na caracterização por DRX identificaram que o óxido externo era composto de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Os autores buscaram caracterizar por correntes parasitas o grau de carburização em tubos HP e observaram que a superfície externa apresentou propriedades ferromagnéticas que interferiam na resposta global do material, sendo necessário inibir este efeito posicionando um eletroímã na parede externa [33]. Em um trabalho reportado por PERRON *et al* [34] foi determinado que a ferrita de níquel é um material cerâmico que apresenta estrutura do tipo espinélio inversa [35], sendo considerada como um material ferromagnético mole, pois possui baixo campo coercitivo e alta permeabilidade.

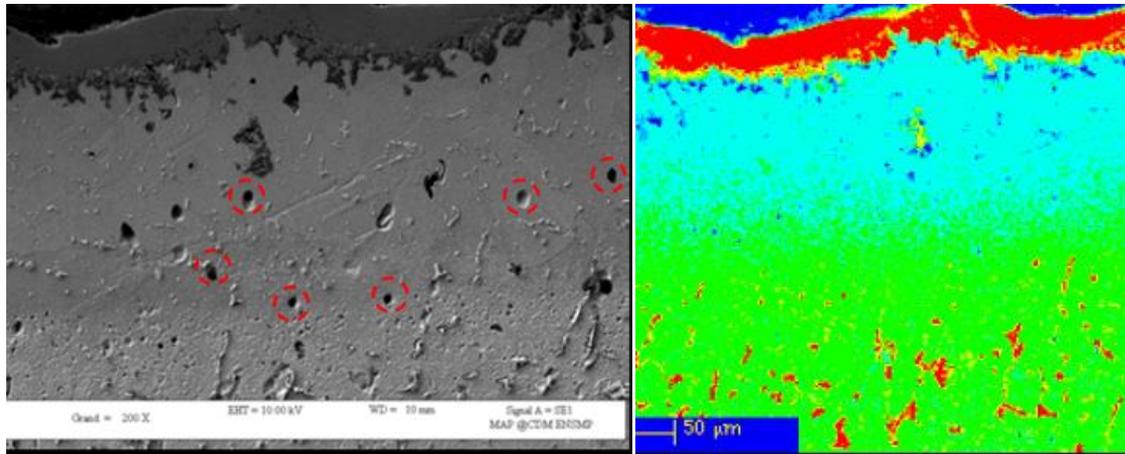
Por outro lado, JOOS *et al* [30] também reportaram a existência de uma superfície externa formada por óxidos de silício e cromo, como consequência da exposição do tubo a altas temperaturas. Na **Figura 2.5.a** se observa uma imagem MEV da superfície externa, nesta região foi feito um mapeamento EDS, sendo possível observar a presença de uma camada de óxidos **Figura 2.5.b**, composta por um óxido de cromo, **Figura 2.5.c**, que age como uma barreira à corrosão, seguida pela formação do óxido de silício com uma forma descontínua e irregular, **Figura 2.5.d**.



**Figura 2.5.** Amostra envelhecida a uma temperatura de 980°C durante 3000 horas.  
(a) MEV no modo EBS, (b) oxigênio em vermelho, (c) cromo em laranja,  
(d) silício nas regiões vermelhas [30].

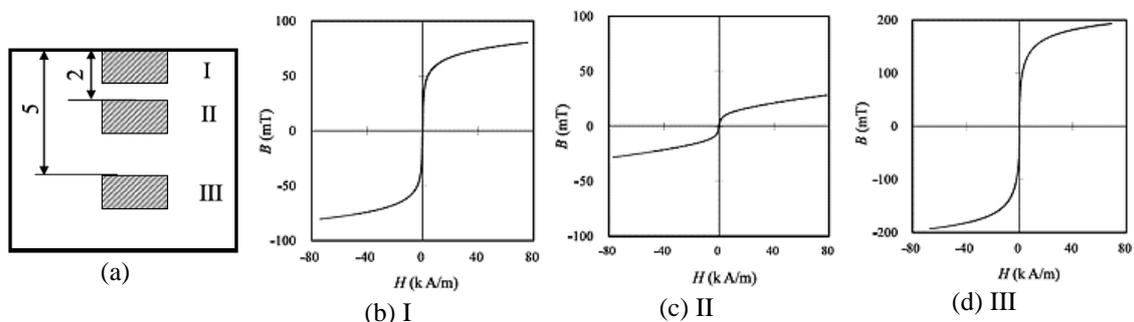
JOOS *et al* [30] também concluíram que, para temperaturas próximas de 1.100°C, o óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  transforma-se em  $\text{CrO}_3$ , que é volátil. Os autores fizeram o mapeamento EDS na região da **Figura 2.6.a**, este mapeamento confirmou a tendência desta liga para formar uma camada de óxido de cromo contínua e externa, **Figura 2.6.b** região vermelha, seguida por um óxido de silício subsuperficial e descontínuo (região amarela) e por uma região empobrecida de carbeto de cromo (região azul clara).

Identificou-se também uma zona empobrecida de carbono perto da superfície externa como uma consequência do processo de oxidação, o que leva a uma perda dos carbetos intergranulares, levando à formação de buracos na região imediata ao óxido, conforme mostrado na **Figura 2.6.a** (regiões em vermelho).



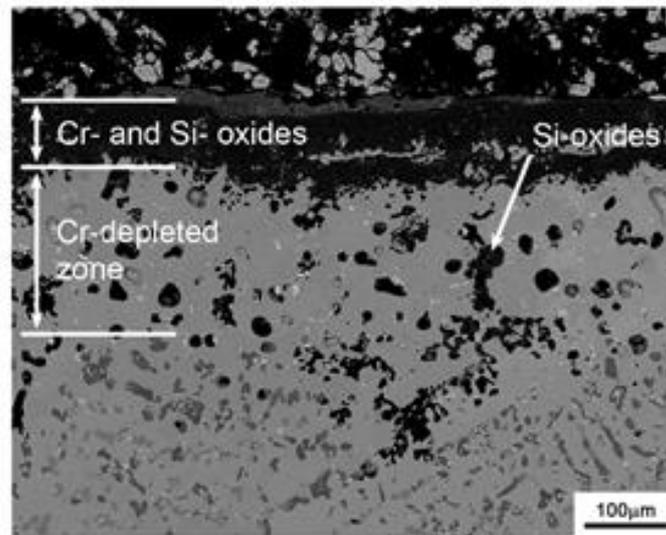
**Figura 2.6.** (a) MEV no modo elétrons secundários. (b) Óxidos formados próximos à parede externa: em vermelho o óxido de cromo, em amarelo óxido de silício, em azul a região empobrecida de cromo e em verde o centro de parede [30].

HASEGAWA *et al* também estudaram o efeito desta superfície externa na resposta magnética em aços HP que sofreram carburização [9]. O seu objetivo era de separar a resposta magnética da superfície externa, da resposta do centro de parede. Para atingir este objetivo, os autores cancelaram seu efeito posicionando um eletroímã na superfície externa, conseguindo diferenciar diferentes níveis de carburização. Os autores caracterizaram por VSM três regiões ao longo da espessura e evidenciaram que, por meio da curva BH (campo magnético induzido em função do campo magnético aplicado), a superfície externa apresenta propriedades magnéticas diferentes do centro de parede (região envelhecida e/ou carburizada), **Figura 2.7**.



**Figura 2.7.** (a) Seção transversal das amostras. Curvas BH da (b) superfície externa, (c) do centro de parede e (d) região carburizada [9].

Em outro trabalho, McLEOD *et al* [36] encontraram óxidos tanto na parede externa quanto na parede interna em tubos de pirólise, nos quais, além do processo de envelhecimento, acontece danos por carburização. Os autores encontraram na parede externa uma camada composta de óxidos de cromo e de silício de uma espessura de aproximadamente 100-150  $\mu\text{m}$ . Os óxidos de silício penetraram no tubo através de uma banda de 200-300  $\mu\text{m}$  de espessura, região livre de carbeto de cromo, conforme mostrado na **Figura 2.8**.



**Figura 2.8.** Carbetos presentes na superfície externa [36].

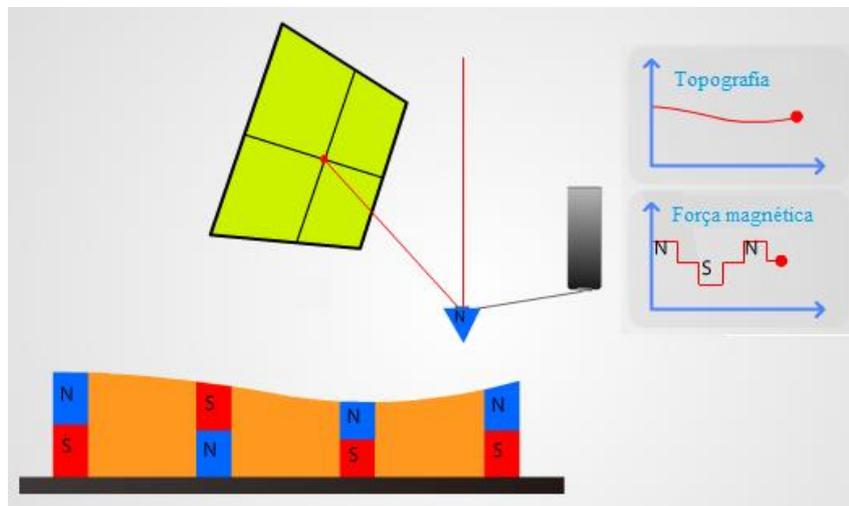
## 2.2. Ensaio magnéticos destrutivos

### 2.2.1. Microscopia de varredura por sonda (Scanning probe microscopy)

A microscopia de varredura por sonda (SPM) é a denominação atribuída a um conjunto de técnicas de microscopia no qual uma sonda é utilizada para varrer a superfície de uma amostra. Dentre as diferentes técnicas, a mais conhecida é a microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy – AFM). A AFM é baseada nas medidas das deflexões de uma haste contendo uma sonda afiada montada em uma de suas extremidades. Tais deflexões são causadas essencialmente pelas interações de *Van der Waals* que agem entre a sonda e a amostra em curto alcance [37]. A grande versatilidade do SPM deve-se ao fato de se utilizando diferentes sondas é possível detectar outras interações, como magnética e elétrica, entre outras, dando origem às técnicas de Microscopia de Força Magnética, Microscopia de Força Elétrica e Microscopia de força Kelvin.

### 2.2.1.1. Microscopia de força magnética (MFM)

O MFM é uma técnica baseada no AFM, onde são detectadas as forças de interação magnética, além das forças de interações de *Van der Waals*. Nesta técnica é utilizada uma sonda de silício recoberta com um material ferromagnético (geralmente Co). A aquisição dos dados é realizada em duas passagens (*double pass*). Na primeira varredura a topografia da amostra é adquirida em modo *tapping* (contato intermitente), onde as forças de *Van der Waals* são predominantes. Em seguida, a sonda é movida a uma distância constante de algumas dezenas de nm acima da superfície da amostra (modo *lift*). Desta maneira, as forças magnéticas passam a ser predominantes e a imagem de força magnética (MFM) é adquirida [38], conforme ilustrado na **Figura 2.9**.



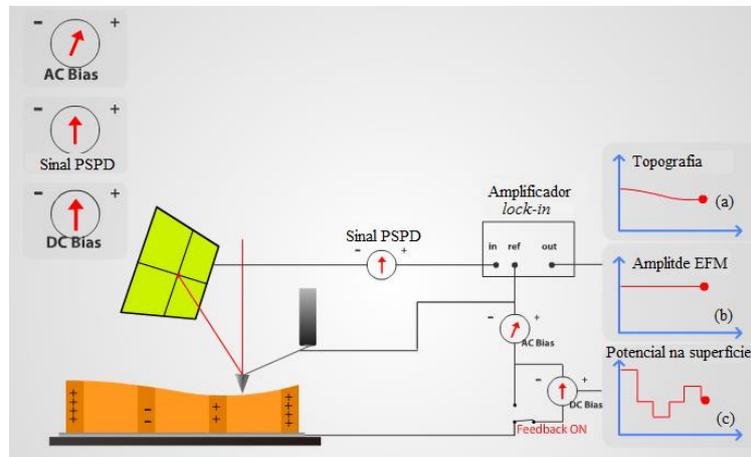
**Figura 2.9.** Diagrama da aquisição de imagens AFM e MFM. Na primeira varredura é adquirida a imagem topográfica (modo contato) e na segunda o mapa magnético (modo *lift*) [39].

### 2.2.1.2. Microscopia de Força Eletrostática e Microscopia de Força Kelvin

As microscopias de força eletrostática (EFM – *electrostatic force microscopy*) e de força Kelvin (Kelvin Probe Force Microscopy – KPFM) são técnicas baseadas na identificação de forças elétricas sobre as amostras [40]. A primeira técnica é qualitativa enquanto que a segunda é quantitativa. Geralmente são utilizadas sondas de silício recobertas com material eletricamente condutor (PtIr).

O princípio de operação do EFM é similar ao MFM, onde, a topografia é adquirida na primeira varredura em contato intermitente e, na segunda varredura em modo *lift* é adquirido o mapa de força elétrica, monitorando o sinal de fase ou amplitude da oscilação mecânica da sonda [41].

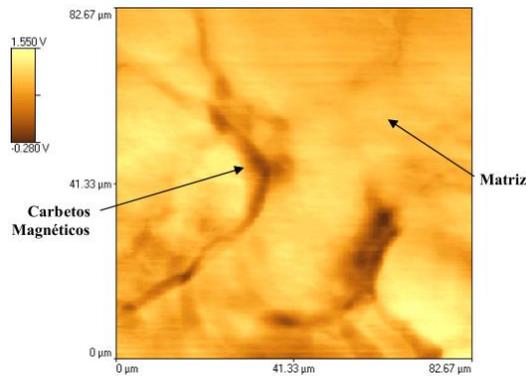
Na microscopia de força Kelvin (Kelvin Probe Force Microscopy – KPFM) o mapa de potencial elétrico sobre a superfície é adquirido simultaneamente com a imagem topográfica (*single pass*). Para isso, um sinal elétrico AC é adicionado à sonda de tal forma que, na presença de campo elétrico sobre a superfície da amostra, a sonda irá oscilar mecanicamente na frequência AC. Nesse momento, uma diferença de potencial DC é aplicada à sonda de maneira a anular tal oscilação. Quando a oscilação for nula, o potencial DC aplicado à sonda terá o mesmo valor do potencial na superfície da amostra [42]. Assim, esse método possibilita quantificar o potencial na superfície da amostra, bem como a diferença de função trabalho de dois materiais distintos com relação à sonda. Um esquema de funcionamento dos modos EFM e KPFM é mostrado na **Figura 2.10**.



**Figura 2.10.** Diagrama ilustrativo da microscopia KPFM e EFM[39].  
A imagem de KPFM é obtido simultaneamente com a imagem topográfica.

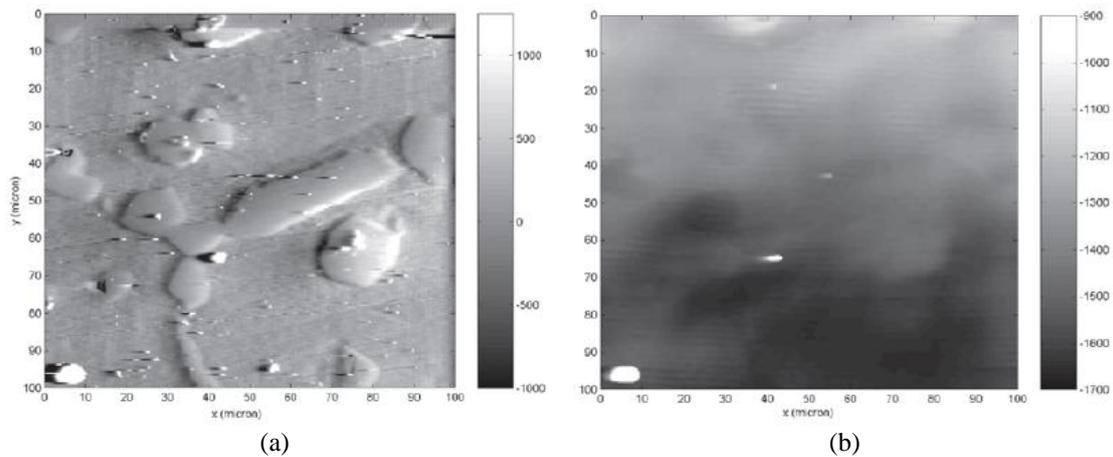
### 2.2.1.3. Microscopia de força magnética (MFM) no estudo de ligas austeníticas

Na literatura encontram-se vários estudos de MFM em ligas austeníticas do tipo HP que sofreram carburização [43–45]. Embora o escopo da presente proposta seja o envelhecimento, e não carburização, tal literatura foi útil para estabelecer uma metodologia de análise. BIEHL [43], por exemplo, estudou a topografia e a resposta magnética, por AFM e MFM respectivamente, em amostras de aço HP carburizadas. Neste trabalho, o autor concluiu que os carbeto apresentaram resposta magnética (região escura) enquanto a matriz austenítica não a apresentou (regiões claras), **Figura 2.11**. Tal conclusão não é coerente com outros resultados encontrados na literatura [44,45]. Uma das possíveis explicações é que o autor desconsiderou que as medidas de MFM contêm informações tanto magnéticas quanto elétricas.



**Figura 2.11.** Imagem MFM da liga HP40 que sofreu carburização [43].

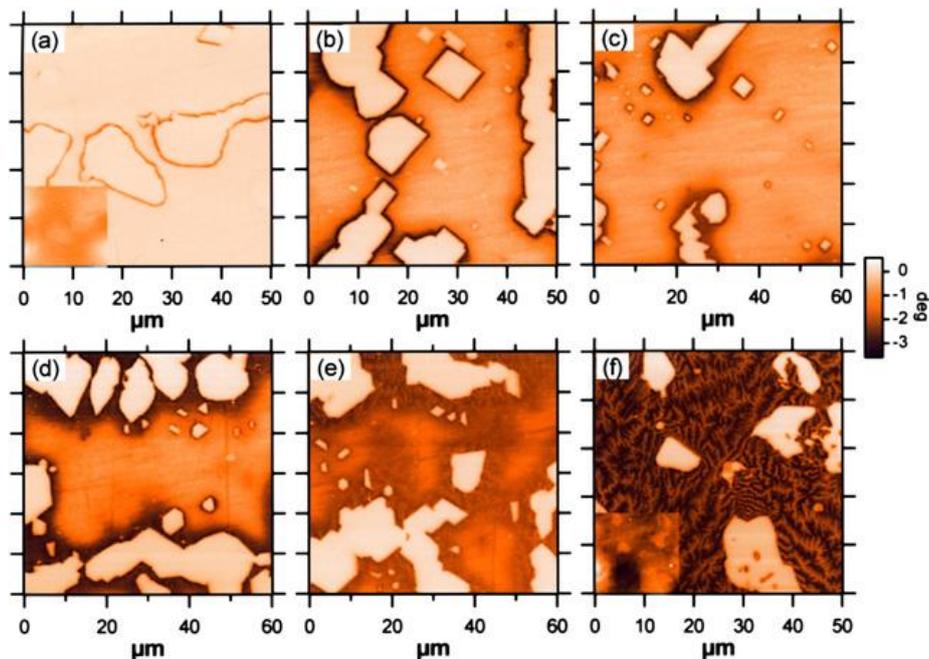
Por outro lado, STEVENS *et al* [44] fizeram uma análise MFM em uma liga austenítica HP para caracterizar a transição da região paramagnética à ferromagnética na seção transversal das amostras. Os autores concluíram que, embora os carbetos ricos em cromo sejam paramagnéticos, à medida que ocorre o empobrecimento de cromo na matriz os contornos começam ficar ferromagnéticos, até este comportamento se expandir gradativamente a toda extensão da matriz [44]. As imagens de AFM e MFM apresentaram uma relação sinal ruído baixo, sendo inviável corroborar a conclusão dos autores, **Figura 2.12.**



**Figura 2.12.** (a) Imagem topográfica e (b) MFM de uma região carburizada [44].

Seguindo a mesma linha de análise, SILVA *et al* [45] verificaram que os carbetos  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  são paramagnéticos e não apresentam contraste MFM. Na **Figura 2.13** observa-se uma série de imagens MFM, em modulação de fase (*phase-shift*). A região mais próxima da parede externa, **Figura 2.13.a**, apresentou um comportamento paramagnético, no entanto, os autores observaram a presença de resposta magnética nos contornos dos carbetos. Devido ao material sofrer danos por carburização, na medida que

a fração volumétrica de carbeto de cromo aumenta, a matriz austenítica vai se tornando ferromagnética, **Figura 2.13.b-e**. Este fenômeno pode ser explicado a partir do empobrecimento de cromo na matriz [36,46]. Por sua vez, a parede interna, **Figura 2.13.f**, apresentou um alto contraste magnético devido ao empobrecimento de cromo mais intenso na matriz [45].



**Figura 2.13.** Imagens da modulação de fase MFM na seção transversal de um aço austenítico HP carburizado. Imagens desde a parede externa (a) à parede interna (f) do tubo [45].

### 2.2.2. Caracterização magnética por ferrofluido

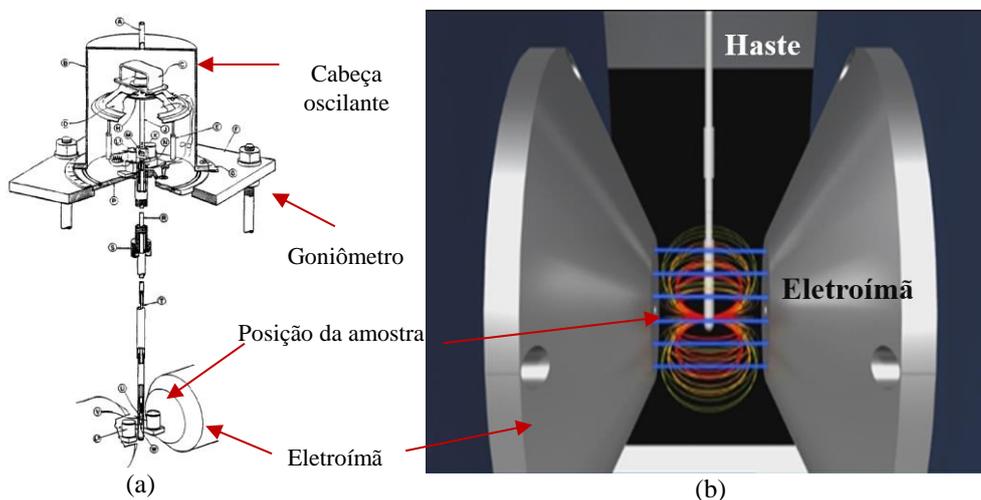
O ferrofluido consiste em uma solução coloidal contendo partículas de magnetita. Devido à dimensão em que estão presentes na solução, em torno de 10 nm de diâmetro, as partículas assumem o volume de um único domínio magnético. Desta maneira, cada átomo da partícula faz parte de uma estrutura ordenada magneticamente em uma única direção, levando a partícula a assumir uma propriedade denominada superparamagnetismo. Tal propriedade permite que as partículas reajam a um estímulo magnético sem interferi-lo [47].

Para visualizar a interação do ferrofluido com as regiões que apresentam resposta magnética é comumente utilizada a microscopia ótica. Para se conseguir visualizar a microestrutura três etapas são fundamentais. A primeira delas é a preparação da superfície que servirá como parte representativa do material, o que pode ser feito através das etapas de corte, lixamento e polimento. As superfícies apenas polidas refletem a luz de maneira

igual e a maioria dos constituintes não são observados, salvo algumas exceções em que as diferenças de refletividade são elevadas, por exemplo, o aço HP. Em seguida, é aplicado o ferrofluido na superfície das amostras, assume-se que está sofre um ataque magnético, o qual se vale das propriedades magnéticas das amostras para revelar as características ferromagnéticas. Finalmente, está a fase de revelação, que consiste em visualizar as principais características ferromagnéticas com ajuda de um microscópio ótico.

### 2.2.3. Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM

Um magnetômetro é formado por um conjunto de dispositivos usados para medir o momento magnético de uma amostra em um determinado valor de campo aplicado. Esta técnica é comumente utilizada em laboratórios de pesquisa devido à sua simplicidade de funcionamento e sensibilidade. O magnetômetro é composto por uma fonte de corrente elétrica, que alimenta as bobinas do eletroímã, e gera um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra é magnetizada e produz um campo induzido que é lido pelo sensor. Através deste campo induzido obtém-se o momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado. A **Figura 2.14** ilustra a configuração básica de um magnetômetro [48].



**Figura 2.14.** (a) Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante [48].  
(b) VSM Modelo 7404 - Marca Lake Shore [49].

Na **Figura 2.14.b** observa-se a amostra disposta no centro das bobinas, a qual terá seus momentos magnéticos orientados de acordo às variações do campo magnético aplicado. A amostra oscila com uma frequência fixa  $f$ , que gera correntes induzidas e alternadas em seu interior que, por sua vez, induzem um campo magnético detectado pelas bobinas

coletoras. Um amplificador *lock-in*, ligado às bobinas coletoras, amplifica o sinal de corrente na frequência de vibração imposta à amostra pelo transdutor [48].

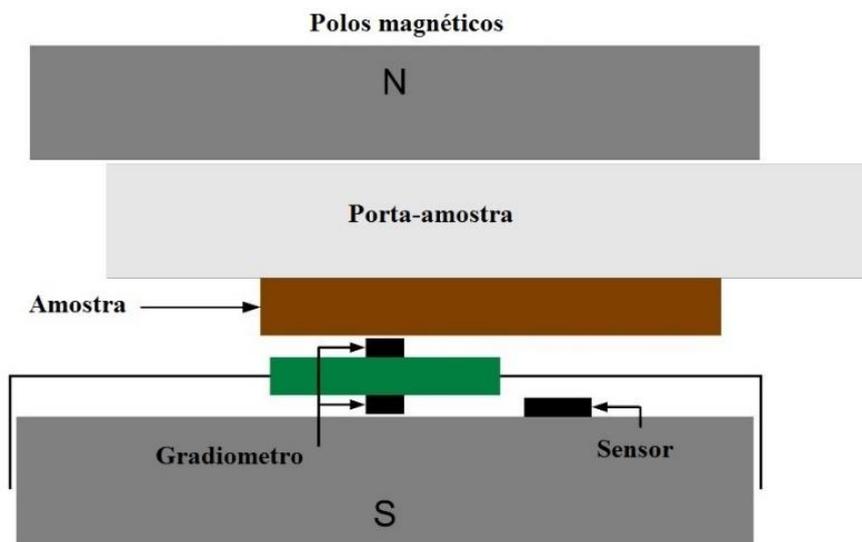
Para garantir que a amostra esteja sempre posicionada no mesmo ponto, ou “ponto de sela”, e que o sinal de saída seja independente de pequenos deslocamentos da mesma, deve-se primeiro, por inspeção visual, posicioná-la no centro das duas bobinas, e depois, aplicando-se um campo magnético constante, deixá-la movimentar-se nos três eixos de tal forma que o campo induzido seja máximo no eixo Z e mínimo em XY [48].

Com esta técnica é possível caracterizar a natureza magnética dos materiais através da curva de magnetização, que contém informações sobre a saturação magnética, coercividade, magnetização remanente, permeabilidade magnética e histerese do material.

#### 2.2.4. Susceptômetro magnético de varredura

A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é a grandeza que caracteriza a resposta de um material magnético quando exposto a um campo magnético, que pode ser estático (DC) ou dinâmico (AC) [50]. Existem diversas técnicas para medir a susceptibilidade magnética, tais como: método de força, indução e ressonância [51]. O presente trabalho focará nas medidas de susceptibilidade magnética por indução de corrente contínua. Este método consiste em aplicar um campo magnético DC, produzido por um eletroímã, sobre a amostra em análise. Este campo magnetiza a amostra que, de acordo com suas propriedades magnéticas, induz um campo magnético detectado por um sensor Hall, sendo a resolução do sistema dependente do sensor e do passo do *scanner*.

A **Figura 2.15** mostra a montagem do equipamento, no qual um eletroímã é fixado em uma mesa XYZ motorizada, a amostra é colada no porta-amostra posicionado sobre um suporte. O sensor e o porta-amostra são situados no meio dos polos do eletroímã para garantir à amostra uma intensidade de campo magnético máxima aplicada no eixo z e para que o sensor detecte o campo magnético induzido  $\mathbf{B}_z$ . O suporte e o porta-amostra são deslocados por meio de um atuador, realizando uma varredura da amostra no plano xy. Através desta técnica obtém-se mapas de contraste que representam a variação do campo magnético induzido na direção  $\mathbf{B}_z$ , permitindo medir quantitativamente as variações da resposta magnética do material analisado.



**Figura 2.15.** Montagem do susceptômetro de varredura desenvolvido pelo Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas – PUC. Adaptado de [52].

## 2.3. Ensaio magnéticos não destrutivos

### 2.3.1. Ensaio por correntes parasitas

O ensaio não destrutivo por correntes parasitas consiste em induzir correntes elétricas em uma peça eletricamente condutora através de um campo magnético variável.

Campos magnéticos criados por correntes elétricas são calculados através da lei de Ampère generalizada, que é um caso particular da lei de Ampère-Maxwell, descrita pela **Equação 2.1**, mostrando que quando uma bobina é excitada por uma corrente elétrica  $i$  ou pela variação temporal do fluxo do campo elétrico  $\vec{E}$ ,  $\Phi_E$ , um campo magnético alternado primário  $\vec{B}$  é gerado na bobina [53].

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 \left( i + \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt} \right) \quad \text{Equação 2.1}$$

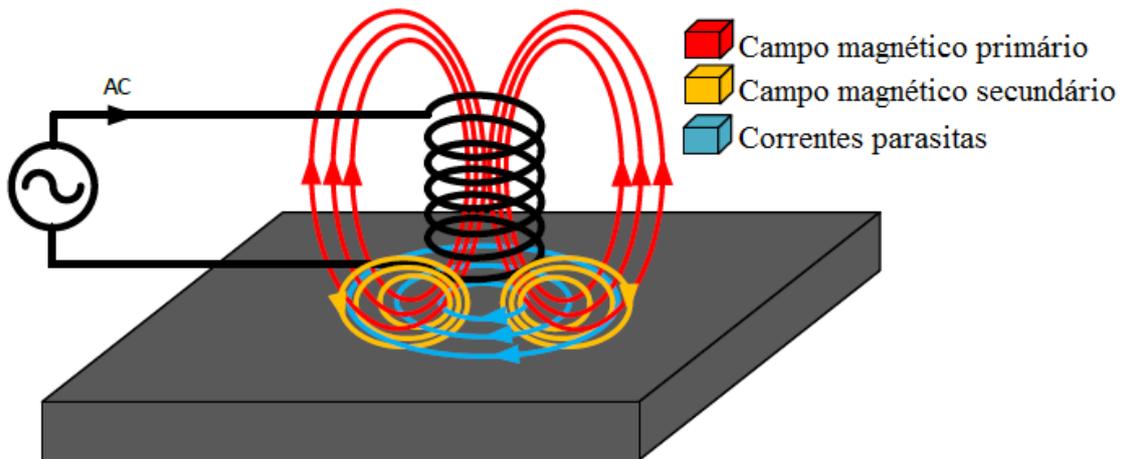
Quando a bobina se aproxima à superfície de um condutor elétrico, são induzidas correntes geradas por forças eletromotrizes no material condutor. Essas correntes, que circulam no plano perpendicular ao fluxo magnético, são denominadas correntes parasitas ou correntes de Foucault (*eddy currents*).

As correntes parasitas podem ser explicadas pela lei de indução de Faraday, a qual define que quando um campo magnético variável no tempo se aproxima a um material condutor, uma força eletromotriz é induzida no condutor criando correntes que geram um campo magnético que se opõe ao campo magnético primário. Esta lei, na sua forma

integral, afirma que a integral de linha do campo elétrico em torno de um circuito fechado é igual à variação do fluxo magnético através de uma superfície S, **Equação 2.2** [53].

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \int_S \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} \quad \text{Equação 2.2}$$

Conforme mostrado na **Figura 2.16**, as correntes parasitas dão origem a um campo magnético secundário, que se opõe às variações do campo magnético primário [54].



**Figura 2.16.** Esquema da geração de correntes parasitas usando uma bobina com corrente alternada. Imagem adaptada de [55].

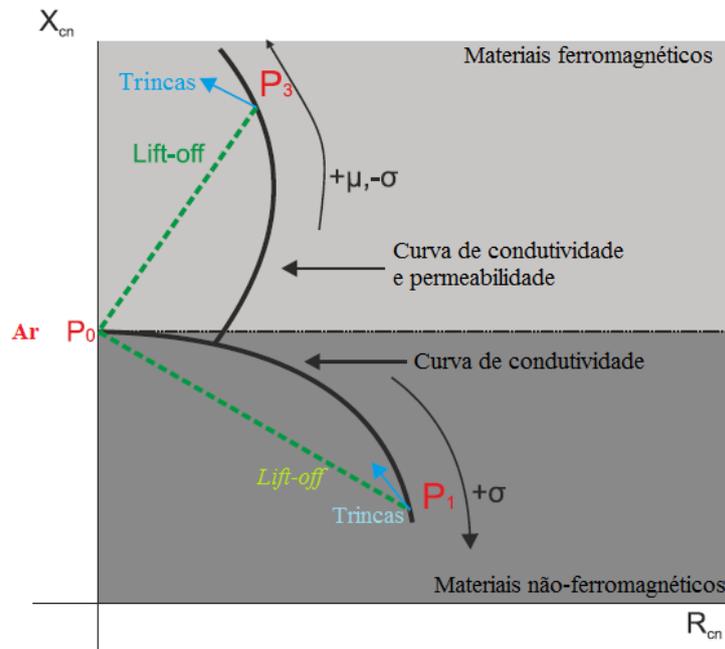
Se a região do material inspecionado tiver alguma descontinuidade, apresentará um fluxo de correntes parasitas menor que as regiões isentas destas, pois a região defeituosa apresentará uma maior resistência à passagem de correntes elétricas. Essa diferença no fluxo de correntes parasitas acarreta uma mudança na impedância da bobina, que é constantemente monitorada, sendo possível diferenciar entre regiões com e sem defeito. Por outro lado, se o material apresenta variações microestruturais também se originam mudanças no fluxo das correntes parasitas, modificando localmente a permeabilidade magnética e a condutividade elétrica, tornando possível uma comparação de propriedades entre diferentes materiais [56]. Pode-se considerar que a bobina e a amostra formam uma só unidade, e o sinal medido nela dependerá das características geométricas da bobina, da frequência de ensaio, das propriedades elétricas e magnéticas do material, das dimensões da amostra e da existência de descontinuidades nela. Na sequência, faz-se uma breve descrição do plano de impedância e da influência da frequência, condutividade elétrica e permeabilidade magnética na profundidade de penetração das correntes parasitas no material.

No ensaio de correntes parasitas é imprescindível o uso de padrões de referência no ajuste e calibração do equipamento, uma vez que os sinais são afetados por muitas variáveis diferentes, provocando que pequenas mudanças na configuração do equipamento podem alterar drasticamente a aparência de um sinal. Tal como acontece com a maioria dos métodos de ensaios não destrutivos, a informação mais útil é obtida quando se compara os resultados de um objeto desconhecido com os resultados de um objeto semelhante, com características e defeitos bem conhecidos. Para detecção de trincas, corrosão, variações nas propriedades metalúrgicas e perdas de espessuras, os padrões de referência são utilizados para ajustar os equipamentos para a produção de um sinal reconhecível. Desta forma, sinais que variam de forma significativa a partir das respostas produzidas pelo padrão de referência devem ser investigados para determinar a fonte do sinal.

### **2.3.1.1. Plano de impedância**

A interação entre as correntes induzidas e o material condutor pode ser medida através do monitoramento da impedância elétrica da própria bobina, sendo avaliadas tanto as propriedades elétricas e magnéticas quanto a integridade do material em análise. A impedância elétrica ( $Z$ ) é a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo. A impedância é medida em ohms ( $\Omega$ ) e pode ser expressa como um número complexo, possuindo uma parte real, equivalente a componente resistiva ( $R$ ), e uma parte imaginária, dada pela reatância capacitiva ( $X_C$ ) e indutiva ( $X_L$ ). Em uma sonda de correntes parasitas a influência da reatância capacitiva é desprezível, restando somente a reatância indutiva para compor a parte complexa da impedância [54]. Do plano de impedância, duas informações são importantes para a análise do material: a amplitude e o ângulo de fase; geralmente, a variação na amplitude do sinal evidencia discontinuidades, e a variação do ângulo de fase evidencia mudança nas propriedades do material [6]. O plano da **Figura 2.17** ilustra a variação da impedância de acordo com o *lift-off* (espaçamento existente entre a sonda e a peça inspecionada) e as propriedades do material, condutividade elétrica e permeabilidade magnética. Aproximando-se a sonda, posicionada no ar, a um material não-ferromagnético, a componente resistiva aumenta, pois, as correntes parasitas são geradas no alumínio, drenando energia da bobina. A reatância indutiva, entretanto, decresce devido ao campo magnético gerado pelas correntes parasitas se opor ao da bobina, resultando em um campo

magnético menor para a indutância. Quando a sonda se aproxima de um material ferromagnético, como aço carbono comum, ocorre um comportamento diferente ao de materiais não ferromagnéticos, como pode ser visto na **Figura 2.17**. Nota-se o aumento na reatância indutiva para o aço carbono dada sua alta permeabilidade magnética, concentradora do campo magnético da bobina no aço. Tal concentração sobrepõe-se ao campo magnético gerado pelas correntes parasitas, tornando-se um campo predominante [57].



**Figura 2.17.** Plano de impedância em materiais ferromagnéticos e não-ferromagnéticos.

Adaptado de [57].

Por tratar-se de um ensaio por indução eletromagnética, não há necessidade de contato entre a sonda e a peça, requerendo-se apenas que o material seja condutor elétrico. As correntes parasitas induzidas possuem densidade exponencialmente decrescente com a profundidade a partir da superfície, variam com a frequência do sinal, e possuem intensidade (amplitude) e fase conforme descrito anteriormente. A frequência utilizada no ensaio determina a profundidade de penetração e a densidade das correntes parasitas na região mais próximas da superfície da amostra, onde se encontra a bobina de ensaio [57].

### 2.3.1.2. Profundidade padrão de penetração

As correntes parasitas estão concentradas perto da superfície adjacente à bobina de excitação e sua intensidade diminui com o aumento da distância entre a bobina de excitação e a superfície condutora. Estas correntes, assim como o campo magnético induzido por elas, são máximas na superfície do material e sofrem uma atenuação conforme elas penetram no material. Este fenômeno é conhecido como efeito pelicular (*skin effect*) [58]. Conforme descrito no **item 2.3.1**, as correntes parasitas produzem campos magnéticos que se opõem ao campo primário, reduzindo o fluxo das correntes parasitas ao longo da espessura da peça. A profundidade de penetração padrão ( $\delta$ ) pode ser calculada pela **Equação 2.3** [59]. Esta equação pode ser utilizada quando aplicado um campo magnético uniforme numa superfície plana. A profundidade de penetração obtida com uma sonda absoluta é um pouco maior do que o valor padrão [59].

$$J_x(z, t) = J_{0\max} e^{-\frac{z}{\delta}} \cos\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right) \quad \text{Equação 2.3}$$

$J_x$  é a densidade das correntes parasitas em função do tempo e da profundidade de uma amostra condutora;  $J_{0\max}$  é a densidade das correntes parasitas na direção  $x$  na superfície da amostra ( $z=0$ );  $z$  é a coordenada do espaço, perpendicular à superfície e direcionada no interior da amostra;  $e$  é a base dos algoritmos naturais ( $e = 2,718$ ) e  $\omega t - z/\delta$  é o argumento da função cosseno, representado pela frequência do ensaio e o atraso que ocorre com as correntes parasitas à medida que penetram no material [60]. Considerando unicamente a parte que representa a atenuação sofrida pela intensidade das correntes parasitas no material, obtém-se a **Equação 2.4**.

$$J_{x\max} = J_{0\max} e^{-\frac{z}{\delta}} \quad \text{Equação 2.4}$$

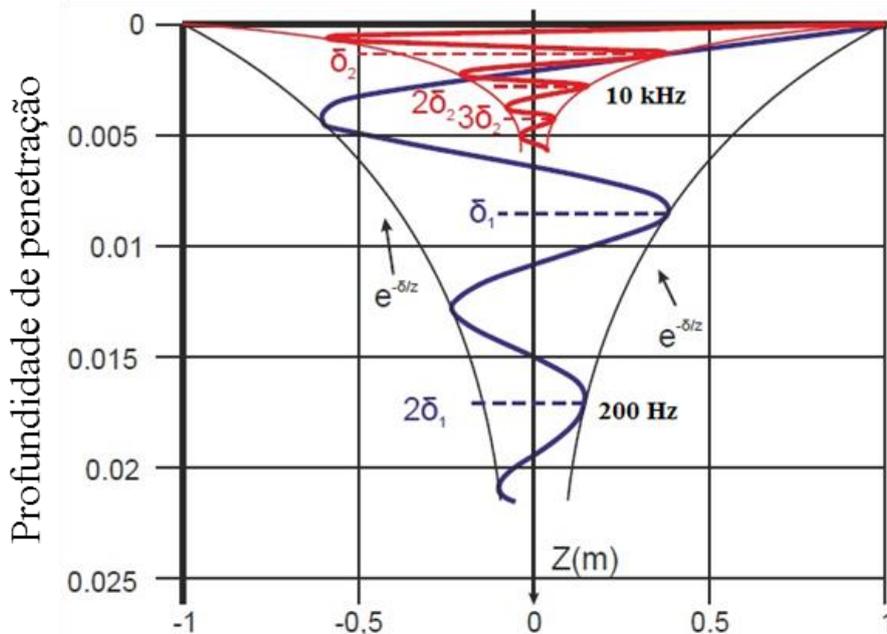
Quando o expoente  $z/\delta = 1$ , define-se um parâmetro muito importante no ensaio por correntes parasitas que se denomina profundidade de penetração padrão ( $\delta$ ), representado pela **Equação 2.5**. Isto significa que a densidade das correntes parasitas é de aproximadamente 37% do valor existente na superfície da amostra a uma profundidade  $z$ .

$$\frac{J_{x\max}}{J_{0\max}} = e^{-1} \text{ ou } \frac{J_{x\max}}{J_{0\max}} = 0,3678 \quad \text{Equação 2.5}$$

Pode-se desenvolver uma relação entre a frequência de excitação ( $f$ ), a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e a permeabilidade magnética ( $\mu$ ) com a profundidade padrão de penetração do material, conforme observado na **Equação 2.6** [59].

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu}} \quad \text{Equação 2.6}$$

A profundidade de penetração diminui à medida que a frequência de excitação na inspeção aumenta, resultando numa distribuição das correntes mais densa na superfície do material [59]. Como a condutividade elétrica e a permeabilidade magnética também influenciam a profundidade de penetração, materiais ferromagnéticos (que possuem alta permeabilidade magnética) apresentarão correntes parasitas induzidas com reduzida profundidade de penetração. Ao reduzir a frequência de excitação atinge-se uma profundidade de penetração maior, no entanto, a densidade de corrente na superfície reduz-se. Assim sendo, é necessário seleccionar uma dada frequência de operação, de modo que esta seja suficiente para garantir o fluxo das correntes parasitas com uma boa profundidade de penetração, conforme ilustrado na **Figura 2.18**.



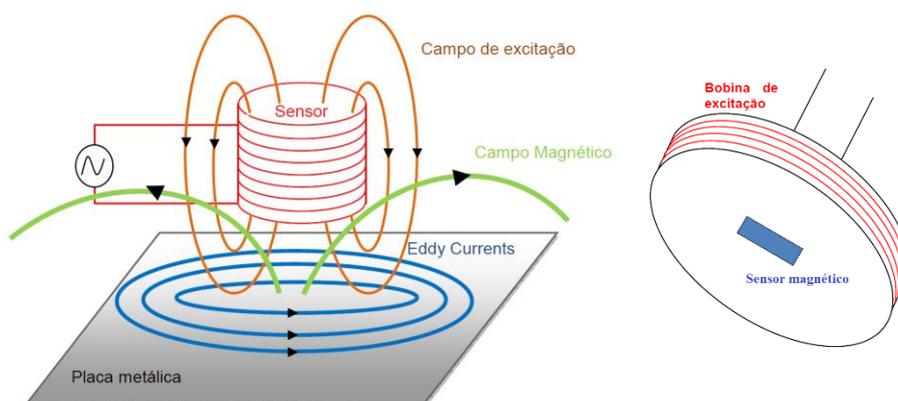
**Figura 2.18.** Profundidade de penetração para frequências de 200 Hz e 10 kHz. Adaptado de [59].

### 2.3.2. Sondas

Existem vários tipos de sondas para detectar e avaliar o campo magnético, cada um é adaptado de acordo com a sua finalidade. A seguir são descritos alguns tipos de sondas.

**Sonda Indutiva:** baseada na medição de impedância. É constituída por uma única bobina de excitação que gera um campo magnético primário que, por sua vez, induz forças eletromotrizes que criam as correntes parasitas no material condutor de ensaio. Estas correntes produzem um campo magnético secundário que tende a diminuir o campo magnético primário já existente, influenciando a impedância da bobina [57]. Na ausência de defeitos ou de mudanças nas propriedades eletromagnéticas do material, a influência na impedância se mantém constante.

**Sonda híbrida:** é baseada na medição de campo magnético através de sensores de campo magnético. Estes sensores podem ser do tipo: SQUID [61], efeito Hall [62], magneto resistência anisotrópica (AMR) ou magneto resistência gigante (GMR) [63]. Os sensores são colocados junto à superfície onde são criadas as correntes parasitas, **Figura 2.19**. Estes sensores têm obtido sucesso tanto na detecção de fissuras quanto na caracterização de materiais condutores em uma ampla faixa de frequências de operação devido à sua grande sensibilidade. Estes sensores têm pequenas dimensões, elevada sensibilidade para uma ampla gama de frequências, baixo ruído e um reduzido custo. A seguir será descrito o sensor de efeito Hall devido a ser utilizado no desenvolvimento do sistema de correntes parasitas.

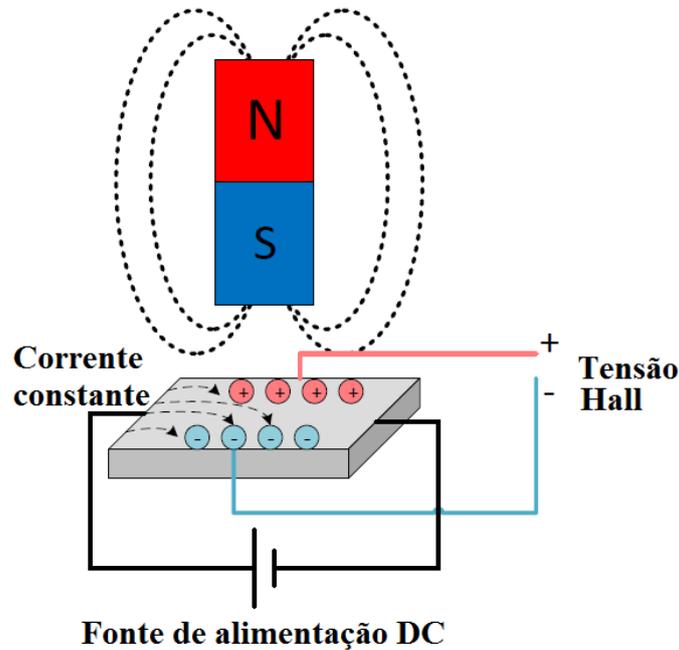


**Figura 2.19.** Posicionamento do sensor magnético no centro de uma bobina [64].

### 2.3.3. Sensor de efeito Hall

Um sensor de efeito Hall é um transdutor que sob a aplicação de um campo magnético responde com uma variação em sua tensão de saída. O sensor Hall tem seu princípio de funcionamento baseado no efeito Hall, descoberto em 1889, por Edwin Herbert Hall [65]. O efeito Hall é uma propriedade que se manifesta em um condutor quando um campo

magnético perpendicular ao fluxo de corrente é aplicado sobre ele. Quando isso ocorre, uma diferença de potencial no condutor é gerada, chamada de tensão de Hall, conforme observado na **Figura 2.20**. Esta tensão possui direção perpendicular ao campo magnético e à corrente, e é proporcional tanto à densidade de fluxo magnético como à corrente que percorre o condutor. O campo magnético aplicado provoca um gradiente de concentração de portadores de carga em todo o condutor. Quando o número de portadores de um lado do condutor for maior que o outro, então surgirá esta diferença de potencial.

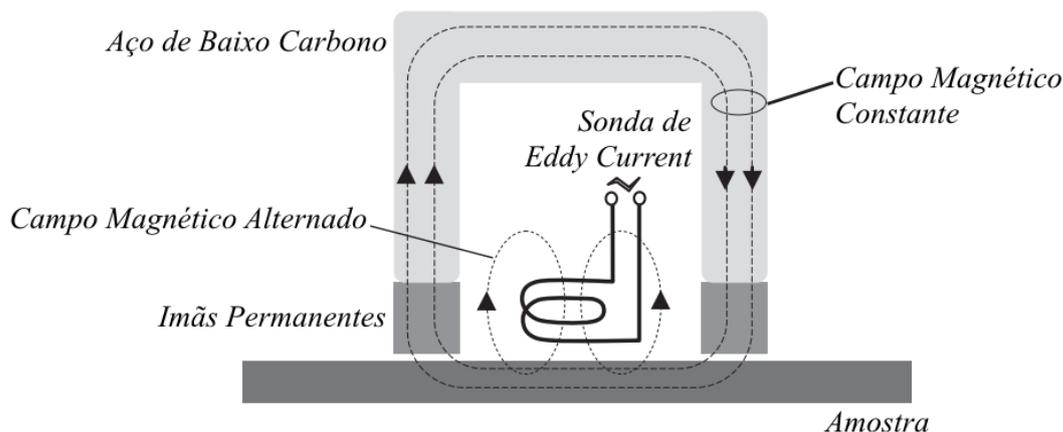


**Figura 2.20.** Representação do funcionamento do sensor de efeito Hall.

O sensor de efeito Hall tem resposta linear e pode operar a partir de campos DC até frequências de 100 kHz. Ele permite a detecção direcional e seu tamanho é relativamente pequeno. Além disso, pode suportar grandes campos magnéticos sem saturar, sendo uma característica importante neste trabalho, devido a ser necessário implementar um sistema de saturação magnética.

#### **2.3.4. Técnica de saturação magnética**

A técnica de saturação magnética permite inspecionar a integridade estrutural de materiais ferromagnéticos, pois usa o mesmo princípio de funcionamento das correntes parasitas combinado à saturação, parcial ou total, do material mediante um campo magnético DC externo [66], conforme mostrado na **Figura 2.21**.



**Figura 2.21.** Componentes empregados na técnica de saturação parcial. Adaptado de [67].

Alguns trabalhos correlacionaram, com a técnica de saturação, o plano de impedância com o nível de carburização presente em aços austeníticos HP [8,9]. Os autores posicionaram um eletroímã DC na superfície externa dos tubos, com o objetivo de isolar o efeito ferromagnético da superfície externa e, desta forma, detectar os diferentes níveis de carburização. Esta configuração permite obter uma maior profundidade de penetração das correntes parasitas no aço HP, pois desta forma inibe-se o efeito ferromagnético da superfície externa e, conseqüentemente, se caracteriza o centro de parede, que tem a informação magnética sobre o estado de envelhecimento do material.

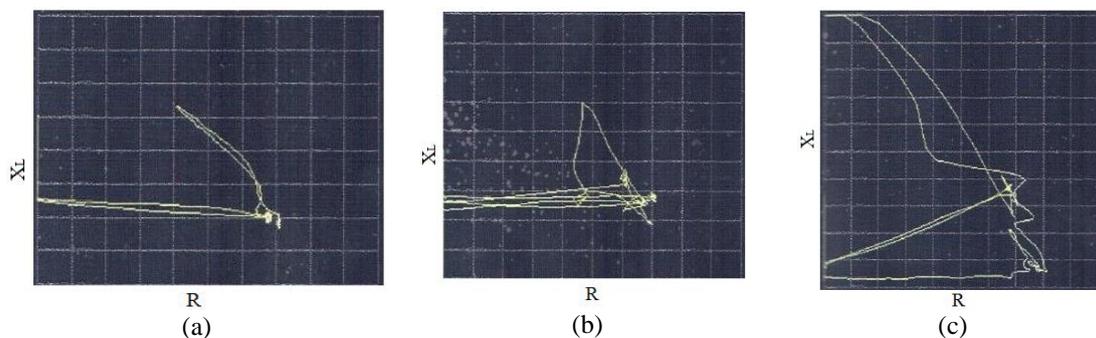
### 2.3.5. Caracterização microestrutural por meio de ensaios magnéticos

Diferentes trabalhos estudaram a viabilidade de caracterizar as ligas austeníticas HP com ensaios magnéticos destrutivos e não-destrutivos. Na aplicação industrial, durante as paradas dos fornos de reforma, a técnica por correntes parasitas é utilizada para orientar os inspetores na avaliação da integridade estrutural das colunas reformadoras, pois os sinais obtidos com esta técnica indicam a presença de descontinuidades (vazios ou trincas de fluência) no material [7]. Entretanto, esta técnica ainda não foi industrialmente explorada para correlacionar as variações das propriedades magnéticas com as mudanças metalúrgicas devidas ao efeito de envelhecimento. Outra aplicação que tem sido amplamente abordada é na determinação do grau de carburização presente no aço, pois tal dano leva o material a tornar-se gradativamente ferromagnético devido ao empobrecimento de cromo na matriz austenítica [33,44,45,68].

Como referência da correlação entre o estado de envelhecimento e a resposta magnética tem-se o estudo realizado por *Martins* [6], onde, por meio do ensaio de

correntes parasitas, o autor avaliou a amplitude do sinal, sua forma e principalmente seu ângulo de fase. Após a inspeção, o autor retirou amostras metalográficas, que foram analisadas por microscopia, para determinar o nível de dano presente na seção transversal. Desta forma, o autor estabeleceu como critério de análise que todo sinal com ângulo de fase entre  $70^\circ$  e  $140^\circ$ , e com uma ligeira deformação do mesmo, seria considerado como modificação metalúrgica, ou seja, alteração no tamanho e geometria dos grãos, carburização ou vazios de fluência. Os sinais que tivessem a mesma assinatura do sinal padrão, com mudanças apenas na sua amplitude, seriam relacionados com trincas.

O plano de impedância da **Figura 2.22.b** mostra o sinal obtido em um tubo com 27.000 horas em serviço, assemelhando-se ao sinal do tubo padrão, **Figura 2.22.a**, exceto pela fase. O sinal obtido na avaliação de um tubo com 30.000 horas em serviço, **Figura 2.22.c**, exibe a mesma assinatura do tubo padrão, diferenciando-se na amplitude, indicando a presença de trincas no material. Quanto maiores as diferenças das amplitudes, maiores as profundidades das trincas. O autor concluiu que, devido à grande sensibilidade do ensaio por correntes parasitas às variações na permeabilidade magnética e condutividade elétrica dos materiais, é possível detectar danos presentes nos tubos, como, por exemplo, grau de carburização, formação de vazio de fluência ou qualquer outra mudança na microestrutura que modifique suas propriedades elétricas e magnéticas.



**Figura 2.22.** Plano de impedância de sinais de correntes parasitas para diferentes estágios de um aço austenítico HK-40 [6]. (a) Sinal de calibração em uma região isenta de defeitos, (b) sinal em uma região com vazios e (c) sinal de uma microtrinca.

## 2.4. Classificação das amostras utilizando a Máquina de Vetores

### Suporte

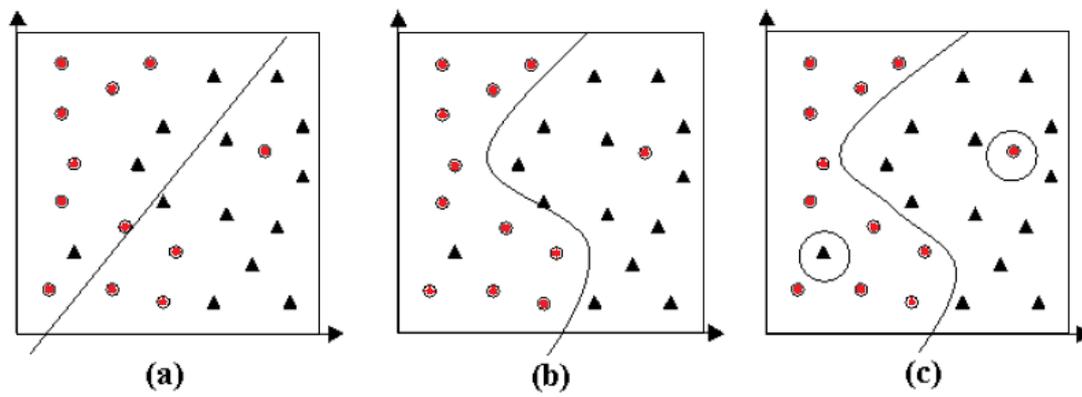
Fundamentado na teoria de aprendizagem estatística, a máquina de vetores suporte, do inglês, *Support Vector Machine* (SVM) foi desenvolvida por *Vapnik* [69] com o intuito de resolver problemas de classificação de padrões. Esta técnica, originalmente desenvolvida para classificação binária, busca a construção de um hiperplano como

superfície de decisão, de tal forma que a separação entre classes seja máxima [70]. Devido à sua eficiência em trabalhar com dados de alta dimensionalidade, os resultados da aplicação desta técnica são comparáveis aos obtidos por outros algoritmos de aprendizagem, como as redes neurais artificiais (RNAs) [71]. O aprendizado de máquina é um campo de pesquisa da Inteligência Computacional que estuda o desenvolvimento de métodos capazes de extrair conceitos (conhecimento) a partir de amostras de dados.

Em geral, os diversos algoritmos de aprendizado de máquina são utilizados de forma a gerar classificadores para um conjunto de dados. Por exemplo, seja  $f$  um classificador para o espaço de classes  $e$ ,  $F$  um conjunto de todos classificadores que um determinado algoritmo pode gerar. Este algoritmo, durante o aprendizado, utiliza um conjunto de treinamento  $S$ , composto por  $n$  pares de dados  $(x_i, y_i)$ , em que  $y_i$  representa a classe do padrão  $x_i$  para gerar um classificador particular  $f' \in F$ . Considera-se por exemplo o conjunto de treinamento da **Figura 2.23**.

Deve-se encontrar uma função que permita separar as classes “círculo” e “triângulo”. As hipóteses consideradas são ilustradas na **Figura 2.23** através das bordas, também denominadas fronteiras de decisão, traçadas entre as classes [70]. Na **Figura 2.23.c**, observa-se uma hipótese que classifica corretamente todos os exemplos do conjunto de treinamento. A função utilizada tem grandes chances de cometer erros quando confrontada com exemplos de teste distintos aos de treinamento. Esse caso representa a ocorrência de *overfitting*, em que se considera que o algoritmo memorizou os dados do conjunto de treinamento. Um outro modelo poderia desconsiderar pontos de classes opostas muito próximos entre si, pois esses dados são pouco confiáveis. A **Figura 2.23.a** representa um modelo em que se utiliza uma fronteira de decisão linear, neste caso, são desconsiderados pontos de classes opostas muito próximos entre si, obtendo-se uma classificação pouco confiável. Esta hipótese comete muitos erros, mesmo para casos simples, considerando uma ocorrência de *underfitting*, pois o classificador não é capaz de se ajustar até mesmo às instâncias de treinamento. Um compromisso entre as duas funções apresentadas anteriormente é representado na **Figura 2.23.b**, em que o preditor tem complexidade intermediária e classifica corretamente grande parte dos dados. A teoria de aprendizado estatístico visa estabelecer condições matemáticas que permitam a escolha de um classificador  $f'$  com um bom desempenho para os conjuntos de treinamento e teste. Ou seja, busca-se uma função  $f'$  capaz de classificar os dados de treinamento da forma

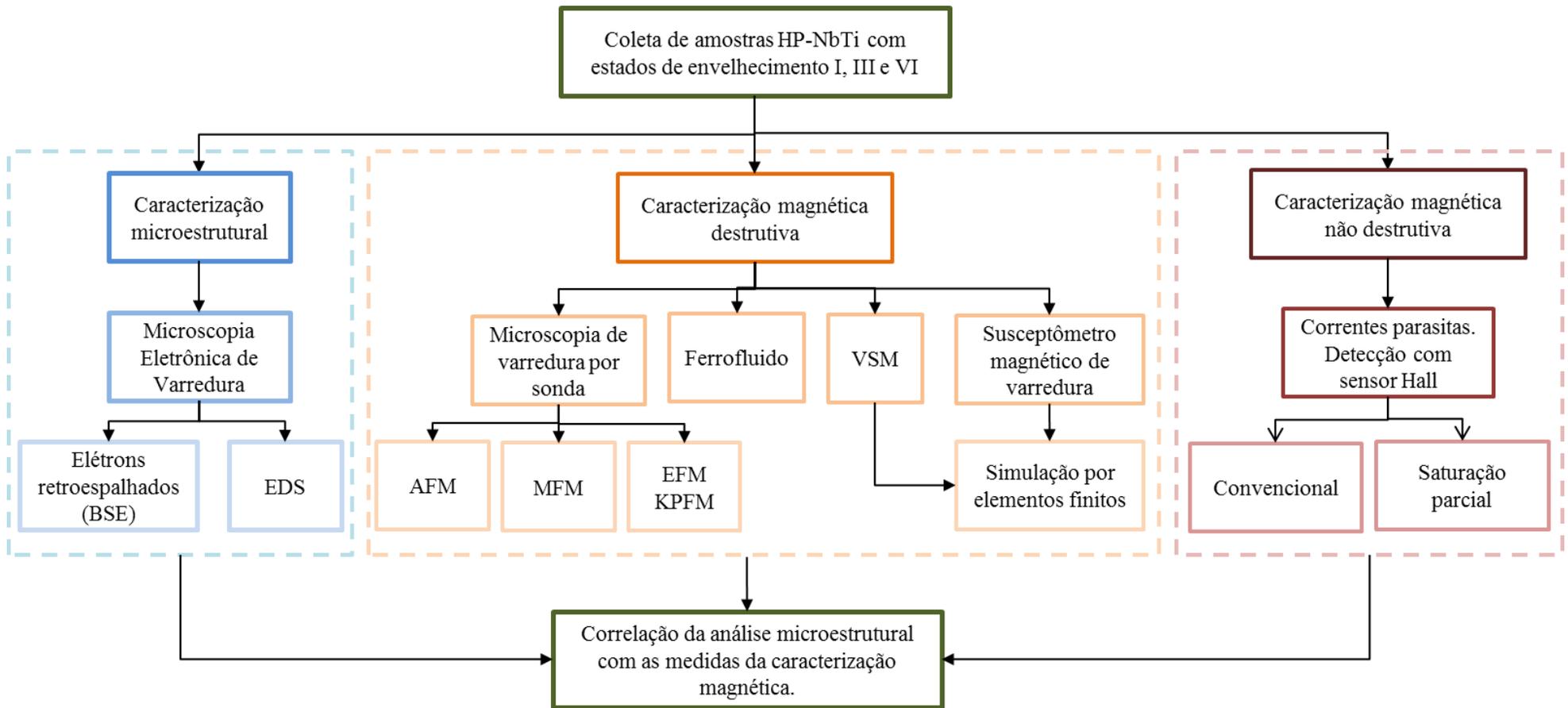
mais correta possível, sem considerar destacadamente qualquer ponto individual do mesmo [70].



**Figura 2.23.** Conjunto de dados de treinamento pertencentes a duas classes classificadas segundo três hipóteses diferentes [70].

### **3. Materiais e métodos**

Na **Figura 3.1** é apresentado o organograma metodológico com as principais técnicas empregadas na caracterização microestrutural e magnética do material estudado. A caracterização microestrutural foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura. A caracterização magnética foi realizada com o auxílio de um microscópio de varredura por sonda, pela análise por ferrofluido, pela técnica do susceptômetro magnético de varredura e pelo magnetômetro de amostra vibrante. Por fim, a caracterização magnética não destrutiva foi realizada com um sistema de correntes parasitas de desenvolvimento próprio.



**Figura 3.1.** Organograma metodológico empregado para o desenvolvimento do objetivo deste trabalho.

### 3.1. Descrição das amostras

As amostras analisadas pertencem à classe dos aços inoxidáveis austeníticos HP resistentes ao calor. A composição química da liga foi determinada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) com o analisador de carbono e enxofre, a técnica de fluorescência de raios-X e o espectrômetro de emissão atômica de plasma. Conforme observado na **Tabela 3.1**, todos os elementos da liga estão conforme a norma ASTM A-608 [19], no entanto, o Ti é um elemento adicionado indicando que o material analisado é referente a uma liga HP modificada ao nióbio e microligada ao titânio (HP-NbTi).

**Tabela 3.1.** Composição química da liga HPNb microligada ao Ti (% peso).

	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo	Nb	Ti
<b>As-cast</b>	25,5	35,0	0,54	1,3	1,6	0,02	0,006	0,01	1,13	0,083
<b>ASTM A608</b>	24-27	34-37	0,38-0,45	0,5-1,5	0,5-1,5	0,03	0,03	0,5	0,5-1,5	–

%Fe bal.

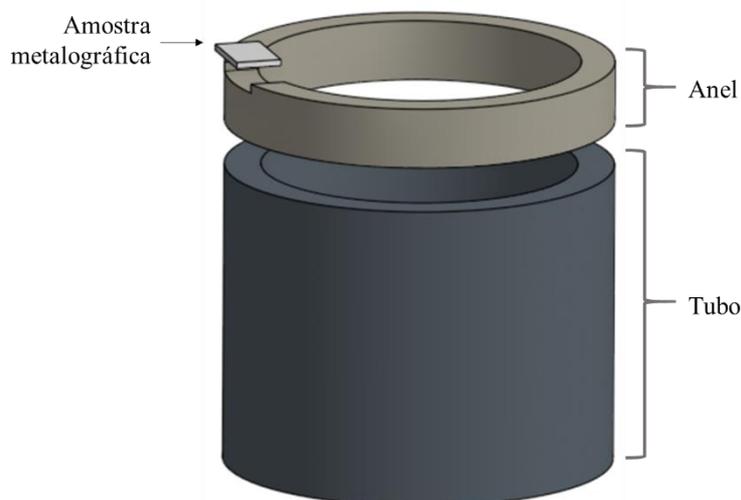
As amostras escolhidas para este estudo foram retiradas de um mesmo CTA de reforma que esteve exposta a diferentes temperaturas de operação durante 90.000 horas causando diferentes estados de envelhecimento ao longo de seu comprimento. As amostras analisadas são descritas na **Tabela 3.2**. O critério para definir o estado de envelhecimento foi baseado no trabalho estabelecido por Queiroz [25].

**Tabela 3.2.** Estado de envelhecimento e temperatura de operação das amostras utilizadas neste estudo.

Amostra	Estado de envelhecimento	Temperatura de serviço [°C]	Dimensão do tubo [mm × mm × mm]
A	I	600	110 × 12 × 100 [diâmetro × espessura × comprimento]
B	III	700-800	
C	V/VI	1.000	

A amostra C foi classificada como um estado de envelhecimento intermediário, entre V e VI, devido a não desenvolver todas as características microestruturais que seriam atribuídas a uma amostra com estado VI [25].

As amostras metalográficas foram retiradas de um anel, conforme mostrado na **Figura 3.2**, enquanto que os ensaios magnéticos não destrutivos foram realizados na superfície externa dos tubos.



**Figura 3.2.** Distribuição das amostras nas quais foram realizadas a caracterização microestrutural e magnética.

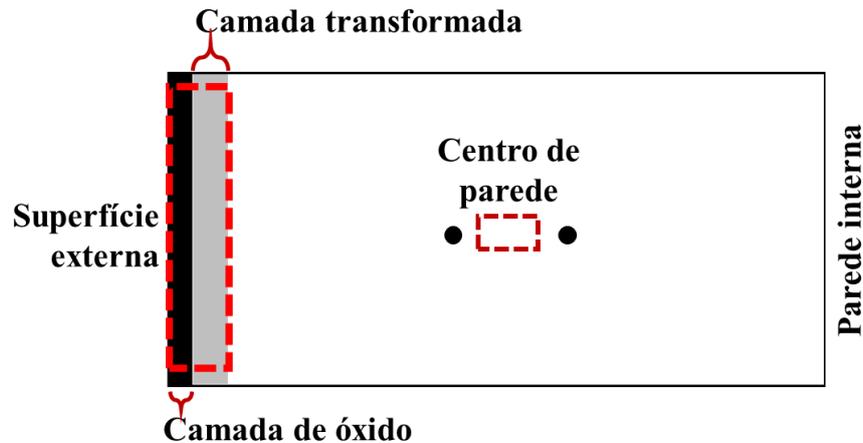
### 3.2. Metodologia para análise por microscopia eletrônica de varredura

A caracterização microestrutural foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo VERSA 3D Dual Beam com EDS acoplado, modelo EDAX EDS3. Foram realizadas análises tanto no modo de elétron retroespalhado (EBS), quanto por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS). As amostras foram cortadas na seção transversal do tubo, cujas dimensões são aproximadamente 12 mm × 12 mm × 5 mm (comprimento, largura e espessura). A preparação superficial consistiu nas seguintes etapas:

- Preparação metalográfica através de lixamento utilizando lixas com granulometria de P100 até P1500;
- Polimento com alumina de granulometria  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ ;
- Banho ultrassônico com as amostras submersas em álcool durante 5 minutos.

As micrografias foram realizadas na região próxima à parede externa e no centro de parede de cada amostra, conforme apresentado na **Figura 3.3**. Em cada região foi realizado um mapeamento EDS para determinar qualitativamente sua composição química. As micrografias próximas à parede externa apresentaram diferentes regiões devido à formação de óxidos e de uma região empobrecida de carbeto de cromo,

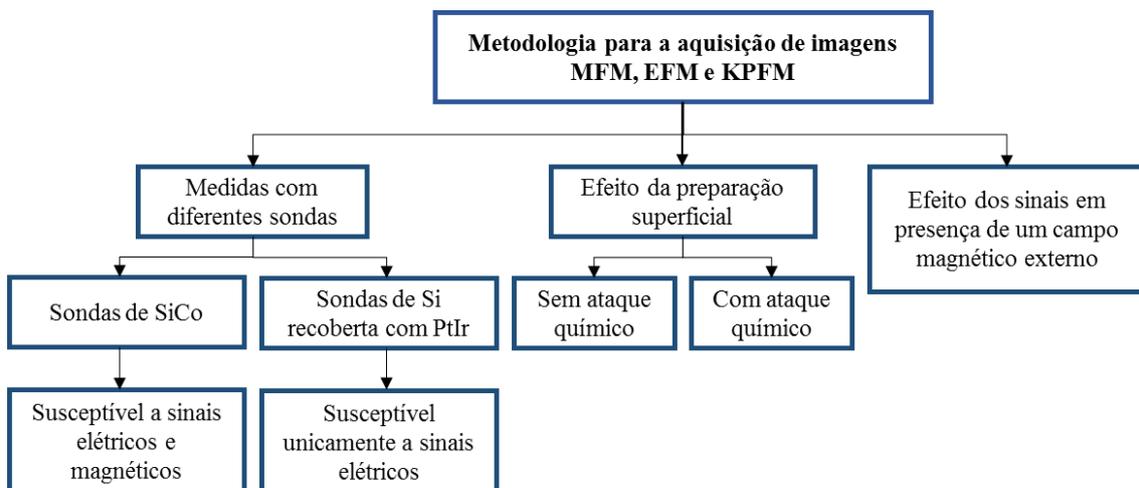
denominada de camada transformada. A combinação da camada de óxidos mais a camada transformada foi denominada de superfície externa.



**Figura 3.3.** Seção transversal das amostras. As linhas tracejadas realçam as regiões onde a análise MEV foi feita. A superfície externa está composta por uma camada de óxidos e uma região empobrecida de carbeto de cromo.

### 3.3. Metodologia para análise por microscopia de varredura por sonda

O principal objetivo de utilizar a microscopia de varredura por sonda, nos modos microscopia de força magnética (MFM), microscopia de força elétrica (EFM) e microscopia Kelvin (KPFM), é avaliar a natureza elétrica e magnética das microestruturas presentes em amostras HP que sofreram envelhecimento. Desta forma, mapas magnéticos e elétricos foram adquiridos para acompanhar a transição entre as diferentes condições microestruturais. Foi desenvolvida uma metodologia, apresentada na **Figura 3.4**, para determinar as principais variáveis que influenciam as medidas de MFM, EFM e KPFM.



**Figura 3.4.** Metodologia empregada para a análise nas amostras HP com as técnicas microscopia MFM, EFM e KPFM.

As imagens no centro de parede foram obtidas em um microscópio de força atômica modelo FlexAFM (Nanosurf) nos modos de operação AFM topografia (contato intermitente), MFM (*lift* = 120 nm), EFM (*lift* = 120 nm) e KPFM (*single pass*). Os experimentos foram realizados em uma câmara ambiental com atmosfera controlada para garantir que a amostra estivesse sob umidade entre 5-10% e temperatura de aproximadamente 24°C. Para as medidas MFM e KPFM foram utilizadas as sondas de silício recobertas com cobalto (SiCo) e para as medidas EFM foram utilizadas sondas de silício recobertas com platina-irídio (PtIr), ambas com constante de força nominal de 2,8 N/m, frequência nominal de ressonância de 75kHz, fabricante **Nanosensors**. A frequência do sinal AC nas medidas de KPFM foi ajustada em 17 kHz. A velocidade de varredura foi de 4s/linha, desta forma, cada um dos mapas de EFM, MFM e KPFM foram adquiridos em aproximadamente 60 minutos. A resolução das imagens foi de 1024 × 256 pixels. O software usado para o processamento das imagens foi o Gwyddion.

Por outro lado, as imagens MFM da superfície externa foram obtidas com o equipamento **nanoIR2-s** da **ANASYS**, utilizando sondas de SiCo da **Nanosensors**. Foi utilizado um *lift* de 100 nm com o objetivo de obter uma melhor definição dos domínios magnéticos nesta região.

Tanto a região da superfície externa como o centro de parede foram marcadas com dois pontos, como mostrado na **Figura 3.3**. Tendo estes dois pontos como referência, foi adquirida uma imagem por microscopia eletrônica de varredura para posteriormente caracterizar a mesma região por MFM e KPFM.

### **3.3.1. Contribuições dos sinais elétricos devido às sondas**

Tem sido reportado na literatura que o contraste apresentado nas imagens de MFM é atribuído a forças magnéticas, ignorando a influência de cargas elétricas na superfície [72–74]. Com o objetivo de avaliar as contribuições elétricas nas imagens de MFM, foram obtidos mapas elétricos e magnéticos na mesma região de uma amostra com estado de envelhecimento I. Foram utilizadas sondas de silício recobertas com cobalto (comumente utilizadas em MFM) e com PtIr (comumente utilizadas em EFM e KPFM). A sonda de silício recoberta com cobalto (SiCo) é susceptível a ambos os sinais elétricos e magnéticos, enquanto que a sonda de silício recoberta com platina-irídio (PtIr) é susceptível unicamente aos sinais elétricos.

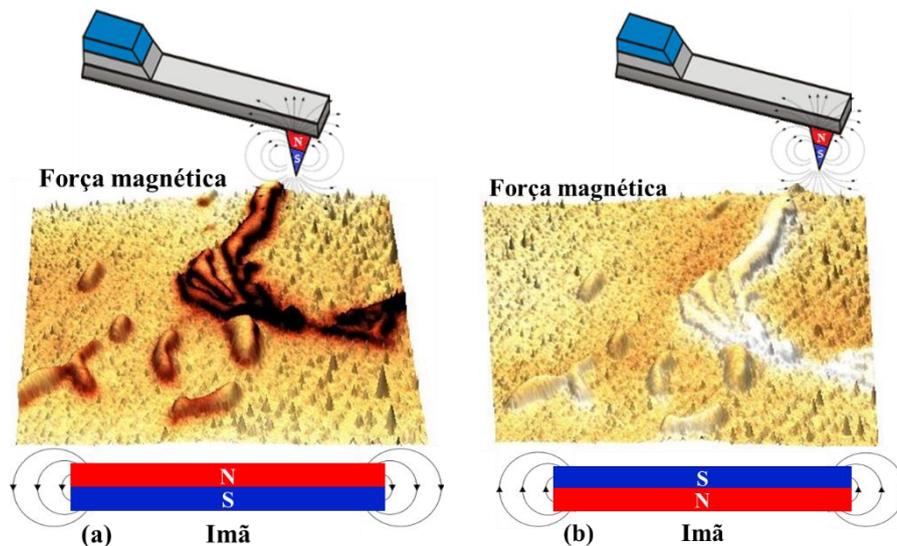
### 3.3.2. Efeito da preparação superficial nas medidas MFM e KPFM

Com o objetivo de observar a influência do acabamento superficial nas medidas MFM e KPFM foi analisada uma amostra com e sem ataque químico. A preparação superficial das amostras foi a mesma utilizada na análise em MEV, **seção 3.2**. Entretanto, foi utilizado um ataque eletrolítico nestas amostras aplicando-se uma tensão de 5V por um tempo de, no máximo, 2 segundos em um banho no eletrólito de 63% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ácido fosfórico), 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico) e 22% H<sub>2</sub>O.

### 3.3.3. Resposta dos sinais magnéticos em presença de um ímã

Para diferenciar os sinais magnéticos reais na imagem de MFM, a amostra foi posicionada sobre um ímã 27 mT e a sonda de SiCo foi magnetizada com um ímã de neodímio de aproximadamente 0,46 T. A orientação magnética da sonda SiCo manteve-se igual no decorrer das medidas devido à sua alta histerese.

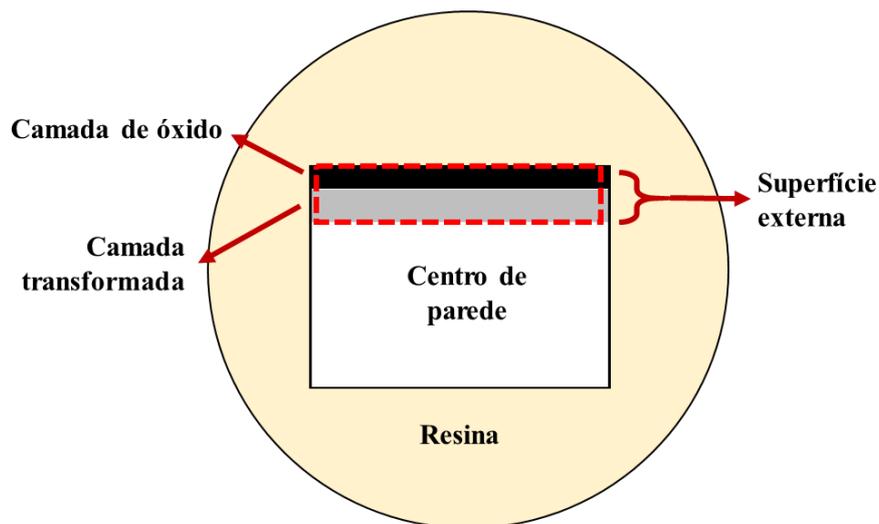
Dependendo da orientação do ímã com respeito à sonda, a configuração da medida pode estar em modo repulsivo ou atrativo. Observa-se na **Figura 3.5.a** que a configuração da amostra está no modo atrativo. Uma vez invertida a polaridade do ímã, verifica-se a inversão do sinal real MFM, **Figura 3.5.b**. A metodologia de magnetizar a amostra surgiu a partir do trabalho de Stevens *et al* [44], onde os autores posicionaram amostras de aço HP carburizadas sobre um ímã durante 48 horas antes da aquisição da medida, com o objetivo de alinhar os domínios magnéticos. No presente trabalho, escolheu-se utilizar um ímã durante a medida para garantir que os domínios magnéticos estejam sempre alinhados.



**Figura 3.5.** Configuração da medida para observar a resposta magnética dos sinais no modo (a) atrativo e (b) repulsivo.

### 3.4. Microscopia ótica e caracterização magnética com ferrofluido

Com o objetivo de revelar a resposta magnética da microestrutura próxima à parede externa das amostras envelhecidas, foi utilizada a caracterização magnética com ferrofluido. As amostras foram embutidas, em resina, e preparadas com lixas de granulometria P320 até P1500, com posterior polimento de  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$  com panos NAP e DAC, respectivamente. Como solução de polimento foram utilizadas soluções com pasta de diamante e alumina também de  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ , respectivamente. Foram realizados ensaios com os ferrofluidos da série EMG 900 (produzidos e fornecidos pela empresa denominada *FerroTec*) que utilizam óleo mineral como solvente. Devido a estudos prévios [75], o ferrofluido com maior adaptabilidade para expor as informações magnéticas demonstrou-se ser o EMG 909 na diluição de 2 gotas de ferrofluido para 30 gotas de óleo mineral. A **Figura 3.6** mostra a configuração das amostras e, em linhas tracejadas, a região de análise. O procedimento utilizado neste trabalho foi baseado na metodologia desenvolvida por *Kling* [75].



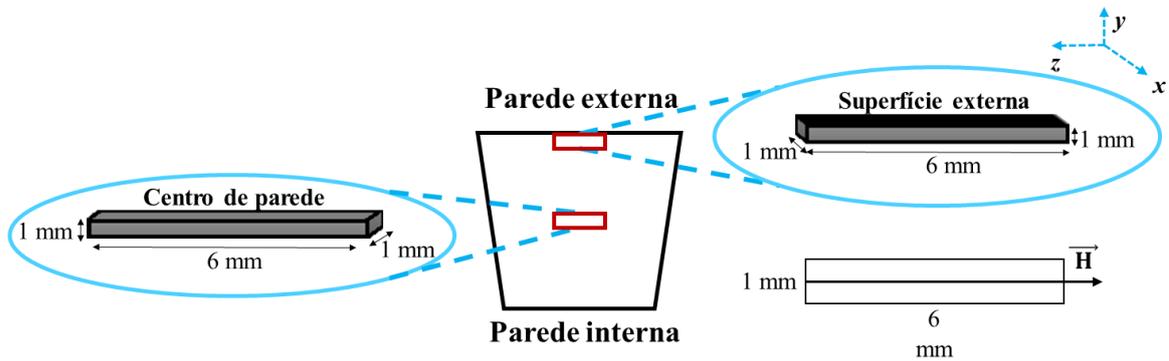
**Figura 3.6.** Configuração das amostras para a caracterização magnética por ferrofluido. As linhas tracejadas indicam a região para a obtenção das micrografias óticas.

Após a preparação superficial das amostras, foram obtidas micrografias, através de microscopia ótica, com e sem o ataque magnético. A fim de obter imagens da superfície externa ainda sem ataque, as amostras foram levadas no microscópio ótico, **Axio Imager.M1m – Zeiss**, para a captura sistemática de imagens. Após a obtenção dessas imagens, foi aplicado a solução de ferrofluido na superfície devidamente preparada. Subsequente a este procedimento, as amostras foram levadas ao microscópio ótico e novas imagens foram obtidas. Posterior à obtenção das micrografias, foi utilizado o software **Image-Pro Plus 7** para dimensionar a espessura da região com resposta magnética.

### 3.5. Magnetômetro de amostras vibrante (VSM)

Para determinar a natureza macroscópica magnética das amostras, as curvas de magnetização foram obtidas com o magnetômetro de amostra vibrante da marca **Lake Shore – Modelo 7404**. Com o objetivo de maximizar a resposta magnética da superfície externa, reduzir o efeito do centro de parede e eliminar a influência causada pelo fator de desmagnetização [68], foram retirados paralelepípedos da parede externa com dimensões de  $1,0 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm} \times 6,0 \text{ mm}$ , aproximando a geometria a um fio conforme definido no trabalho de *Stevens et al* [68]. As amostras retiradas do centro de parede também foram analisadas com estas dimensões. O campo magnético aplicado  $\vec{H}_z$  é normal à superfície

externa (plano  $xy$ ), como mostrado na **Figura 3.7**. As amostras foram submetidas a uma intensidade de campo magnético entre 0 e 400 kA/m.

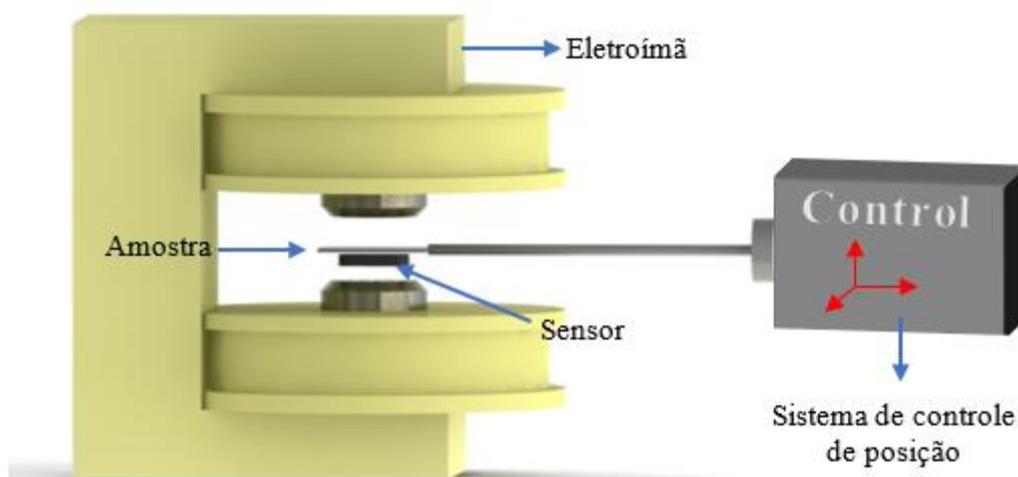


**Figura 3.7.** Amostras retiradas da parede externa e do centro de parede para análise VSM. Campo magnético aplicado ( $\vec{H}_z$ ) normal ao plano  $xy$ .

### 3.6. Susceptômetro magnético de varredura

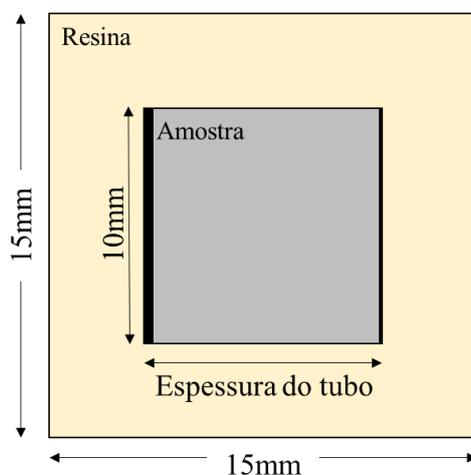
A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é a grandeza que caracteriza a resposta de um material magnético quando exposto a um campo magnético, que pode ser estático (DC) ou dinâmico (AC) [50]. Existem diversas técnicas para medir a susceptibilidade magnética, tais como: método de força, indução e ressonância [51]. O presente trabalho utilizou um susceptômetro de varredura desenvolvido pelo **Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas** do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este equipamento aplica um campo magnético DC, produzido por um eletroímã, sobre a amostra em análise. Este campo magnetiza a amostra que, de acordo com suas propriedades magnéticas, induz um campo magnético detectado por um sensor Hall, conforme observado na **Figura 3.8**. A amostra é colada no porta-amostra posicionado sobre um suporte. O sensor e o porta-amostra são situados no meio dos polos do eletroímã para garantir à amostra uma intensidade de campo magnético máxima aplicada no eixo  $z$  e para que o sensor detecte o campo magnético induzido ( $B_z$ ). O suporte e o porta-amostra são deslocados por meio de um atuador, realizando uma varredura da amostra no plano  $xy$ . Para o controle do sistema e aquisição de dados são utilizados como interface os softwares **Labview** e **Matlab®**.



**Figura 3.8.** Desenho esquemático do susceptômetro magnético de varredura utilizado neste estudo.

As amostras de análise foram cortadas na seção transversal do tubo, cujas dimensões são de aproximadamente  $13 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1,7 \text{ mm}$ . Cada amostra foi embutida em um molde de resina com dimensões de  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1,9 \text{ mm}$ , conforme mostrado na **Figura 3.9**.



**Figura 3.9.** Dimensões das amostras para a análise com o susceptômetro magnético de varredura.

### 3.6.1. Modelo analítico para determinar as curvas de magnetização

Com o objetivo de realizar uma análise quantitativa dos resultados obtidos com o susceptômetro magnético de varredura, foi utilizado um modelo analítico que permite quantificar a magnetização das amostras a partir dos mapas do campo magnético induzido. O modelo pode ser aplicado em regiões uniformemente magnetizadas que representam prismas retangulares, sendo uma condição necessária para que o modelo seja

válido. Desta forma, devido ao prisma apresentar uma magnetização  $M_z$  uniforme, a componente  $z$  do campo magnético  $B_z(x,y,z)$ , gerado em qualquer ponto, pode ser escrito conforme apresentado na **Equação 3.1** [52,76].

$$B_z(x,y,z) = -\frac{\mu_0 M_z}{4\pi} [F(-x,y,z) + F(-x,y,-z) + F(-x,-y,z) + F(-x,-y,-z) + F(x,y,z) + F(x,y,-z) + F(x,-y,z) + F(x,-y,-z)]$$

**Equação 3.1.**

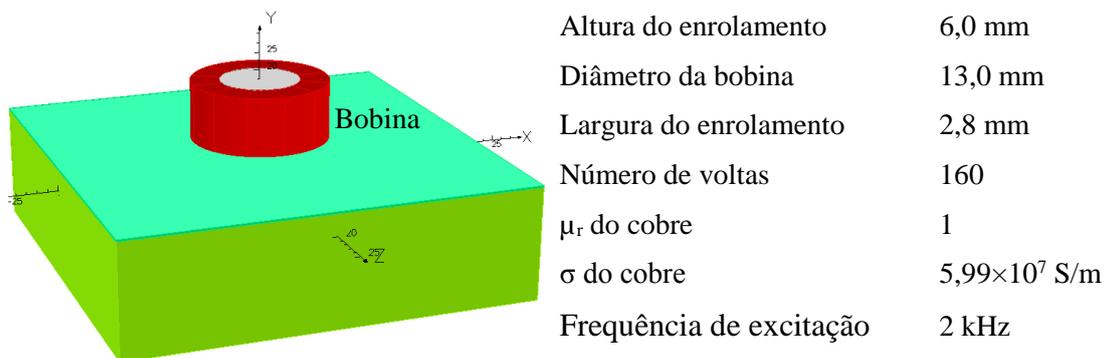
A função  $F$  é definida pela **Equação 3.2**, onde  $2a$ ,  $2b$  e  $2c$  são as dimensões do prisma nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente, e  $\mu_0$  é a permeabilidade do espaço livre (vácuo).

$$F(x,y,z) = \arctan \frac{(x+a)(y+b)}{(z+c)\sqrt{(x+a)^2 + (y+b)^2 + (z+c)^2}}$$

**Equação 3.2**

### 3.7. Modelo computacional

Para ter uma estimativa da profundidade de penetração das correntes induzidas nas amostras foi realizada uma simulação computacional no software de elementos finitos **OPERA®**, no modulo **3D/Elektra**. As características da bobina que foram inseridas no modelo virtual são descritas na **Figura 3.10**.



**Figura 3.10.** Propriedades da bobina utilizadas no modelo virtual.

Com o objetivo de observar a influência da superfície externa na profundidade de penetração das correntes parasitas, a estrutura do aço virtual está composta por duas camadas. Em uma camada são atribuídas as propriedades magnéticas da superfície externa e na outra camada são aplicadas as propriedades do centro de parede. Uma vez definidas a geometria e as propriedades do sólido virtual, é gerada uma malha volumétrica

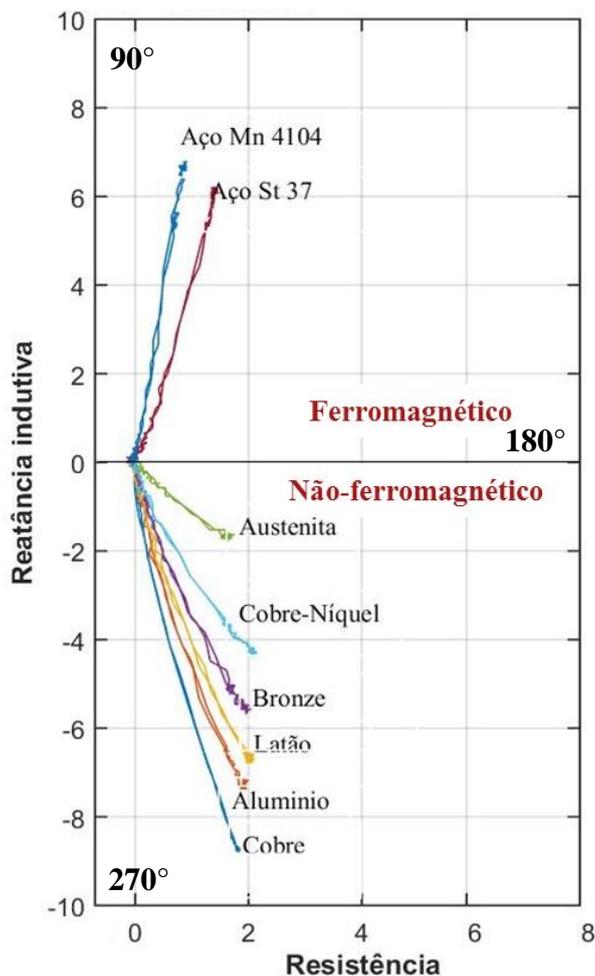
(elementos tetraédricos) no universo que será solucionado o problema. A malha deverá ser refinada na região do *lift-off*, na bobina e na camada correspondente à superfície externa, devido ao fato de serem as regiões de interesse.

### 3.8. Técnica de correntes parasitas convencional

Conforme descrito na **seção 2.3.1**, o ensaio por correntes parasitas é amplamente utilizado na detecção de defeitos e na caracterização microestrutural de materiais condutores elétricos devido à sua grande sensibilidade em medir variações de permeabilidade magnética e/ou condutividade elétrica.

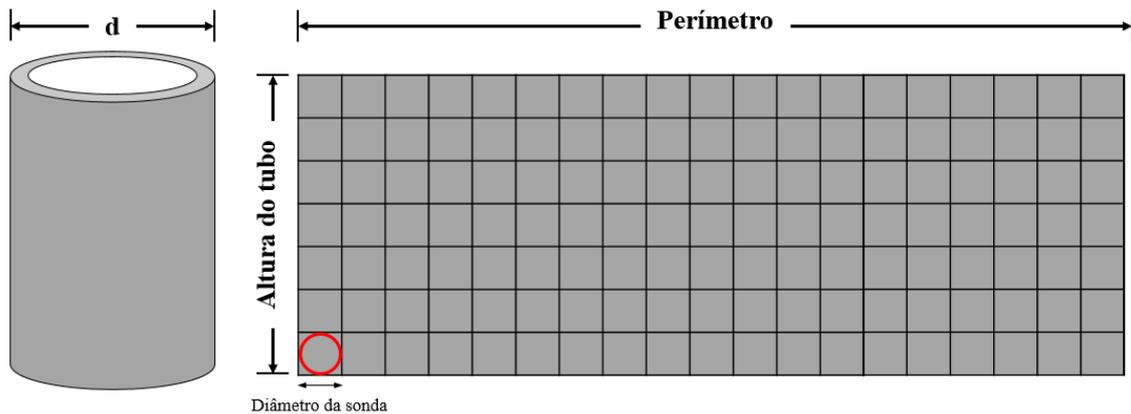
Inicialmente foi utilizada uma sonda absoluta desenvolvida pelo LNDC, com diâmetro de 22 mm cuja frequência de operação está entre 1 kHz e 8 kHz. O equipamento comercial utilizado para o ensaio de correntes parasitas foi o **OmniScan MX ECA – Olympus**. Uma grande vantagem deste aparelho é sua fácil adaptação a sondas desenvolvidas em laboratório, pois aceita como entrada conexões do tipo BNC. Sua faixa de frequência de operação é de 1 kHz a 20 MHz, no entanto, a aquisição dos sinais não é eficiente, sendo um dos motivos para o desenvolvimento de um sistema próprio de aquisição e medida, conforme será mostrado no **item 3.9**.

Com o auxílio do **OmniScan Olympus** foram caracterizadas as amostras A, B e C. Como parâmetro de análise foi utilizado o ângulo de fase do plano de impedância. Para classificar as amostras foi estabelecido o seguinte critério: sinais com ângulo de fase entre 90° e 180° descrevem o comportamento de um material ferromagnético e sinais com ângulo de fase entre 180° e 270° descrevem o comportamento de um material não-ferromagnético, conforme mostrado na **Figura 3.11**. Assim, variações de fase seriam atribuídas a alterações microestruturais do material [6]. A frequência de operação utilizada foi de 5 kHz, de acordo a trabalhos anteriores [13].



**Figura 3.11.** Plano de impedância de um bloco de calibração. O primeiro quadrante representa o comportamento de materiais ferromagnéticos e o quarto quadrante de materiais não-ferromagnéticos.

Os tubos foram segmentados em 13 colunas e 8 linhas, **Figura 3.12**, apresentando um total de 104 regiões. De cada região obteve-se o ângulo de fase, os quais foram plotados em um mapa de contraste utilizando-se o software **Matlab** como ferramenta de visualização. Sobre cada região foram feitas cinco medidas para garantir que o desvio padrão associado a cada uma seja mínimo.

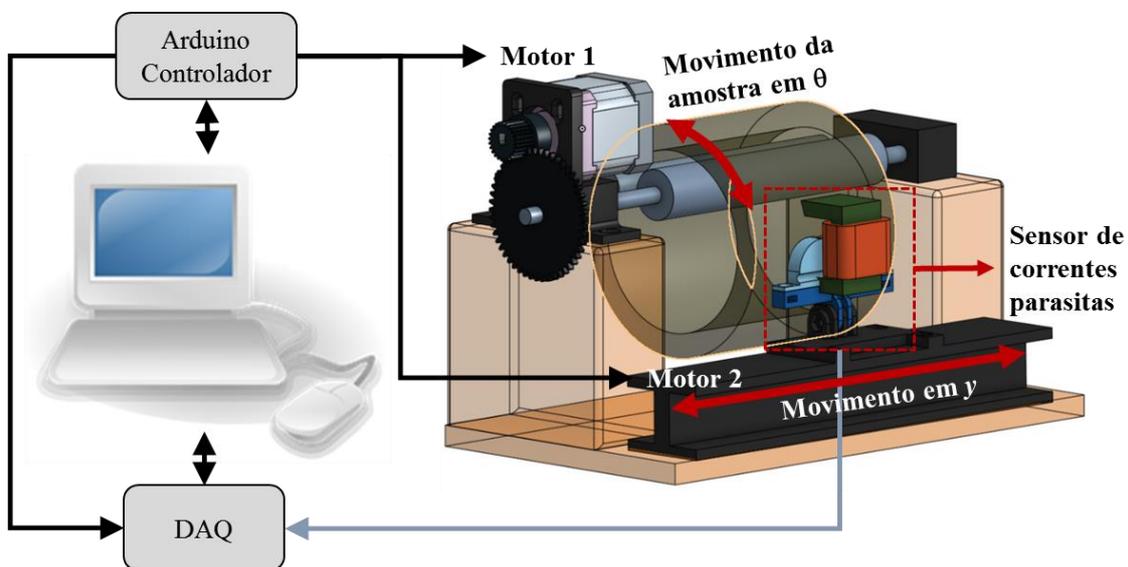


**Figura 3.12.** Distribuição dos pontos na superfície externa das amostras para inspeção com a técnica de correntes parasitas.

### 3.9. Desenvolvimento de um sistema próprio de correntes parasitas: bobina de excitação com um sensor de efeito Hall

#### 3.9.1. Arquitetura do sistema

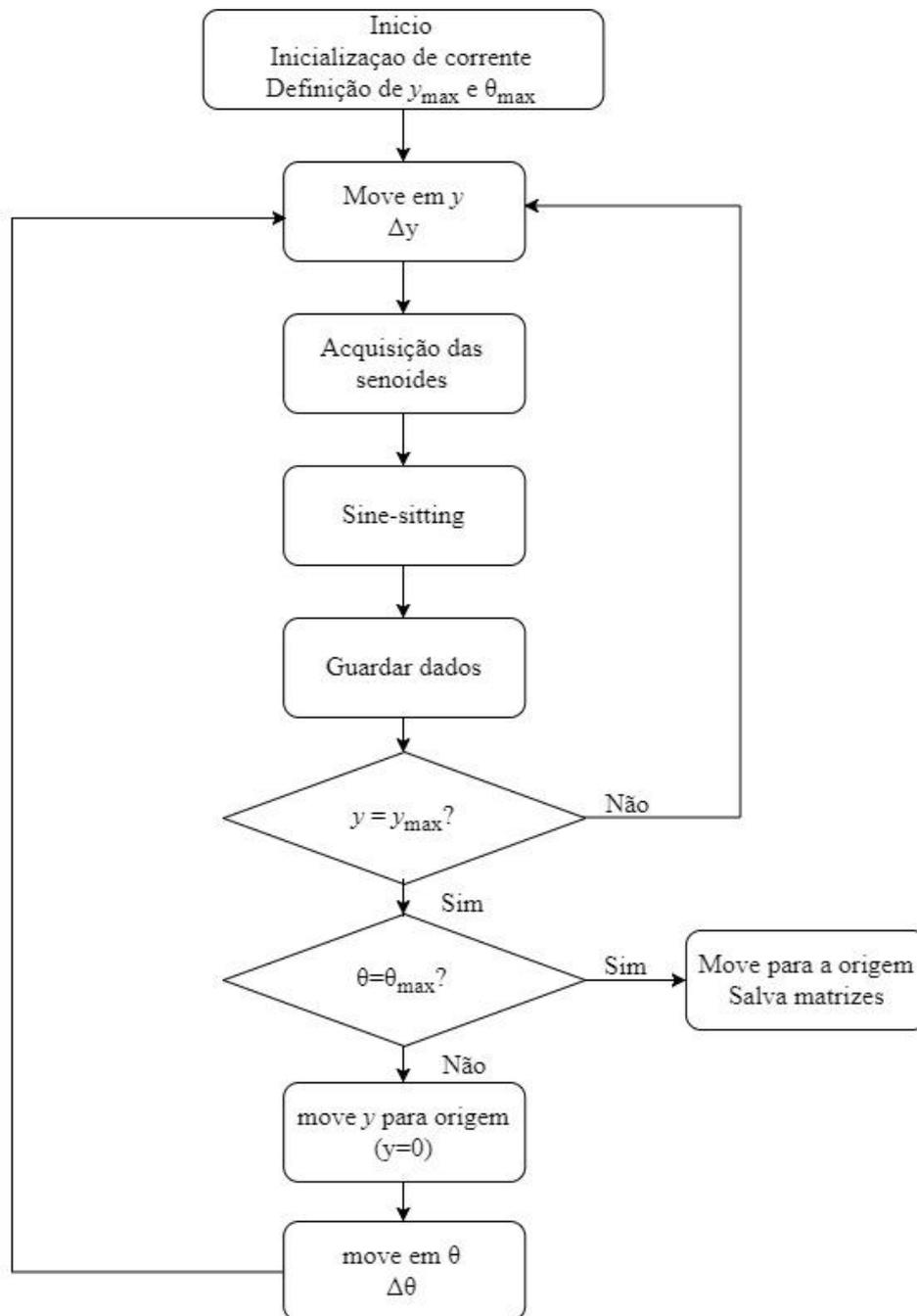
A arquitetura do sistema de medida apresenta-se na **Figura 3.13**. As medidas do sistema foram realizadas utilizando um sistema automatizado, com dois graus de liberdade ( $y, \theta$ ).



**Figura 3.13.** Arquitetura completa do sistema. Comunicação entre o controlador (Arduíno), a placa de aquisição (DAQ) e os motores.

O sistema é controlado por um **Arduíno Uno**, o qual controla dois motores, um deles movimenta o sensor ao longo do comprimento do tubo ( $y$ ) enquanto o outro roda a amostra angularmente ( $\theta$ ). A área mapeada é de aproximadamente  $100 \text{ mm} \times 360 \text{ mm}$

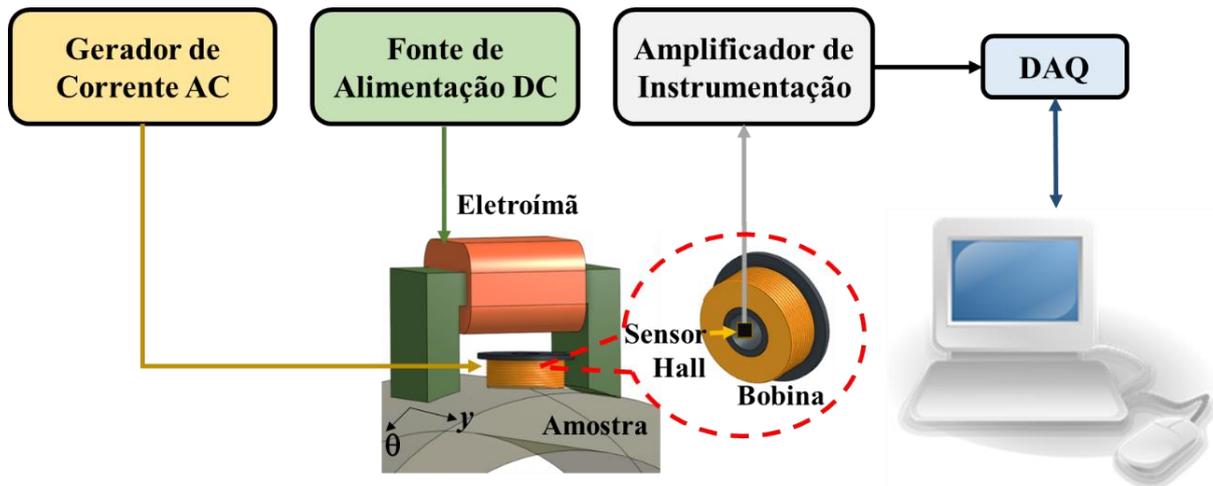
[comprimento ( $y_{\max}$ )  $\times$  perímetro ( $\theta_{\max}$ )]. Por amostra foram adquiridas 1000 medidas de amplitude [V], fase [°] e *off-set* [V]. Desta forma, o controlador do sistema tem como função determinar a posição do sensor, guardar estes valores e em seguida transmiti-los para o computador. A aquisição dos sinais é realizada através do conversor ADC da DAQ (Data Acquisition) da *National Instruments*. O sinal adquirido é tratado pelo algoritmo de adaptação de senóide (*sine fitting*), que será explicado na seção 3.9.3. Na Figura 3.14 mostra-se o fluxograma do código para a movimentação dos motores e para a aquisição dos dados.



**Figura 3.14.** Fluxograma do código para a movimentação da amostra e a aquisição dos sinais.

### 3.9.2. Sensor de correntes parasitas e sistema de aquisição.

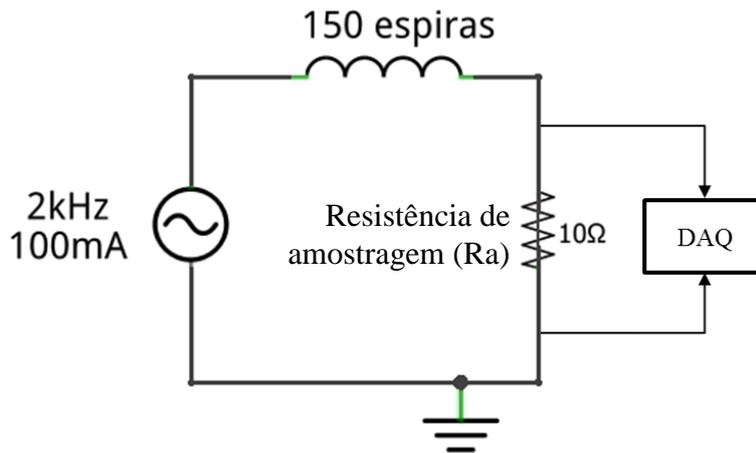
O sensor é composto por elementos responsáveis pela criação e detecção das correntes parasitas. A distância entre o sensor e a superfície da amostra é de aproximadamente 1 mm, mantendo o *lift-off* constante. A **Figura 3.15** apresenta os principais componentes do sensor: bobina de excitação, eletroímã, gerador de corrente AC e DC, sensor Hall, amplificador de instrumentação e sistema de aquisição.



**Figura 3.15.** Componentes e configuração do sensor de correntes parasitas.

#### 3.9.2.1. Bobina

A bobina consiste em um enrolamento de fio de cobre (AWG 28) com 150 espiras (10 camadas e 15 voltas por camada). O diâmetro interno e externo da bobina é de 5,7 mm e 20,0 mm, respectivamente. Conforme observado na **Figura 3.16**, uma resistência de  $10 \Omega$  é conectada em série com a bobina a fim de medir a corrente de saída. A aquisição deste sinal foi realizada nos terminais da resistência de amostragem ( $R_a$ ) através da placa de aquisição (DAQ).



**Figura 3.16.** Configuração da bobina de excitação, alimentada por uma fonte de corrente AC e conectada em série com uma resistência de amostragem  $R_a$ .

### 3.9.2.2. Gerador de corrente de excitação

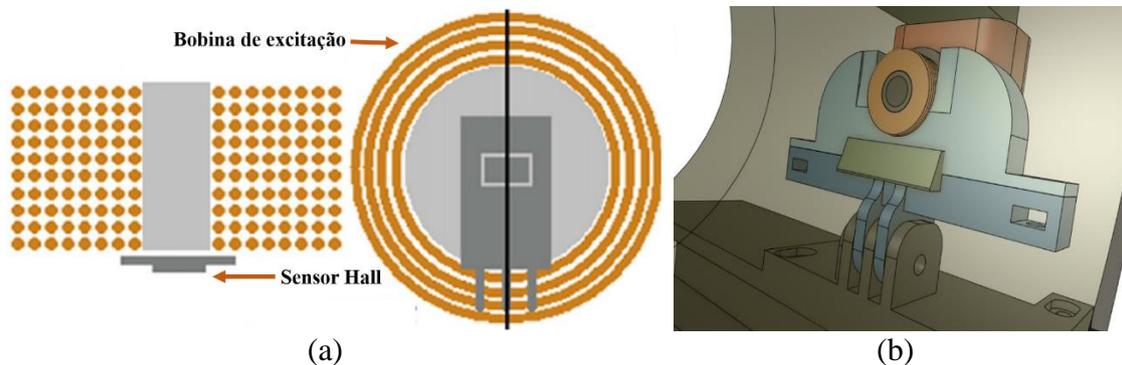
No ensaio de correntes parasitas deve-se garantir que a amplitude do campo magnético gerado pela bobina seja sempre a mesma ao longo do tempo. Devido a impedância da bobina mudar com as variações da condutividade elétrica do material, permeabilidade magnética, presença de defeitos, etc., não é recomendável realizar a alimentação da bobina por tensão, pois, se assim fosse, a corrente de excitação e o campo de excitação iriam variar com a impedância da bobina. Por este motivo, torna-se necessário alimentar a bobina com uma corrente de amplitude fixa.

Assim, a bobina foi alimentada com uma corrente alternada gerada com o calibrador **FLUKE 5700A**, cuja amplitude foi de 100 mA e frequência de 2 kHz. Ao ser imposta a corrente AC na bobina de excitação são produzidos campos magnéticos alternados que induzem as correntes parasitas desejadas.

### 3.9.2.3. Sensor de efeito Hall

Foi escolhido um sensor de efeito Hall como elemento de detecção (CYSJ362A da ChenYang Technologies) e foi adicionado um amplificador de instrumentação externo (INA118 da Texas Instruments). Este sensor pode suportar grandes campos magnéticos sem saturar, sendo uma característica importante neste trabalho, devido a ser necessário implementar um sistema de saturação magnética. O sensor tem uma sensibilidade de 3,5 mV/mT, que é alimentado por uma fonte de alimentação de  $\pm 5V$ . O tamanho do sensor encapsulado é de 2,70 mm  $\times$  2,35 mm  $\times$  0,95 mm e diâmetro nominal de 300  $\mu$ m.

O sensor Hall foi posicionado no centro da bobina de excitação conforme mostrado na **Figura 3.17.a**. A **Figura 3.17.b** mostra o sensor integrado no sistema.

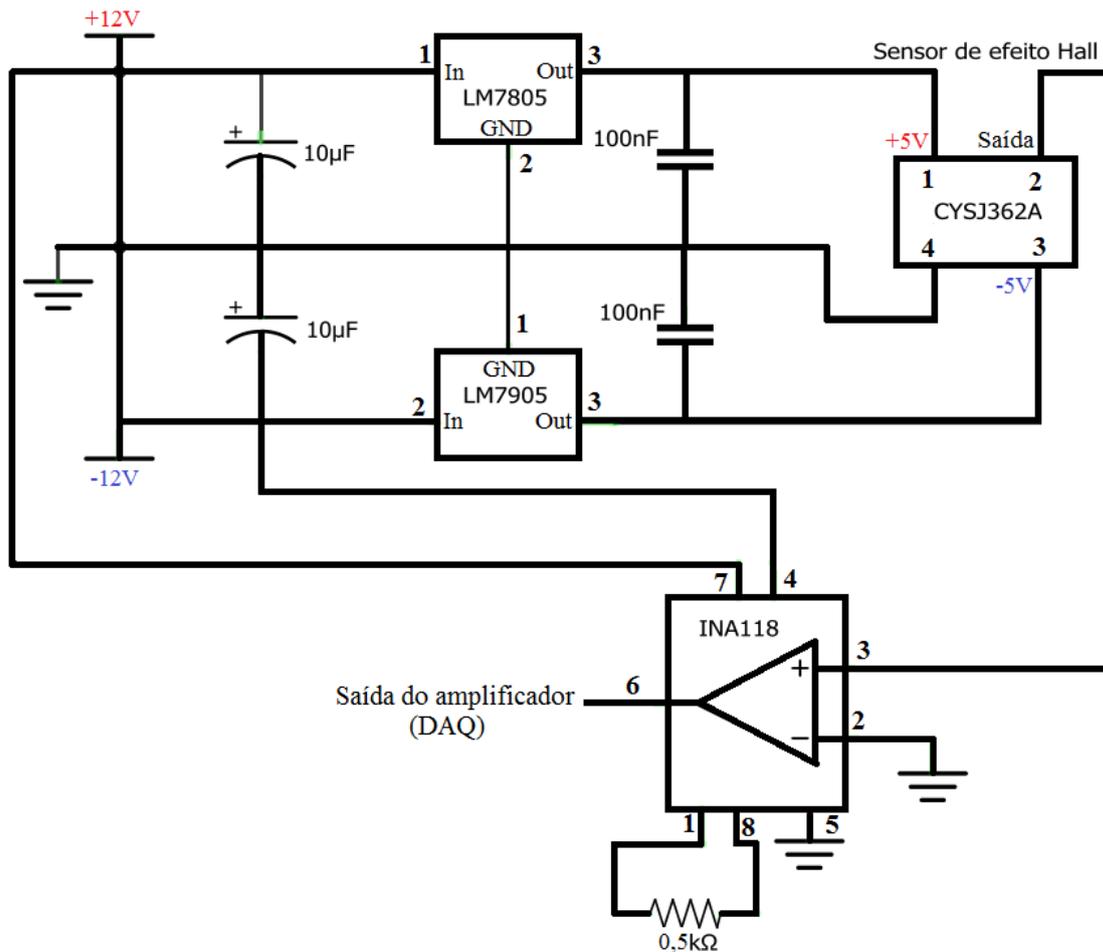


**Figura 3.17.** (a) Sensor Hall posicionado no centro da bobina. (b) Sonda posicionada no sistema.

#### 3.9.2.4. Amplificador de instrumentação

Com o objetivo de amplificar o sinal de saída do sensor Hall, foi utilizado o amplificador de instrumentação INA118, o qual requer uma alimentação DC de  $\pm 12V$ . Com o objetivo de utilizar uma única fonte de alimentação, tanto para o sensor Hall como para o amplificador, foram utilizados dois reguladores de tensão (LM7805 e LM7905) os quais permitiram ajustar a voltagem que alimenta o Hall. Desta forma, o amplificador foi alimentado por  $\pm 12V$  e o Hall por  $\pm 5V$ , conforme observado na **Figura 3.18**.

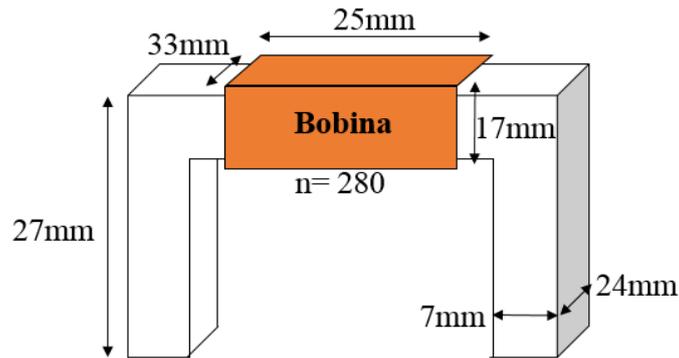
Desta forma tem-se dois sinais de saída, o sinal de referência (obtido da resistência de amostragem) e o segundo adquirido no terminal 6 do amplificador INA118, que varia de acordo às propriedades do material testado.



**Figura 3.18.** Configuração do sensor Hall CYSJ362A e do amplificador INA118.

### 3.9.2.5. Eletroímã

Conforme reportado na literatura [8,9,33], existe uma forte influência dos óxidos externos na resposta magnética do material. Com o objetivo de saturá-los foi utilizado um eletroímã, o qual é constituído de 280 espiras (AWG = 23) em volta de um núcleo ferromagnético em forma de “U”, **Figura 3.19**. O eletroímã é alimentado com a fonte de alimentação DC da **Agilent E3631A**. Diferentes correntes foram testadas com o objetivo de escolher a corrente apropriada que gere o campo magnético que sature a camada externa dos tubos.



**Figura 3.19.** Dimensões e características do eletroímã empregado para gerar um campo magnético (H) que permita saturar parcialmente a camada externa das amostras.

### 3.9.3. Processamento dos sinais adquiridos

Os sinais analógicos são provenientes de duas tensões senoidais: a tensão dos terminais da resistência de amostragem (Ra, **Figura 3.16**), medida a partir da corrente aplicada na bobina de excitação (senoide 1), e a outra tensão é a saída do sensor magnético após sinal ser amplificado (senoide 2). Para o processamento de ambos os sinais foi utilizado o algoritmo de adaptação de senoide (*sine fitting*) de três parâmetros. Este algoritmo é usado para extrair os parâmetros de um sinal senoidal a partir de um conjunto de observações, permitindo também a compressão da informação processada de modo a facilitar a transmissão da informação, por exemplo, para um computador. Para digitalizar os sinais analógicos foi utilizada a placa de aquisição da *National Instrument USB-6363*. O código utilizado apresenta-se no **Anexo A**.

Os parâmetros relevantes destas senoides para o objetivo final do sistema de correntes parasitas são: a defasagem entre ambas as senoides ( $\varphi$ ), a amplitude (A) e o valor médio (*off-set*) da senoide 2. A amplitude da senoide 1 é sempre constante, pois a corrente aplicada à bobina de excitação provém do gerador de corrente (que impõe uma corrente senoidal de amplitude constante independentemente da variação da impedância de carga). No entanto, a amplitude, a fase e o valor médio da senoide 2 dependem do campo magnético secundário, conseqüentemente, os parâmetros irão mudar de acordo com as propriedades do material. O sinal adquirido pode ser representado pela **Equação 3.3**, onde C é o parâmetro *off-set* e f é a frequência de excitação.

$$Y(t) = A_I \cos(2\pi ft) + A_Q \sin(2\pi ft) + C \quad \text{Equação 3.3}$$

A amplitude  $A$  pode ser estimada em função das amplitudes de fase ( $A_I$ ) e de quadratura ( $A_Q$ ), conforme mostrado na **Equação 3.4**. A fase ( $\varphi$ ) pode ser calculada com a **Equação 3.5**.

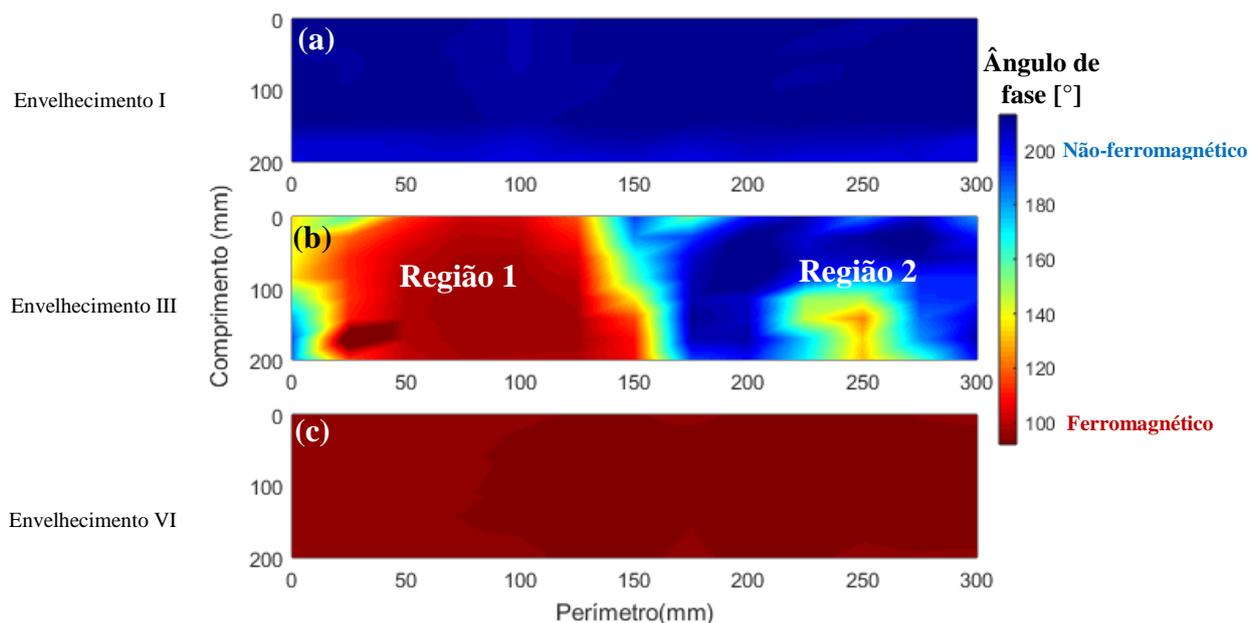
$$A = \sqrt{A_I^2 + A_Q^2} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\varphi = \arctan\left(-\frac{A_Q}{A_I}\right) \quad \text{Equação 3.5}$$

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Resultados com a técnica de correntes parasitas convencional

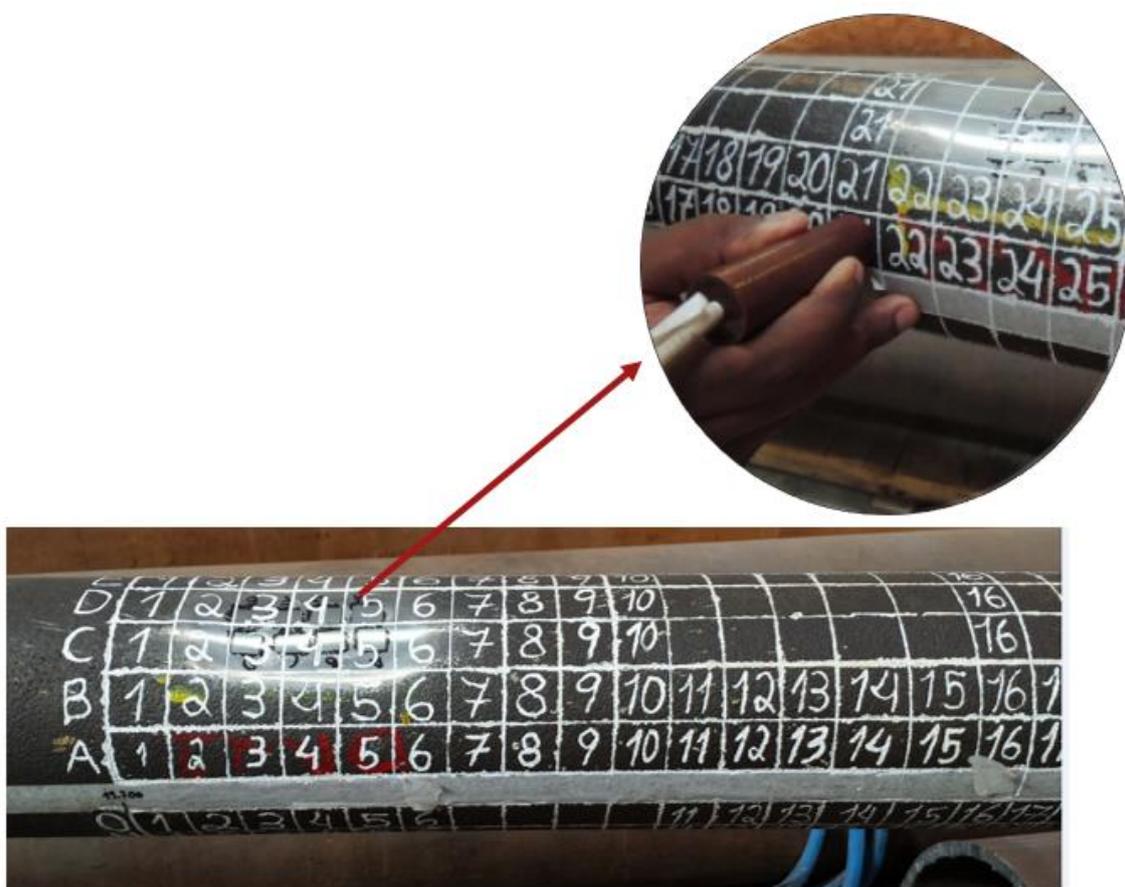
O mapa de contraste da amostra A, construído com os valores de ângulo de fase obtidos com a técnica de correntes parasitas convencional, exibiu um comportamento homogêneo ao longo do perímetro e do comprimento, **Figura 4.1.a**. O ângulo de fase da amostra A foi de  $207^{\circ} \pm 6^{\circ}$ , podendo ser classificado com comportamento não ferromagnético, seguindo o critério estabelecido no **item 3.8, Figura 3.11**. Na literatura já foi reportado o comportamento paramagnético deste material no estado bruto de fusão [44,45,77]. Por outro lado, a amostra B apresentou uma grande variação do ângulo de fase, **Figura 4.1.b**, e por isso essa amostra foi classificada em duas regiões. A região 1 apresentou um ângulo de fase de  $103^{\circ} \pm 8^{\circ}$  e a região 2 um ângulo de fase de  $170^{\circ} \pm 26^{\circ}$ . De cada região foram retiradas amostras metalográficas para serem caracterizadas com as diferentes técnicas. O comportamento não-uniforme desta amostra pode ser atribuído a um gradiente de temperatura ao longo do perímetro do tubo, favorecendo a formação de uma superfície externa com propriedades diferentes. Por outro lado, a amostra C apresentou um comportamento homogêneo, com ângulo de fase de  $93^{\circ} \pm 2^{\circ}$ , associado a um material ferromagnético, **Figura 4.1.c**. A diferença na resposta magnética das três amostras, é devido a estarem expostas a diferentes temperaturas de operação, causando os estados de envelhecimento de I ao VI conforme mostrado na **Tabela 3.2**.



**Figura 4.1.** Mapa de contraste construído a partir do ângulo de fase do plano de impedância da técnica por correntes parasitas nas amostras (a) A, (b) B e (c) C.

#### 4.1.1. Influência da microestrutura próxima à parede externa.

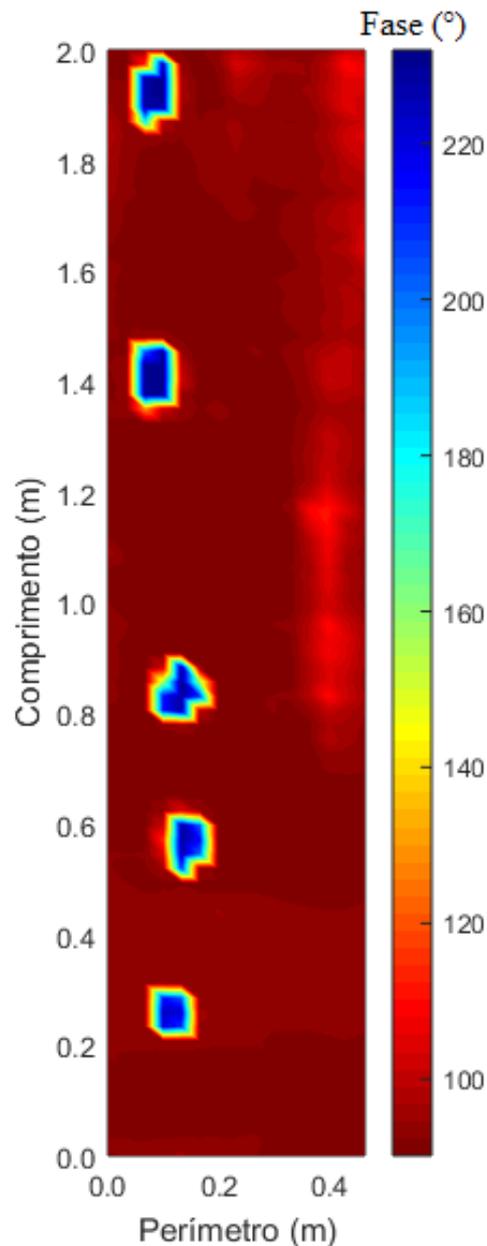
A influência da superfície externa nas medidas de correntes parasitas foi determinada através da inspeção realizada num segmento de dois metros (2 m) de uma coluna de reforma que esteve em operação durante 107.000 horas. Previamente à inspeção por correntes parasitas, algumas regiões da coluna foram devastadas para retirar a superfície externa e obter as réplicas metalográficas nessas regiões. O procedimento para obter as réplicas metalográficas não é detalhado na presente tese de doutorado devido a fugir do escopo do trabalho. Na **Figura 4.2** observa-se um círculo tracejado em vermelho, indicando a região da superfície externa que foi devastada.



**Figura 4.2.** Coluna na qual foi realizada inspeção por correntes parasitas convencional. A linha tracejada em vermelho indica a região que foi devastada a superfície externa.

Na **Figura 4.3** observa-se o mapa de contraste com os valores do ângulo de fase do sinal de correntes parasitas. A partir deste mapa, são observadas cinco regiões com um ângulo de fase de aproximadamente  $220^\circ$ , valores expressivamente diferentes das regiões

adjacentes, cujo valores estão em torno de  $100^\circ$ . Com estes resultados foi mostrado que a superfície externa exerce uma forte influência na resposta magnética do material, pois as regiões sem óxido apresentaram um comportamento paramagnético. Desta forma, além de ser necessário a técnica de inspeção de correntes parasitas convencional, deve empregar-se uma técnica complementar que permita ultrapassar o efeito magnético da superfície externa e, desta forma, medir a resposta magnética ao longo da espessura do tubo.



**Figura 4.3.** Mapa de contraste obtido a partir da matriz de dados do ângulo de fase de um tubo de 2 m de comprimento. É observado um comportamento paramagnético nas regiões que foi devastada a superfície externa.

## Caracterização microestrutural

### 4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura nos modos EBS e EDS

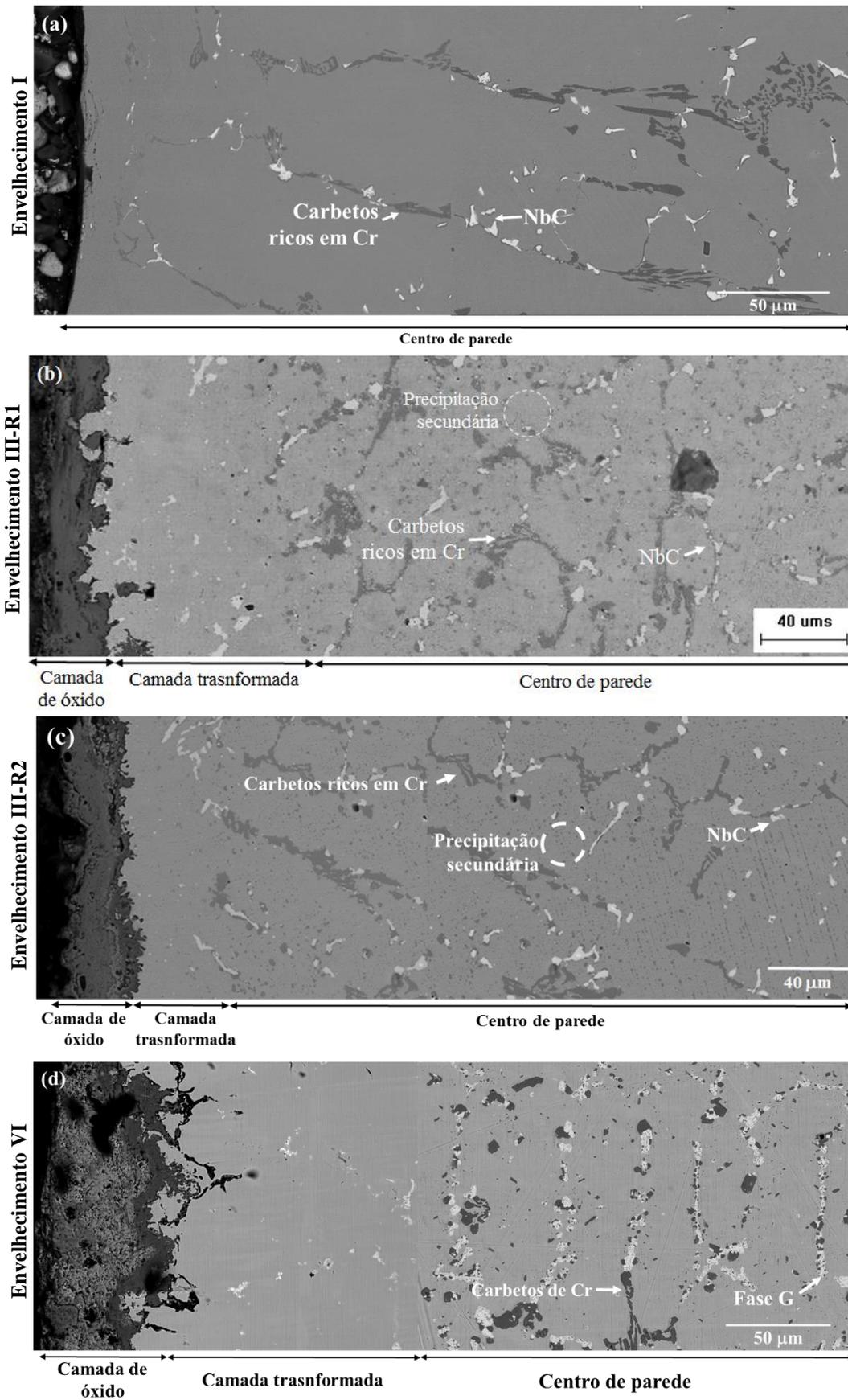
Com o objetivo de caracterizar a microestrutura na seção transversal das amostras, foi realizado um mosaico com as micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétron retroespalhados. A análise deste mosaico permitiu identificar as seguintes regiões:

- (i) Uma região escura, composta por óxidos, tal como será mostrado mais adiante no **item 4.2.2**;
- (ii) Uma região adjacente, empobrecida de carbetos de cromo, a qual foi denominada de camada transformada;
- (iii) O centro da parede, na qual se verificou uma intensa precipitação de carbetos.

A amostra A apresentou uma microestrutura homogênea ao longo da sua espessura; observa-se na **Figura 4.4.a** uma distribuição uniforme de carbetos de Cr e Nb, tanto na região próxima à parede externa quanto no centro de parede. Este comportamento é característico deste material quando exposto a temperaturas de operação [2] abaixo de 600 °C, sendo que o material não sofre variações microestruturais significativas.

Conforme observado no mapa de contraste por correntes parasitas, **Figura 4.1**, a amostra B apresentou duas regiões ao longo do perímetro, sendo importante analisar as regiões 1 e 2. A temperatura de operação desta amostra esteve entre 700 °C e 800 °C. Observa-se nas **Figuras 4.4.b-c** a presença de uma camada de óxidos, da camada transformada e do centro de parede, onde a amostra B-Região 1 apresentou uma superfície externa mais espessa.

Observa-se na amostra C, com estado avançado de envelhecimento VI, que a espessura da superfície externa tende a aumentar, **Figura 4.4.d**. Com estes primeiros resultados foi também observado que variações microestruturais, tanto do centro de parede como da superfície externa, estão associados principalmente ao material estar exposto a diferentes temperaturas de operação.



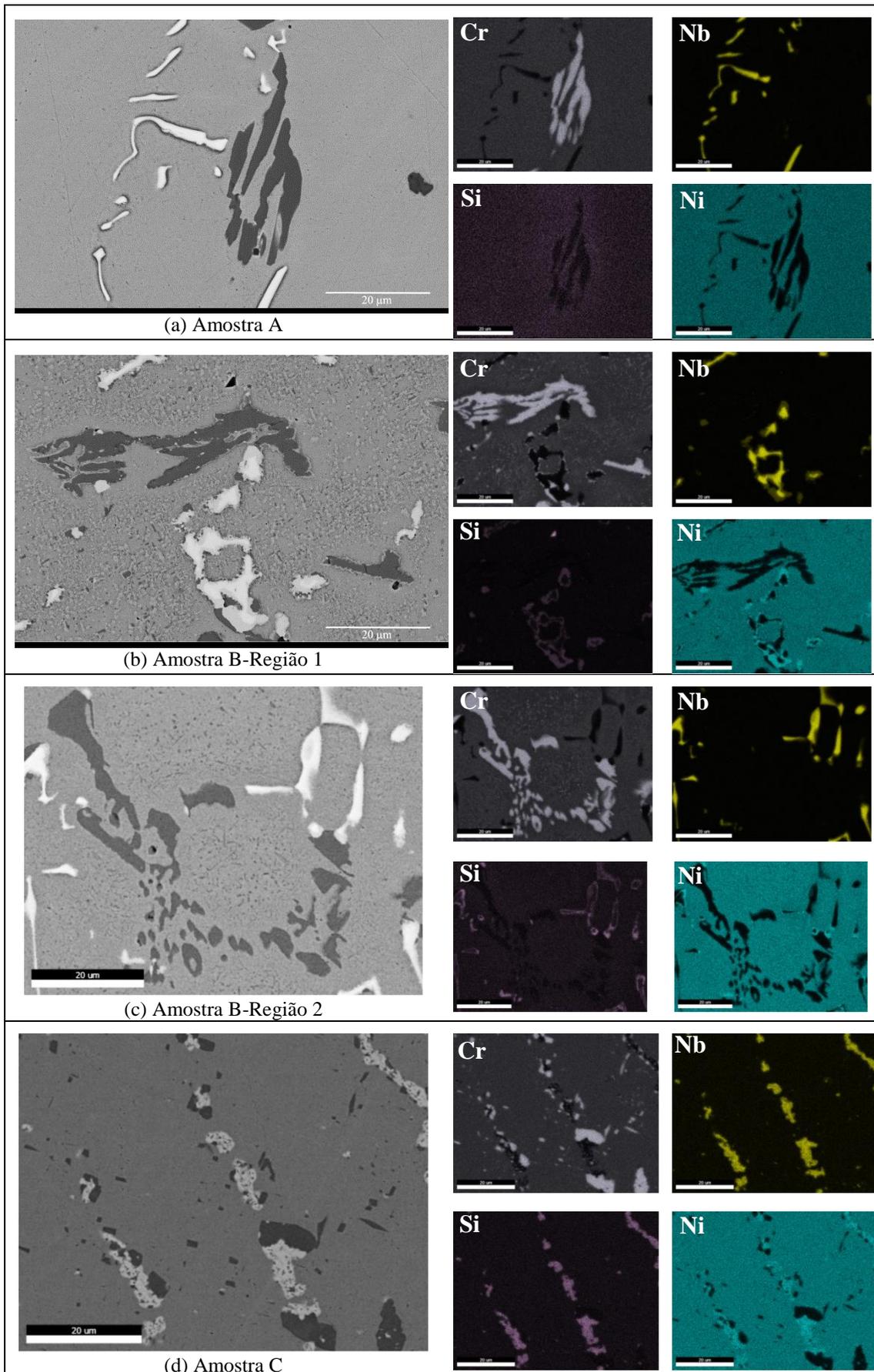
**Figura 4.4.** Mosaico da seção transversal das amostras começando na região próxima à parede externa em direção ao centro de parede. Caracterização MEV no modo elétrons retroespalhados nas amostras (a) A, (b) B-Região 1, (c) B-Região 2 e (d) C.

#### 4.2.1. Caracterização MEV no centro de parede

Conforme observado na **Figura 4.5.a**, a amostra A apresenta-se livre de precipitação secundária e os carbeto primários dendríticos não sofreram transformações significativas. Como estudado por SHI *et al* [22], as ligas HP modificadas ao NbTi, apresentam carbeto eutéticos primários ricos em cromo ( $M_7C_3$  e/ou  $M_{23}C_6$ ) e em nióbio (NbC) no estado bruto de fusão.

Na amostra B-Região 1 observa-se a transformação dos carbeto primários e o aparecimento de uma fina precipitação de carbeto de cromo secundários na região intradendrítica da matriz, em conformidade com a temperatura de operação (700°C-800°C). Com o mapeamento EDS da **Figura 4.5.b**, observa-se que os carbeto NbC sofreram uma transformação parcial para a fase G ( $Ni_xNb_ySi_z$ ), pois os mapas de Nb, Ni e Si apresentaram um contraste mais forte nos contornos dos carbeto primários. Por outro lado, a amostra B-Região 2 exibiu quase o mesmo comportamento da B-Região 1, no entanto, a transformação do carbeto NbC para fase G foi menor, **Figura 4.5.c**.

Na amostra C foram identificados carbeto ricos em cromo, os quais coalesceram e assumiram forma de filmes grosseiros, **Figura 4.5.d**. De modo geral, a microestrutura é mais grosseira e a transformação do carbeto NbC para a fase G é quase completa, conforme corroborado nos mapas EDS do Ni, Nb e Si.



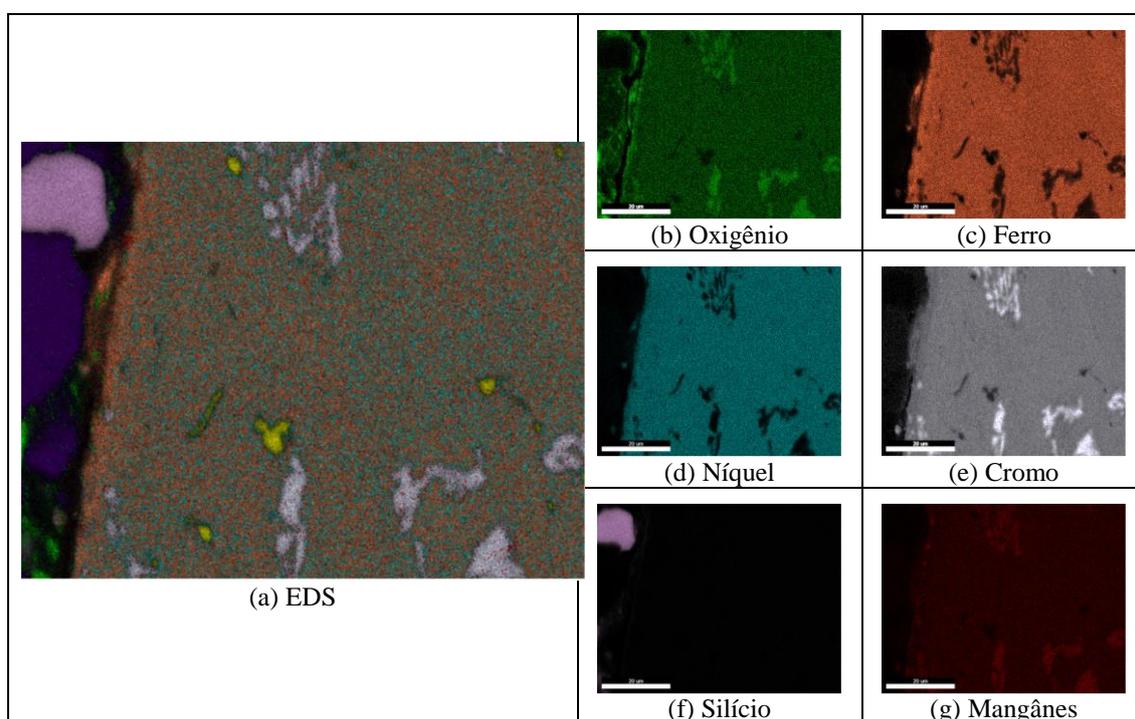
**Figura 4.5.** MEV no modo elétrons retroespalhado e mapeamento EDS nas amostras (a) A, (b) B-Região 1, (c) B-Região 2 e (d) C.

#### 4.2.2. Caracterização MEV na superfície externa

Quando o material é exposto a elevadas temperaturas de operação e a ambientes oxidantes, além de ser observado o fenômeno de envelhecimento, é também observado a formação de uma camada de óxidos e de uma camada transformada. A caracterização da superfície externa seguiu a mesma metodologia desenvolvida por Silveira [10], foi realizado um mapeamento EDS na região próxima à parede externa das amostras.

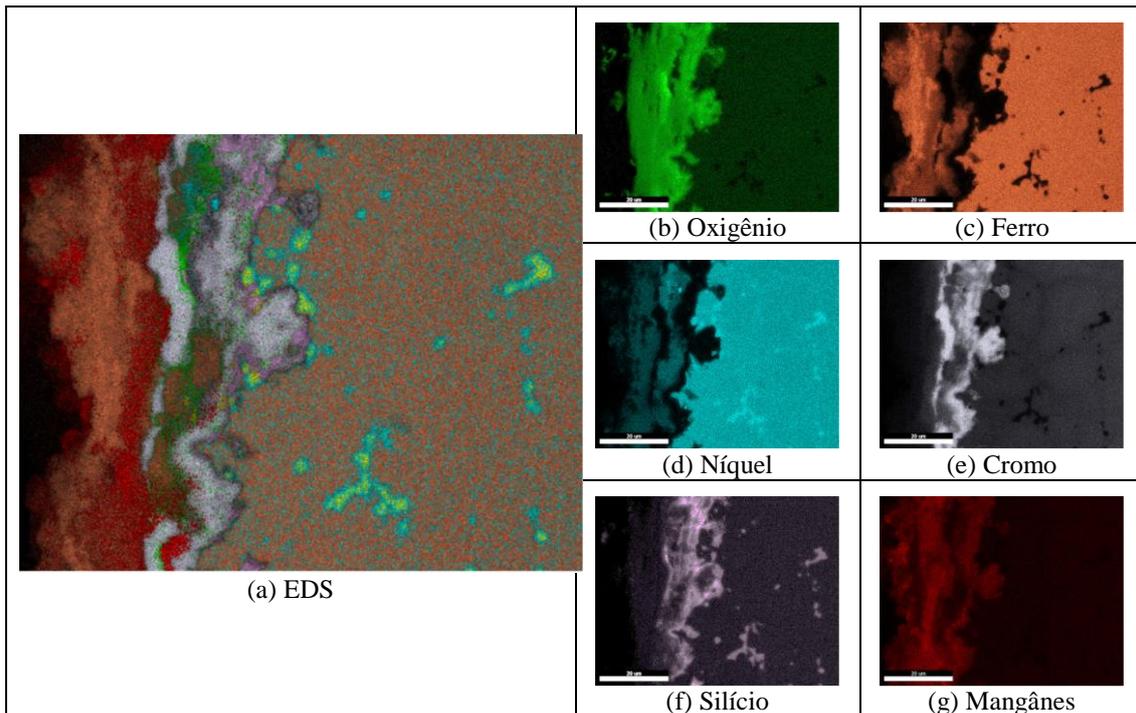
Na amostra A, com estado de envelhecimento I, não foi identificada a presença de óxidos, mas foram observados carbetos característicos deste estado de envelhecimento,

**Figura 4.6.**



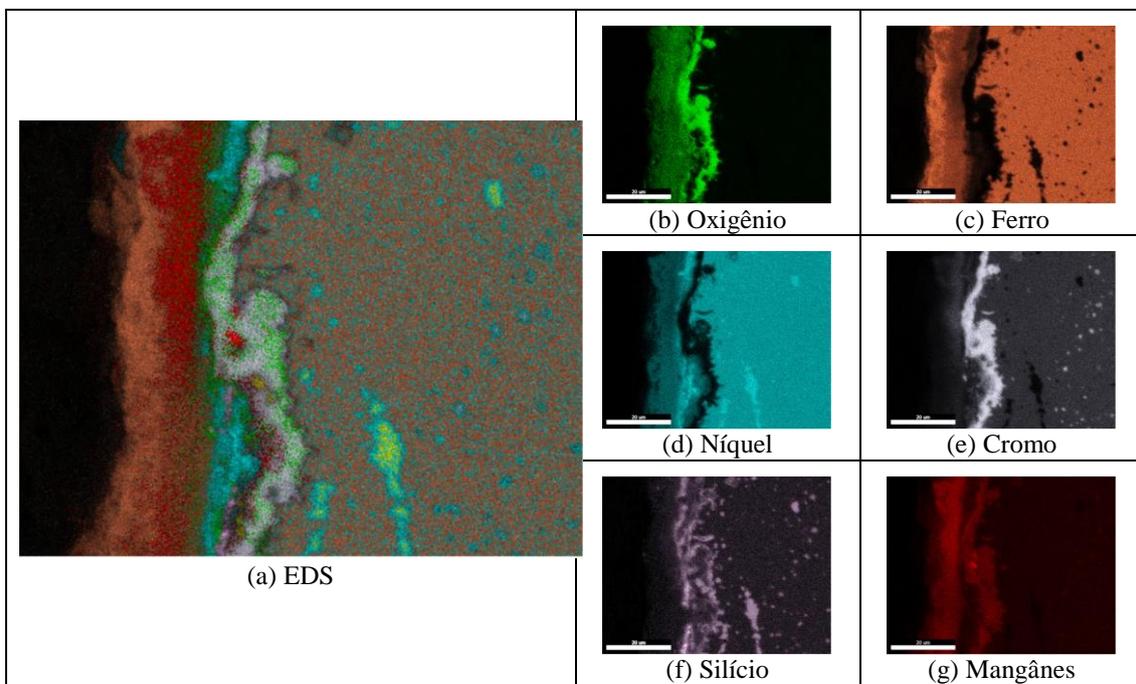
**Figura 4.6.** Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra A.  
(a) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. Mapeamento EDS do: (b) O,  
(c) Fe, (d) Ni, (e) Cr e (g) Mn.

No mapeamento de EDS da amostra B-Região 1 observa-se a presença de uma camada de óxido de aproximadamente 26,20  $\mu\text{m}$ , **Figura 4.7**. A formação de um óxido rico em Fe e Ni é observado na região mais externa, **Figura 4.7.c-d**, indicando a possível formação de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) [33]. Adjacente a este, observa-se a formação de um óxido rico em cromo, **Figura 4.7.e**, seguido pela formação de um óxido irregular rico em silício, **Figura 4.7.f**.



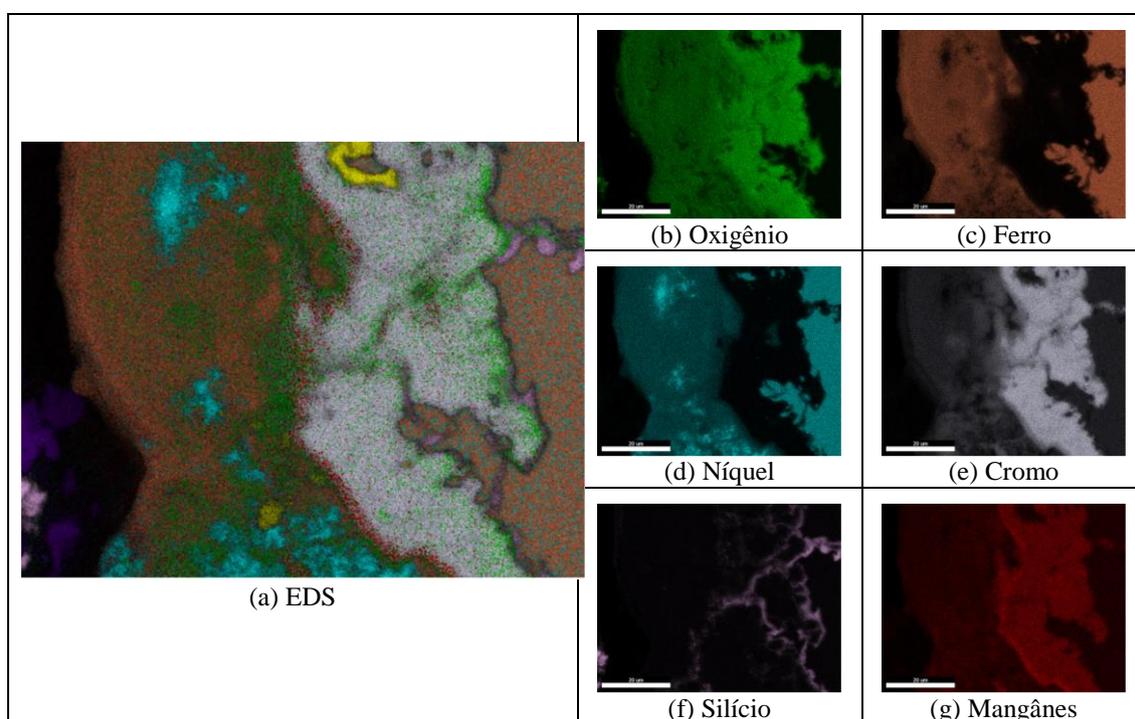
**Figura 4.7.** Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra B-Região 1. (a) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. Mapeamento EDS do: (b) O, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cr e (f) Si.

A distribuição dos elementos químicos da camada de óxido da amostra B-Região 2 mantém o mesmo padrão, no entanto, sua espessura é de aproximadamente 17,83  $\mu\text{m}$ , sendo 10  $\mu\text{m}$  menor que a amostra B-Região 1. Por outro lado, o óxido de Fe, Ni e Cr apresenta uma morfologia mais compacta, **Figura 4.8.**



**Figura 4.8.** Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra B-Região 2. (a) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. Mapeamento EDS do: (b) O, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cr e (f) Si.

Na amostra C observa-se que a composição da camada de óxido é a mesma, apresentando a formação de um óxido externo rico em Fe e Ni. Observa-se que a espessura da camada de óxido rica em cromo se duplicou, se comparada com a amostra B-Região 1 (estado de envelhecimento III, região magnética). Ao mesmo tempo, a concentração do cromo na região subsuperficial diminuiu, provocando a dissolução de carbeto primários e secundários de cromo na matriz, conforme reportado na literatura [31,78]. Foi também observado a presença de uma camada fina e irregular de óxido rico em silício na interface matriz-óxido. A espessura total da camada de óxido na amostra C foi de aproximadamente 45  $\mu\text{m}$ . Desta forma, foi observado que a espessura da camada de óxidos aumenta em função do estado de envelhecimento [10].



**Figura 4.9.** Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra C. (a) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. Mapeamento EDS do: (b) O, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cr e (f) Si.

A caracterização microestrutural da superfície externa dos tubos HP, composta por uma camada de óxidos e uma camada transformada, corroborou que a formação dos óxidos segue uma formação padrão. Foi também observado que a espessura da superfície externa tende a aumentar com o estado de envelhecimento. A presença desta camada está atrelada à resposta ferromagnética do material, pois na medida que a espessuras aumenta o material torna-se ferromagnético.

A espessura da camada transformada foi medida a partir das micrografias da **Figura 4.4** e a espessura da camada de óxidos foi medida a partir das **Figuras 4.6-4.9**.

Conforme mostrado na **Tabela 4.1**, observa-se que, apesar das amostras B-Região 1 e B-Região 2 terem o mesmo estado de envelhecimento, tanto a camada de óxido como a camada transformada da amostra B-Região 1 apresentou uma espessura maior se comparado com B-Região 2. Há algumas explicações possíveis para este comportamento, como a variação da vazão e consequente comprimento da chama dos queimadores, ou pela perda da atividade do catalizador [79,80].

Por outro lado, a amostra C apresentou uma espessura maior tanto na região dos óxidos como na camada transformada. Observando-se que a superfície externa das amostras envelhecidas apresentaram a mesma distribuição dos elementos químicos, comportamento previsto por Silveira [10], e que a espessura da região dos óxidos e a camada transformada varia de acordo com o estado de envelhecimento. Tal comportamento influencia diretamente na resposta magnética do material, conforme será abordado nos itens **4.3.6** e **4.4**.

**Tabela 4.1.** Valor médio ( $\mu$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) da espessura da camada de óxidos e da camada transformada.

	Espessura ( $\mu\text{m}$ )					
	Óxido	Fe	Cr	Camada Transformada	Superfície externa	
<b>Amostra A</b>	–	–	–	–	–	–
<b>Amostra B-Região 1</b>	$\mu$	26,19	16,20	10,56	76,42	102,61
	$\sigma$	6,21	2,60	3,79	10,46	8,33
<b>Amostra B-Região 2</b>	$\mu$	17,83	12,31	4,38	51,08	68,90
	$\sigma$	3,47	1,99	2,49	5,52	4,49
<b>Amostra C</b>	$\mu$	45,46	28,18	18,99	183,89	229,34
	$\sigma$	11,07	4,64	4,57	14,89	12,98

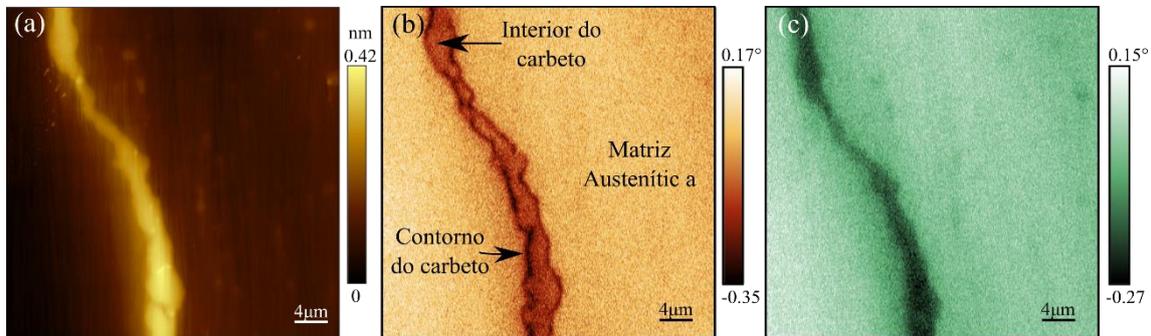
## Caracterização magnética

### 4.3. Resultados obtidos por MFM, EFM e KPFM

#### 4.3.1. Contribuição dos sinais elétricos devido às sondas

Com o objetivo de observar a influência das ponteiros durante a aquisição, foram adquiridas imagens na mesma região da amostra A com sonda de silício recoberta com Co e de silício recoberta com PtIr. Assim, foram adquiridas imagens de MFM e EFM, respectivamente. **Figura 4.10.a** observa-se a imagem de topografia. Na **Figura 4.10.b**

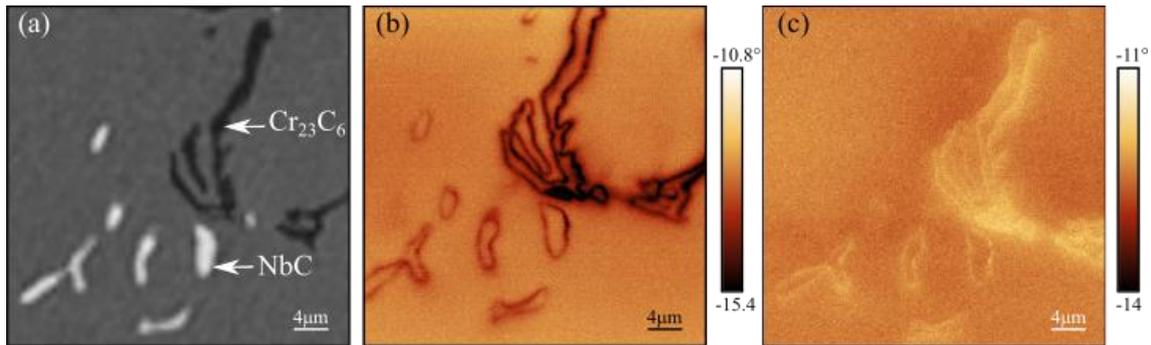
estão destacadas três regiões, a matriz (região mais clara), os contornos dos carbeto (mais escuro) e o interior dos carbeto. Este mapa foi obtido com a sonda de SiCo, a qual é susceptível a sinais elétricos e magnéticos. Quando utilizada a sonda de PtIr, **Figura 4.10.c**, observa-se que a intensidade de sinal mais escura do contorno dos carbeto desapareceu. Comparando as duas imagens, e levando em consideração o fato das ponteiros de MFM serem susceptíveis à contribuição elétrica, observa-se na **Figura 4.10.b** que os únicos sinais magnéticos “verdadeiros” estão presentes nas bordas dos carbeto da amostra com estado de envelhecimento I. Os demais contrastes são devidos a sinais elétricos, conforme corroborado na **Figura 4.10.c**, onde as imagens foram adquiridas com a ponteira de PtIt susceptível unicamente a sinais elétricos.



**Figura 4.10.** Imagem MFM obtida com a sonda de (a) SiCo e imagem EFM obtida com a sonda (b) PtIr na amostra A.

#### 4.3.2. Resposta dos sinais magnéticos em presença de um ímã

Com o objetivo de observar a resposta magnética nos contornos dos carbeto foi analisada a amostra com estado de envelhecimento I com a configuração descrita no **item 3.3.3**. Desta forma, foram adquiridas imagens de MFM quando a sonda e a amostra estão em modo atrativo e repulsivo. Para identificar os carbeto de Cr e Nb foi adquirida a imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados, **Figura 4.11.a**. Observa-se na **Figura 4.11.b** que a polaridade utilizada do ímã resulta em forças atrativas entre a sonda e o campo magnético no contorno dos carbeto. Quando o ímã é invertido, estas forças tornam-se repulsivas, invertendo-se o contraste nos contornos, **Figura 4.11.c**. Com esta metodologia confirma-se que os contornos dos carbeto apresentam sinais magnéticos “verdadeiros”, uma vez que invertendo a polaridade dos ímãs ele inverte o contraste de MFM.



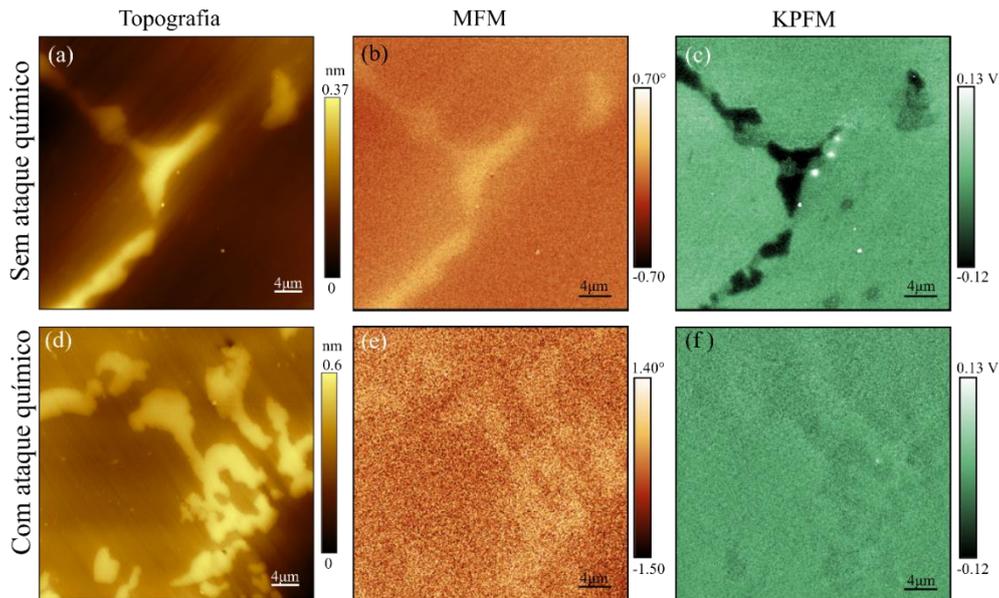
**Figura 4.11.** Amostra com estado de envelhecimento I com ataque químico. (a) MEV no modo EBS, (b) MFM no modo atrativo (entre a sonda e o ímã) e (c) MFM no modo repulsivo.

### 4.3.3. Efeito do acabamento superficial

Na **Figura 4.12** observa-se a influência do acabamento superficial nas medidas de MFM e KPFM. Foi estudada uma amostra com estado de envelhecimento VI com e sem ataque químico. A **Figura 4.12.a-c** apresenta os resultados da amostra não atacada, observa-se na imagem MFM um contraste entre os carbeto e a matriz, conforme descrito no **item 4.3.1**, o contraste observado é devido a propriedades elétricas. Na imagem de KPFM as regiões escuras estão associadas ao potencial de superfície do carbeto, enquanto que a região clara está associada ao potencial de superfície da matriz austenítica. Observando-se uma diferença de potencial elétrico de 60 mV entre ambos, **Figura 4.12.c**.

A **Figura 4.12.d-f** apresenta os resultados depois da superfície ser atacada. Observa-se que o contraste tanto em MFM, **Figura 4.12.e**, como em KPFM, **Figura 4.12.f**, foi menor. Neste caso, a diferença de potencial de superfície entre os carbeto e a matriz foi de 12 mV. Portanto, a diferença de potencial elétrico é afetado pelo ataque químico, sendo consistente com o reportado na literatura para aços superduplex [81,82].

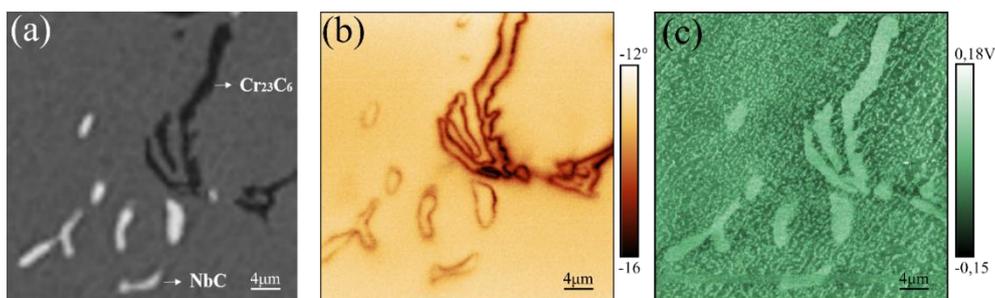
Na **Figura 4.12** observa-se que os mapas KPFM exibem um contraste maior que os mapas MFM, devido a técnica de KPFM ser mais sensível a cargas elétricas, uma vez que a sonda está em contato com a superfície. De acordo com estes resultados, o ataque químico tende a reduzir a diferença de potencial elétrico entre as fases e, consequentemente, os artefatos relacionados aos sinais eletrostáticos na superfície da amostra.



**Figura 4.12.** Efeito do ataque químico nas medidas de MFM e KPFM na amostra com estado de envelhecimento VI. 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.

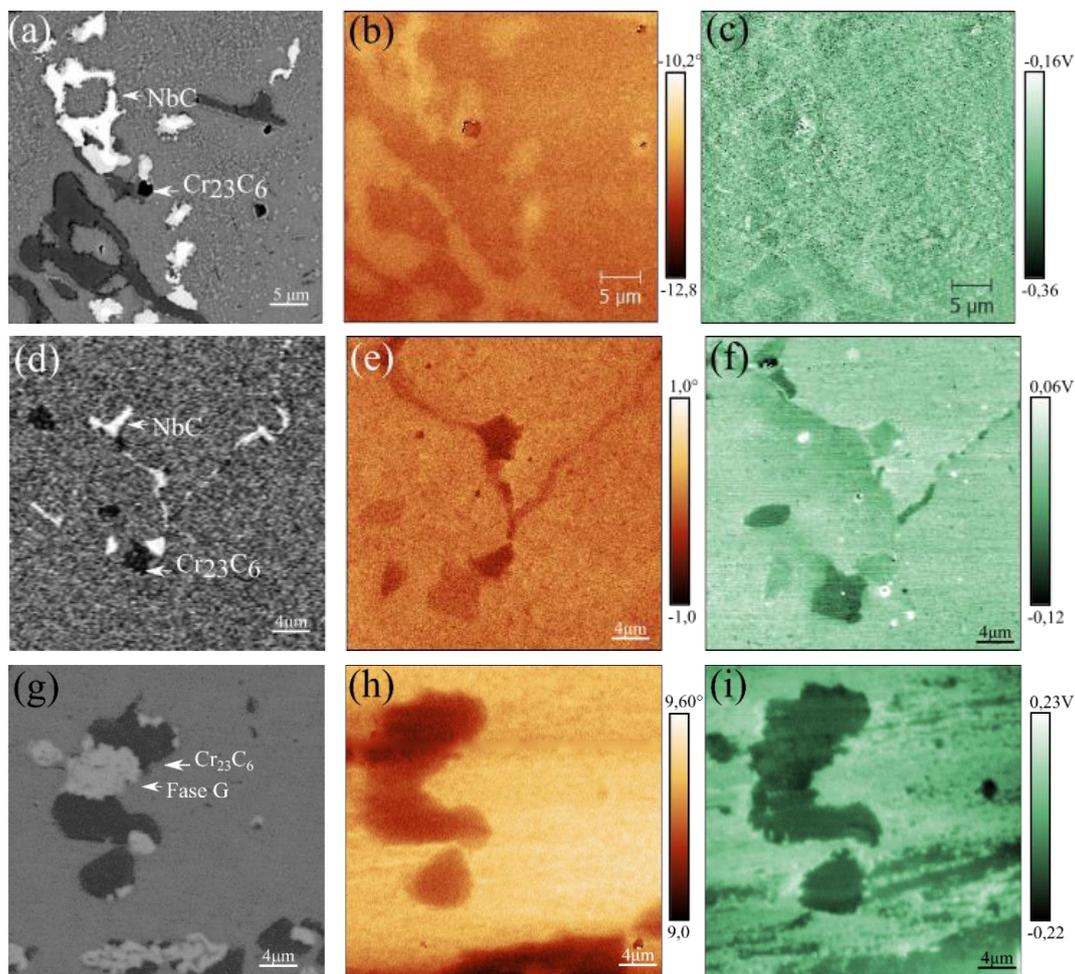
#### 4.3.4. Caracterização MFM e KPFM no centro de parede

Baseado nos resultados do **item 4.3.2**, a aquisição MFM e KPFM foi realizada no modo atrativo entre a sonda e a amostra, e a aquisição foi realizada sobre uma região que contém carbeto de cromo e nióbio, **Figura 4.13.a**. Na imagem de MFM, **Figura 4.13.b**, observa-se um suave contraste no interior do carbeto, devido ao ataque químico reduzir a diferença de potencial elétrico entre as diferentes fases [81,82]. Por outro lado, na imagem KPFM, **Figura 4.13.c**, observa-se um contraste mais nítido no interior dos carbetos, devido à diferença de potencial elétrico entre as diferentes microestruturas. Observa-se que a resposta magnética é mais intensa na interface carbeto de cromo/matriz, se comparado com a interface carbeto de nióbio/matriz; este comportamento pode ser explicado a partir da depleção de Cr nestas interfaces [44–46].



**Figura 4.13.** Amostra A: (a) MEV no modo EBS, (b) MFM e (c) KPFM.

Na **Figura 4.14.a-i** pode-se observar as imagens de MEV, MFM e KPFM das amostras com estado de envelhecimento III (B-Região 1 e B-Região 2) e VI (C), das quais pode-se observar que o contraste observado entre a matriz e o interior do carbetos, das imagens MFM, está associado à força elétrica causada pela diferença da função trabalho entre os carbetos e a matriz austenítica e não devido a sinais magnéticos, conforme validado pelos mapas KPFM.

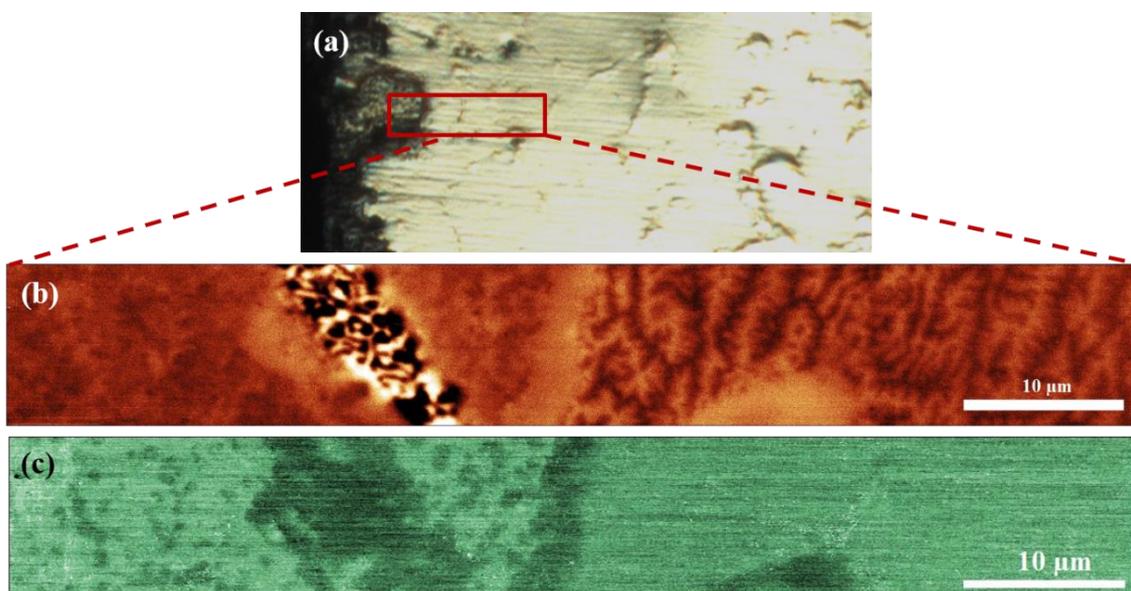


**Figura 4.14.** Amostra B-Região 1: (a) MEV no modo elétrons retroespalhados, (b) MFM e (c) KPFM. Amostra B-Região 2: (d) MEV no modo elétrons retroespalhados, (e) MFM e (f) KPFM. Amostra C: (g) MEV no modo elétrons retroespalhados, (h) MFM e (i) KPFM.

Conforme observado nos resultados de MFM, EFM e KPFM a única amostra com contraste magnético nos contornos dos carbetos foi a amostra com estado de envelhecimento I. Observa-se também que a intensidade do sinal magnético é mais predominante nos contornos dos carbetos de cromo do que nos carbetos de nióbio. Por outro lado, o contraste observado no interior dos carbetos, deve-se a diferença de função trabalho entre as fases e não a resposta magnética.

#### 4.3.5. Caracterização MFM e KPFM na interface camada de óxido - camada transformada

Foi realizada uma varredura de  $70\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  com as técnicas de MFM e KPFM na interface camada de óxido\camada transformada da amostra C, **Figura 4.15.a**. Esta análise foi realizada unicamente nesta amostra, devido à espessura da superfície externa ser maior, se comparado com as outras amostras. As imagens de MFM foram obtidas no modo *lift*, no qual a ponteira foi deslocada 200 nm da superfície da amostra. O *lift* é maior que nas medidas anteriores devido à irregularidade da topografia do óxido, evitando desta forma que a ponteira sofra artefatos de topografia gerados pelas regiões mais altas. Na imagem de MFM observa-se a presença de domínios magnéticos bem definidos, principalmente na camada transformada, **Figura 4.15.b**. No entanto, a camada de óxido também apresenta resposta magnética na região rica em Ni e Fe [10] devido à presença dos espinéis  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  com comportamento ferromagnético [83,84]. A imagem de KPFM mostra a diferença de potencial elétrico na superfície, **Figura 4.15.c**, sendo que o contraste observado pode ser devido à contribuição do acúmulo de cargas elétricas dos diferentes óxidos na superfície.



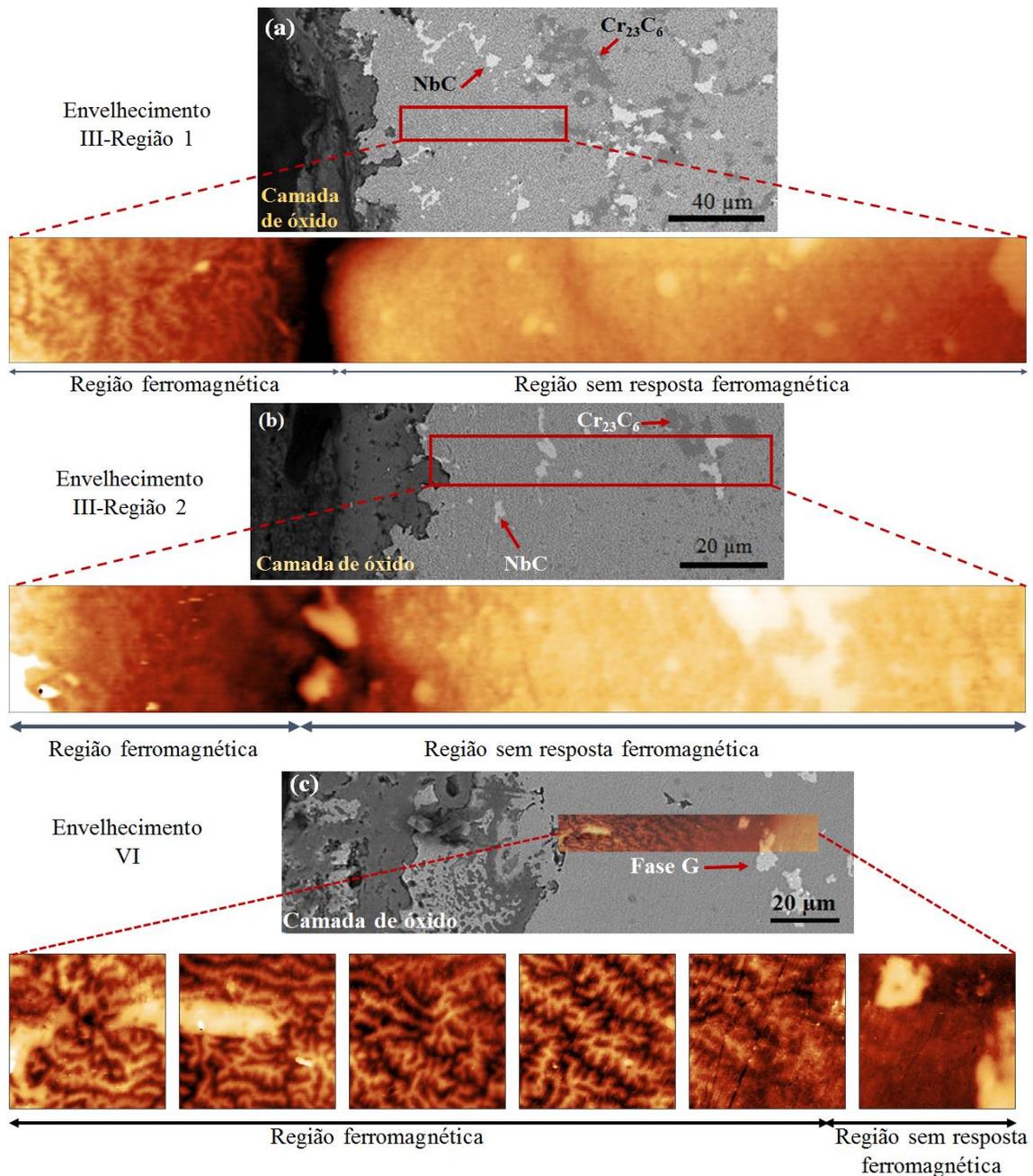
**Figura 4.15.** Mapeamento realizado na interface camada de óxido\camada transformada da amostra C. (a) Micrografia ótica da região mapeada. Imagem de (b) MFM e (c) KPFM.

#### 4.3.6. Caracterização MFM na interface camada transformada\centro de parede

Foi realizada uma varredura MFM de  $80\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  na interface camada transformada\centro de parede. Para ter uma maior definição dos domínios magnéticos

nesta interface, foi utilizado um *lift* de 100 nm. Na **Figura 4.16** são apresentadas as imagens MEV e os respectivos mapas MFM nas amostras B-Região 1, B-Região 2 e C.

A amostra B-Região 1, **Figura 4.16.a**, apresenta domínios magnéticos bem definidos na região próxima à parede externa, cuja intensidade diminui na medida que se aproxima ao centro de parede. Por outro lado, observa-se que a amostra B-Região 2 apresentou um sutil contraste magnético, conforme observado na **Figura 4.16.b**. Por fim, a amostra C apresentou domínios magnéticos bem definidos, de alta intensidade na região mais próxima à parede externa, **Figura 4.16.c**. A resposta magnética estende-se por grande parte da camada transformada, no entanto, a intensidade dos domínios magnéticos cai gradativamente em função da distância à parede externa.



**Figura 4.16.** Mapeamento MFM realizado na interface camada transformada\centro de parede nas amostras: (a) B-Região 1, (b) B-Região 2 e (c) C.

Conforme medido com o MEV, a espessura da superfície externa nas amostras B-Região 1, B-Região 2 e C foi de aproximadamente 103  $\mu m$ , 70  $\mu m$  e 230  $\mu m$ , respectivamente. No entanto, de acordo com as medidas de MFM, foi observado que nem toda a superfície externa exibe resposta ferromagnética, conforme observado na **Tabela 4.2**. Indicando que, além da oxidação seletiva dos carbeto subsuperficiais de cromo, a matriz também sofreu um empobrecimento de cromo mais severo na região próxima à camada de óxido, deixando a matriz mais rica em níquel e ferro [46], o que acarreta uma resposta magnética mais intensa nessa região. A correlação entre o empobrecimento de

cromo na matriz e a resposta ferromagnética tem sido reportado na literatura [33,44,45,68,85–87].

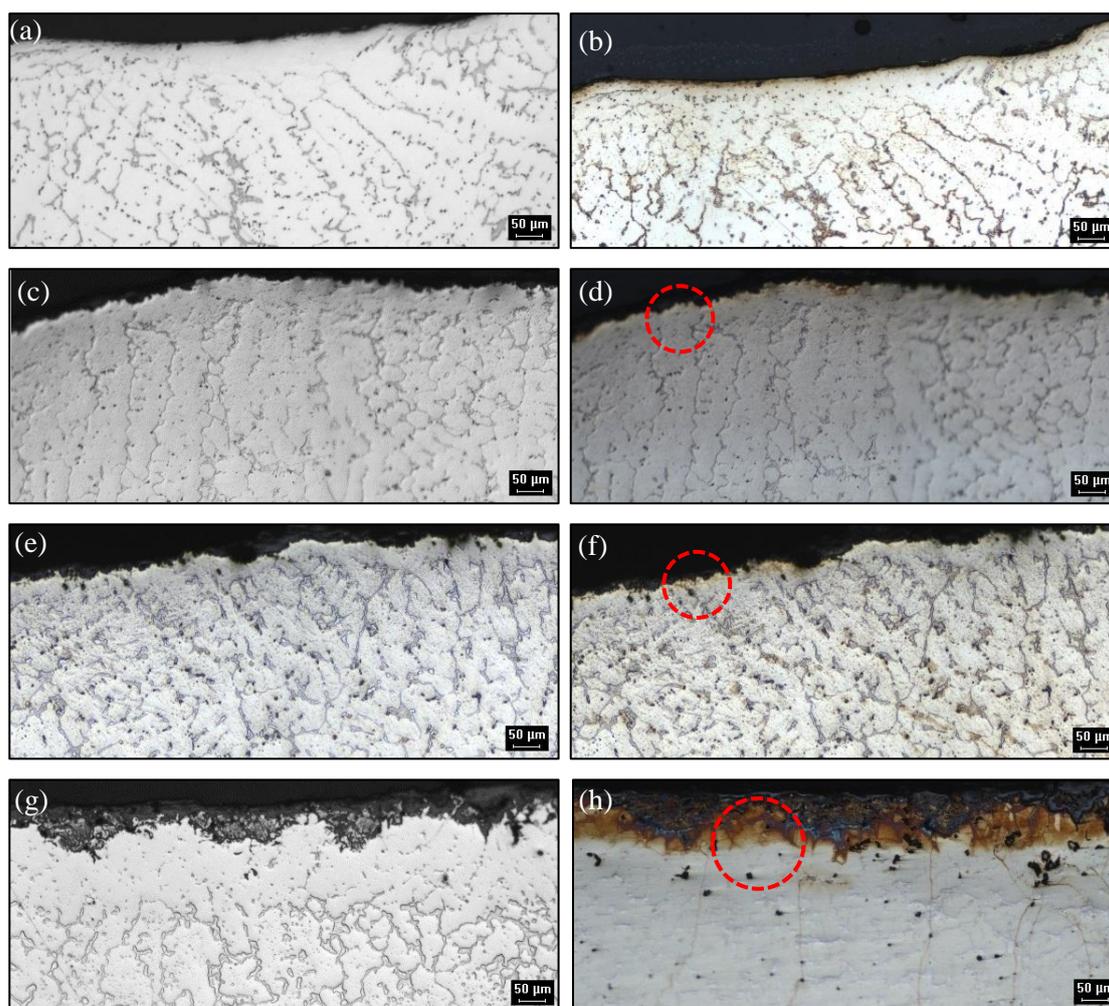
**Tabela 4.2.** Espessura da superfície externa com resposta ferromagnética obtida com os mapas de MFM.

Amostra	Espessura da superfície externa ( $\mu\text{m}$ )		
	MEV	MFM - Com resposta ferromagnética	
B-R1	$\mu$	102,61	52,42
	$\sigma$	8,33	4,7
B-R2	$\mu$	68,9	31,34
	$\sigma$	4,49	0,68
C	$\mu$	229,34	130,35
	$\sigma$	12,98	1,07

Desta forma, apesar dos resultados de MFM na superfície externa permitirem ter uma estimativa da região com resposta ferromagnética, a técnica apresentou uma limitação associada às irregularidades de topografia na região dos óxidos e ao tempo de aquisição por imagem (aproximadamente 120 minutos). Assim, a espessura da superfície externa com resposta magnética foi também determinada com o ferrofluido, com o objetivo de comparar este resultado com ambas as técnicas.

#### 4.4. Microscopia ótica e caracterização magnética com ferrofluido

A partir das micrografias óticas foi construído um mosaico para realizar uma quantificação estatística das regiões inerentes tanto da camada de óxido quanto da camada transformada com e sem resposta magnética. O mosaico foi construído com uma matriz de  $20 \times 2$  imagens, obtendo uma imagem de  $16 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . No entanto, com o objetivo de visualizar o ferrofluido nessas regiões foi feito um *zoom* na superfície externa, conforme observado na **Figura 4.17**. Percebeu-se uma interação das partículas superparamagnéticas, constituintes do ferrofluido, junto às regiões imediatamente adjacentes à parede externa, as quais apresentaram um leve escurecimento, como pode ser observado nos círculos tracejados em vermelho da **Figura 4.17.d.f.h**.



**Figura 4.17.** Micrografias óticas realizadas na região próxima à parede externa. Amostras sem ataque: (a) A, (c) B-Região 1, (e) B-Região 2 e (g) C. Após o ferrofluido ter sido aplicado: (b) A, (d) B-Região 1, (f) B-Região 2, (h) C. Os círculos tracejados em vermelho mostram regiões mais escuras, indicando onde o ferrofluido ficou aglomerado.

O ferrofluido ficou aglomerado na região próxima à parede externa (região mais escura) indicando que esta região apresenta um comportamento ferromagnético, conforme já mostrado nos resultados MFM, item 4.3.6. Observa-se na **Tabela 4.3** que a resposta magnética das amostras B-Região 1, B-Região 2 e C acompanha completamente a região do óxido, porém, não acompanha toda a espessura da camada transformada. Deve se salientar que, devido à topografia irregular da camada de óxido, é possível que as nanopartículas do ferrofluido tenham se aglomerado nesta região. Deste modo, a quantificação destes resultados é inconclusiva, sendo necessário utilizar outras técnicas em trabalhos futuros.

Observa-se que a parede externa da amostra A não apresentou resposta ferromagnética, este comportamento deve-se às condições operacionais ( $\leq 600^{\circ}\text{C}$ ) não favorecerem a formação da superfície externa [2]. As duas regiões da amostra com estado

de envelhecimento III apresentaram diferentes espessuras, sendo que a amostra B-Região 1 apresentou uma espessura maior se comparada com a amostra B-Região 2, resultado coerente com o que foi previamente discutido com as técnicas de caracterização microestrutural e magnética. Por fim, a espessura da superfície externa com resposta ferromagnética da amostra C foi estimada em  $131 \pm 11 \mu\text{m}$ .

Nas **Tabelas 4.2 e 4.3**, observa-se que, para todas as amostras, a espessura da superfície externa com resposta ferromagnética é similar quando medidas por ambas as técnicas. Isto indica que tanto MFM quanto ferrofluido são técnicas complementares e podem ser utilizadas para determinar o comprimento de regiões com resposta magnética. No entanto, a técnica de ferrofluido é uma técnica mais rápida na obtenção dos resultados, em contrapartida, perde-se a resolução nanométrica da técnica MFM. É importante ressaltar que o aparecimento da superfície externa, principalmente do óxido, deve-se ao fato do material estar submetido a ambientes oxidantes e a elevadas temperaturas de operação [31,88].

**Tabela 4.3.** Valor médio ( $\mu$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) das espessuras da superfície externa. Informações obtidas a partir das micrografias óticas com e sem ferrofluido.

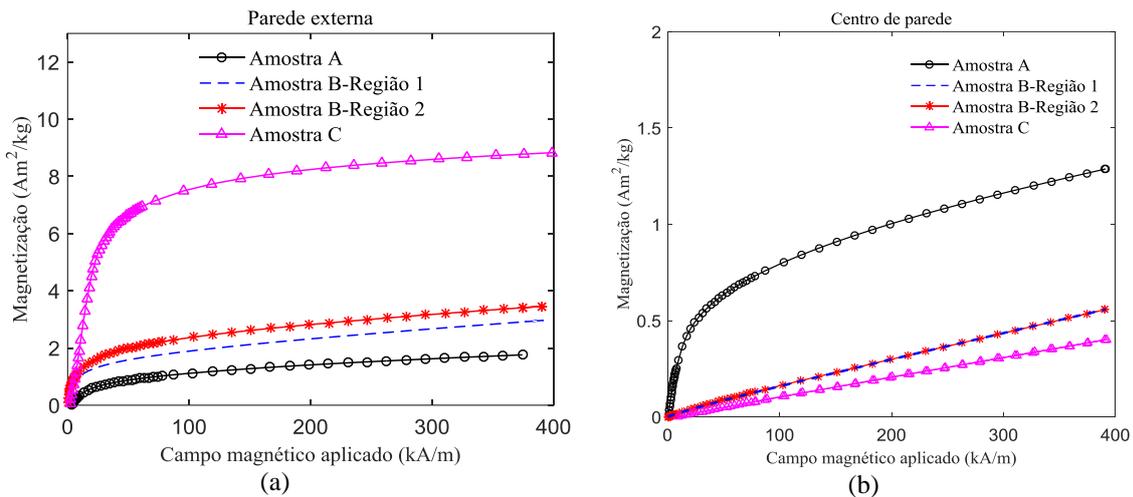
Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )					
	Óxido	Camada transformada	Superfície externa	Com resposta ferromagnética		
				Camada transformada	Superfície externa	
A	--	--	--	--	--	
B-Região 1	$\mu$	26,24	75,98	102,22	25,49	51,73
	$\sigma$	3,75	9,93	9,29	3,09	5,00
B-Região 2	$\mu$	20,17	50,82	70,99	17,59	37,76
	$\sigma$	2,73	6,08	6,68	2,37	3,77
C	$\mu$	41,28	182,17	223,45	90,09	131,37
	$\sigma$	10,08	5,75	11,71	5,34	11,52

#### 4.5. Magnetômetro de amostras vibrante (VSM)

As curvas de magnetização obtidas no VSM estão diretamente correlacionadas à geometria da amostra a ser analisada [89], por este motivo, procura-se comparar amostras com as mesmas dimensões ou utilizar procedimentos matemáticos que permitam desprezar o efeito da geometria da amostra. Devido a isto, as curvas de magnetização da superfície externa e do centro de parede da **Figura 4.18** foram obtidas com as mesmas geometrias, conforme detalhado no **item 3.5**. De forma geral, as curvas de magnetização da parede externa apresentaram valores mais intensos se comparados com as curvas do

centro de parede, confirmando que a superfície externa exerce uma forte influência na resposta magnética das amostras. As amostras da superfície externa atingem saturação magnética em campos magnéticos abaixo de 80 kA/m, **Figura 4.18.a**. Observa-se que, de todas as amostras, a amostra C apresentou uma magnetização maior. É importante ressaltar que estas curvas de magnetização não se devem unicamente à resposta da superfície externa, pois existe um forte influencia do centro de parede. Conforme descrito no **item 3.5**, a espessura das amostras é da ordem de 1 mm, sendo que, no caso da amostra C, 130  $\mu\text{m}$  é da superfície externa e 770  $\mu\text{m}$  do centro de parede.

Por outro lado, as curvas de magnetização do centro de parede, **Figura 4.18.b**, apresentam comportamento paramagnético em todas as amostras, à exceção da amostra A, que apresentou saturação linear até um campo magnético de 60 kA/m. Em trabalhos anteriores [13], as amostras extraídas do centro de parede foram posicionadas em diferentes direções, em relação ao campo magnético aplicado, e foi observado que não houve variações no comportamento nas curvas de magnetização.



**Figura 4.18.** Curva de magnetização realizadas na (a) parede externa e no (b) centro de parede com geometrias em forma de fio.

#### 4.6. Susceptômetro magnético de varredura

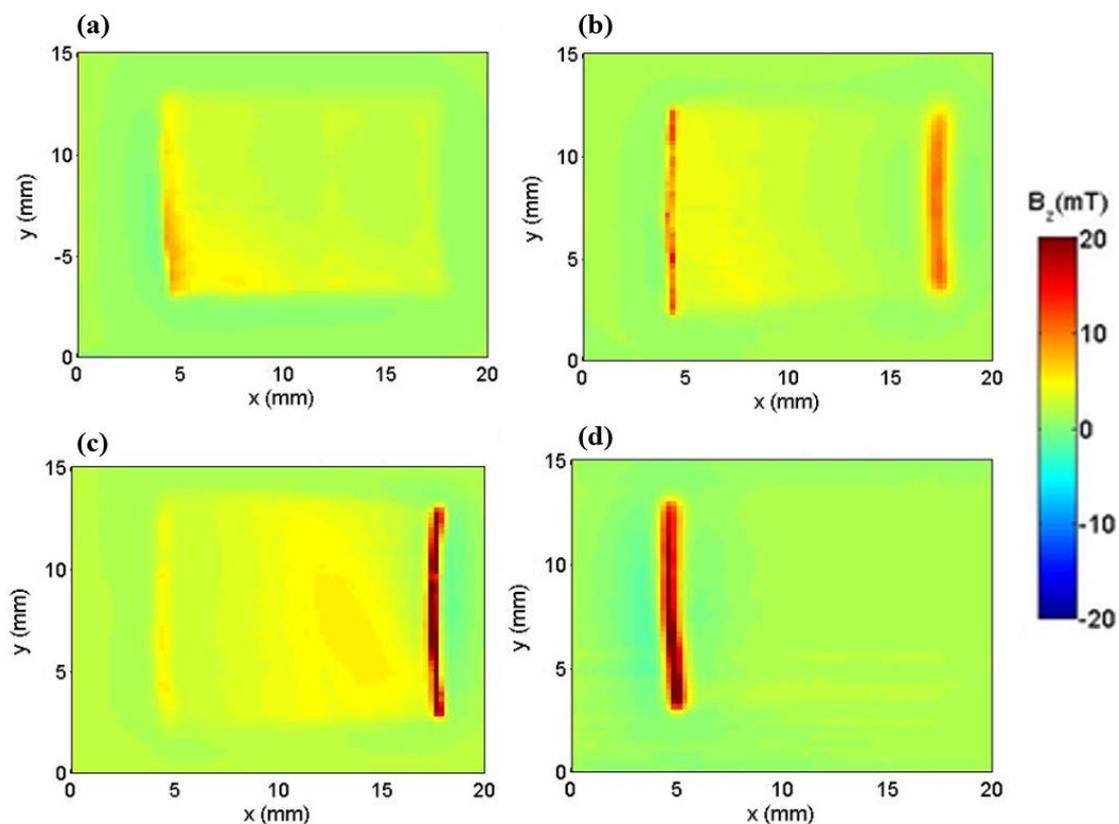
As medidas foram realizadas com o susceptômetro magnético de varredura desenvolvido pelo **Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas** do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

#### 4.6.1. Campo magnético induzido

Os mapas da **Figura 4.19** foram obtidos aplicando um campo magnético de 400 mT, perpendicular à superfície da amostra. Os mapas foram adquiridos na seção transversal do tubo, partindo da parede externa em direção à parede interna. A amostra A apresentou um campo magnético induzido ( $B_z$ ) crescente em direção à parede externa, **Figura 4.19.a**, indicando a possível formação de uma leve camada de óxido em algumas regiões desta amostra, embora não significativa para este estado.

O mapeamento nas amostras B-Região 1 e B-Região 2 apresentam um campo magnético induzido de alta intensidade tanto na parede externa quanto na parede interna, conforme observado na **Figura 4.19.b-c**. Por outro lado, o centro de parede da amostra B-Região 1 apresenta um campo induzido crescente na direção à parede externa e, no caso da amostra B-Região 2, o campo induzido é crescente em direção à parede interna. Outro aspecto importante da amostra B (ambas as regiões) é que a parede interna apresenta uma resposta magnética forte, principalmente na amostra B-Região 2, **Figura 4.19.c**, podendo ser atribuído à presença de óxidos internos ou à danos por carburização [12,90]. O detalhamento sobre a resposta magnética na parede interna não será abordado na presente tese, devido a este efeito não interferir na resposta magnética que é medido no centro de parede.

Por fim, o campo magnético induzido da amostra C apresenta uma resposta magnética significativamente mais intensa na camada externa e quase nenhuma resposta no centro de parede, **Figura 4.19.d**. O campo magnético induzido no centro de parede das amostras A e B é maior que na amostra C, indicando que, a resposta magnética do centro de parede vai diminuindo em função do estado de envelhecimento. Este comportamento pode ser explicado a partir dos resultados MFM no centro de parede, **item 4.3.4**, cuja resposta magnética observada nos contornos dos carbets da amostra com estado de envelhecimento I, **Figura 4.13**, desaparece conforme o material sofre envelhecimento, **Figura 4.14**. Este comportamento foi também observado nos resultados VSM, **Figura 4.18**.



**Figura 4.19.** Mapeamento do campo magnético induzido ( $B_z$ ) sob um campo de 400 mT perpendicular à superfície das amostras: (a) A, (b) B-Região 1, (c) B-Região 2 e (d) C.

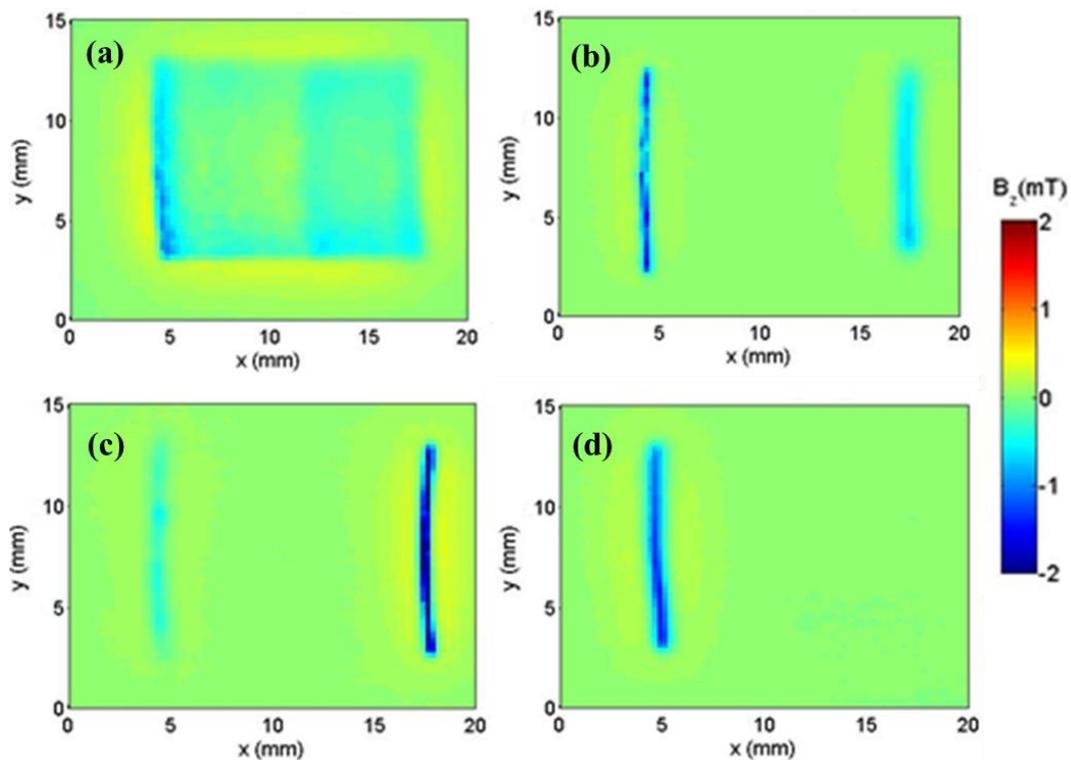
Com esta técnica foi possível medir o campo magnético induzido nas amostras com diferentes estados de envelhecimento, podendo ser observada a variação da resposta magnética ao longo de sua espessura. Em geral, os resultados permitiram diferenciar a resposta magnética da parede externa e do centro de parede, conforme mostrado na **Tabela 4.4**.

**Tabela 4.4.** Campo magnético máximo induzido na parede externa e no centro de parede.

	$B_z$ (mT)			
	A	B-Região 1	B-Região 2	C
Parede externa	8,5	15,3	5,5	19,6
Matriz	5,2	4,5	5,4	1,9

#### 4.6.2. Remanência magnética

Na **Figura 4.20** são apresentados os mapas de contraste nos quais representa-se o valor da remanência magnética, na direção  $z$ . Os resultados indicam que a remanência magnética é mais intensa na região de camada de óxido se comparada com o centro de parede, comportamento observado em todas as amostras. Por outro lado, foi também observado que o centro de parede da amostra com estado de envelhecimento I foi a única que apresentou remanência magnética, característica de materiais ferromagnéticos. Este comportamento deve-se aos contornos dos carbeto apresentarem resposta magnética, conforme observado nos resultados de MFM, **Figura 4.13**.



**Figura 4.20.** Remanência magnética. Amostras: (a) A, (b) B-Região 1, (c) B-Região 2 e (d) C.

#### 4.6.3. Curvas de magnetização e susceptibilidade magnética

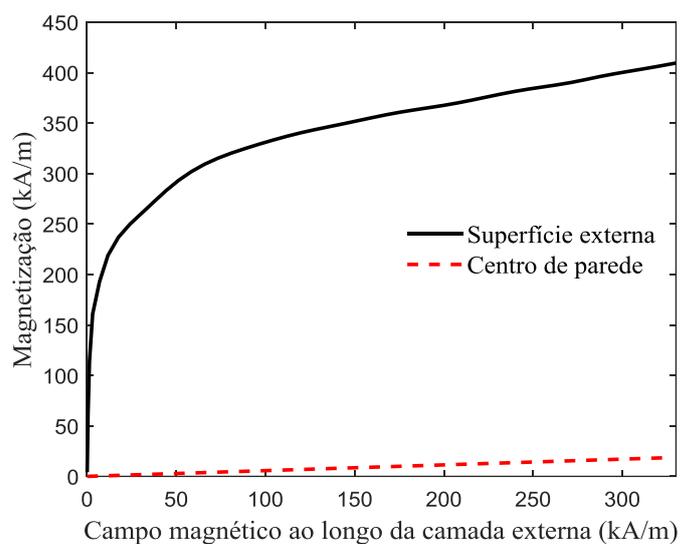
Conforme descrito no **item 3.6.1**, as curvas de magnetização podem ser levantadas em regiões retangulares que apresentem um campo magnético induzido uniforme. De acordo com os mapas da **Figura 4.19**, observa-se que a amostra C é a única que preenche este requisito, podendo ser modelado dois prismas retangulares, um para a superfície externa e outro para o centro de parede. As dimensões do prisma são:  $2a \times 2b \times 2c$ . Para a obtenção da curva de magnetização, foi aplicado um campo magnético até 320 kA/m (400 mT). Os parâmetros  $2a$ ,  $2b$  e  $2c$ , inseridos na **Equação 3.2**, são apresentados na

**Tabela 4.5.** O parâmetro  $2a$ , espessura da superfície externa, foi ajustado de acordo com a minimização do erro médio quadrático entre o campo gerado pelo modelo e o campo medido variando a espessura da superfície externa.

**Tabela 4.5.** Valores de  $2a$ ,  $2b$  e  $2c$  dos prismas retangulares da amostra C.

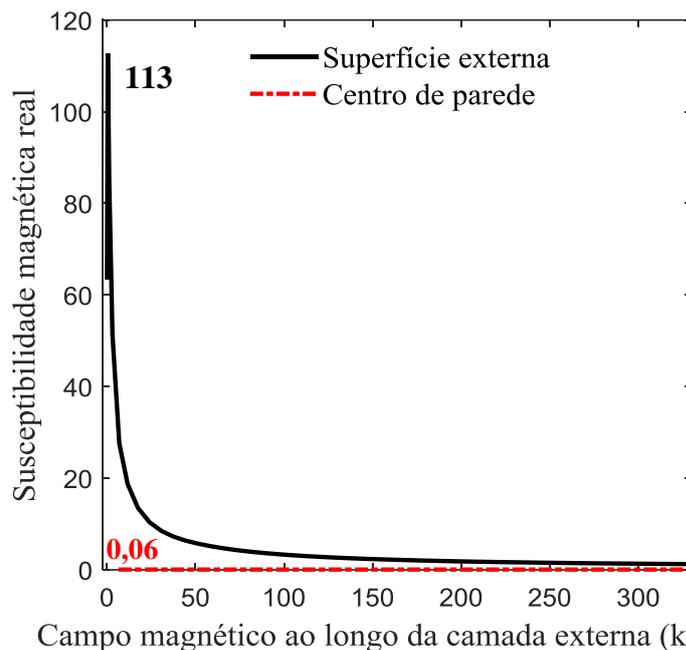
	$2a$ [mm]	$2b$ [mm]	$2c$ [mm]
Centro de parede	12,70	10,00	1,00
Superfície externa	0,130	10,00	1,00

Observa-se na **Figura 4.21** que a curva de magnetização da superfície externa apresenta um comportamento ferromagnético, enquanto que o centro de parede apresenta um comportamento paramagnético. As curvas obtidas com o VSM englobam tanto a resposta magnética da superfície externa como do centro de parede, no entanto, com o susceptômetro de varredura é possível realizar o levantamento das curvas de magnetização separadamente, diferenciando as propriedades magnéticas de cada região.



**Figura 4.21.** Curva de magnetização da parede externa e do centro de parede da amostra C.

A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é calculada com os dados da **Figura 4.21**, utilizando a relação  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ . Observa-se na **Figura 4.22** que a susceptibilidade magnética máxima ( $\chi_{\text{máx}}$ ) da superfície externa é de 113. Por outro lado, o centro de parede apresenta uma susceptibilidade constante de 0,06.



**Figura 4.22.** Susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) da amostra C. A susceptibilidade máxima da parede externa foi 113 e do centro de parede de 0,06.

Com os resultados anteriores foi observado que o susceptômetro magnético de varredura permitiu determinar a variação da resposta magnética na seção transversal de cada amostra, sendo possível comparar a variação do magnetismo entre amostras com diferentes estados de envelhecimento. Também foi possível implementar um modelo matemático para determinar as curvas de magnetização em regiões que apresentam magnetização uniforme. Neste estudo, foi calculada a curva de magnetização da superfície externa e do centro de parede da amostra com estado de envelhecimento VI.

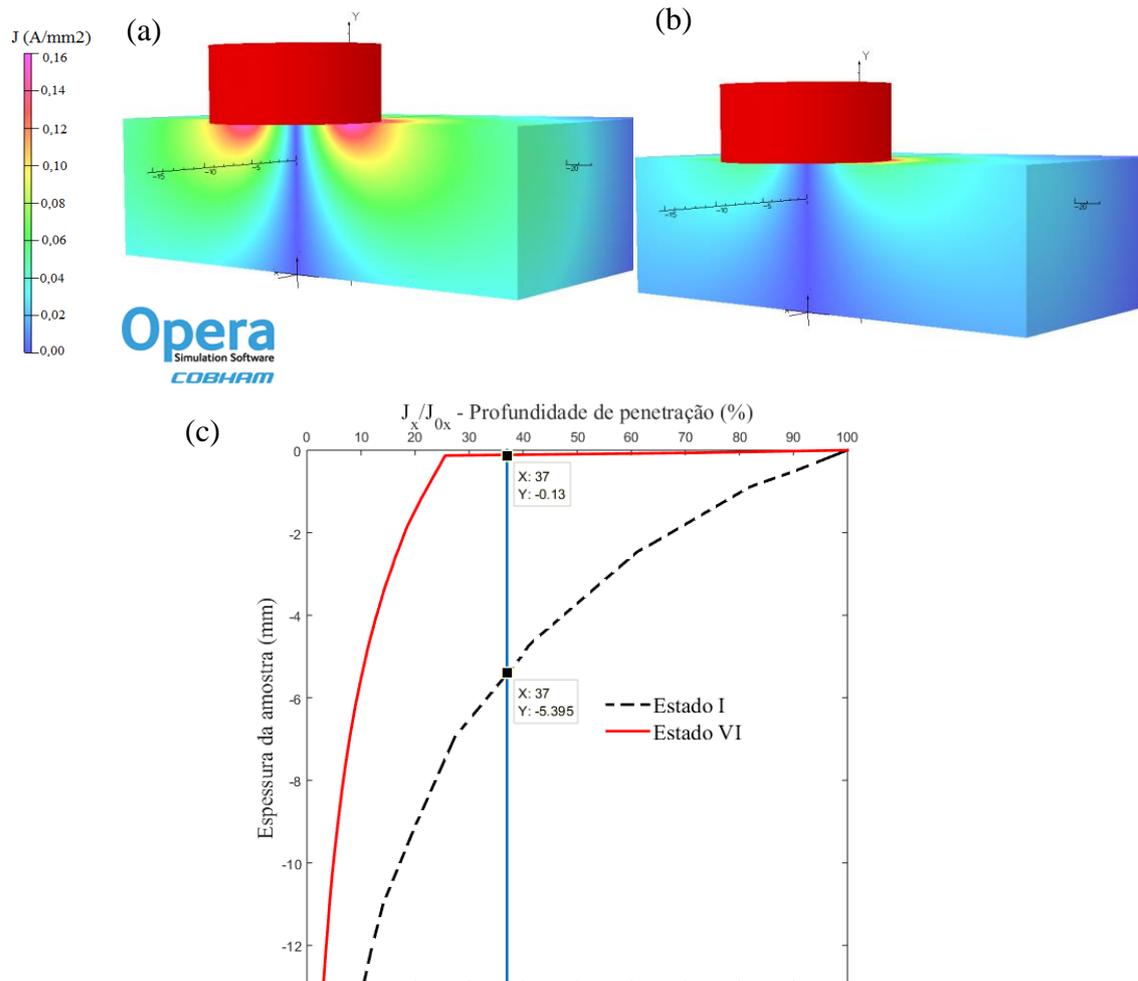
#### 4.7. Modelo computacional

Com o objetivo de ter uma estimativa da profundidade de penetração das correntes induzidas nas amostras com estado de envelhecimento I e VI foi realizada uma simulação computacional com o método de elementos finitos, conforme descrito no **item 3.7**. A permeabilidade magnética da amostra A foi inserida a partir dos resultados obtidos com o VSM, enquanto que na amostra C, foram inseridos os valores de permeabilidade magnética obtidos com o susceptômetro magnético de varredura. Valores detalhados na **Tabela 4.6**. Frequência de excitação 2 kHz.

**Tabela 4.6.** Espessura e permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) das amostras A e C.

Amostra	Camada externa		Centro de parede	
	Espessura [mm]	$\mu_r$	Espessura [mm]	$\mu_r$
A	--	--	12,0	1,24
C	0,13	114	11,87	1,06

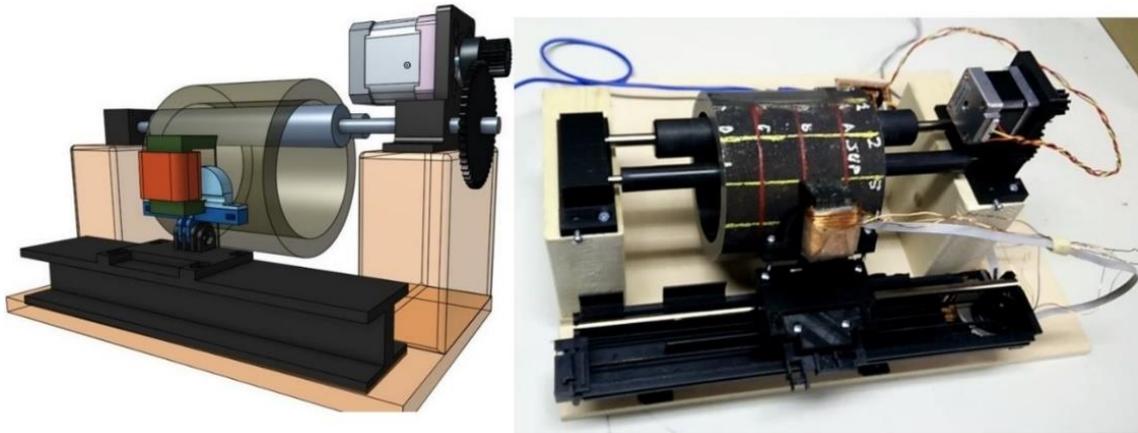
Na **Figura 4.23** observa-se a densidade de corrente ( $J$ ) em função da espessura da amostra. Devido a amostra A não apresentar camada de óxido e se comportar como um material paramagnético, a profundidade de penetração padrão (37%) é atingida em aproximadamente 5,5 mm da superfície da amostra a uma frequência de 2kHz, conforme observado na **Figura 4.23.c**. Por outro lado, devido às propriedades ferromagnéticas da camada de óxido da amostra C, as correntes parasitas ficaram concentradas nesta região, conforme observado na **Figura 4.23.b**. Estes resultados corroboraram a importância de saturar parcialmente o material e, assim, medir a resposta magnética da superfície externa e do centro de parede.



**Figura 4.23.** Densidade de corrente induzida em função da espessura da amostra (a) A e (b) C. (c) Profundidade de penetração das correntes induzidas ao longo da espessura da amostra. A linha azul indica a profundidade de penetração padrão.

#### 4.8. Resultados obtidos com o sistema próprio de correntes parasitas: bobina de excitação com um sensor de efeito Hall

O sistema desenvolvido em cooperação com o **Laboratório de Instrumentação e Medidas do Instituto de Telecomunicações – Instituto Superior Técnico (IST)** é apresentado na **Figura 4.24**. A descrição de cada componente foi detalhada no **item 3.9**.



**Figura 4.24.** Modelo CAD desenhado em Onshape<sup>1</sup> e foto real do sistema desenvolvido.

##### 4.8.1. Representação dos resultados

Quando utilizada a bobina de excitação em conjunto com o eletroímã, foi atribuído o nome de saturação magnética parcial devido aos campos gerados com o eletroímã estarem abaixo dos valores de saturação magnética total, como será mostrado no item seguinte.

Conforme descrito no **item 3.9.3**, os sinais adquiridos da bobina de excitação e do sensor Hall foram processados de tal forma a obter a amplitude ( $A[V]$ ), variação de fase ( $\phi[^\circ]$ ) e *off-set* ( $V$ ). Cada variável foi adquirida com a técnica de correntes parasitas convencional e com saturação magnética parcial. A melhor forma de visualizar e interpretar os resultados é através de gráficos amplitude em função da fase e amplitude em função do *off-set*. Assim, cada estado de envelhecimento está em função destas três variáveis.

---

<sup>1</sup> <http://www.onshape.com/>

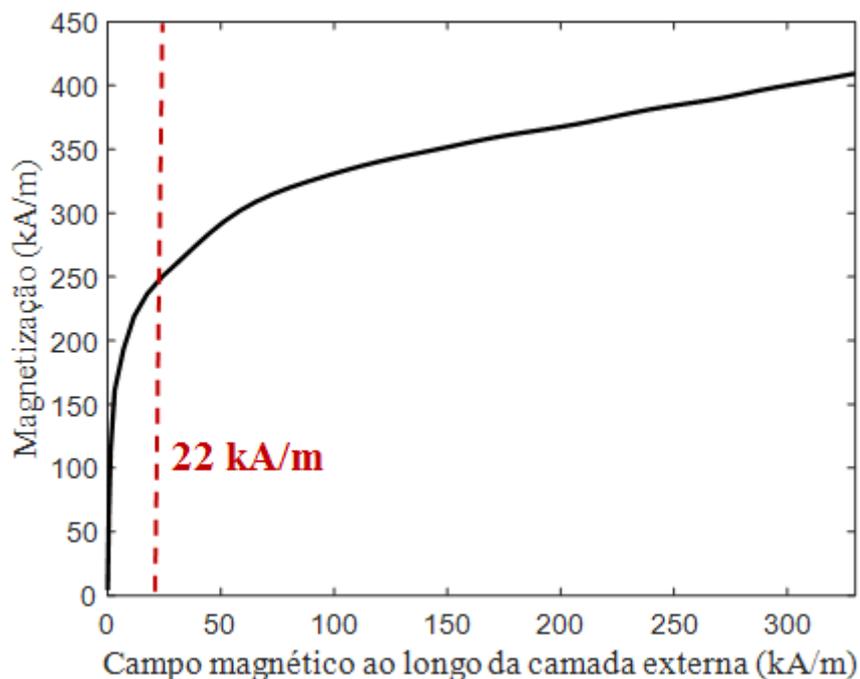
#### 4.8.2. Correntes parasitas com saturação magnética parcial

Com o objetivo de determinar o campo magnético que permita inibir o efeito da superfície externa foram aplicados diferentes valores de corrente no eletroímã, cujos valores mudaram de 0 A até 2 A. Para este teste, a frequência de operação da bobina se fixou em um valor arbitrário. A intensidade do campo magnético (H), para cada valor de corrente, foi medida com um gaussímetro e mostrado na **Tabela 4.7**.

**Tabela 4.7.** Intensidade do campo magnético (H) para diferentes correntes.

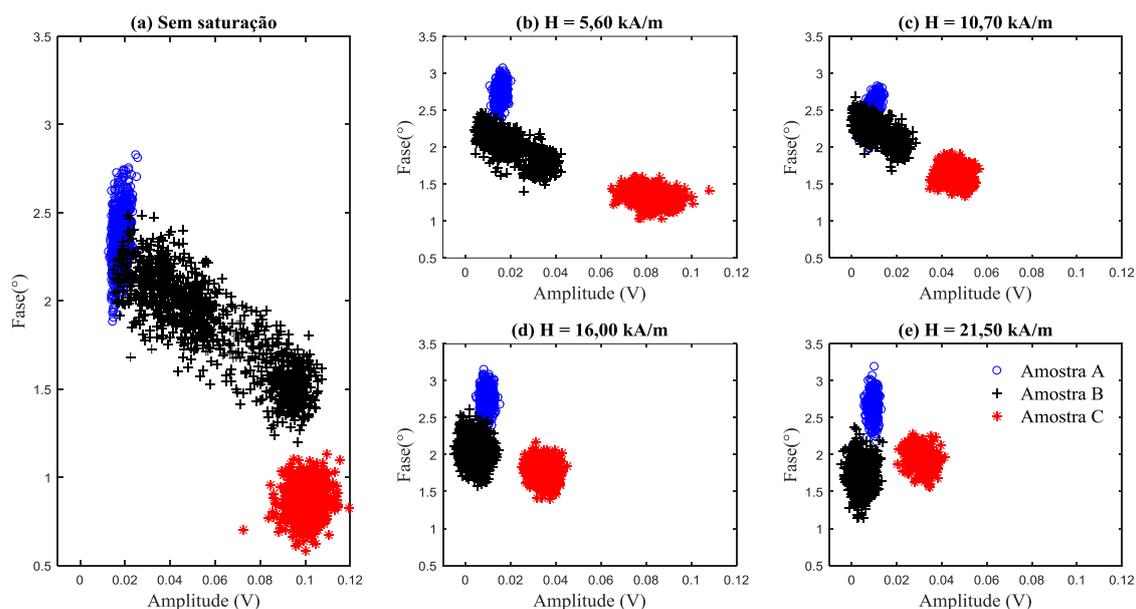
Corrente (A)	H <sub>Gaussímetro</sub> (kA/m)
0,5	5,58
1,0	10,77
1,5	15,95
2,0	21,54

Pode observar-se na **Figura 4.25** que, mesmo aplicando um campo magnético de 22 kA/m na amostra com estado de envelhecimento VI, o material não atingiu o patamar máximo de saturação, sendo este o motivo de denominar esta técnica de saturação magnética parcial.



**Figura 4.25.** Curva de magnetização da superfície externa da amostra C com estado de envelhecimento VI.

Observa-se nos gráficos da **Figura 4.26** que a influência da superfície externa vai diminuindo com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado. A partir de 10,70 kA/m começa a ser inibido o efeito da superfície externa, principalmente na amostra B, entretanto, para campos aplicados de 16 kA/m e 21 kA/m este efeito é ainda maior. Foi observado um sobreaquecimento na sonda quando aplicado um campo de 21 kA/m, conseqüentemente, foi escolhido uma intensidade do campo magnético de 16 kA/m como valor ótimo de saturação parcial.

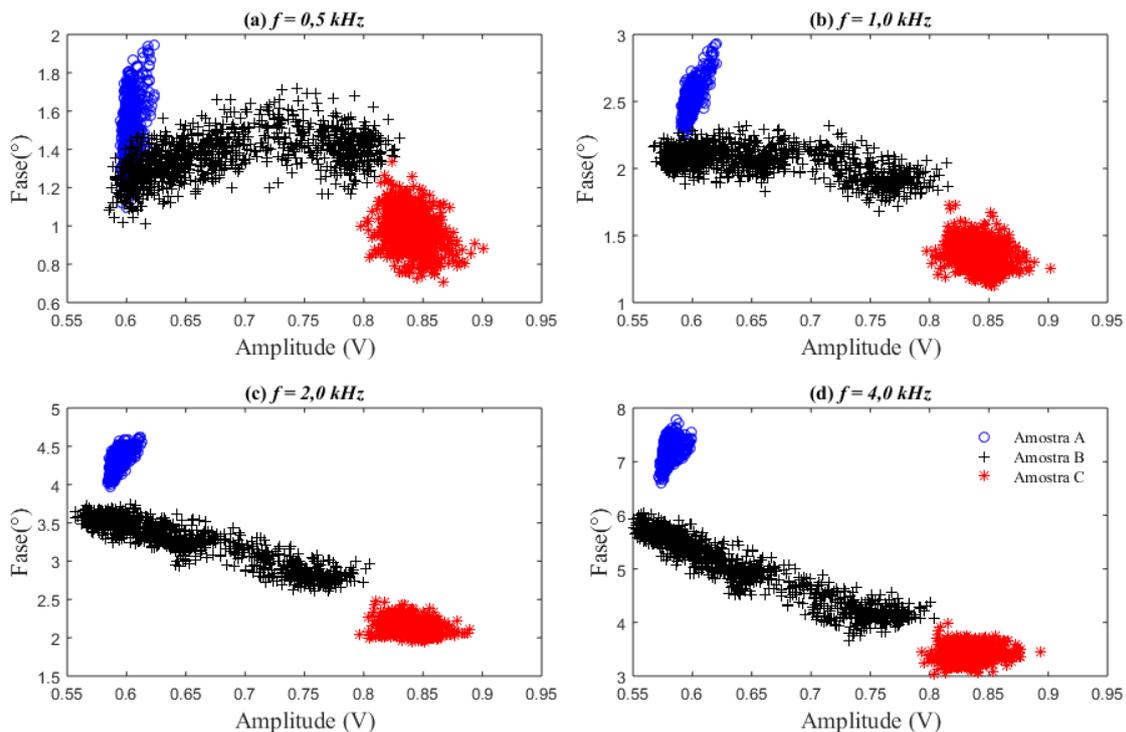


**Figura 4.26.** Gráficos de A [V] vs.  $\phi$  [°] mudando o campo magnético do eletroímã. (a) sem magnetização externa. Campo magnético aplicado de: (b) 5,6 kA/m, (c) 10,7 kA/m, (c) 16,0 kA/m e (d) 21,5 kA/m.

### 4.8.3. Frequência de operação

#### 4.8.3.1. Correntes parasitas convencional

Com o objetivo de determinar a frequência de operação ótima para a caracterização do material foram adquiridos os gráficos da **Figura 4.27**, os quais representam a fase em função da amplitude para frequências que variam entre 0,5 kHz e 4,0 kHz. Os resultados foram obtidos com a técnica de correntes parasitas convencional, sendo possível observar o efeito da superfície externa, principalmente na amostra B que apresenta um comportamento heterogêneo. De acordo com estes gráficos, foi observado que as frequências de 2 kHz ou 4 kHz permitem obter uma resposta mais linear, no entanto, foi escolhida a frequência de 2 kHz devido a sua maior profundidade de penetração.



**Figura 4.27.** Gráficos de A [V] vs.  $\phi$  [°] com diferentes frequências de operação sem campo magnético externo. Frequências: (a) 0,5 kHz, (b) 1,0 kHz, (c) 2,0 kHz e (e) 4,0 kHz.

#### 4.9. Classificação das amostras utilizando SVM (Support Vector Machine – Máquina de vetores de suporte)

Para facilitar a classificação das amostras nos seus estados de envelhecimento foi utilizada a ferramenta SVM, devido a sua eficiência quando confrontada com grandes volumes de dados (com grande dimensão). Foi utilizado o módulo SVM *toolbox* do **Matlab** devido a ser utilizado para problemas de classificação binária ou multiclass. Por classificação entende-se o processo de atribuir, a uma determinada informação, o rótulo da classe à qual ela pertence. Portanto, esta técnica de aprendizado é empregada na indução de um classificador (estado de envelhecimento), que deve ser capaz de prever a classe do domínio em que ele foi treinado. Assim sendo, as variáveis de amplitude, fase e *off-set* foram os parâmetros de classificação e o estado de envelhecimento é o parâmetro a ser classificado, conforme especificado na **Tabela 4.8 e 4.9**.

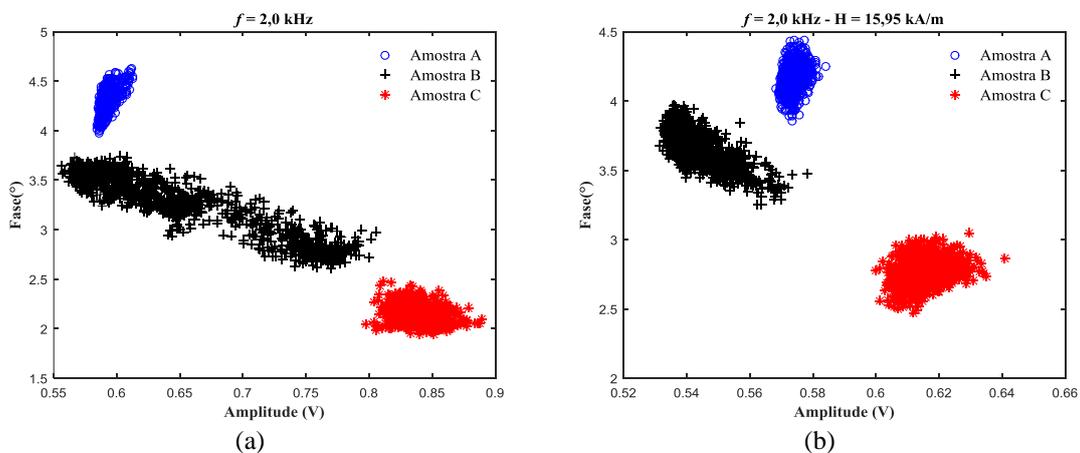
**Tabela 4.8.** Parâmetros inseridos no treinamento SVM a partir das características obtidas com a técnica de correntes parasitas convencional.

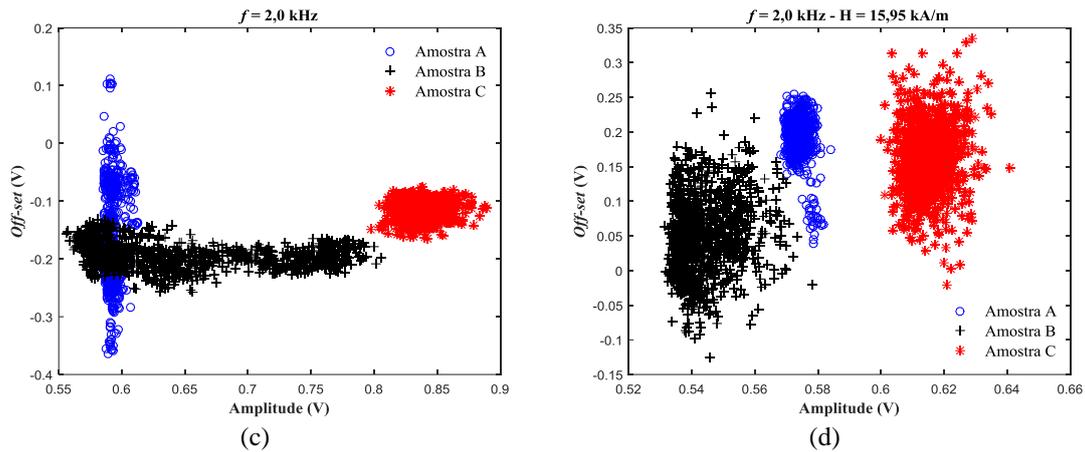
Parâmetros de classificação Correntes parasitas			Estado de Envelhecimento
$A_{CP}$ [V]	$\varphi_{CP}$ [°]	$Off-set_{CP}$ [V]	
$A_{CP1}$	$\varphi_{CP1}$	$DC_{CP1}$	I
$A_{CP3}$	$\varphi_{CP3}$	$DC_{CP3}$	III
$A_{CP6}$	$\varphi_{CP6}$	$DC_{CP6}$	VI

**Tabela 4.9.** Parâmetros inseridos no treinamento SVM a partir das características obtidas com a técnica de saturação magnética parcial.

Parâmetros de classificação Saturação parcial			Estado de Envelhecimento
$A_{SL}$ [V]	$\varphi_{SL}$ [°]	$Off-set_{SL}$ [V]	
$A_{SL1}$	$\varphi_{SL1}$	$DC_{SL1}$	I
$A_{SL3}$	$\varphi_{SL3}$	$DC_{SL3}$	III
$A_{SL6}$	$\varphi_{SL6}$	$DC_{SL6}$	VI

As **Figura 4.28.a-b** apresentam os gráficos de amplitude em função da fase e as **Figura 4.28.c-d** representam a amplitude em função do *off-set*, com e sem magnetização externa, respectivamente. Na **Figura 4.28.c** observa-se que a amostra A tem uma grande variação do *off-set* se comparado com as amostras B e C. Este resultado mostra que o *off-set* é um parâmetro de peso na hora de classificar as diferentes amostras. Quando utilizada a saturação magnética parcial observa-se que o *off-set* é quase o mesmo em todas as amostras, **Figura 4.28.d**.





**Figura 4.28.** Fase [°] vs. Amplitude [V] (a) sem magnetização e (b) com magnetização externa. *Off-set* [V] vs. Amplitude [V] (c) sem magnetização e (d) com magnetização externa.

Uma forma de analisar o desempenho dos parâmetros testados é através da matriz de confusão (matriz de falsos positivos e falsos negativos). No presente estudo, dos 1056 dados para cada classe, 80% foram utilizados para treinar a máquina e 20% para testar o modelo. Uma vez treinada a máquina com os parâmetros de amplitude, fase e *off-set* dos gráficos da **Figura 4.27**, foi obtida uma confiabilidade de 100% na classificação das amostras, tanto nos resultados de correntes parasitas convencional como com saturação magnética parcial, conforme apresentado na **Tabela 4.10**. Esta confiabilidade na classificação deve-se às amostras apresentarem *clusters* bem definidos, **Figura 4.28**. Entretanto, uma vez criado o classificador devem ser realizados testes para determinar, na prática, a confiabilidade da máquina.

**Tabela 4.10.** Matriz de confusão obtida na classificação das amostras utilizando os dados obtidos com uma frequência de excitação de 2 kHz.

<b>Classe real</b>	<b>A</b>	1056 100%	0 0%	0 0%
	<b>B</b>	0 0%	1056 100%	0 0%
	<b>C</b>	0 0%	0 0%	1056 100%
<b>Amostra</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	
	<b>Classe prevista</b>			

Uma vez criado o classificador, foram testadas as amostras com a técnica de correntes parasitas e de saturação magnética, conforme mostrado na **Tabela 4.11**. O número de pontos testados foi de 4392, para ambas as técnicas. Observa-se que a confiabilidade na classificação com a técnica de correntes parasitas foi de 96%, 76% e

97%, para as amostras A, B e C, respectivamente, sendo que a amostra B foi quem apresentou menor confiabilidade. Desta forma, a máquina SVM permite classificar confiavelmente os três estados de envelhecimento com a técnica de correntes parasitas.

Por outro lado, observa-se que os testes realizados com a técnica de saturação magnética parcial apresentaram baixíssima confiabilidade para a amostra A (24%), sendo que 76% dos testes foram classificados incorretamente como amostra B. No caso da amostra B, 85% dos dados foram classificados corretamente. Por fim, a amostra C foi quem apresentou maior confiabilidade nos resultados, com uma classificação de 93%. De acordo com os resultados de saturação magnética parcial, pode-se concluir que a máquina SVM não está classificando corretamente a amostra A, devido a estar atribuindo suas propriedades à amostra B, apresentando uma baixa eficiência na discriminação de ambas as classes.

**Tabela 4.11.** Matriz de confusão para as classes A, B e C quando realizado testes com as técnicas de correntes parasitas convencional e com saturação magnética parcial.

		Correntes parasitas $f = 2 \text{ kHz}$ e $H = 0 \text{ kA/m}$			Saturação magnética parcial $f = 2 \text{ kHz}$ e $H = 15,95 \text{ kA/m}$		
		A	B	C	A	B	C
Classe real	A	4242 96,58%	150 3,42%	0 0,00%	1084 24,68%	3308 75,32%	0 0,00%
	B	96 2,19%	3381 76,98%	915 20,83%	632 14,39%	3760 85,61%	0 0,00%
	C	1 0,00%	276 2,25%	4115 97,75%	1 0,02%	276 6,28%	4115 93,69%
Amostra		A	B	C	A	B	C
		Classe prevista			Classe prevista		

## 5. Conclusões

A amostra com estado de envelhecimento III apresentou duas regiões, uma com resposta ferromagnética e outra com resposta não-ferromagnética. Em cada região foi realizada a caracterização microestrutural e foi observado que a espessura de superfície externa foi maior na amostra com resposta ferromagnética.

A metodologia desenvolvida com as técnicas de MFM e KPFM permitiram concluir que:

- Os contornos dos carbeto da amostra com estado de envelhecimento I foram os únicos com resposta magnética. Sendo que os contornos dos carbeto de cromo apresentaram uma resposta magnética mais intensa se comparado com os contornos dos carbeto de nióbio;
- O contraste observado entre o interior dos carbeto e a matriz austenítica é devido a contribuições elétricas;
- Tanto a camada de óxido quanto a camada transformada da amostra com estado de envelhecimento VI apresentaram resposta ferromagnética. No entanto, a camada transformada não apresentou resposta magnética em toda sua extensão.

O desenvolvimento próprio de um sensor, baseado no ensaio não destrutivo por correntes parasitas, permitiu caracterizar os diferentes estados de envelhecimento de uma liga HP modificada. Os resultados foram analisados utilizando o método de aprendizado de máquina SVM, o que permitiu classificar confiavelmente as amostras.

## 6. Trabalhos futuros

Identificar a fase microestrutural responsável pela resposta magnética na interface carbetto-matriz da amostra com estado de envelhecimento I, sugere-se realizar uma análise com o Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) nos contornos dos carbeto.

Com o susceptômetro magnético de varredura foi observada a presença de uma resposta magnética intensa na parede interna da amostra com estado de envelhecimento III, sugere-se realizar uma caracterização microestrutural nesta região para determinar se são apresentados danos de carburização ou óxidos internos.

Fazer uma análise quantitativa por difração de raios-X na região dos óxidos com o objetivo de determinar quais elementos variam em função do estado de envelhecimento.

Caracterizar outros estados de envelhecimento com o sistema de correntes parasitas e, assim, observar a confiabilidade da metodologia desenvolvida.

As curvas de magnetização do VSM e do susceptômetro magnético de varredura apresentaram uma diferença significativa entre si, desta forma, propõe-se encontrar o ponto de divergência entre ambos os resultados.

As curvas de magnetização das três amostras, tanto do VSM como do susceptômetro, não apresentam uma saturação completa, sendo necessário entender se algum dos óxidos formados na camada externa apresentam pontos de saturação maiores.

## Referências bibliográficas

- [1] I. Le May, T.L. da Silveira, C.H. Vianna, Criteria for the Evaluation of Damage and Remaining Life in Reformer Furnace Tubes, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 66 (1996) 233–241.
- [2] T.L. da Silveira, I. Le May, Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms and assessment, *Arab. J. Sci. Eng.* 31 (2006) 99–119.
- [3] G.D. de Almeida Soares, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I. Le May, Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels, *Mater. Charact.* 29 (1992) 387–396.
- [4] K.G. Buchanan, The effects of long-term isothermal ageing on the microstructure of HP-Nb and HP-NbTi alloys, Thesis - University of Canterbury, 2013.
- [5] Q. Integrity, External steam reformer tube inspection solution. Increases reliability and minimizes unplanned downtime, 2013. (n.d.). <http://www.businesswire.com/news/home/20130821006013/en/External-Steam-Reformer-Tube-Inspection-Solution-Increases> (accessed February 4, 2017).
- [6] M.V.M. Martins, Correlação entre os sinais de correntes parasitas e o nível de dano em tubos de aço HK-40, Dissertação de mestrado - PEMM/UFRJ, 2000.
- [7] D.M. Firth, C.W. Thomas, M. Thakur, R. Caporn, Reformer component management after an overheating incident that resulted in tube failures, in: *Conf. 58th AIChE*, Germany, 2013: pp. 187–197.
- [8] N. Kasai, S. Ogawa, T. Oikawa, K. Sekine, K. Hasegawa, Detection of carburization in ethylene pyrolysis furnace tubes by a C core probe with magnetization, *J. Nondestruct. Eval.* 29 (2010) 175–180.
- [9] K. Hasegawa, T. Oikawa, N. Kasai, Development of an Eddy Current Inspection Technique with Surface Magnetization to Evaluate the Carburization Thickness of Ethylene Pyrolysis Furnace Tubes, *J. Nondestruct. Eval.* 31 (2012) 349–356.
- [10] R.M.S. da Silveira, Caracterização da camada de óxido formada na superfície externa das colunas de fornos de reforma a vapor, Dissertação de mestrado - PEMM/UFRJ, 2017.
- [11] G.D. Barbabela, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I. Le May, Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel, *Mater. Charact.* 26 (1991) 193–197.
- [12] A. Alvino, D. Lega, F. Giacobbe, V. Mazzocchi, A. Rinaldi, Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions, *Eng. Fail. Anal.* 17 (2010) 1526–1541.
- [13] M.P. Arenas, Caracterização por ensaios magnéticos não destrutivos de aços HP provenientes de fornos de reforma, Dissertação de mestrado - PEMM/UFRJ, 2013.
- [14] . Standard by American Petroleum Institute, Calculation of heater-tube thickness in petroleum refineries: API recommended practice 530, (1996).
- [15] J. Swaminathan, K. Guguloth, M. Gunjan, P. Roy, R. Ghosh, Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes, *Eng.*

- Fail. Anal. 15 (2008) 311–331. doi:10.1016/j.engfailanal.2007.02.004.
- [16] E.A.A.G. Ribeiro, R. Papaléo, J.R.C. Guimarães, Microstructure and creep behavior of a niobium alloyed cast heat-resistant 26 pct Cr steel, *Metall. Trans. A*. 17 (1986) 691–696. doi:10.1007/BF02643989.
- [17] A.F. Padilha, L.C. Guedes, Solidificação das ligas do sistema Fe-Ni-Cr-C, in: Hemus (Ed.), *Aços Inox. Austeníticos Microestrutura E Propriedades*, 3ra ed., São Paulo, 1998.
- [18] S.J. Zhu, Y. Wang, F.G. Wang, Comparison of the creep crack growth resistance of HK40 and HP40 heat-resistant steels, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 520–521.
- [19] ASTM-A608/A608M-14, Standard Specification for Centrifugally Cast Iron-Chromium-Nickel High-Alloy Tubing for Pressure Application at High Temperatures, 2014. doi:10.1520/A0608.
- [20] P.R. Beeley, Production Techniques 3: Further casting techniques, in: *Foundry Technol.*, Butterworth-Heinemann, 2001: pp. 628–635.
- [21] I.H.C. ASM, *Metals Handbook: Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys*, 1990.
- [22] S. Shi, J.C. Lippold, Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels - HP-Nb modified and 20-32Nb, *Mater. Charact.* 59 (2008) 1029–1040.
- [23] L.H. De Almeida, A.F. Ribeiro, I. Le May, Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes, *Mater. Charact.* 49 (2003) 219–229. doi:10.1016/S1044-5803(03)00013-5.
- [24] A.F. Ribeiro, *Evolução microestrutural do aço HP modificado ao Nb e Nb-Ti durante envelhecimento*, Tese de doutorado - PEMM/UFRJ, 2000.
- [25] F. dos S. Queiroz, *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 mestrado - PEMM/UFRJ, 2017.
- [26] T.F.A. Silveira, T.L. Silveira, L.H. Almeida, M.F. Moreira, *Microestrutura de tubos de forno de pirólise desativados após 91.000h de operação - Resultados da metalografia óptica*, 6ª Conferência Sobre Tecnol. Equipamentos. (2002).
- [27] G.D. Barbabela, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I. Le May, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I. Le May, Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes, *Mater. Charact.* 26 (1991) 1–7.
- [28] A.F. Ribeiro, R. Borges, L.H. Almeida, Phase Transformation in Heat Resistant Steel Observed by STEM. (NbTi)C – NiNbSi (G-phase), *Acta Microsc.* 11 (2002) 59–63.
- [29] S. Borjali, S.R. Allahkaram, H. Khosravi, Effects of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition, *Mater. Des.* 34 (2012) 65–73. doi:10.1016/j.matdes.2011.07.069.
- [30] O. Joos, R. Molins, J. Furtado, S. Wastiaux, The effect of temperature on the microstructural stability of an HP40 alloy, in: *NACE Int.*, 2007: pp. 1–10.

- [31] N. Xu, D. Monceau, D. Young, J. Furtado, High temperature corrosion of cast heat resisting steels in CO+CO<sub>2</sub> gas mixtures, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2398–2406. doi:10.1016/j.corsci.2008.06.001.
- [32] R. Voicu, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, J. Lacaze, Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C, *Mater. Charact.* 60 (2009) 1020–1027. doi:10.1016/j.matchar.2009.04.007.
- [33] K.J. Stevens, W.J. Trompeter, Calibration of eddy current carburization measurements in ethylene production tubes using ion beam analysis, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) 501–509.
- [34] R.B. Pujar, S.N. Kulkarni, C.B. Bellad, B.K. Chougule, Compositional, temperature and frequency dependence of initial permeability in Zr<sup>4+</sup> substituted Mg-Zn ferrites, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1668–1669.
- [35] H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette, Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a periodic density functional theory approach, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 346219. doi:10.1088/0953-8984/19/34/346219.
- [36] A.C.C. McLeod, C.M.M. Bishop, K.J.J. Stevens, M.V. V. Kral, Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 4 (2015) 1020–1027. doi:10.1007/s13632-015-0210-8.
- [37] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [38] Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 1455–1457.
- [39] AFM Principle - How AFM Works, (2014). <https://goo.gl/KGnysH> (accessed November 10, 2015).
- [40] Y. Martin, D.W. Abraham, H.K. Wickramasinghe, High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1103–1105. doi:10.1063/1.99224.
- [41] J.E. Stern, B.D. Terris, H.J. Mamin, D. Rugar, Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 2717–2719. doi:10.1063/1.100162.
- [42] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2921.
- [43] L.V. Biehl, Estudo da carburização de tubos de ligas de Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise, Tese de doutorado - UFRGS, 2002.
- [44] K.J. Stevens, A. Parbhu, J. Soltis, D. Stewart, Magnetic force microscopy of a carburized ethylene pyrolysis tube, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) 164–168.
- [45] I.C. Silva, J.M.A. Rebello, A.C. Bruno, P.J. Jacques, B. Nysten, J. Dille, Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1010–1013.
- [46] H. Sahlaoui, H. Sidhom, J. Philibert, Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni – Cr – Fe alloys, 50 (2002) 1383–1392.

- [47] A. Hubert, R. Schäfer, Small Particle Switching, in: *Magn. Domains, Anal. Magn. Microstruct.*, Springer Berlin, Heidelberg, 2009: p. 707.
- [48] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer, *Rev. Sci. Instrum.* 30 (1959) 548–557.
- [49] Vibrating Sample Magnetometer Lake Shore Cryotronics, Inc., (n.d.). <https://goo.gl/q6XRP2> (accessed October 11, 2016).
- [50] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures*, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [51] R.C. Gomes, Construção de um susceptômetro AC e a susceptibilidade magnética de microfios amorfos recobertos por vidro, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Maria, 2010.
- [52] J.M.B. Pereira, C.J. Pacheco, M.P. Arenas, J.F.D.F. Araujo, G.R. Pereira, A.C. Bruno, Novel scanning dc-susceptometer for characterization of heat-resistant steels with different states of aging, *J. Magn. Magn. Mater.* 442 (2017) 311–318. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.004>.
- [53] J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, 3ra ed., Addison Wesley, 1982.
- [54] D. Stegemann, *Fundamentos do método de correntes parasitas*, Scientific Series of the International Bureau, 1990.
- [55] D.J. Pasadas, *Characterization of defects by eddy current image constructions*, Thesis - Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2017.
- [56] D.J. Hagemaiier, *Fundamentals of Eddy Current Testing*, Amer Society for Nondestructive, 1990.
- [57] J. García-Martín, J. Gómez-Gil, E. Vázquez-Sánchez, Non-Destructive Techniques Based on Eddy Current Testing, *Sensors.* 11 (2011) 2525–2565.
- [58] G. Mook, O. Hesse, V. Uchanin, Depths penetrating eddy currents and probes, *Mater. Test.* 49 (2007) 258–264. doi:10.3139/120.100810.
- [59] H.M.G. Ramos, O. Postolache, Francisco, A.L. Ribeiro, Using the Skin Effect to Estimate Crack Depths in Mettalic Structures, in: *EEE Instrum. Meas. Technol. Conf. (I2MTC 2009)*, Singapore, 2009: pp. 1361–1366.
- [60] A. Soares, *Fundamentos do ensaio por correntes parasitas*, in: *Correntes Parasit.*, ABENDE, Rio de Janeiro, 2005: pp. 80–92.
- [61] H.J. Krause, M.V. Kreutzbruck, Recent developments in SQUID NDE, *Phys. C.* 368 (2002) 70–79.
- [62] R. Eisenbeis, *Understanding & Applying Hall Effect Sensor Datasheets*, 2014.
- [63] C. NVE, *Application Notes for GMR Sensors*, (2003) 145.
- [64] J.M. Sotomayor, *Aquisição local e processamento remoto dos dados colhidos por um sensor de teste não destrutivo*, Universidade Técnica de Lisboa, 2010.
- [65] G.S. Leadstone, The discovery of the Hall effect, *Phys Educ.* 14 (1979).
- [66] J.M.A. Rebello, M.C.L. Areiza, C.G. Camerini, J.V. Rocha, Saturated low frequency eddy current technique applied to microstructure phase quantification in

- duplex stainless steel, in: IEEE - Far East Forum NDT New Technol. Appl., 2013.
- [67] C. Camerini, R. Sacramento, M.C. Areiza, A. Rocha, R. Santos, J.M.. Rebello, G.R. Pereira, Eddy current techniques for super duplex stainless steel characterization, *J. Magn. Mater.* 388 (2015) 96–100. doi:10.1016/j.jmmm.2015.04.034.
- [68] K. Stevens, A. Tack, C. Thomas, D. Stewart, Through-wall carburization detection in ethylene pyrolysis tubes, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 34 (2001) 814–822.
- [69] V.N. Vapnik, *The Nature of Statistical Learning Theory*, Springer-Verlag, New York, NY, 1995.
- [70] A.C. Lorena, A. de Carvalho, *Introdução à Máquinas de Vetores de Suporte, Relatórios Técnicos Do ICMC.* (2003) 66.
- [71] S. Haykin, *Neural networks: a comprehensive foundation*, Second, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [72] M. Miyasaka, Y. Saito, H. Nishide, Magnetic force microscopy images of a nanometer-sized, purely organic high-spin polyradical, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 113–117. doi:10.1002/adfm.200390016.
- [73] H.T. Baytekin, B. Baytekin, T.M. Hermans, B. Kowalczyk, B.A. Grzybowski, Control of surface charges by radicals as a principle of antistatic polymers protecting electronic circuitry, *Science* (80-. ). 341 (2013) 1368–1371. doi:10.1126/science.1241326.
- [74] C.A.R. Costa, E.M. Lanzoni, M.H.O. Piazzetta, F. Galembeck, C. Deneke, Investigating electrical charged samples by scanning probe, *Technical Memorandum - LNNano/CNPEM*, 2014.
- [75] L. Kling, *Caracterização magnética dos efeitos através da técnica Bitter modificada, Trabalho de Conclusão de Curso - PEMM/UFRJ*, 2015.
- [76] J.M. Camacho, V. Sosa, Alternative method to calculate the magnetic field of permanent magnets with azimuthal symmetry, *Rev. Mex. Fis. E.* 59 (2013) 8–17.
- [77] C.W. Thomas, K.J. Stevens, M.J. Ryan, Microstructure and properties of alloy HP50-Nb: Comparison of as cast and service exposed materials, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 469–475.
- [78] D. Oquab, N. Xu, D. Monceau, D.J. Young, Subsurface microstructural changes in a cast heat resisting alloy caused by high temperature corrosion, *Corros. Sci.* 52 (2010) 255–262. doi:10.1016/j.corsci.2009.09.014.
- [79] S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours, Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies, *Mater. Sci. Eng. A.* 327 (2002) 155–166. doi:10.1016/S0921-5093(01)01529-5.
- [80] H.E. Evans, Cracking and spalling of protective oxide layers, *Mater. Sci. Eng. A.* 120–121 (1989) 139–146. doi:10.1016/0921-5093(89)90731-4.
- [81] M. Femenia, C. Canalias, J. Pan, C. Leygraf, Scanning Kelvin probe force microscopy and magnetic force microscopy for characterization of duplex stainless steels, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B274–B281. doi:10.1149/1.1572482.
- [82] J. Ramírez-Salgado, M. a. Domínguez-Aguilar, B. Castro-Domínguez, P.

- Hernández-Hernández, R.C. Newman, Detection of secondary phases in duplex stainless steel by magnetic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy, *Mater. Charact.* 86 (2013) 250–262. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.10.012>.
- [83] H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette, Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : a periodic density functional theory approach, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 346219. doi:[10.1088/0953-8984/19/34/346219](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346219).
- [84] T.F.F. Marinca, I. Chicina, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite— $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtained by reactive milling, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7931–7936. doi:[10.1016/j.jallcom.2011.05.040](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.040).
- [85] A.C. McLeod, C.M. Bishop, K.J. Stevens, M. V. Kral, Microstructural Characterization and Image Analysis in Ex-Service HP Alloy Stainless Steel Tubes for Ethylene Pyrolysis, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 5 (2016) 178–187. doi:[10.1007/s13632-016-0274-0](https://doi.org/10.1007/s13632-016-0274-0).
- [86] K.J. Stevens, A. Parbhu, J. Soltis, Magnetic force microscopy and cross-sectional transmission electron microscopy of carburised surfaces, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 304–307. doi:[10.1016/j.cap.2003.11.034](https://doi.org/10.1016/j.cap.2003.11.034).
- [87] I.C. da Silva, R.S. da Silva, J.M.A. Rebello, A.C. Bruno, T.. Silveira, Characterization of carburization of HP steels by non destructive magnetic testing, *NDT E Int.* 39 (2006) 569–577. doi:[10.1016/j.ndteint.2006.03.004](https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2006.03.004).
- [88] H.E. Evans, Cracking and spalling of protective oxide layers, *Mater. Sci. Eng. A.* 120–121 (1989) 139–146. doi:[10.1016/0921-5093\(89\)90731-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90731-4).
- [89] A. Aharoni, Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3432–3434. doi:[10.1063/1.367113](https://doi.org/10.1063/1.367113).
- [90] H.J. Grabke, I. Wolf, Carburization and Oxidation, *Mater. Sci. Eng.* (1987) 23–33. doi:[10.1016/0025-5416\(87\)90357-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90357-0).

## Anexo A

Código utilizado na aquisição dos sinais de correntes parasitas.

```
s=daq.createSession('ni');
ch=s.addAnalogInputChannel('Dev2',0:1,'Voltage');

s.Rate=100000;
s.DurationInSeconds=1;
s.Channels(1).Range=[-10 10];
s.Channels(2).Range=[-10 10];

r=2;
c=2;
m=1;

amplitude=zeros(r,c);
phase=zeros(r,c);
dc=zeros(r,c);

for j=1:c
    for h=1:r
        sound(1);
        pause(5)
        j;
        h;

        amplitude(h,j)=0;
        phase(h,j)=0;

        for k=1:m
            [output,timeStamps,triggerTime]=s.startForeground;
            aux_dc(k)=mean(output(:,2));
            output(:,1)=output(:,1)-mean(output(:,1));
            output(:,2)=output(:,2)-mean(output(:,2));
            current=fit(timeStamps,output(:,1),'sin1');
            B_total=fit(timeStamps,output(:,2),'sin1');
            aux_amp(k)=B_total.a1;
            aux_pha(k)=rad2deg(wrapToPi(B_total.c1-current.c1));
            aux_pha(k);
            amplitude(h,j)=B_total.a1+amplitude(h,j);
            phase(h,j)=aux_pha(k)+phase(h,j);
            dc(h,j)=aux_dc(k)+dc(h,j);

            if k==m
                amplitude(h,j)=amplitude(h,j)/m
                phase(h,j)=phase(h,j)/m
                dc(h,j)=dc(h,j)/m
            end
        end
    end
end
```

## Anexo B

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Publicações

- M.P. Arenas; E.M. Lanzoni; C.J. Pacheco; C.A.R. Costa; C.B. Eckstein; L.H. de Almeida; J.M.A. Rebello; C.F. Deneke; G.P. Ribeiro. “Separating the influence of electric charges in magnetic force microscopy images of inhomogeneous metal samples”. Journal of magnetism and magnetic materials. 2017. **JCR:** 2,630. **Qualis CAPES:** A1.
- J.M. Barbosa; C.J. Pacheco, M.P. Arenas, J.F.D.F. Araujo, G.R. Pereira, A.C. Bruno. “Novel scanning DC-susceptometer for characterization of heat resistant steels with different states of aging”. Journal of magnetism and magnetic materials. 2017. **JCR:** 2,630. **Qualis CAPES:** A1.

#### Workshops e congressos

- Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ)  
Apresentação de pôster com o trabalho: “Caracterização não destrutiva com a técnica de correntes parasitas de uma liga austenítica resistente ao calor que sofreu variações microestruturais”. M.P. Arenas; C.J. Pacheco; C.B. Eckstein; L. Nogueira; L.H. de Almeida; J.M.A. Rebello; G.R. Pereira. Rio de Janeiro, Brasil – 2017.

**Premio:** Melhor trabalho técnico em formato pôster.

- 21st International Workshop on Electromagnetic Nondestructive Evaluation – ENDE  
Apresentação de pôster com o trabalho: “Development of an eddy current testing system for the characterization of a HP austenitic stainless steel”. M.P. Arenas; T. Rocha; C. Angani; A.L. Ribeiro; H.G. Ramos; J.M.A. Rebello; G.R. Pereira. Lisboa, Portugal – 2016
- Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) XIV Brazil MRS meeting  
Apresentação de pôster com o trabalho: “Scanning magnetic susceptometry in HP steels with different aging stages”. M.P. Arenas; C.J. Pacheco; A.C. Bruno; J.M. Barbosa; L.H. de Almeida; G.R. Pereira. Rio de Janeiro, Brasil – 2015
- 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design  
Apresentação de pôster com o trabalho: “Magnetic characterization by eddy current testing to evaluate the aged microstructure of reformer furnace tubes”. J.M.A. Rebello; M.P. Arenas; M.C.L. Areiza; L.H. de Almeida; R. Sacramento; G.R. Pereira. Ponta Delgada, Portugal – 2015
- Comitê organizador local do “21st International Workshop on Electromagnetic Nondestructive Evaluation – ENDE”  
Lisboa, Portugal – 2016

#### Organização de eventos