



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

KLEYTON JÂNIO CAMELO

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE AÇOS FERRÍTICOS  
FeCrMo SUBMETIDOS A DEGRADAÇÃO TÉRMICA

FORTALEZA - CE

2013

KLEYTON JÂNIO CAMELO

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE AÇOS FERRÍTICOS  
FeCrMo SUBMETIDOS A DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA - CE

2013

KLEYTON JÂNIO CAMELO

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE AÇOS FERRÍTICOS  
FeCrMo SUBMETIDOS A DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em 19/07/2013

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva  
Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

*À minha mãe Ana Lúcia Camelo e minha esposa  
Suyanne Gisele de Oliveira Pontes.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

À minha esposa Suyanne Gisele de Oliveira Pontes pelo companheirismo, incentivo e paciência.

À minha mãe Ana Lúcia Camelo, meu pai Conrado Camelo Neto, minha irmã Ana Kemely Camelo e meu padrasto José Ribamar pelo amor e dedicação dispensados a mim durante todos esses anos.

Aos meus sogros Luiz Jairo Trigueiro Pontes e Maria da Paz de Oliveira Pontes pelo apoio.

Ao meu orientador, Prof. Igor Frota de Vasconcelos pelo modo como me orientou, pelo incentivo, paciência e confiança depositada em mim.

Ao professor Manoel Ribeiro da Silva da UNIFEI, por sua parceria e colaboração imprescindível para o desenvolvimento deste trabalho, disponibilizando o magnetômetro de amostra vibrante para a realização das medidas magnéticas.

Ao professor João Maria Soares do LAMOp/UERN, pela parceria e colaboração.

Ao Prof. Elineudo Pinho de Moura pela disponibilidade e atenção.

Aos professores Lindberg Lima Gonçalves, Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira, Cleiton Carvalho Silva, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, José Marcos Sasaki e Marcelo José Gomes da Silva.

Aos colegas de laboratório Francisco Iran Sousa da Silva, Thiago Soares Ribeiro, Gislania M. de S. L. Mendes, Francisco Anderson de S. Lima, Maurício de Sousa Pereira, em especial ao colega Francisco das Chagas de Oliveira Júnior.

Ao Colega Archimedes Fortes Avelino Junior pela colaboração e ajuda nos ataques químicos das amostras.

Aos colegas do Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM, em especial ao

colega Giovanni e o Dr. Luís Flávio Gaspar Herculano, cuja parceria e colaboração foram de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho.

À colega Núbia Alves de Souza Nogueira pela ajuda com a análise da distribuição de precipitados com o software ImageJ.

Ao meu amigo Prof. André Araújo do Nascimento pelo apoio, incentivo e auxílio na correção gramatical do trabalho.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Lucivaldo de Sousa Pereira, pela atenção e prestatividade que sempre dispensou a mim e a todos os alunos do programa.

A todos os que colaboraram de maneira direta ou indireta para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Os aços Fe-Cr-Mo são amplamente usados em tubulações e componentes que estão constantemente sujeitos a processos de degradação nas indústrias petroquímicas. A exposição desses aços em ambientes agressivos por um período prolongado quando submetidos a elevadas temperaturas tem como consequências alterações microestruturais, precipitações na forma de carbonetos que atuam nos aços afetando sua resistência a fluência e a corrosão. Os aços Fe-Cr-Mo possuem propriedades ferromagnéticas que podem ser exploradas com o objetivo de fornecer informações sobre essas alterações microestruturais. Nesse trabalho foram analisadas as propriedades magnéticas das ligas Fe-9Cr-XMo (X = 1%, 5%, 7% e 9%) e a relação dessas propriedades com a formação de precipitados. Para isso as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização (com exceção da liga contendo 1% de Mo) e envelhecimento. As análises das propriedades magnéticas foram feitas usando ciclos de histerese obtidos pela técnica de magnetometria de amostra vibrante. Os parâmetros magnéticos analisados foram o campo coercivo, a magnetização residual e a magnetização de saturação. A análise dos precipitados foi feita usando micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e espectros de EDS, além de histogramas obtidos com auxílio do software ImageJ que mostram a distribuição e o tamanho médio de precipitados. Os resultados obtidos permitem concluir que existe uma relação entre a distribuição e tamanho médio dos precipitados com o campo coercivo. Em geral, o aumento na densidade de precipitados contribui de forma significativa para o aumento na dureza magnética do material, esse mecanismo está relacionado a um processo de ancoragem das paredes de domínio magnético. A magnetização de saturação é afetada tanto pela formação de precipitados quanto pelo teor de molibdênio na liga.

**Palavras-chave:** histerese, magnetização, coercividade, aços ferríticos e precipitados

## ABSTRACT

Cr-Mo steels are widely used in pipes and components constantly subjected to degradation processes in the petrochemical industries. The exposure of these steels in harsh environments for extended periods when subjected to elevated temperatures lead to microstructural changes, such as carbide precipitation which affect its creep and corrosion resistance. Fe-Cr-Mo steels have ferromagnetic properties that can be investigated in order to provide information on these microstructural changes. In this work we analyzed the magnetic properties of Fe-9Cr-Xmo ( $X = 1\%$ ,  $5\%$ ,  $7\%$  and  $9\%$ ) alloys and the relation between these properties and related to the formation of precipitates. For this, the samples were first subjected to solution heat treatments (except alloy containing  $1\%$  Mo) and then aged. The analysis of the magnetic properties was carried out by hysteresis loops obtained by vibrating sample magnetometry. The magnetic parameters analyzed were the coercive field, the residual magnetization and the saturation magnetization. The precipitates were analyzed by scanning electron microscopy and EDS spectra, and their distribution and average size were calculated through histograms obtained by the ImageJ software. The results indicate that the distribution and average size of the precipitates are related to the coercive field. In general, the increase in the density of precipitates contributes significantly to the increase in the magnetic hardness of the material. This mechanism is related to a process of pinning the magnetic domain walls. The saturation magnetization is affected both by the formation of precipitates and by the molybdenum content in the alloy.

**Keywords:** hysteresis, magnetization, coercivity, ferritic steels and precipitates.



## LISTA DE FIGURAS

2.1	Morfologia e composição de carbonetos precipitados. . . . .	6
2.2	Barra magnética no interior de um campo magnético uniforme. . . . .	8
2.3	Representação esquemática dos domínios magnéticos em um material paramagnético. . . . .	11
2.4	Gráfico do inverso da suscetibilidade em função da temperatura para uma substância diamagnética e duas paramagnéticas. . . . .	11
2.5	Dependência da suscetibilidade magnética em relação a temperatura para um ferromagneto. . . . .	14
2.6	Ciclo de histerese magnética. . . . .	16
2.7	Determinação da suscetibilidade magnética no 1º laço de histerese e variação da suscetibilidade magnética em relação à magnetização inicial. . . . .	17
2.8	Exemplos de ciclos histereses para materiais magnéticos moles e duros. . . . .	18
2.9	Momentos magnéticos no interior de uma parede de domínio de 180°. . . . .	20
2.10	Esquema ilustrando o deslocamento de uma parede de domínio. . . . .	21
2.11	Possível curvatura de uma parede de domínio. . . . .	22
2.12	Campo coercitivo e magnetização de saturação vs tempo de envelhecimento a 610 °C para ligas Fe-Mo-5Ni-0,05C. . . . .	24
2.13	Gráficos das propriedades magnéticas $H_c$ , $M_r$ e $M_s$ vs. temperatura de revenimento para o aço inoxidável 420 AISI. . . . .	26
2.14	Efeito do molibdênio nas propriedades magnéticas de aços contendo 1-3% carbono. . . . .	27
2.15	Gráficos da influência do teor de Cr nas propriedades magnéticas dos aços Fe-Cr. . . . .	28
3.1	Magnetômetro de amostra vibrante. . . . .	33
3.2	Magnetômetro de amostra vibrante do Instituto de Física e Química da UNIFEI usado para a realização das medidas magnéticas. . . . .	33
3.3	Micrografia e máscara de uma das imagens obtidas no MEV. . . . .	35
3.4	Ciclo de Histerese . . . . .	36
4.1	Micrografias e espectros EDS das ligas solubilizadas. . . . .	38
4.2	Micrografias da liga P9 como recebida e tratada a 650 °C durante 10 min, 100 min e 10.000 min . . . . .	40
4.3	Histogramas da distribuição dos tamanhos de precipitados na liga P9. . . . .	41
4.4	Gráficos da densidade e tamanho médio de precipitado e gráfico do campo coercivo e magnetização de saturação para a liga P9. . . . .	42
4.5	Micrografias e distribuição dos tamanhos de precipitados da liga E1. . . . .	44
4.6	Densidade e tamanho médio de precipitado e gráfico do campo coercivo e magnetização de saturação para a liga E1 a 650 °C. . . . .	46

4.7	Micrografias e distribuição dos tamanhos de precipitados da liga E1. . . . .	47
4.8	Campo coercivo e magnetização de Saturação vs. tempo de tratamento térmico a temperatura de 650 °C da liga E2 . . . . .	48
4.9	Micrografia e EDS da matriz e precipitado na liga E2 tratada a 650 °C durante 1000 min. . . . .	49
4.10	Micrografias das ligas Fe9Cr9Mo (E3) tratadas a 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min. . . . .	51
4.11	Micrografias e espectros EDS dos precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 100 min localizações em diferentes em relação ao contorno de grão. . . . .	53
4.12	Micrografias e espectros EDS de dois precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 1000 min. . . . .	55
4.13	Micrografia e espectro EDS de precipitado formado na liga E3 tratada a 650 °C durante 10.000 min. . . . .	56
4.14	Gráfico da densidade e tamanho médio de precipitado na liga E3 e Coercividade e Magnetização de Saturação vs. tempo de tratamento térmico a temperatura de 650 °C da liga Fe9Cr9Mo (E3) . . . . .	58
4.15	Gráficos do campo coercivo vs. tempo de tratamento térmico e do campo coercivo vs. teor de Mo . . . . .	60
4.16	Gráficos da magnetização residual vs. tempo de tratamento térmico e da magnetização residual vs. teor de Mo . . . . .	61
4.17	Gráficos da magnetização de saturação vs. tempo de tratamento térmico e da magnetização de saturação vs. teor de Mo . . . . .	63
4.18	Coercividade vs. temperatura de envelhecimento . . . . .	65
4.19	Magnetização Residual vs. temperatura de envelhecimento . . . . .	65
4.20	Magnetização de Saturação vs. temperatura de envelhecimento . . . . .	66

## LISTA DE TABELAS

2.1	Unidades no Sistema Internacional de Unidades (SI) e no Sistema CGS. . . . .	9
2.2	Suscetibilidade magnética de alguns materiais paramagnéticos . . . . .	23
3.1	Relação das amostras. . . . .	31
3.2	Relação de amostras analisadas por MEV. . . . .	34
4.1	Composição da matriz das liga E1, E2 e E3 solubilizadas . . . . .	39
4.2	Composição da matriz e precipitado na liga E2 tratada a 650 °C durante 100 min. . . . .	50
4.3	Composição dos precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 100 min em diferentes localizações em relação ao contorno de grão mostrados na figura 4.11. . . . .	54
4.4	Composição dos precipitados formados na liga E3 tratada à temperatura de 650 °C durante 1000 min mostrados na figura 4.12. . . . .	55
4.5	Composição do precipitado formado na liga E3 tratado à temperatura de 650 °C durante 10.000 min mostrado na figura 4.13 . . . . .	56

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS . . . . .	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	4
2.1 Ligas Fe-Cr-Mo . . . . .	4
2.1.1 Precipitados nas Ligas Fe-Cr-Mo . . . . .	4
2.2 Magnetismo . . . . .	6
2.2.1 Considerações Iniciais . . . . .	6
2.2.2 Unidades Magnéticas no Sistema Gaussiano (CGS) . . . . .	7
2.2.2.1 Indução Magnética ( $\mathbf{B}$ ) . . . . .	9
2.2.3 Diamagnetismo . . . . .	9
2.2.4 Paramagnetismo . . . . .	10
2.2.5 Ferromagnetismo . . . . .	12
2.2.5.1 Suscetibilidade Magnética ( $\chi$ ) . . . . .	13
2.2.6 Curvas de Magnetização e Ciclo de Histerese . . . . .	13
2.2.6.1 Suscetibilidade Magnética no Ciclo de Histerese . . . . .	17
2.2.6.2 Campo Coercivo ( $H_c$ ) . . . . .	18
2.2.6.3 Magnetização Residual ( $M_r$ ) . . . . .	19
2.2.6.4 Magnetização de Saturação ( $M_s$ ) . . . . .	19
2.2.7 Domínios Magnéticos . . . . .	19
2.3 O Magnetismo dos Aços Fe-Cr-Mo . . . . .	22
2.4 Influência dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Magnéticas dos Aços Ferríticos . . . . .	24
2.5 Influência da Composição nas Propriedades Magnéticas dos Aços Ferríticos	26
2.6 Microestrutura e Propriedades Magnéticas . . . . .	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	30
3.1 Tratamentos Térmicos e Medidas Magnéticas . . . . .	30
3.1.1 Preparação das Amostras . . . . .	30
3.1.2 Tratamentos Térmicos . . . . .	30
3.1.3 Medidas Magnéticas . . . . .	32
3.1.3.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) . . . . .	32
3.2 Obtenção das Micrografias e Análise das Imagens . . . . .	34
3.2.1 Preparação das Amostras . . . . .	34
3.2.2 Procedimento para Análise das Micrografias . . . . .	35
3.3 Procedimento para Análise das Medidas Magnéticas . . . . .	36

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	37
4.1 Micrografias e Espectros EDS das Ligas Solubilizadas . . . . .	37
4.2 Micrografias e Medidas Magnéticas das Amostras Submetidas a Diferentes Tempos de Tratamentos Térmicos . . . . .	39
4.2.1 Liga P9 . . . . .	39
4.2.2 Liga E1 . . . . .	43
4.2.3 Liga E2 . . . . .	46
4.2.4 Liga E3 . . . . .	50
4.3 Análise da Influência do Teor de Mo e do Tempo de Tratamento Térmico nas Medidas de Campo Coercivo, Magnetização Residual e Magnetização de Saturação . . . . .	59
4.3.1 Medidas de Campo Coercivo . . . . .	59
4.3.2 Medidas de Magnetização Residual . . . . .	61
4.3.3 Magnetização de Saturação . . . . .	62
4.4 Análise da Influência da Temperatura de Envelhecimento Térmico nas Me- didas de Campo Coercivo, Magnetização Residual e Magnetização de Sa- turação . . . . .	64
4.4.1 Campo Coercivo . . . . .	64
4.4.2 Magnetização Residual . . . . .	65
4.4.3 Magnetização de Saturação . . . . .	66
5. CONCLUSÃO . . . . .	67
REFERÊNCIAS . . . . .	70

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma estimativa feita na Universidade Harvard nos EUA, referente à produção de petróleo no mundo coloca o Brasil entre os maiores produtores de óleo em 2020 [Folha de S. Paulo, Julho/2012]. Quatro países apresentam os maiores potenciais em termos de crescimento efetivo da capacidade de produção de petróleo, são eles (em ordem): Iraque, EUA, Canadá e Brasil [Maugeri 2012]. O avanço tecnológico é, justamente, a principal razão para o aumento da produção tendo como guia a exploração de fontes não-convencionais de petróleo como nas jazidas de gás da rocha xisto nos Estados Unidos, e as areias betuminosas do Canadá [Revista Veja, Fevereiro/2013]. O Brasil destaca-se pelas descobertas do petróleo nas regiões do pré-sal.

Muitas das atividades referentes à exploração do petróleo como extração, transporte e refino do óleo são realizados em ambientes altamente agressivos aos materiais utilizados. Por conta disso, diversas tecnologias envolvendo a produção de aços resistentes a esses contínuos processos de degradação têm sido desenvolvidas para tal fim.

Aços Cr-Mo com até 1% de molibdênio e 9% de cromo são aços empregados especificamente em situações com temperaturas elevadas, bem como para lidar com petróleo com menor índice de acidez e combater a corrosão devido aos ácidos naftênicos [Telles 2003]. Esses ácidos são responsáveis por parte da corrosão nas unidades de refinaria. A degradação dos tubos de destilação e transporte do petróleo está relacionada ao mecanismo de ataque da superfície metálica por esse grupo de ácidos, que reagem com o ferro, formando naftenatos de ferro. Esses sais são solúveis em óleo e desorvem facilmente da superfície metálica expondo o metal a novo ataque [de Campos 2005, Gruber 2009]. Resultados de diversos trabalhos indicam que o aumento da temperatura de operação reduz de modo significativo a resistência dos aços à corrosão naftênica [de Campos 2005].

Levando-se em conta que as temperaturas de operação desses aços encontram-se acima de 350 °C [Telles 2003], torna-se bastante representativo o estudo do comportamento desses materiais submetidos a elevadas temperaturas. Informações fornecidas pelas técnicas de caracterização dos aços são essenciais para se conhecer, por exemplo, o comportamento desses materiais quando expostos a altas temperaturas por tempo prolongado.

Atualmente, ligas 2.25Cr-1Mo e 9Cr-1Mo são extensivamente usadas em usinas de geração de energia e indústrias do petróleo que operam em temperaturas na faixa de 500 °C a 600 °C [de Lima 2007, Jayan *et al.* 2004]. Nesses aços o efeito do Cr depende da temperatura de operação. A adição de até cerca de 2.5% de cromo resulta em aumento na resistência a fluência, entre 2,5% e 7% ocorre redução principalmente a temperaturas abaixo de 600 °C. Os aços com mais de 7% de cromo só apresentam melhorias na resistência a fluência para temperaturas acima de 550 °C. Além disso, a adição de Cr favorece o surgimento de fases deletérias quando o material está submetido a elevadas temperaturas.

A adição de Mo tem como principais finalidades melhorar a resistência a fluência do aço podendo contribuir, também, para o aumento na resistência a corrosão por ácidos naftênicos [Moura 2010, Telles 2003]. Além da corrosão naftênica, a fluência é um dos principais mecanismos de degradação dos aços que operam a altas temperaturas. Esse processo de degradação torna-se mais intenso em ambientes com temperaturas e pressões cada vez maiores [Raj *et al.* 2004].

Com o objetivo de melhorar a resistência a fluência e a corrosão por ácidos naftênicos, foram desenvolvidas no LACAM - Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC, juntamente com o IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, ligas com percentuais iguais de Cromo (9%) e diferentes percentuais de Molibdênio (5, 7 e 9%).

Os aços Cr-Mo possuem uma matriz ferrítica e simetria cúbica de corpo centrado (CCC), essa mesma simetria é apresentada pelos seus principais elementos constituintes: ferro(Fe), cromo(Cr) e molibdênio(Mo) [Callister 2000]. Esses aços apresentam propriedades magnéticas que podem ser exploradas com o objetivo de se obter informações envolvendo alterações microestruturais. Com isso, análises feitas através de técnicas de

magnetometria têm sido usados para avaliação da microestrutura e da formação de fases deletérias no material [Byeon e Kwun 2003].

Para observar o comportamento desses materiais a elevadas temperaturas, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento à temperaturas de 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C, em intervalos de tempos de 10 min, 100 min, 1000 min e 10.000 min. Considerando essas variáveis (composição, temperatura e tempo de tratamento), foram feitas medidas de magnetização e relacionadas com alterações na microestrutura do material. De acordo com Mohapatra *et al.* [2006] é possível obter relações entre a microestrutura e parâmetros magnéticos de histerese, tais como: campo coercivo, magnetização residual e magnetização de saturação.

Sendo assim, a proposta principal deste trabalho é analisar as alterações nas propriedades magnéticas de aços ferríticos Fe-Cr-Mo com diferentes teores de molibdênio, submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ligas Fe-Cr-Mo

As ligas que constituem os aços Fe-Cr-Mo comerciais contêm até 1% de molibdênio e 9% de cromo como elementos de liga. São aços destinados especificamente para emprego em situações com temperaturas elevadas. São aços magnéticos com estrutura ferrítica [Telles 2003].

A adição de cromo ao aço melhora a resistência a corrosão em meios oxidantes e sulfurosos. O cromo, por ter grande afinidade com o oxigênio, sofre oxidação formando uma película forte e aderente de óxidos e hidróxidos protegendo assim a matriz e retardando a oxidação do material [Telles 2003].

O molibdênio apresenta como principal vantagem a melhoria da resistência a fluência do aço além de aumentar a resistência mecânica do material quando aplicado em ambientes com temperaturas elevadas [Telles 2003].

#### 2.1.1 Precipitados nas Ligas Fe-Cr-Mo

Quando submetidas a tratamentos térmicos, as ligas Fe-Cr-Mo podem apresentar a formação de fases de precipitação. As mesmas surgem no interior (meios intragranulares) ou nos contornos de grão (intergranulares) do material. Esses precipitados normalmente apresentam estrutura cristalina diferente da matriz, assim como morfologia e estabilidade variadas [Cahn e Haasen 1996].

Os carbonetos compostos por ferro e elementos de liga são os precipitados que se formam comumente nos aços. Nesses carbonetos observam-se compostos binários formados por carbono e um elemento mais eletropositivo, excetuando-se o hidrogênio. Os diversos tipos de carbonetos formados são:  $MC$ ,  $M_2C$ ,  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  [de Lima 2007],

onde M representa Fe, Cr, Mo ou uma possível combinação destes elementos.

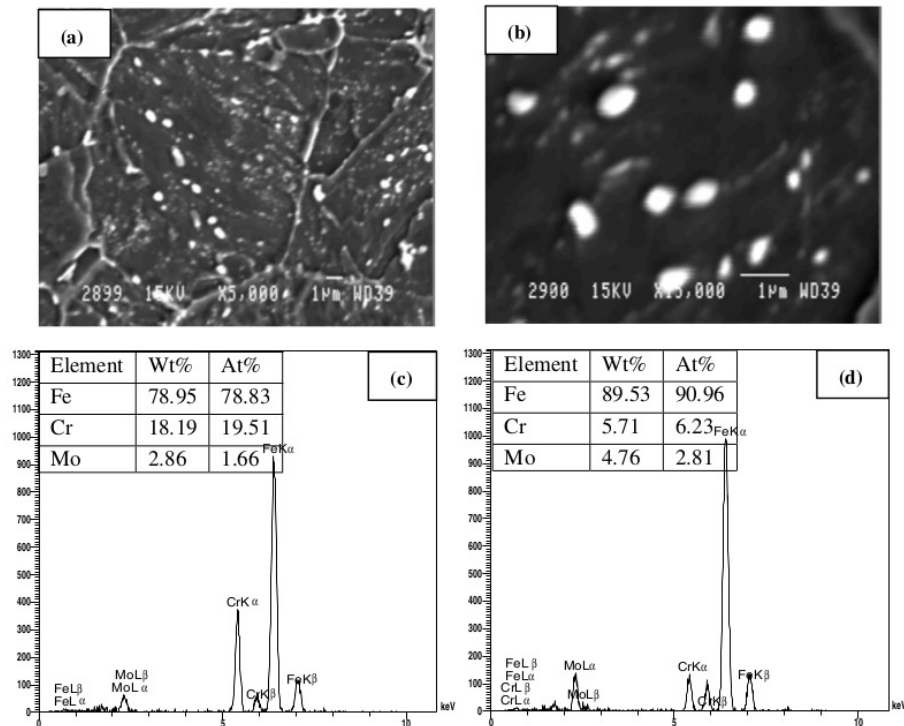
A composição desses carbonetos está relacionada ao teor de cada elemento no aço e com o tipo de tratamento térmico que são submetidos, como ocorre, por exemplo, com o aço 2,25Cr-1Mo investigados por Jayan *et al.* [2004] onde os carbonetos formados são do tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  ricos em Fe e Cr. Já Bott *et al.* [2005] afirmam que esse aço submetido a elevadas temperaturas durante longos períodos de tempo apresenta precipitados ricos em Mo. Isso ocorre devido a migração de Mo da matriz para os carbonetos e de Cr para a solução sólida da matriz, causando diminuição de molibdênio e aumento do teor de cromo na matriz.

Durante exposição a elevadas temperaturas e por tempo prolongado a evolução dos carbonetos formados é caracterizada pelo crescimento dessas partículas afetando a resistência a fluência do material [Jayan *et al.* 2004]. Essa evolução influencia as propriedades magnéticas do material e conseqüentemente os parâmetros de histerese magnética já que a distribuição e a densidade de carbonetos sofrerão alterações.

De acordo com Mohapatra *et al.* [2009], aços 5Cr-0,5Mo envelhecidos a temperatura de 600 °C durante 600 horas revelam precipitação de carbonetos no contorno de grão e na matriz do material. Durante o período inicial de envelhecimento, os carbonetos formados são do tipo  $M_2C$ ,  $M_3C_2$  e  $M_7C_3$  ricos em Cr e Mo. Após longos períodos de exposição esses precipitados evoluem para carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ . Além disso, a morfologia dos carbonetos pode sofrer alteração com aumento no tempo de tratamento térmico. A figura 2.1 mostra que os carbonetos ricos em cromo apresentam uma forma globular enquanto carbonetos com elevado teor de molibdênio apresentam formato alongado para esses aços [Mohapatra *et al.* 2009].

Mitra *et al.* [2007] observaram que com aumento da temperatura de envelhecimento, uma maior quantidade de carbono interage com carbonetos já formados e com os elementos de liga acarretando o crescimento e a distribuição dessas fases e, conseqüentemente, o espaçamento entre elas.

**Figura 2.1:** (a) e (b) Morfologia e distribuição dos precipitados formados nos aços 5Cr-0,5Mo após tratamento térmico de envelhecimento. (c) Espectro de EDS dos carbonetos com formato globular e (d) Espectro de EDS dos carbonetos com formato alongado.



Fonte: Mohapatra *et al.* [2009]

## 2.2 Magnetismo

### 2.2.1 Considerações Iniciais

Um conceito fundamental no magnetismo é o de campo magnético, definido como um campo de forças que descreve uma propriedade da região em torno de cargas em movimento ou de ímãs, podendo ser detectado, por exemplo, através de uma força exercida em um fio percorrido por uma corrente elétrica [Guimarães 2009].

Em geral, o magnetismo da matéria é estudado observando-se o comportamento dos materiais em presença de um campo magnético. De acordo com esse critério, os materiais podem ser tradicionalmente classificados em diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Esta é uma classificação geral e para diferenciar uma categoria da outra pode-se utilizar o conceito de suscetibilidade magnética que será descrito adiante.

### 2.2.2 Unidades Magnéticas no Sistema Gaussiano (CGS)

As unidades magnéticas no sistema gaussiano podem ser obtidas a partir do cálculo da interação entre dois polos magnéticos de um imã, expressa pela Lei de Coulomb

$$F = k \frac{p_1 p_2}{d^2} \quad (2.1)$$

onde  $d$  é a distância que separa os dois polos,  $p_1$  e  $p_2$  são as intensidades dos polos magnéticos (dadas em unidades eletromagnéticas CGS) que têm relação direta com as linhas de força idealizadas por Faraday (1791-1867). Um polo magnético tem 1 unidade (em CGS) de "massa magnética" quando repele (ou atrai) um outro polo exatamente igual, colocado a uma distância de 1 cm no vácuo, com uma força de 1 dina [Faria e Lima 2005].

Experimentos mostram que a força exercida por um polo magnético em outro é proporcional a intensidade de campo  $H$ , ou seja

$$F = kpH \quad (2.2)$$

substituindo a equação 2.1 em 2.2, obtemos

$$H = \frac{p}{d^2} \quad (2.3)$$

A partir da equação 2.3 pode-se expressar a unidade de campo magnético no sistema CGS como sendo

$$1 \text{ linha de força/cm}^2 = 1 \text{ Oe (Oersted)} \quad (2.4)$$

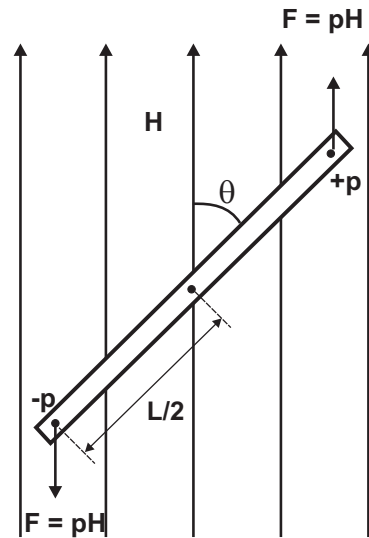
A energia potencial de uma barra magnética em um campo magnético uniforme, como mostrado na figura 2.2, pode ser obtida da seguinte forma:

$$E_p = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (2.5)$$

onde, no sistema CGS,  $E_p$  é dada em ergs e a unidade de momento magnético  $m$  em

erg/Oe que é definida como emu (unidade eletromagnética de momento magnético).

**Figura 2.2:** Barra magnética no interior de um campo magnético uniforme.



**Fonte:** Cullity e Graham [2009]

Em geral, quando se trabalha com o sistema CGS utiliza-se as grandezas  $\mathbf{J}$  (definida como a polarização magnética dada por  $\mu_0\mathbf{M}$ , onde  $\mathbf{M}$  é a momento magnético por volume) e  $\mathbf{H}$ . Ao relacionar  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{B}$ , geralmente lida-se com unidades do SI [Moskowitz 1995]. Entretanto, costuma-se fazer o intercâmbio entre as grandezas e unidades nos dois sistemas pois as unidades magnéticas presentes na literatura estão longe de atingirem um padrão e uniformidade [Buschow e de Boer 2004]. Neste trabalho serão utilizadas unidades no sistema CGS que relacionam o campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) e o momento magnético por unidade de massa ( $\mathbf{M}$ ).

A tabela 2.1 apresenta as unidades magnéticas do sistema internacional de unidades (SI) e do sistema CGS.

**Tabela 2.1:** Unidades no Sistema Internacional de Unidades (SI) e no Sistema CGS.

Grandeza	Símbolo	Unidade SI	Unidade CGS
comprimento	x	$10^{-2}$ m	cm
massa	m	$10^{-3}$ kg	g
força	F	$10^{-5}$ N	dyne
energia	E	$10^{-7}$ J	erg
indução magnética	<b>B</b>	$10^{-4}$ T	G
campo magnético	<b>H</b>	$10^3/4\pi$ Am <sup>-1</sup>	Oe
momento magnético	$\mu$ ou <b>m</b>	$10^{-3}$ J/T	erg/G
magnetização	<b>M</b>	$10^3$ A/m	Oe
suscetibilidade magnética	$\chi$	$4\pi$	emu/cm <sup>3</sup>

**Fonte:** Getzlaff [2008]

### 2.2.2.1 Indução Magnética (**B**)

A indução magnética ou densidade de fluxo magnético **B** é definida pela seguinte relação vetorial:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \text{ (CGS)}, \quad (2.6)$$

ou

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \text{ (SI)}, \quad (2.7)$$

onde **H** e **M** são, respectivamente, o campo magnético aplicado e a magnetização. A indução magnética é tida como o fluxo magnético por unidade de área e pode ser obtida a partir de duas contribuições: uma proveniente do campo magnético **H** e outra proporcional a **M**.

### 2.2.3 Diamagnetismo

A teoria clássica do diamagnetismo foi proposta inicialmente pelo francês Paul Langevin e considera que o efeito de um campo aplicado em uma única órbita eletrônica é se opor ao movimento orbital do elétron produzindo um momento magnético que se opõe ao campo aplicado [Cullity e Graham 2009]. Esse efeito é equivalente a lei de Lenz em que um circuito elétrico atravessado por um fluxo magnético variável, induz uma corrente que produz um fluxo magnético que se opõe à variação do fluxo magnético aplicado [Griffiths

2011]. Em outras palavras, a corrente induzida reduz a intensidade do momento orbital magnético.

Se considerarmos um circuito constituído pelo movimento orbital de um elétron em torno do núcleo, a variação do momento de dipolo por conta do campo externo aplicado é dada por

$$\Delta \mathbf{m} = -\frac{e^2 R^2}{4m_e} \mathbf{H}. \quad (2.8)$$

onde  $e$  e  $m_e$  são, respectivamente, a carga e a massa do elétron e  $R$  é o raio da órbita em torno do núcleo [Griffiths 2011].

A equação 2.8 mostra que a variação de  $\mathbf{m}$  se opõe ao campo  $\mathbf{H}$ . Para um conjunto de átomos, os elétrons normalmente possuem órbitas com orientações aleatórias fazendo com que os momentos de dipolos orbitais se anulem mutuamente resultando em um momento total nulo. Porém, na presença de um campo magnético cada átomo adquire um momento de dipolo incremental antiparalelo ao campo. Esse mecanismo gera o diamagnetismo que é um fenômeno universal afetando todos os átomos. Por ser mais fraco que o paramagnetismo, o diamagnetismo é observado principalmente em átomos com número par de elétrons, onde o paramagnetismo está normalmente ausente [Griffiths 2011]. A suscetibilidade magnética de um material diamagnético é negativa, da ordem de  $10^{-5}$ . De um modo geral, a suscetibilidade magnética de um diamagneto não depende da temperatura [Chikazumi 1997].

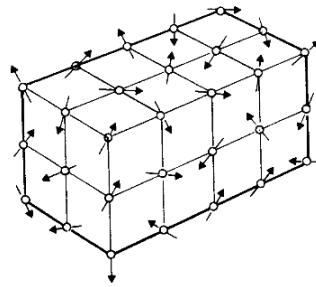
#### 2.2.4 Paramagnetismo

Nos materiais paramagnéticos os momentos estão orientados aleatoriamente resultando em um momento magnético líquido nulo como mostra a figura 2.3. Pierre Currie observou em 1895 que a suscetibilidade por massa ( $\chi_m$ ) varia de forma inversa em relação a temperatura para os paramagnetos, ou seja, existe uma relação linear entre o inverso de  $\chi_m$  e  $T$ :

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

A equação 2.9 é conhecida como *lei de Curie* e a constante  $C$  é chamada constante de Curie.

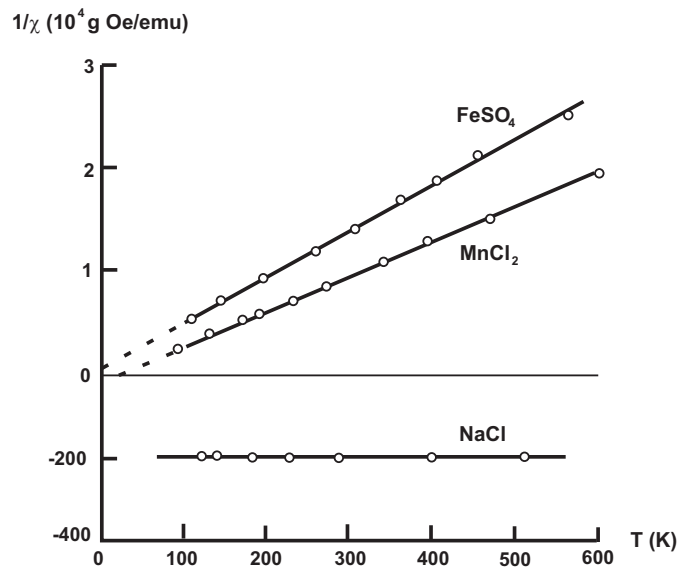
**Figura 2.3:** Representação esquemática dos domínios magnéticos em um material paramagnético.



**Fonte:** Padilha [2000]

O gráfico da figura 2.4 mostra a variação de  $\chi^{-1}$  em função da temperatura para duas substâncias paramagnéticas e uma diamagnética.

**Figura 2.4:** Gráfico do inverso da suscetibilidade em função da temperatura para uma substância diamagnética (NaCl) e duas paramagnéticas (FeSO<sub>4</sub> e MnCl<sub>2</sub>).



**Fonte:** Cullity e Graham [2009]



### 2.2.5 Ferromagnetismo

Materiais que apresentam propriedades magnéticas similares às do ferro (por exemplo, níquel e cobalto) são conhecidos como ferromagnéticos. O que caracteriza um ferromagneto é a capacidade de possuir ordem magnética espontânea abaixo de uma temperatura crítica tomada como referência conhecida como temperatura de Curie. A explicação da sua magnetização espontânea está relacionada à interação de troca (também conhecida como Interação de Heisenberg) entre os spins eletrônicos. Esse mecanismo dá origem a um campo interno chamado campo molecular [Oliveira e de Jesus 2011]. A interação de troca entre os spins é dada por:

$$H = -2J_{tr} \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.10)$$

onde  $J_{tr}$  é a energia de troca (ou constante de troca),  $S_i$  e  $S_j$  são, respectivamente, os spins do  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétrons considerados.

É conveniente ressaltar que o campo molecular produzido pelo momento médio dos átomos vizinhos é proporcional a magnetização do material e dado por [Buschow e de Boer 2004]:

$$\mathbf{H} = \lambda_m \mathbf{M} \quad (2.11)$$

onde  $\lambda_m$  é a constante de campo molecular ou constante de Weiss.

Uma propriedade importante atribuída às substâncias ferromagnéticas é a dependência da permeabilidade magnética<sup>1</sup> em relação ao campo aplicado, o que não acontece com os materiais paramagnéticos (exceto a baixas temperaturas) [Bozorth 1951]. Além disso, materiais ferromagnéticos passam a ter comportamento paramagnético quando atingem temperaturas acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ). A histerese magnética é outro atributo inerente aos materiais ferromagnéticos [Bozorth 1951] e pode ser explicada a partir da interação dos domínios magnéticos com as características físicas do material.

---

<sup>1</sup>A permeabilidade magnética  $\mu$  é dada pela razão entre a densidade de fluxo magnético  $B$  e a intensidade de campo magnético  $H$

$$\mu = \frac{B}{H}$$

### 2.2.5.1 Suscetibilidade Magnética ( $\chi$ )

A medida da resposta magnética de um meio sob a ação de um campo magnético é dada por sua suscetibilidade magnética [Guimarães 2009]. Matematicamente, a suscetibilidade magnética para materiais paramagnéticos é dada por:

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (2.12)$$

onde  $M$  representa a magnetização do material e  $H$  o campo aplicado. Para os materiais ferromagnéticos ela é calculada a partir da relação:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.13)$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $T_c$  é a temperatura de Curie. A equação 2.13 é conhecida como Lei de Curie-Weiss.

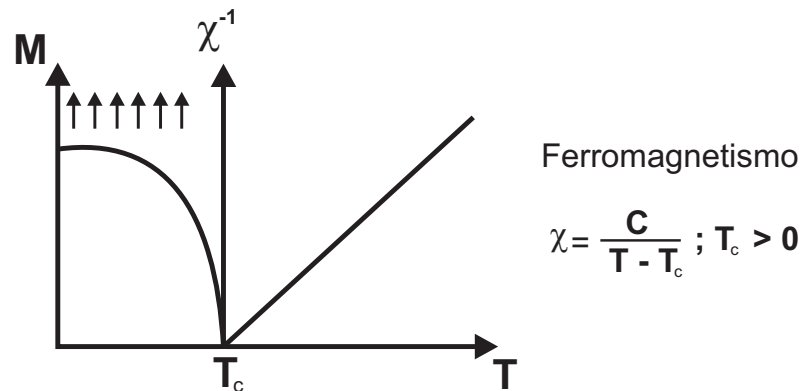
De acordo com o valor de  $\chi$ , os materiais podem ser classificados como paramagnéticos ( $\chi$  é pequeno e positivo), diamagnéticos ( $\chi$  é pequeno e negativo, independente da temperatura) e ferromagnético ( $\chi$  é grande e positivo) [Cullity e Graham 2009]. Convém ressaltar que existem outros tipos de materiais magnéticos, porém os citados anteriormente satisfazem os fundamentos necessários para o que será apresentado no decorrer deste texto.

A figura 2.5 mostra o gráfico do inverso da suscetibilidade magnética em relação à temperatura para um material ferromagnético. Acima de  $T_c$  o material apresenta comportamento paramagnético.

### 2.2.6 Curvas de Magnetização e Ciclo de Histerese

A caracterização magnética dos materiais é realizada, principalmente, a partir dos dados obtidos das curvas de magnetização  $\mathbf{M}$  em função da intensidade do campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ . As curvas de magnetização refletem fenômenos que ocorrem nos materiais à medida em que são submetidos a campos magnéticos externos.

**Figura 2.5:** Dependência da suscetibilidade magnética em relação a temperatura para um ferromagneto. Acima de  $T_c$  o comportamento do material é paramagnético.



**Fonte:** Buschow e de Boer [2004]

Um ciclo de histerese é composto por curvas (ou laços) de magnetização que mostram o comportamento de um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético que varia continuamente no decorrer do tempo.

As primeiras tentativas de explicação do fenômeno de histerese ferromagnética foi devido a Weber. O mesmo afirmou que haveria uma força de restauração que tentava manter os momentos magnéticos em seus estados iniciais de desmagnetização [Jiles e Atherton 1986]. Essa hipótese era baseada na idéia de que a histerese era consequência das interações mútuas entre os momentos magnéticos individuais. Essa idéia funciona quando se quer explicar o processo de magnetização inicial, porém falha por não explicar a magnetização residual que permanece no material ferromagnético ao se retirar o campo magnético aplicado [Chikazumi 1997].

A outra hipótese é devida a Wiedemann (1886), que sugere a existência de uma força de atrito que dificulta a rotação dos domínios magnéticos que, à época, ele denominou de "moléculas magnéticas" [Jiles e Atherton 1986].

Sabe-se que a variação da magnetização de um material é um fenômeno complexo e que tem relação direta com mecanismos microscópicos atuantes. A forma da curva de magnetização é afetada pela presença de impurezas no material, defeitos e fronteiras de grãos [Guimarães 2009], além da formação de fases cuja composição e simetria diferem da matriz do material. Essas características se tornam relevantes no processo de magnetização pois resultam no surgimento de domínios com magnetização oposta ou no

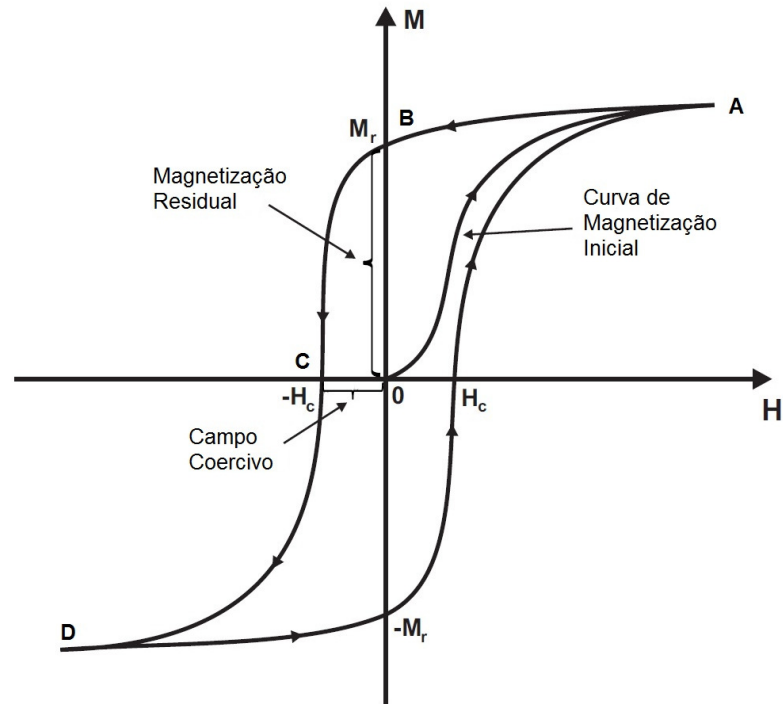
aprisionamento das paredes de domínio através do processo de ancoragem por estruturas que não respondem à ação do campo aplicado.

O mecanismo de histerese ferromagnética está associado ao movimento de translação das paredes de domínio. Durante o processo de magnetização ocorrem variações no volume dos domínios magnéticos através da inversão e rotação dos momentos, que ocasiona o afastamento das orientações dos domínios em relação às direções de fácil magnetização [Chikazumi 1997, Guimarães 2009].

Em muitos materiais pode-se considerar a histerese ferromagnética originada a partir da fixação das paredes de domínio através da existência de microestruturas ou defeitos que atuam como âncoras, dando origem a forças que se opõem ao movimento das paredes de domínio [Jiles e Atherton 1986].

Para obter um ciclo de histerese total como mostrado na figura 2.6, considera-se um material inicialmente desmagnetizado. A aplicação de um campo magnético externo que aumenta continuamente no decorrer do tempo faz crescer a magnetização do material que tende a um valor de saturação (trecho OA). Atinge-se a magnetização de saturação  $M_s$  quando o aumento do campo externo não resultar em aumento da magnetização. Reduzindo o campo magnético faz-se a magnetização decrescer até que se atinja o ponto B, nesse ponto obtém-se a magnetização residual  $M_r$ . Invertendo-se a polaridade da fonte responsável pelo campo magnético externo, reduz-se a magnetização do material a zero (trecho BC). O campo responsável por essa redução é chamado campo coercivo (ou coercitivo) representado por  $H_c$ . De forma análoga a descrita até aqui, obtém-se a curva CD com um novo aumento da intensidade do campo externo. Todo o procedimento é feito novamente até que seja obtida a curva DA fechando assim o ciclo.

**Figura 2.6:** Ciclo de histerese magnética.



**Fonte:** Próprio Autor

O campo  $H_s$  é conhecido como campo de saturação. Os valores dos parâmetros de histerese descritos até aqui podem ser obtidos levando-se em consideração as seguintes relações [Getzlaff 2008]:

$$H_c = H(M = 0) \quad (2.14)$$

$$M_s = \max(M) \quad (2.15)$$

$$M_r = M(H = 0) \quad (2.16)$$

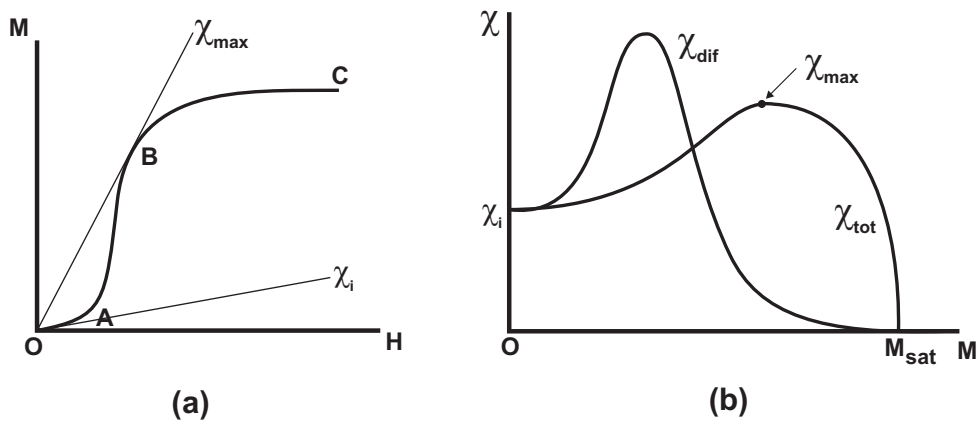
$$H_s = \min[H' = M(H') = M_s] \quad (2.17)$$

### 2.2.6.1 Suscetibilidade Magnética no Ciclo de Histerese

A suscetibilidade magnética é determinada na curva de magnetização inicial. No trecho OA da figura 2.7a o processo de magnetização é reversível, podendo retornar a zero após a remoção do campo externo. A inclinação da reta que une os pontos OA define a suscetibilidade inicial ( $\chi_i$ ). A partir do ponto A o processo de magnetização não é reversível com a retirada do campo. A suscetibilidade total ( $\chi_{tot}$ ), ou simplesmente suscetibilidade ( $\chi$ ), é obtida a partir da inclinação da reta que une o ponto O a qualquer outro ponto da curva de magnetização. Já a suscetibilidade diferencial ( $\chi_{dif}$ ) é definida pela inclinação da reta tangente a qualquer ponto dessa mesma curva.

Na figura 2.7a pode-se observar que o valor máximo de  $\chi_{tot}$  é obtido a partir da inclinação do segmento OB em relação ao eixo H. Esse valor é a suscetibilidade máxima ( $\chi_{max}$ ) [Chikazumi 1997]. A figura 2.7b apresenta as variações de  $\chi_{dif}$  e  $\chi_{tot}$  em relação a magnetização.

**Figura 2.7:** (a) Determinação da suscetibilidade magnética no 1º laço de histerese. (b) Variação da suscetibilidade magnética em relação à magnetização inicial.



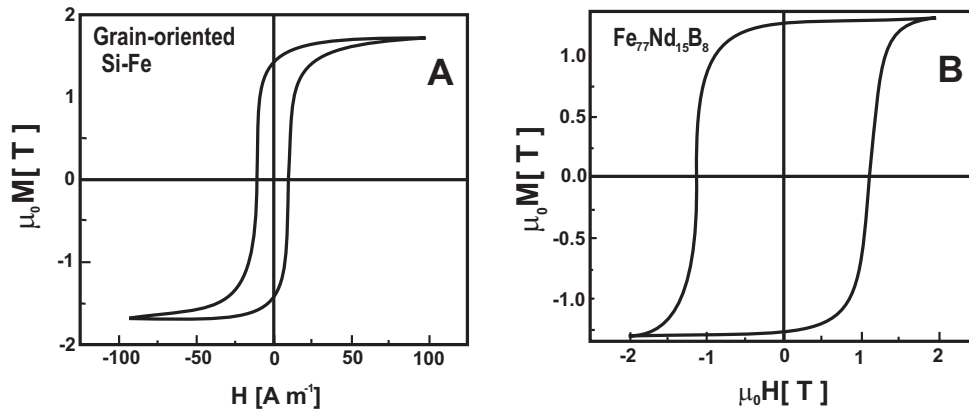
Fonte: Adaptado de Chikazumi [1997]

### 2.2.6.2 Campo Coercivo ( $H_c$ )

O campo aplicado responsável por anular a magnetização residual do material é chamado campo coercivo ou coercividade [Cullity e Graham 2009]. Essa propriedade do material pode ser usada como forma de classificar os materiais magnéticos em moles e duros. A figura 2.8) mostra os ciclos de histerese para esses dois tipos de materiais.

O valor da coercividade é uma medida da resistência aos campos de desmagnetização [Buschow e de Boer 2004]. Considera-se um material como magnético mole ( $H_c$  pequeno) quando o mesmo é facilmente magnetizado. Nesse caso, os campos de desmagnetização atuam facilmente anulando a magnetização. Por outro lado, um material é considerado magnético duro ( $H_c$  grande) quando o material praticamente não responde à ações magnéticas externas e, nesse caso, os campos de desmagnetização atuam encontrando grande resistência [Bertotti 1988] sendo necessário intenso campo magnético aplicado em sentido contrário para levá-lo à magnetização zero.

**Figura 2.8:** Exemplos de ciclos histereses para materiais magnéticos moles e duros. (A) material magnético mole, liga de Fe-Si usada em núcleos de transformadores. (B) material magnético duro, ímã permanente  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ . As larguras dos ciclos diferem por um fator da ordem de  $10^5$ .



Fonte:[Bertotti 1988]

Para se ter uma idéia dos valores relativos às durezas magnéticas dos materiais, materiais magnéticos moles possuem coercividade da ordem de  $1 \text{ Am}^{-1}$ , como é o caso de

ligas amorfas de Ni-Fe. Já os materiais magnéticos duros atingem valores da ordem de  $10^7 \text{ Am}^{-1}$  como ocorre com os melhores imãs[Bertotti 1988].

### 2.2.6.3 Magnetização Residual ( $M_r$ )

A magnetização residual (ou retentividade magnética) está relacionada com a capacidade que o material tem de reter parte da magnetização quando o campo externo é anulado após a saturação.  $M_r$  é da ordem da magnetização espontânea para um ferromagneto, porém, características geométricas e estruturais do material contribuem para a redução da magnetização residual [Bertotti 1988].

### 2.2.6.4 Magnetização de Saturação ( $M_s$ )

A magnetização de saturação é definida como o caso limite quando o aumento na intensidade do campo magnético aplicado ao material não produz aumento na magnetização. Esse mecanismo ocorre quando um campo suficientemente grande varre toda a estrutura de domínios deixando a magnetização praticamente constante [Bertotti 1988].

Diferentemente dos parâmetros que são sensíveis a alterações microestruturais como magnetização residual, campo coercivo e suscetibilidade, a magnetização de saturação é mais influenciada pela composição do material [Ryu *et al.* 2000], embora a microestrutura também possa exercer influência [Sablík 2001].

### 2.2.7 Domínios Magnéticos

As formas que um ciclo de histerese pode assumir está relacionada com a variedade das possíveis estruturas de domínios magnéticos [Bertotti 1988]. Os domínios magnéticos são agrupamentos de dipolos magnéticos orientados num mesmo sentido formando regiões no interior das quais a magnetização assume o maior valor possível [Kittel 2006].

Na escala microscópica os domínios magnéticos estão praticamente todos alinhados quando  $T \ll T_c$ , porém, em uma amostra macroscópica o momento magnético resultante é bem menor que o de saturação [Novak 2000].

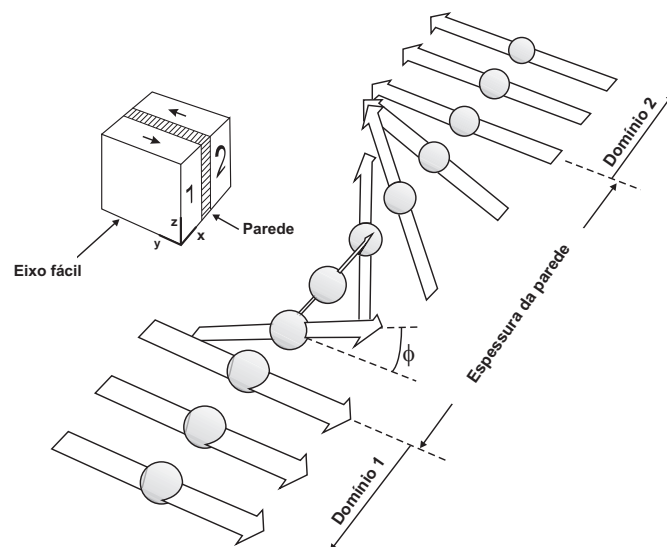


Os materiais ferromagnéticos não se mostram magnetizados na ausência de campos magnéticos, a explicação está no fato de que esses materiais são divididos em pequenas regiões conhecidas como domínios magnéticos. Essas regiões apresentam, na maioria das vezes, sua magnetização apontando em uma direção diferente das outras resultando em uma magnetização resultante nula [Guimarães 2009].

A existência dos domínios magnéticos está ligada à redução da energia magnetostática, que é definida como a energia do material magnetizado na ausência de um campo magnético externo. Nesse caso, o único campo magnético atuante é o campo de desmagnetização [Guimarães 2009].

Os domínios magnéticos são limitados por interfaces conhecidas como paredes de domínio. À medida em que o material vai sendo magnetizado as paredes de domínio vão se deslocando de acordo com a inversão e rotação dos domínios magnéticos. A figura 2.9 esquematiza esse processo.

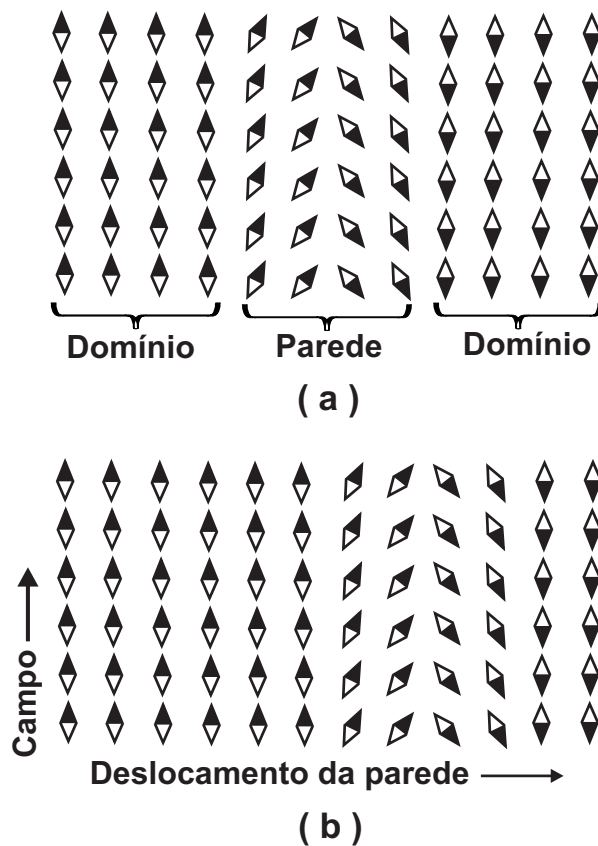
**Figura 2.9:** Momentos magnéticos no interior de uma parede de domínio de 180°.



**Fonte:** Cullity e Graham [2009]

A técnica de magnetização consiste em aplicar um campo magnético no material e observar sua resposta à medida em que alterações no campo são efetuadas. Sendo assim, o processo de magnetização do material se processa através dos deslocamentos das paredes de domínio e da rotação dos domínios magnéticos. Quando um campo magnético é aplicado, as paredes de domínio se deslocam causando um aumento no volume da região onde os domínios magnéticos são paralelos ao campo e, conseqüentemente, redução no volume dos domínios que não estão orientados na direção do campo aplicado [Chikazumi 1997]. Desta forma, a magnetização resultante da amostra é aumentada, como mostra a figura 2.10.

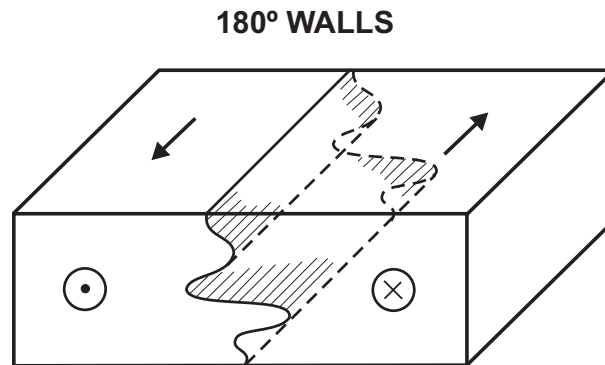
**Figura 2.10:** Esquema ilustrando o deslocamento de uma parede de domínio. Em (a) magnetização resultante nula, em (b) um campo  $\mathbf{H}$  é aplicado causando o deslocamento da parede de domínio



Fonte: [Chikazumi 1997]

As formas e curvaturas das paredes de domínio estão associadas aos seus deslocamentos e com os obstáculos encontrados durante o processo de magnetização. A figura 2.11 apresenta uma possível configuração de uma parede de domínio.

**Figura 2.11:** Possível curvatura de uma parede de domínio.



**Fonte:** Bozorth [1951]

As curvaturas observadas na figura 2.11 faz aumentar a área das paredes de domínio e, por conseguinte, a energia total da parede. Assim, à medida em que a magnetização vai aumentando a parede de domínio vai diminuindo sua área superficial. As possíveis causas que podem sustentar as curvaturas das paredes de domínio são a presença de inclusões ou vazios, distribuições irregulares das tensões internas, a composição da liga, a presença de fases não-magnéticas e a dependência da energia da parede em relação a orientação cristalográfica [Chikazumi 1997].

### 2.3 O Magnetismo dos Aços Fe-Cr-Mo

Os aços Fe-Cr-Mo são materiais magnéticos de estrutura ferrítica podendo responder a processos de magnetização quando estão submetidos a campos magnéticos. Quando esses aços passam por tratamentos térmicos em elevadas temperaturas, os precipitados formados podem acarretar em alterações microestruturais no material. A consequência disso é a variação das propriedades magnéticas para um determinado estado microes-

trutural do material que são influenciadas por interações das paredes de domínio com a microestrutura [Moorthy *et al.* 2000]. Sendo assim, a investigação da formação das fases de precipitação, que inevitavelmente ocorre a altas temperaturas, tem influência direta nos parâmetros de histerese magnética.

Quanto as propriedades magnéticas dos elementos cromo e molibdênio, os mesmos são classificados como paramagnéticos, ou seja, possuem suscetibilidade magnética pequena e positiva [Padilha 2000]. A tabela 2.2 apresenta a suscetibilidade magnética de alguns elementos paramagnéticos.

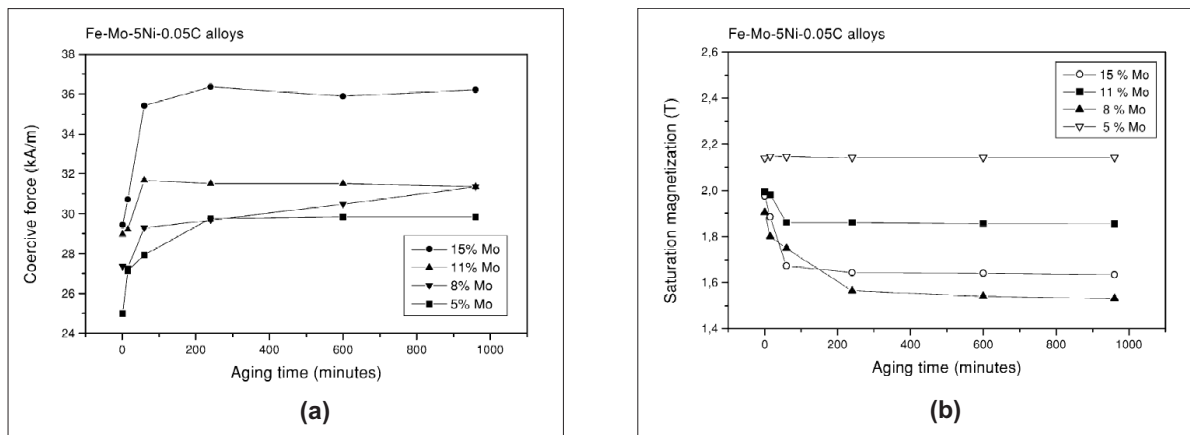
**Tabela 2.2:** Suscetibilidade magnética de alguns materiais paramagnéticos.

Alumínio	$2,07 \times 10^{-5}$	Molibdênio	$1,19 \times 10^{-4}$
Cromo	$3,13 \times 10^{-4}$	Sódio	$8,48 \times 10^{-6}$
Cloreto de cromo	$1,51 \times 10^{-3}$	Titânio	$1,81 \times 10^{-4}$
Sulfato de manganês	$3,70 \times 10^{-3}$	Zircônio	$1,09 \times 10^{-4}$

**Fonte:** Padilha [2000]

Souza *et al.* [2002] observaram endurecimento magnético acompanhado da diminuição da magnetização de saturação em ligas Fe-xMo-5Ni-0,05C ( $x = 5, 8, 11$  e  $15$  em peso) envelhecidas à temperatura de  $610 \text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes períodos de tempo de tratamento térmico, como pode ser visto na figura 2.12. Houve aumento do campo coercivo para a liga com 15% de Mo submetida a tratamento térmico de envelhecimento até 300 min enquanto a magnetização de saturação sofreu redução. Durante o envelhecimento térmico ocorreu a precipitação de carbonetos e com isso a matriz ferrítica do material perdeu molibdênio e carbono. Isso favoreceu o aumento do domínio magnético resultante que está associado à quantidade de Fe presente na matriz. Por outro lado, os precipitados formados são paramagnéticos ou menos ferromagnéticos do que a matriz causando a redução da magnetização total da liga [Souza *et al.* 2002]. Nesse caso, a ação da formação dos precipitados onde se observou a migração de ferro e elementos de liga para os mesmos, foi superior causando diminuição na resposta magnética.

**Figura 2.12:** (a) Campo coercitivo e (b) magnetização de saturação vs. tempo de envelhecimento térmico à 610 °C para ligas Fe-Mo-5Ni-0,05C



Fonte: Souza *et al.* [2002]

#### 2.4 Influência dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Magnéticas dos Aços Ferríticos

Quando se considera a magnetização de um material que contém uma mistura de fases (fases de precipitação, por exemplo), pode-se considerar que as magnetizações das fases paramagnéticas ou diamagnéticas são nulas em relação as fases que apresentam comportamento ferromagnético [Guimarães 2009].

No caso dos aços, tais fases podem surgir no material a partir dos tratamentos térmicos desses materiais. As propriedades magnéticas dos aços sofrem a influência do surgimento destas fases pois as mesmas podem afetar os movimentos das paredes de domínio e a rotação dos domínios magnéticos, alterando assim os parâmetros magnéticos obtidos das curvas de magnetização.

Sendo assim, a temperatura de tratamento térmico, o tempo de tratamento e a composição das ligas são parâmetros importantes a serem relacionados com as propriedades magnéticas por estarem diretamente relacionados com a formação de fases nos aços.

Investigações têm sido feitas em aços Cr-Mo com o objetivo de relacionar os tempos de tratamento com modificações microestruturais e magnéticas. Modificações na microestrutura e assim alterações nas propriedades mecânicas dos aços, são observadas durante exposição térmica em longos períodos de tempo [Mohapatra *et al.* 2009, Ryu *et al.* 2000].

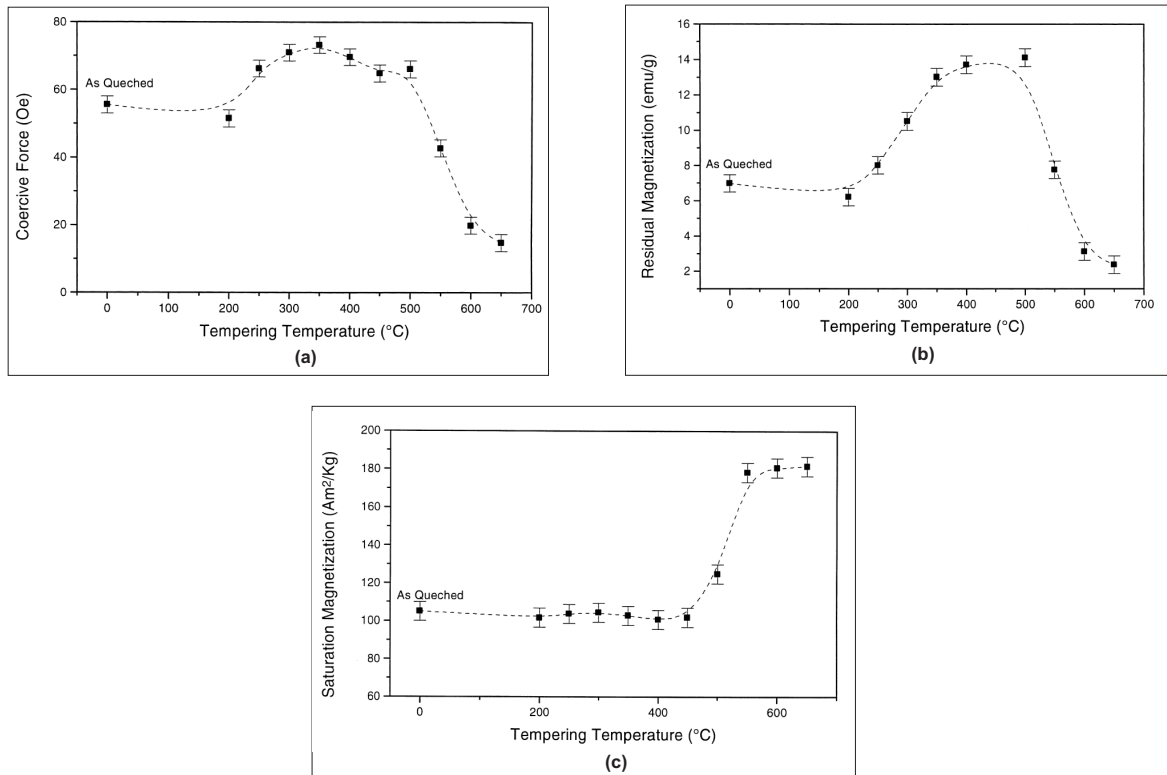
Resultados mostram redução na dureza magnética indicada pela redução da coercividade durante exposição do aço 5Cr-0.5Mo à temperatura de 600 °C até 200 horas. Após 200 horas de tratamento houve aumento da coercividade e conseqüentemente da dureza magnética. Além disso, durante períodos longos de tempo de envelhecimento térmico, o comportamento das ligas 5Cr-0,5Mo foi afetado por alterações na composição e morfologia dos carbonetos existentes em forma de precipitados [Mohapatra *et al.* 2009].

Para os aços 1Cr-1Mo-0,25V tratados a 630 °C foi encontrada uma relação entre a permeabilidade magnética e a coercividade com a dureza mecânica [Ryu *et al.* 2000]. Nesses aços durante o envelhecimento o teor de carbono na matriz foi reduzido. Este resultado pode estar associado a difusão do carbono para os contornos de grão por conta da formação dos precipitados nesses locais. Com isso ocorre amolecimento magnético da matriz ferrítica em contrapartida ao surgimento de estruturas fixas que se opõem ao movimento das paredes de domínio [Ryu *et al.* 2000].

Outro trabalho com aços 5Cr-0,5Mo usados na indústria do petróleo, especificamente em tubos de refinaria em serviço durante mais de 15 anos expostos à temperatura de 550 °C, foi feito por [Das *et al.* 1995]. Amostras foram extraídas do local de serviço e envelhecidos a 700 °C por 100 horas. Nesse material observou-se aumento no tamanho dos carbonetos e na distância entre as partículas precipitadas. Esse mecanismo causou redução na coercividade da liga [Das *et al.* 1995].

Dependendo do tipo de tratamento térmico pode-se observar outras relações entre o campo coercitivo e a magnetização de saturação. Tavares *et al.* [2000] observaram um aumento da coercividade em consequência da formação e agrupamento de pequenos precipitados de carbonetos no aço inoxidável 420 AISI submetido a tratamento térmico de revenimento. Esse aumento foi verificado entre as temperaturas de 250 °C e 500 °C. Acima de 500 °C houve amolecimento magnético que foi associado ao crescimento dos precipitados. Já a magnetização de saturação teve aumento somente para temperaturas acima de 450 °C. Esse comportamento pode ser observado na figura 2.13.

**Figura 2.13:** Gráficos das propriedades magnéticas  $H_c$ ,  $M_r$  e  $M_s$  vs. temperatura de revenimento para o aço inoxidável 420 AISI. (a) Gráfico da coercividade, (b) magnetização residual e (c) magnetização de saturação



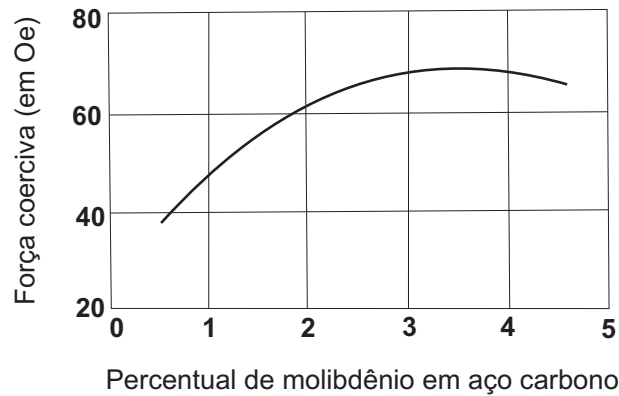
Fonte: Tavares *et al.* [2000]

## 2.5 Influência da Composição nas Propriedades Magnéticas dos Aços Ferríticos

A composição dos aços ferríticos exerce influência nas propriedades magnéticas dos aços. O carbono, por exemplo, atua na redução do momento magnético médio do ferro existente no material [Bozorth 1951]. Porém, a ênfase maior será dada à influência dos elementos de liga, cromo e molibdênio, apesar do carbono exercer influência devido a formação de fases deletérias.

O molibdênio, por ser paramagnético [Padilha 2000] e atuar como elemento de liga nos aços ferríticos, afeta substancialmente as propriedades magnéticas dos aços já que participa ativamente da formação dos precipitados [Bozorth 1951]. A figura 2.14 mostra o efeito da adição do Mo na coercividade ( $H_c$ ) em aços contendo percentuais de carbono em torno de 1 a 1,3%.

**Figura 2.14:** Efeito do molibdênio nas propriedades magnéticas de aços contendo 1-3% carbono.



**Fonte:** Bozorth [1951]

Quanto ao cromo, um exemplo interessante diz respeito a influência exercida tanto na dureza quanto nas propriedades magnéticas de aços Fe-Cr aplicados em usinas nucleares. O percentual de cromo exerceu influência tanto na coercividade quanto na magnetização remanente das ligas submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento até 1000 horas de exposição como mostram as figuras 2.15a e 2.15b [Mohapatra *et al.* 2011]. Tais ligas sofreram fragilização quando expostas, por tempo prolongado, à temperaturas na faixa de 450 °C a 550 °C. Além disso, Mohapatra *et al.* [2011] verificou uma relação linear entre a dureza do aço e a coercividade como mostra a figura 2.15c. Todos esses mecanismos apresentam relação direta com a formação de precipitados ricos em Cr.

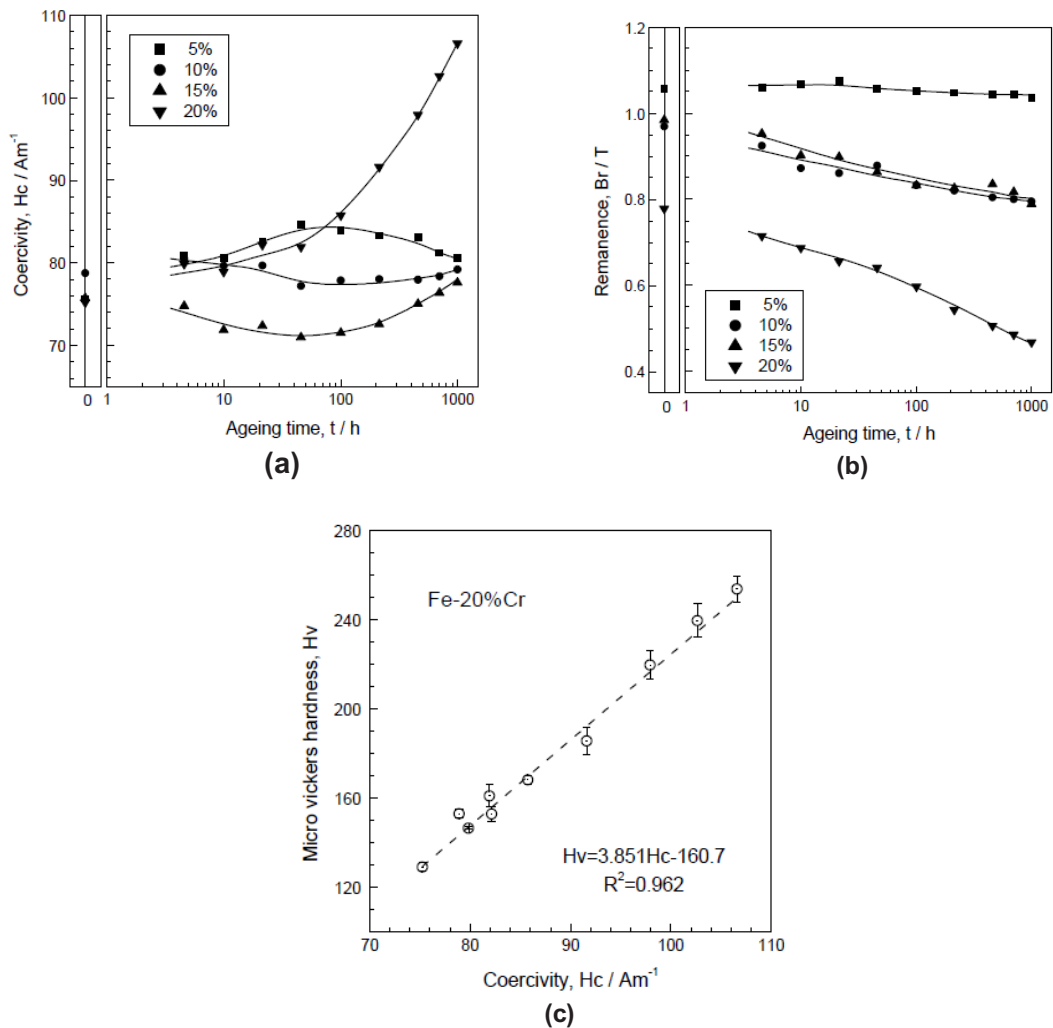
Um estudo realizado por Oliveira-Jr. [2011] em ligas Fe-9Cr-xMo ( $x = 1, 5, 7$  e  $9$ ), mostra que à medida em que a concentração de cromo e molibdênio varia, ocorrem alterações no campo magnético hiperfino analisado por espectroscopia Mössbauer. Os resultados provenientes desse trabalho mostram que na formação de precipitados ocorre uma difusão dos elementos de liga que se juntam aos átomos de carbono para a formação destes compostos. Com isso a matriz ferrítica perde elementos de liga que conseqüentemente alteram as propriedades magnéticas.

## 2.6 Microestrutura e Propriedades Magnéticas

Sabe-se que as características microestruturais dos aços exercem um efeito importante no processo de magnetização desses materiais. A razão disso é que a microestrutura exerce



**Figura 2.15:** Influência do teor de Cr nas propriedades magnéticas dos aços Fe-Cr submetidos à tratamentos envelhecimento térmico. (a) Coercividade e (b) remanência. (c) apresenta uma relação linear entre a microdureza vickers e a coercividade para a liga Fe-20%Cr



**Fonte:** Mohapatra *et al.* [2011]

influência na liberdade de movimentação e alterações nas paredes de domínio que, por sua vez, são responsáveis pelo comportamento da histerese magnética [Sablík 2001].

Estudos têm mostrado que parâmetros como a coercividade, magnetização residual e a permeabilidade magnética, podem ser usados para verificar estados e propriedades microestruturais dos aços [Sablík 2001]. Além disso, os parâmetros magnéticos podem ter relação direta com as propriedades mecânicas dos aços como dureza, resistência à esforços de tensão e fadiga mecânica [Devine *et al.* 1992, Likhvich e Bulatov 2005].

A formação de fases nos aços é outro fator que exerce considerável influência nas propriedades magnéticas. Isso ocorre, por exemplo, com transições de fases entre austenita

e martensita, já que a primeira é paramagnética e a segunda é ferromagnética, esta última podendo aumentar a magnetização do aço [Sant 2010].

As propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos podem se apresentar bastante sensíveis em relação a alterações microestrutural do material. A reversão e rotação dos domínios magnéticos e o movimento das paredes de domínio podem ser afetados por modificações nos parâmetros que compõem a microestrutura do material como contorno de grão, densidade de discordâncias, fases precipitadas na matriz, composição da matriz.

De acordo com Jiles e Atherton [1986], a flexibilidade de domínios magnéticos sofre influência dos contornos de grãos e das impurezas existentes no material. Além disso, as paredes de domínio são também fixadas por heterogeneidades no interior do grão, regiões de diferentes tensões e pela existência de precipitados ou inclusões não-magnéticas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Tratamentos Térmicos e Medidas Magnéticas

##### 3.1.1 Preparação das Amostras

O material foi recebido e modificado sua forma por processo de usinagem e obtidos cilindros de seção reta circular e dimensões de 3 mm de diâmetro por 3 mm de altura.

##### 3.1.2 Tratamentos Térmicos

Foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos nas amostras: solubilização e envelhecimento. O objetivo do tratamento de solubilização é a dissolução das fases secundárias para que se possa obter uma estrutura monofásica composta somente da fase ferrítica [dos Santos 2006]. As temperaturas para esse tipo de tratamento térmico situam-se na faixa de 1000 a 1100 °C. Além disso, um dos objetivos desse procedimento é condicionar o material para o tratamento de envelhecimento térmico [Silva e Mei 1988].

O tratamento de solubilização foi realizado nas ligas com 5%, 7% e 9% de molibdênio (E1, E2 e E3, respectivamente), a temperatura de solubilização foi de 1100 °C durante 20 minutos. Posteriormente, as ligas foram resfriadas em água à temperatura ambiente com o objetivo de prevenir a precipitação de fases secundárias [Silva e Mei 1988]. A liga P9 (1%Mo) não passou por esse tratamento térmico, pois a análise feita na mesma, bem como o tratamento de envelhecimento térmico, foram realizados na condição de "como recebida".

Após solubilizadas as ligas foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento. Esse tipo de tratamento proporciona a formação de precipitados que contribuem, principalmente, para o aumento da dureza do material além de reduzirem a resistência a fluência [Reed-Hill 1973].

Os tratamentos de envelhecimento foram feitos nas temperaturas de 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C, durante 10 min, 100 min, 1000 min e 10.000 min em forno do tipo mufla. Após o tempo de tratamento as amostras foram retiradas do forno e, logo após, resfriados em água a temperatura ambiente com o objetivo de manter a estrutura após o tratamento.

Quanto à nomenclatura foi realizado o seguinte critério: os termos P9, E1, E2 e E3 se referem, respectivamente, aos percentuais 1%, 5%, 7% e 9% de Mo (em massa). Os dois próximos valores se referem aos dois primeiros algarismos da temperatura de tratamento térmico, por exemplo, a temperatura de 650 °C é representada por 65. O último algarismo se refere ao expoente da potência de 10 que expressa o tempo de tratamento térmico, por exemplo, o tratamento de 1000 minutos é representado pelo algarismo 3. As mesmas notações serão utilizadas para as respectivas medidas magnéticas e referências das micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura. Exemplificando então, a notação E3654 corresponde a uma amostra cujo teor de molibdênio é de 9%, submetida a tratamento térmico de envelhecimento à temperatura de 650 °C durante 10.000 minutos. A tabela 3.1 apresenta a lista de amostras trabalhadas.

**Tabela 3.1:** Relação de amostras. P9, E1, E2 e E3 são amostras solubilizadas.

P9	E1	E2	E3
P9	E1	E2	E3
P9651	E1451	E2454	E3451
P9652	E1452	E2504	E3452
P9653	E1453	E2554	E3453
P9654	E1504	E2604	E3454
	E1554	E2651	E3504
	E1604	E2652	E3554
	E1651	E2653	E3604
	E1652	E2654	E3651
	E1653		E3652
	E1654		E3653
			E3654

**Fonte:** Próprio autor

### 3.1.3 Medidas Magnéticas

#### 3.1.3.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

Desenvolvido por Simon Foner em 1955, o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) funciona baseado na Lei de Indução de Faraday (Eq. 3.1), em que uma amostra vibra ao longo de uma direção perpendicular a um campo magnético uniforme aplicado [Burgei *et al.* 2003].

$$\epsilon = -N \frac{d}{dt}(BA \cos\theta) \quad (3.1)$$

onde  $N$  é o número de espiras (ou número de voltas do fio que constitui a bobina),  $A$  é a área da seção transversal da bobina e  $\theta$  é o ângulo entre o campo  $B$  e a direção normal à superfície da bobina.

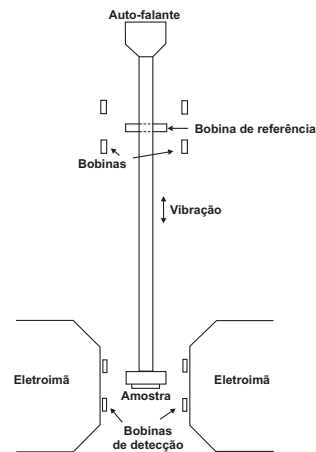
Essas bobinas são usadas para captar o sinal proveniente da variação do fluxo magnético nas mesmas, que será amplificado e utilizado para a obtenção dos dados e construção das curvas de magnetização em função do campo  $H$  aplicado [Sampaio *et al.* 2000]. A voltagem captada é dada por:

$$E = 2\pi f \sigma G A \cos(2\pi ft) \quad (3.2)$$

onde  $\sigma$  é o momento magnético da amostra,  $G$  é um fator conhecido como gradiômetro que é função da geometria e disposição das bobinas [Silva 2002],  $A$  e  $f$  são, respectivamente, a amplitude e frequência de vibração da amostra.

A sensibilidade do MAV é determinada por vários fatores, dentre eles a amplitude de vibração da amostra (menor que 1 mm), a frequência de vibração (da ordem de 80 Hz), a eletrônica de detecção do sinal e, principalmente, a disposição geométrica das bobinas de detecção [Takeuchi 2010]. A sensibilidade pode ser extremamente elevada, podendo ser da ordem de  $5 \times 10^{-5}$  emu e, assim, ser possível detectar medidas referentes à pequenas mudanças de momento magnético [Foner 1959, Sampaio *et al.* 2000]. A figura 3.1 apresenta o desenho esquemático do equipamento. Maiores detalhes sobre o funcionamento e montagem do MAV podem ser vistos em Foner [1959].

**Figura 3.1:** Magnetômetro de amostra vibrante.



**Fonte:** Cullity e Graham [2009]

As medidas magnéticas foram realizadas no Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). O equipamento usado foi o magnetômetro de Amostra Vibrante modelo 7404 da Lakeshore mostrado na figura 3.2, sensibilidade de  $0,4 \mu\text{emu}$  à temperatura ambiente e campo máximo podendo atingir valores de até  $2,17 \text{ T}$ .

**Figura 3.2:** Magnetômetro de amostra vibrante do Instituto de Física e Química da UNIFEI usado para a realização das medidas magnéticas.



**Fonte:** Lakeshore

### 3.2 Obtenção das Micrografias e Análise das Imagens

A realização da análise microestrutural foi feita utilizando as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, foram obtidas composições da matriz do material e de alguns pontos destacados na matriz com o objetivo de identificar os precipitados bem como, o elemento químico com maior contribuição para formação dos mesmos. A tabela 3.2 mostra a relação das amostras que foram analisadas por MEV.

**Tabela 3.2:** Relação das amostras que foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura.

P9	E1	E2	E3
P9	E1	E2	E3
P9651	E1652	E2653	E3652
P9652	E1653	E2654	E3653
P9654	E1654		E3654

**Fonte:** Próprio autor

#### 3.2.1 Preparação das Amostras

Inicialmente as amostras foram embutidas em resina epóxi misturada com endurecedor. Posteriormente, foram lixadas com as lixas 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 microns. Após o lixamento as amostras foram polidas usando pano para polimento e pasta de diamante como abrasivo de granulometrias 1, 3 e 6 microns. Durante o polimento as amostras foram observadas no microscópio óptico para verificação das condições adequadas ao ataque químico.

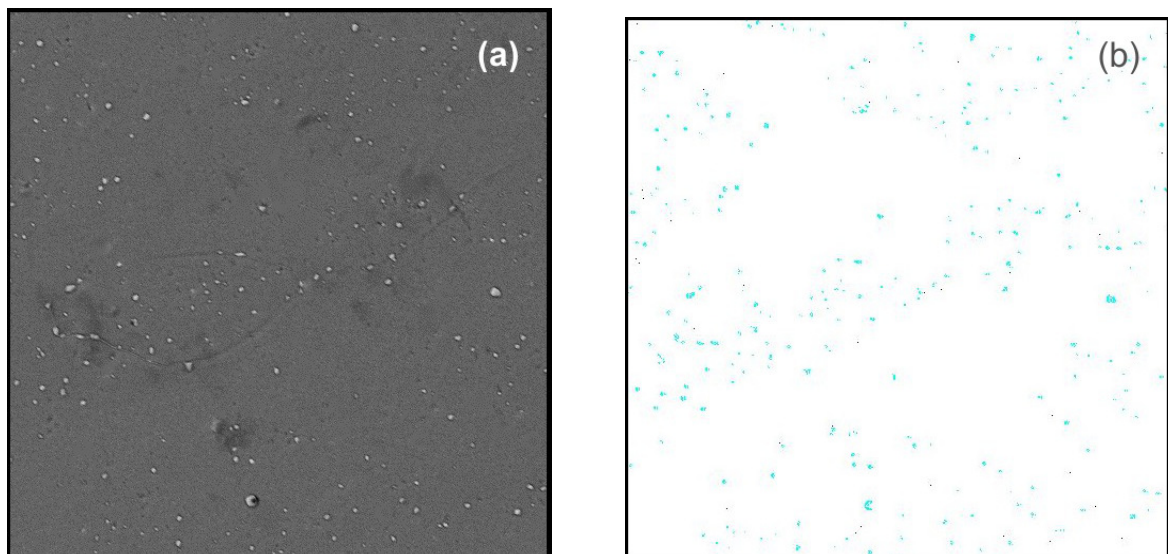
Quanto ao ataque químico, o mesmo foi feito com o reagente vellela cuja composição é 1 grama de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorídrico (HCl) e 100 ml de etanol. O vellela é um reagente adequado para a revelação das estruturas ferríticas e visualização dos carbeto (precipitados) no MEV [Voort 1984]. O tempo médio de ataque foi de 3 segundos, exceto

para as amostras solubilizadas onde o ataque químico adequado foi de 20 segundos, em média.

### 3.2.2 Procedimento para Análise das Micrografias

Para as análises das micrografias foi utilizado o software ImageJ. Foram feitos ajustes nas imagens para facilitar a contagem dos pontos que representam os precipitados, e as dimensões foram obtidas após o estabelecimento de uma escala fixada com base na escala existente nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Após o tratamento da imagem uma máscara é gerada que serve como base para que se possa visualizar o que foi considerado na contagem de pontos. A figura 3.3 ilustra um exemplo do resultado obtido com esse procedimento.

**Figura 3.3:** (a) Micrografia e (b) máscara de uma das imagens obtidas no MEV.



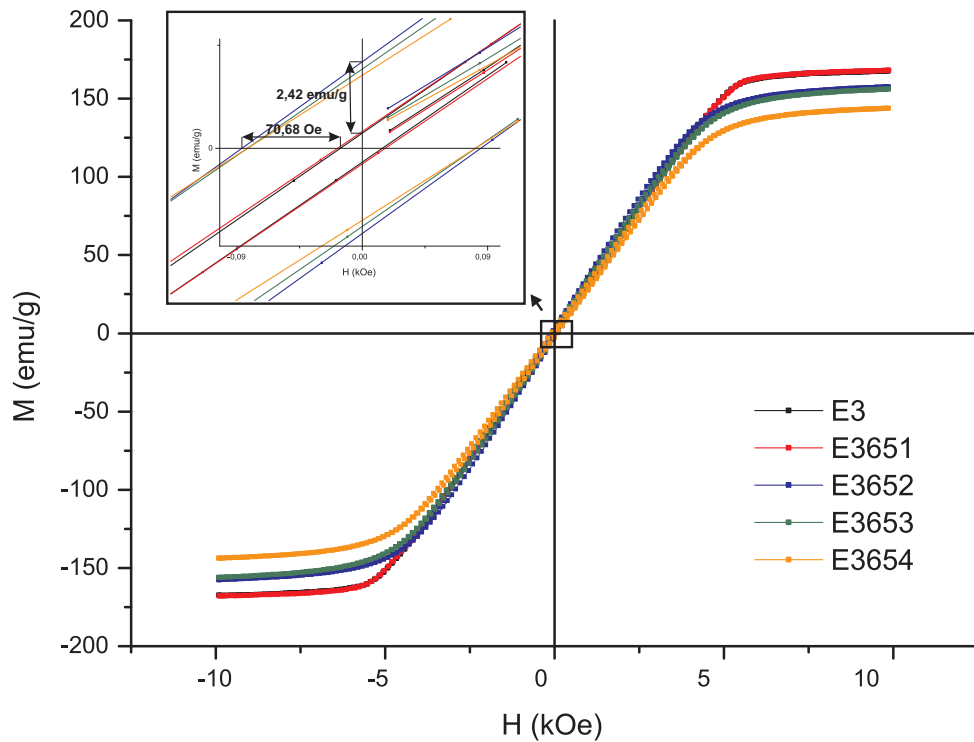
Fonte: Próprio autor



### 3.3 Procedimento para Análise das Medidas Magnéticas

Os parâmetros magnéticos obtidos serão relacionados com a composição da amostra, o tempo de tratamento térmico e a temperatura de tratamento. Entretanto, convém ressaltar que as correlações que serão feitas levarão em consideração duas grandezas fixas e a variação de uma terceira. Com isso pode-se obter informações sobre como uma determinada variável afeta um parâmetro magnético da curva de histerese. Por exemplo, fixa-se a temperatura e o tempo de tratamento térmico e faz-se variar a composição. Posteriormente observa-se de que forma a composição de uma liga pode influenciar as curvas de magnetização e as propriedades magnéticas do material. A figura 3.4 exemplifica esse procedimento mostrando um dos ciclos de histerese obtidos onde foram destacadas as maiores variações do campo campo coercivo e da magnetização residual para a amostra E3.

**Figura 3.4:** Ciclo de histerese das amostras obtidas da liga E3 solubilizada e envelhecida a 650 °C durante 10, 100, 1000 e 10.000 minutos



Fonte: Próprio autor

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

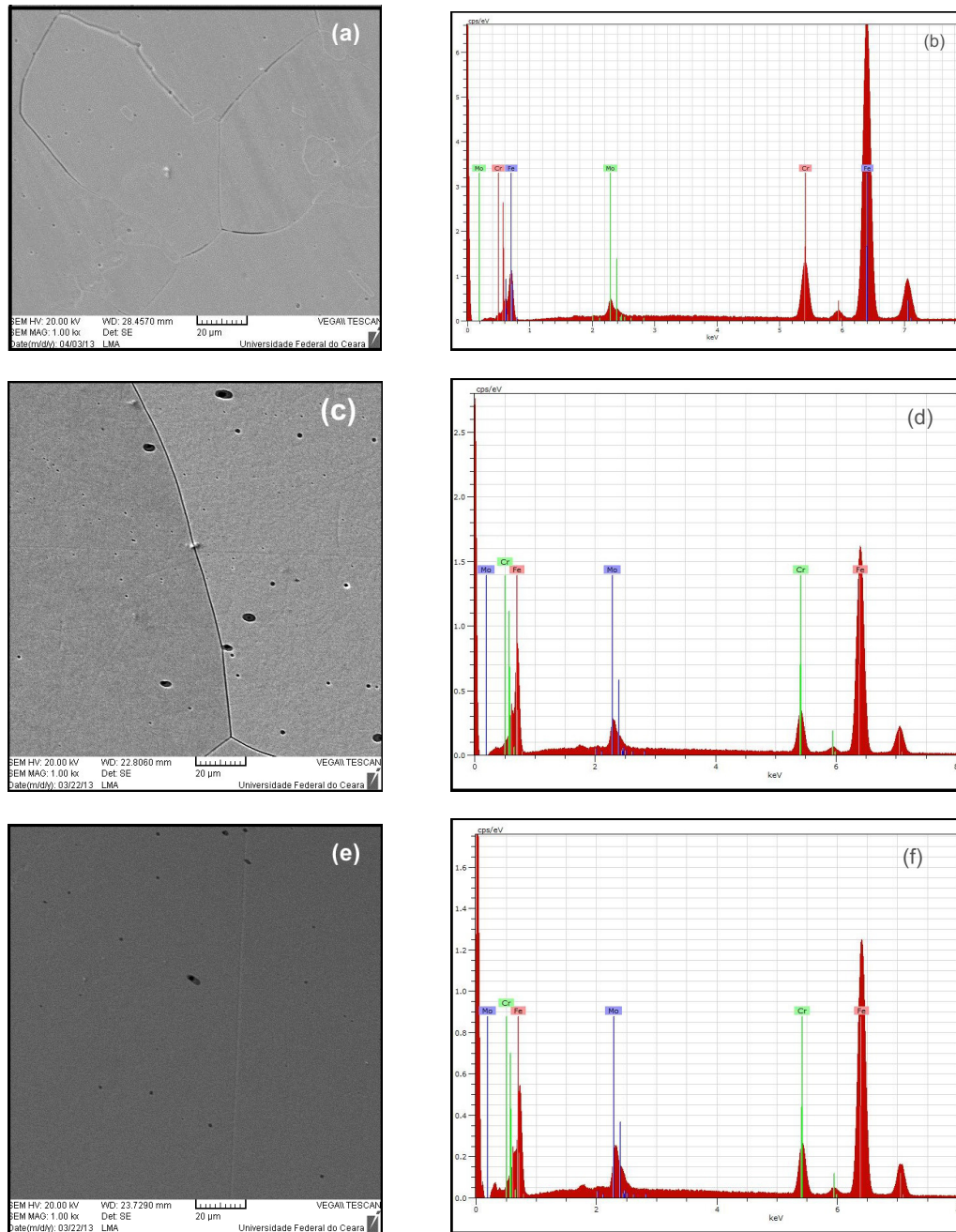
### 4.1 Micrografias e Espectros EDS das Ligas Solubilizadas

A figura 4.1 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura e espectros de EDS (espectroscopia fluorescência de raios-x por dispersão em energia) da matriz ferrítica nas ligas Fe-9Cr-5Mo (E1), Fe-9Cr-7Mo (E2) e Fe-9Cr-9Mo (E3) solubilizadas. Pode-se observar para a liga E1 que o tratamento de solubilização apresentou como resultado a formação de uma segunda fase além da fase ferrítica. Resultado semelhante foi encontrado por Herculano [2011] na mesma liga submetida às mesmas condições de tratamento térmico. Para as ligas E2 e E3 os tratamentos de solubilização foram bem sucedidos como pode ser visto nas micrografias (c) e (d) da figura 4.1. Pode-se observar a inexistência de fases secundárias e a presença somente da fase ferrítica.

A tabela 4.1 mostra a composição da matriz obtida a partir dos espectros de EDS das amostras solubilizadas. O teor de Mo na matriz da liga E1 está acima do percentual correspondente a composição da liga que é de 5%. Uma explicação pode estar associada à retenção de ferro na fase não dissolvida impedindo a sua migração para a matriz do material. Como consequência, o que se observa é um percentual de Mo maior que o existente na composição da liga. Além disso, de acordo com Moura [2010], o baixo teor de carbono nas ligas pode ocasionar a aceleração do crescimento de grão e retardar a formação da fase ferrítica, isso ocorre devido a segregação do Fe nos contornos de grão reduzindo a mobilidade deste elemento para a matriz ferrítica durante o processo de solubilização [de Castro *et al.* 2006].

A quantidade de ferro na matriz das ligas E2 e E3 solubilizadas é reduzida com o aumento no teor de Mo, pois a adição de Mo é feita a partir da redução da quantidade de Fe, já que o percentual de Cr permanece o mesmo.

**Figura 4.1:** Micrografias e respectivos espectros EDS das liga solubilizadas: E1 (a) e (b); E2 (c) e (d); E3 (e) e (f).



Fonte: Próprio autor

**Tabela 4.1:** Composição da matriz das ligas E1, E2 e E3 solubilizadas

E1	Elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Error
	Cr	9,39	10,31	0,3
	Fe	83,77	85,62	2,5
	Mo	6,84	4,07	0,5
E2	Elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Error
	Cr	9,13	10,03	0,3
	Fe	84,02	85,90	2,3
	Mo	6,84	4,07	0,3
E3	Elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Error
	Cr	9,03	9,98	0,3
	Fe	82,44	84,90	2,3
	Mo	8,54	5,12	0,3

**Fonte:** Próprio autor

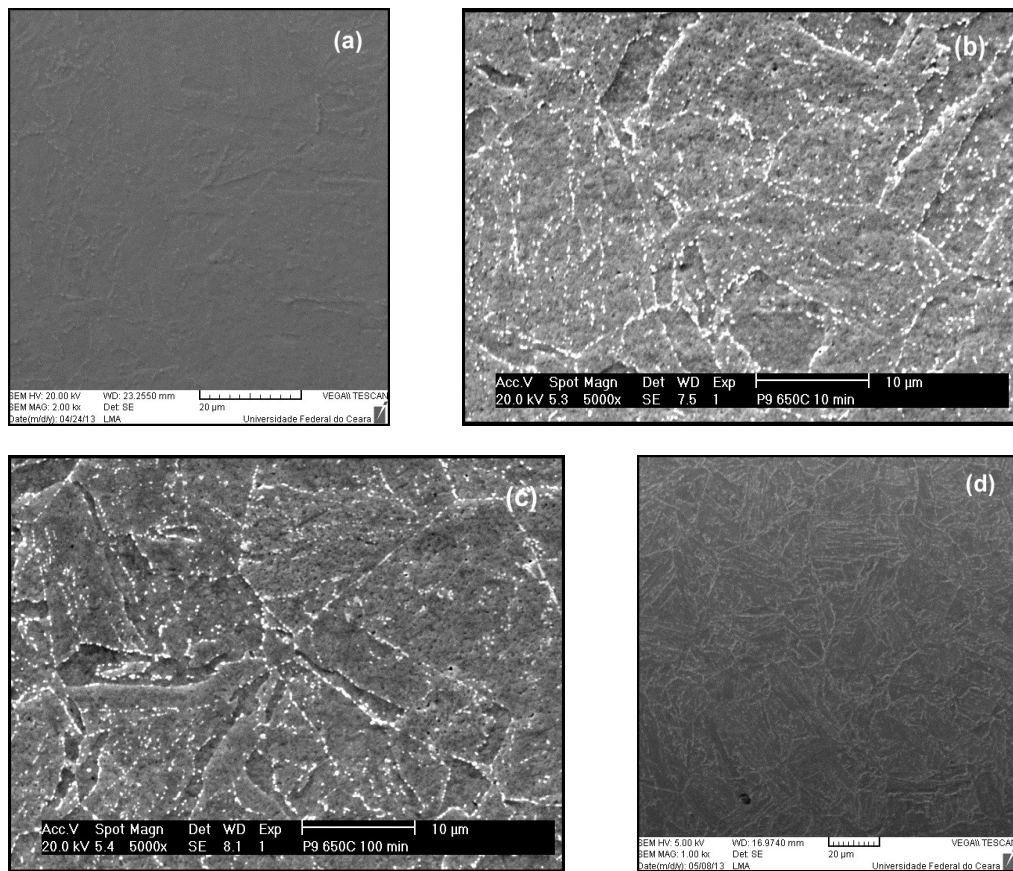
## 4.2 Micrografias e Medidas Magnéticas das Amostras Submetidas a Diferentes Tempos de Tratamentos Térmicos

### 4.2.1 Liga P9

As figuras 4.2a, 4.2b, 4.2c e 4.2d apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas no MEV para as amostras P9 como recebida e envelhecidas a 650 °C durante 10 min, 100 min e 10.000 min. É possível observar a formação de fases cuja distribuição e dimensões estão associados com o tempo de tratamento térmico da amostra. Elas constituem fases de precipitação que se destacam da matriz por sua coloração e morfologias variadas. A afirmação de que essas partículas<sup>1</sup> constituem precipitados é baseada na semelhança com os precipitados identificados em outras amostras estudadas neste trabalho, além de trabalhos existentes feitos com esses mesmos materiais nas mesmas condições de tratamento térmico [Herculano 2011, Moura 2010].

<sup>1</sup>O termo **partícula** nesse trabalho será utilizado para designar um precipitado

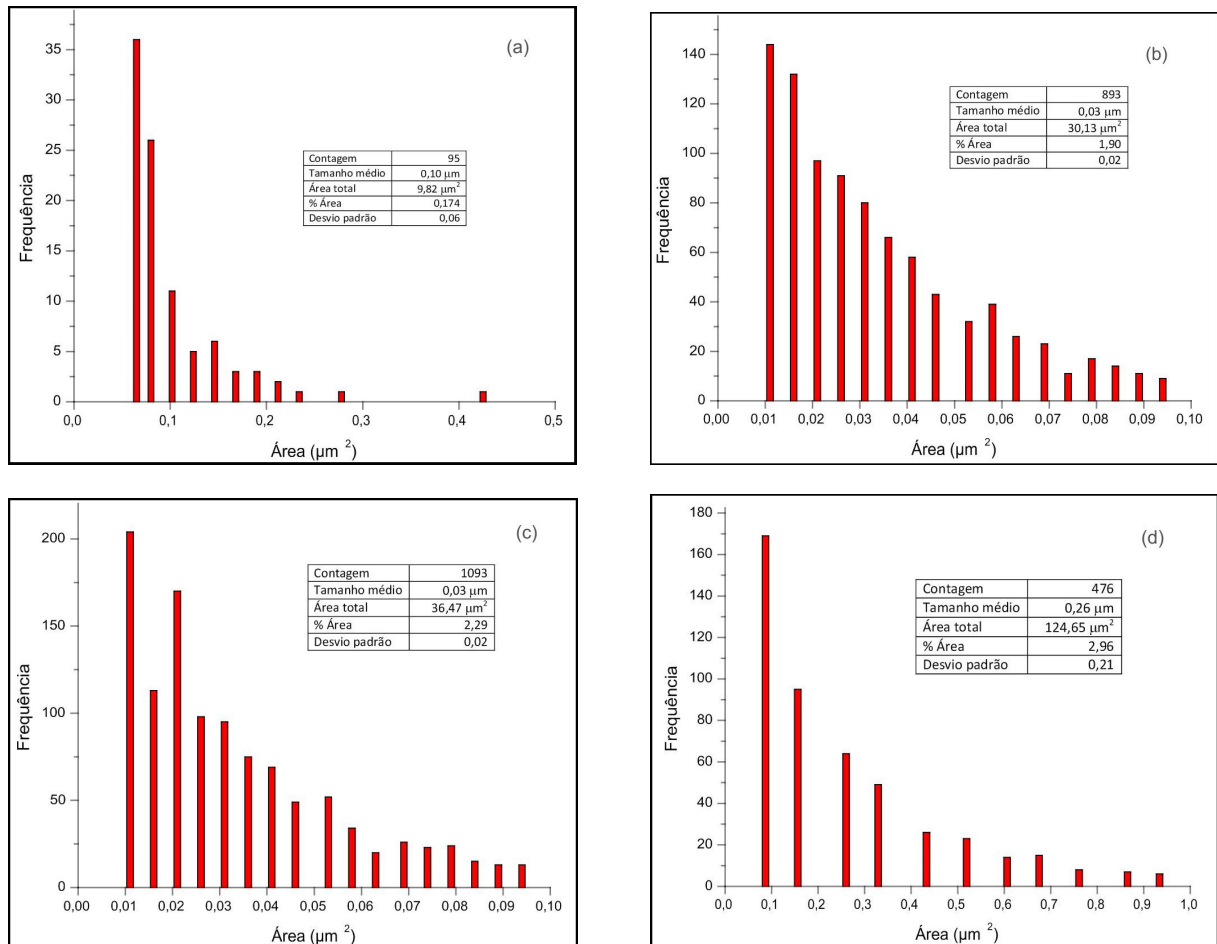
**Figura 4.2:** Micrografias da liga P9 como recebida e tratada a 650 °C durante 10 min, 100 min e 10.000 min



Fonte: Próprio autor

Os gráficos da figura 4.3 apresentam resultados das análises de imagens feitas com o software ImageJ a partir das micrografias obtidas de cada amostra. Nesses gráficos é possível destacar alguns parâmetros que fornecem informações a respeito das alterações na microestrutura devido os tratamentos térmicos realizados. A contagem de partículas é feita levando em consideração uma faixa de valores para área de cada partícula. As alturas das barras vermelhas indicam a frequência (quantidade) de partículas com dimensões associadas a uma determinada faixa de valores para as áreas consideradas em uma contagem. As tabelas anexadas a cada gráfico mostram a contagem total de precipitados, o tamanho médio, a área total ocupada pelos precipitados e o percentual dessa área ocupada em relação a área total da imagem analisada. A razão entre a área total ocupada e a contagem de partículas resulta no tamanho médio.

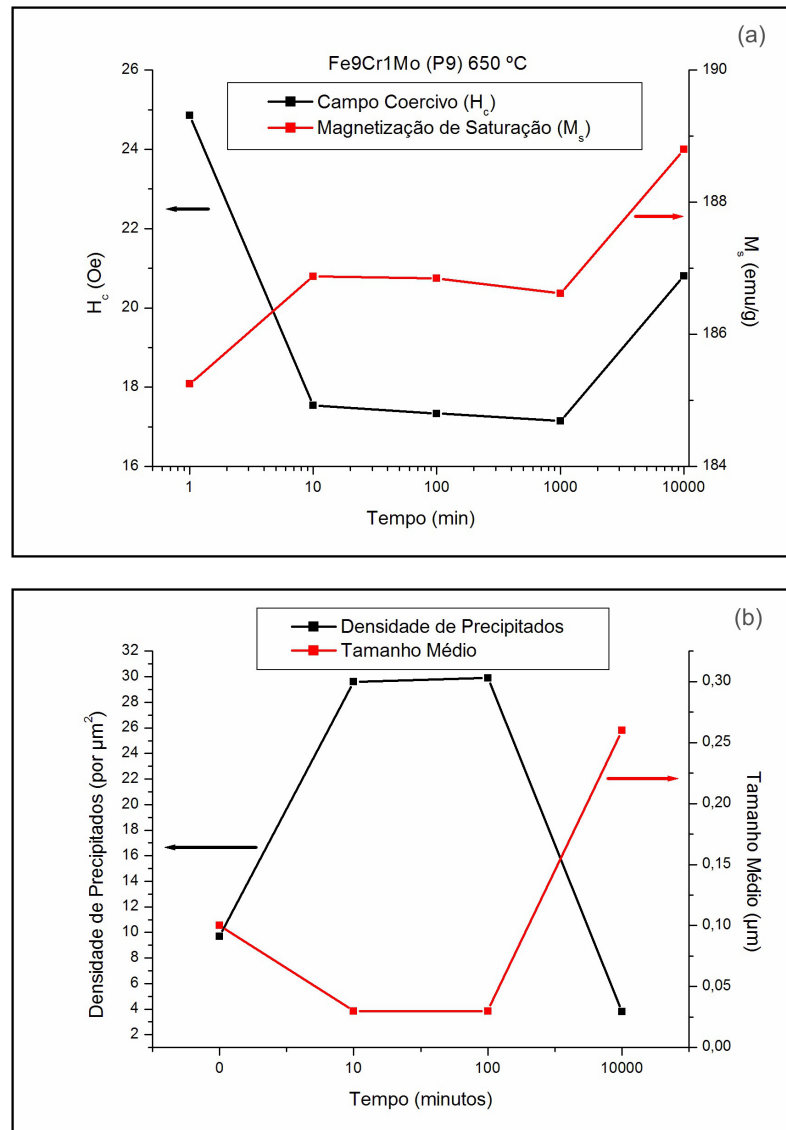
**Figura 4.3:** Histogramas da distribuição dos tamanhos de precipitados na liga P9: como recebida (a) e envelhecida a 650 °C durante 10 min (b), 100 min (c) e 10.000 min (d).



Fonte: Próprio autor

É possível verificar que em relação a liga P9 como recebida, as amostras envelhecidas a 650 °C durante 10 min e 100 min apresentaram redução no tamanho médio dos precipitados (Figs. 4.3a e 4.3b) acompanhado do aumento no total da área ocupada por essas fases (% área). Com isso é possível observar que para 10 min e 100 min de tratamento térmico houve aumento na quantidade de partículas por  $\mu\text{m}^2$  em relação a amostra P9 como recebida. Para a liga envelhecida durante 10.000 min houve aumento no tamanho médio acompanhado do aumento no percentual da área ocupada em relação as amostras com 10 min e 100 min de tratamento térmico, porém o gráfico da figura 4.4b mostra que houve considerável redução na densidade de partículas.

**Figura 4.4:** (a) Campo coercivo e magnetização de saturação vs. tempo de tratamento térmico da liga P9 a 650 °C. (b) Gráfico da densidade e tamanho de precipitados na liga P9 como recebida e envelhecidas a 650 °C durante 10 min, 100 min e 10.000 min.



Fonte: Próprio autor

A figura 4.4a mostra a variação do campo coercivo e da magnetização de saturação para a liga P9 como recebida e envelhecida a 650 °C durante 10 min, 100 min, 1000 min e 10.000 min. Nos dez minutos iniciais observa-se considerável redução no campo coercivo e aumento na magnetização de saturação. Esse comportamento está associado a formação e distribuição dos precipitados durante esse tempo de tratamento térmico que, apesar de reduzirem seu tamanho em relação a amostra P9 como recebida, se tornam mais nume-

rosos. Entre 10 min e 100 min e entre 100 min e 1000 min os valores do campo coercivo e da magnetização de saturação não apresentam variações significativas. O mesmo comportamento é observado na distribuição de precipitados e tamanho médio até 100 min. Para 10.000 min o campo coercivo sofreu aumento acompanhado do aumento da magnetização de saturação. Esse aumento, em torno de 10% do campo coercivo verificado a 1000 min está associado à redução da quantidade de precipitados distribuídos na matriz. Apesar do aumento no tamanho das partículas de precipitados houve redução na quantidade por  $\mu m^2$ .

#### 4.2.2 Liga E1

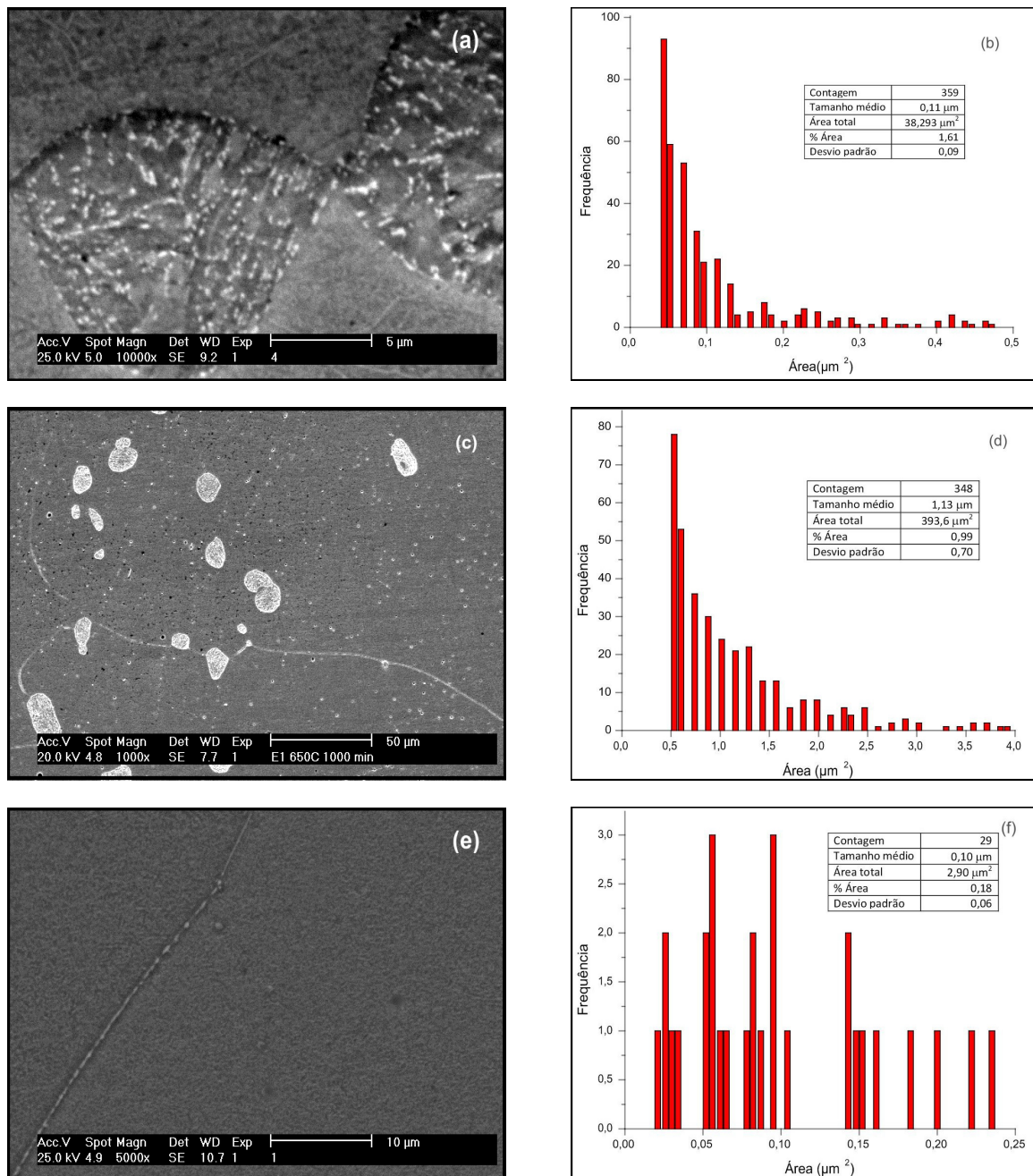
As figuras 4.5a, 4.5c e 4.5e mostram, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV das amostras contendo 5% de molibdênio tratadas a 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min. Os gráficos de distribuição de precipitados das respectivas micrografias são mostrado ao lado das mesmas.

Na liga tratada durante 100 min (Fig. 4.5a) os precipitados formados encontram-se no interior de uma outra fase presente na matriz ferrítica. Esta mesma fase permanece na amostra tratada a 1000 min. Herculano [2011] mostrou que a liga E1 apresenta formação de martensita após o processo de solubilização e envelhecimento térmico em algumas faixas de temperatura e tempos de tratamentos. Isso só não ocorre para os tratamentos feitos a 600 °C e 650 °C durante 10.000 min. A martensita formada na liga E1 possui simetria cúbica de corpo centrado e uma estrutura similar à estrutura da matriz ferrítica [Herculano 2011]. Além disso, a martensita formada é uma fase metaestável e responde a aplicações de campo magnético, sendo que o valor da magnetização está associado a variações volumétricas a ela associada [Neto *et al.* 2005].

É possível observar na figura 4.5a que a martensita formada possui uma microestrutura que se apresenta em forma de ripas (ou lamelas) tornando o seu interior uma região propícia à formação de precipitados. Essas formas no interior da martensita estão associadas ao baixo teor de carbono contido na liga, ou seja, menor que 0,2% em massa [Silva e Mei 1988].



**Figura 4.5:** Micrografias e respectivos espectros EDS da liga E1 tratada a 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min.



Fonte: Próprio autor

A 1000 min de envelhecimento térmico, é possível observar a formação de precipitados na matriz ferrítica, entretanto ainda ocorre a presença de martensita em menor quantidade. De acordo com Herculano [2011], para a liga E1 durante 1000 min de tra-

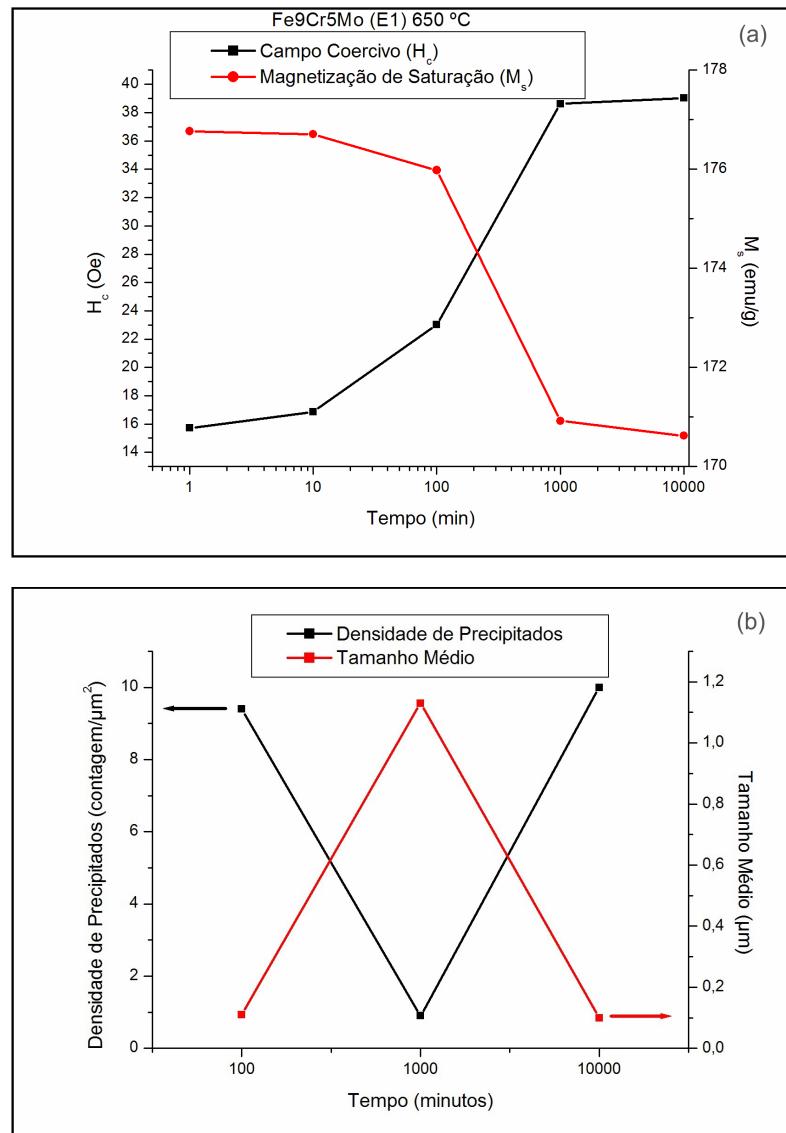
tamento térmico a 650 °C ocorre maior difusão do carbono da martensita para a matriz ferrítica, esse fenômeno favorece a formação de carbonetos na matriz e ao mesmo tempo a dissolução da martensita.

Para a amostra tratada a 650 °C durante 10.000 min, não se observa a presença de martensita e os precipitados formados encontram-se concentrados no contorno de grão (Fig. 4.5e).

O gráfico da figura 4.6b mostra a variação na densidade e tamanho médio de precipitados para liga E1 tratada a 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min. O aumento no tamanho médio dos precipitados é seguido da redução na quantidade por  $\mu\text{m}^2$  dessas fases. Isso pode ser visto entre 100 min e 1000 min. Comportamento inverso ocorre entre as amostras tratadas a 1000 min e 10.000 min.

Para a liga E1 observa-se aumento na dureza magnética durante todo o tratamento térmico seguido da redução da magnetização de saturação como mostra a Fig 4.6a). Associando esses parâmetros magnéticos às mudanças microestruturais, pode-se verificar que o aumento na dureza magnética está relacionado a distribuição de precipitados na matriz ferrítica que antes estavam concentrados na martensita. Esse fato fica bastante evidente entre os tempos 100 min e 1000 min de tratamento térmico onde são registradas as maiores variações de  $H_c$  de 23,01 Oe para 38,63 Oe e  $M_s$  de 175,98 emu/g para 170,62 emu/g.

**Figura 4.6:** (a) Coercividade e magnetização de saturação vs. tempo de tratamento térmico para a liga E1 tratada a 650 °C. (b) Gráfico da densidade e tamanho de precipitados na liga E1 tratada a 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min.



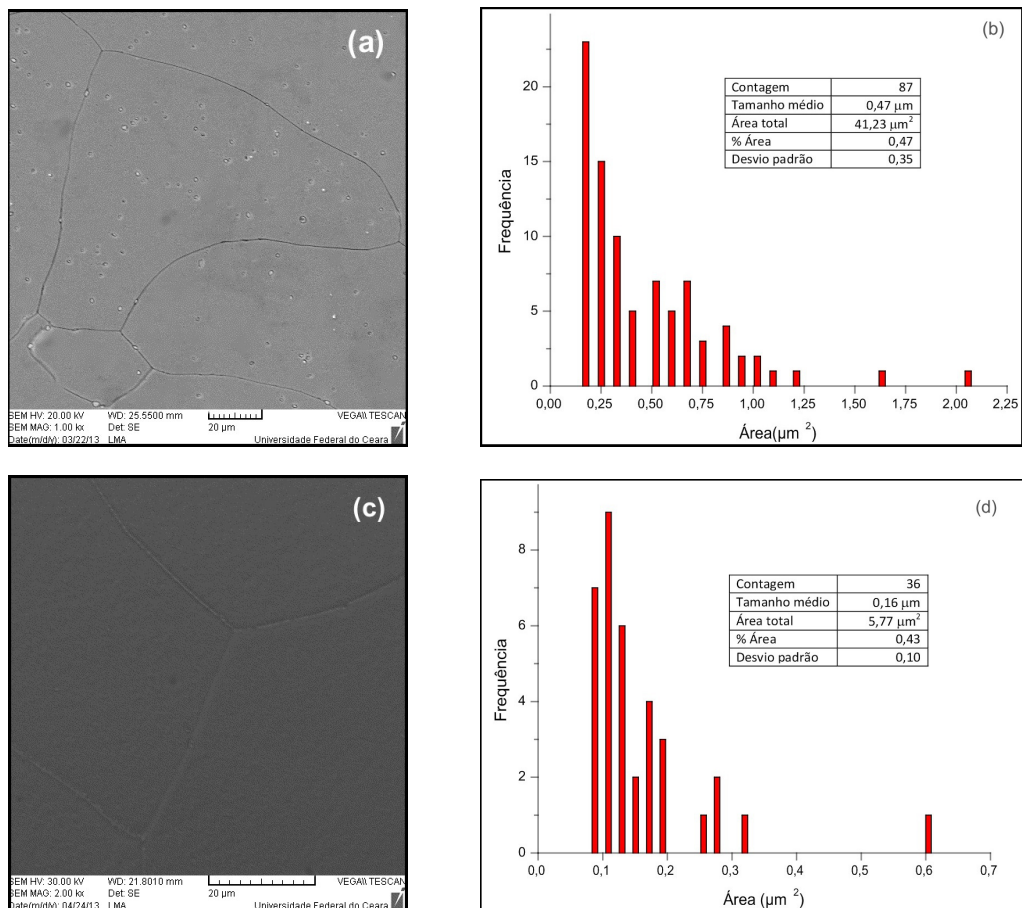
Fonte: Próprio autor

#### 4.2.3 Liga E2

As micrografias da liga E2 tratadas a 650 °C por 1000 min e 10.000 min são mostradas nas Figs. 4.7a e 4.7c. Para a amostra tratada a 1000 min verifica-se distribuição de precipitados tanto no interior quanto no contorno de grão. Para a liga tratada a 10.000 min observa-se que os precipitados formados estão concentrados no contorno de grão, da mesma forma como foi observado para a liga E1 a 650 °C durante 10.000 min.

Os histogramas das figuras 4.7b e 4.7d mostram que os precipitados têm seu tamanho médio reduzido de  $0,47 \mu\text{m}$  para  $0,16 \mu\text{m}$  para as amostras tratadas durante 1000 min e 10.000 min, respectivamente. A quantidade de precipitados por unidade de área passa de 2,1 para 6,2 durante esses tempos de tratamento térmico<sup>2</sup>. Essas observações têm relação com a variação dos parâmetros magnéticos registrados no gráfico da figura 4.8 que serão analisados a seguir.

**Figura 4.7:** Micrografias da matriz e precipitado na liga E2 tratada a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1000 min e 10.000 min.

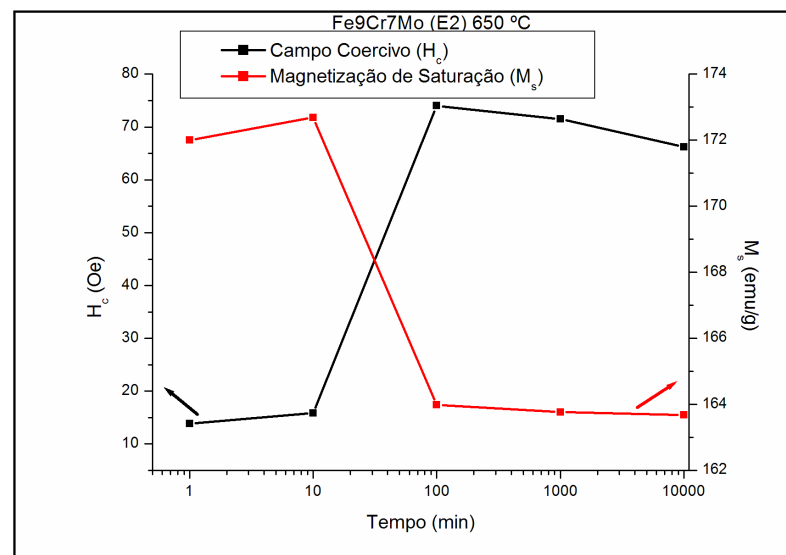


Fonte: Próprio autor

<sup>2</sup>O número de precipitados por  $\mu\text{m}^2$  é obtido dividindo-se a contagem de precipitados pela área total nas tabelas em anexo nos histogramas.

Como mostra o gráfico da figura 4.8, o início do tratamento térmico é caracterizado por um pequeno aumento na magnetização de saturação e do campo coercivo. Com início da formação de fases secundárias, ocorre retirada de elementos de liga da matriz deixando-a mais rica em ferro, com isso ocorre aumento na magnetização de saturação, e o pequeno aumento da coercividade está relacionado ao início da formação de fases secundárias. Para as amostras expostas a maiores tempos de tratamento térmico, a contribuição da formação de precipitados para o aumento da dureza magnética supera a contribuição da retirada de elementos paramagnéticos da matriz causando, assim, aumento da coercividade e redução na magnetização de saturação. Esse fato é observado principalmente entre 10 e 100 minutos. Além disso, ocorre a retirada de Fe da matriz para a formação dos precipitados, com isso a liga perde Fe que antes contribuía para a magnetização da amostra.

**Figura 4.8:** Coercividade e Magnetização de Saturação vs. tempo de tratamento térmico a temperatura de 650 °C da liga E2.



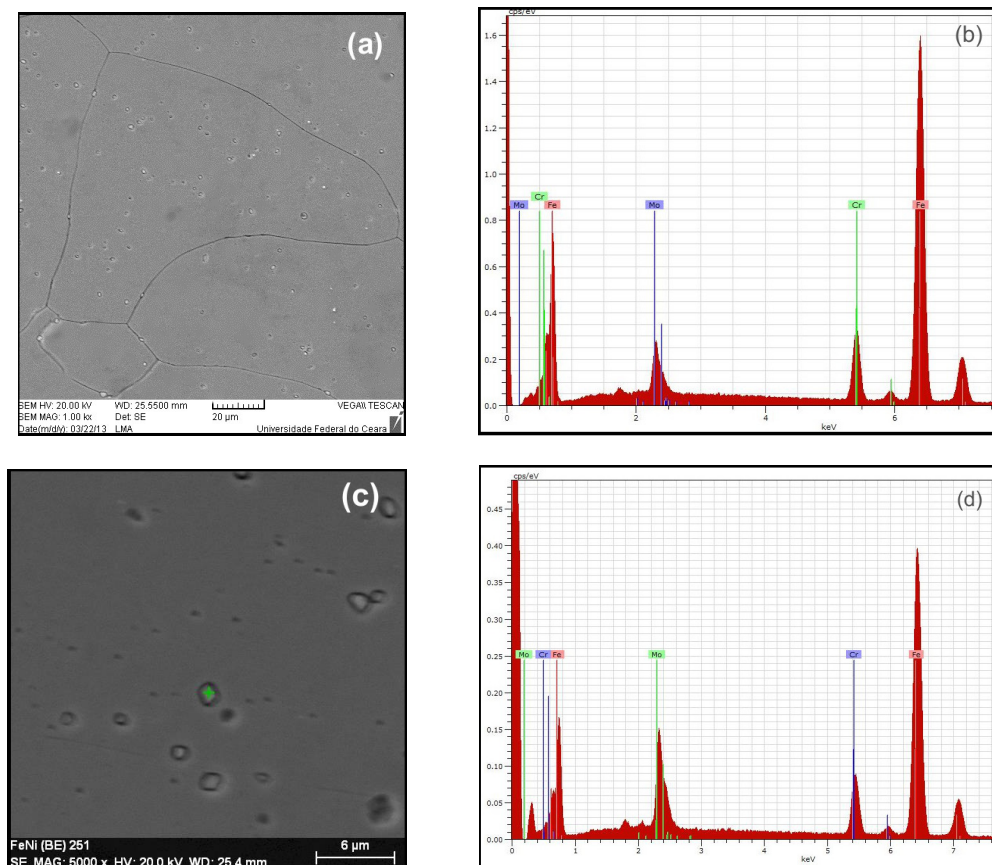
Fonte: Próprio autor

De 100 minutos para 1000 min houve uma pequena queda na coercividade e a magnetização de saturação permaneceu praticamente a mesma, inclusive, até os 10.000 min de tratamento térmico. A pequena queda na coercividade que ocorre entre os 1000 min

e 10.000 min tem relação com a concentração de fases distribuídas no contorno de grão e que antes estavam espalhados no interior do grão. Com isso, as paredes de domínio encontram menos obstáculos para os seus deslocamentos resultando na redução do valor de  $H_c$  que caracteriza diminuição na dureza magnética da amostra.

A figura 4.9a mostra novamente a micrografia da liga E2 tratada a 650 °C durante 1000 min com o respectivo espectro EDS da matriz ferrítica (Fig. 4.9b), enquanto as figuras 4.9c e 4.9d apresentam, respectivamente, a micrografia de um dos precipitados e seu espectro de EDS. Na tabela 4.2 pode-se encontrar as composições obtidas por análise de EDS da matriz da liga E2 tratada a 650 °C durante 1000 min e de um dos precipitados formados. É possível observar que o precipitado é rico em Mo se comparado com o percentual de Mo da matriz (Fig. 4.9b).

**Figura 4.9:** Micrografias e espectros EDS da matriz e precipitado na liga E2 tratada a 650 °C durante 1000 min.



Fonte: Próprio autor

**Tabela 4.2:** Composição da matriz e precipitado na liga E2 tratada a 650 °C durante 100 min.

Localização	Elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Error
Matriz	Cr	9,01	9,88	0,3
	Fe	84,36	86,17	2,4
	Mo	6,64	3,95	0,3
	Elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Error
Precipitado	Cr	9,31	10,61	0,3
	Fe	75,09	79,74	2,1
	Mo	15,60	9,65	0,6

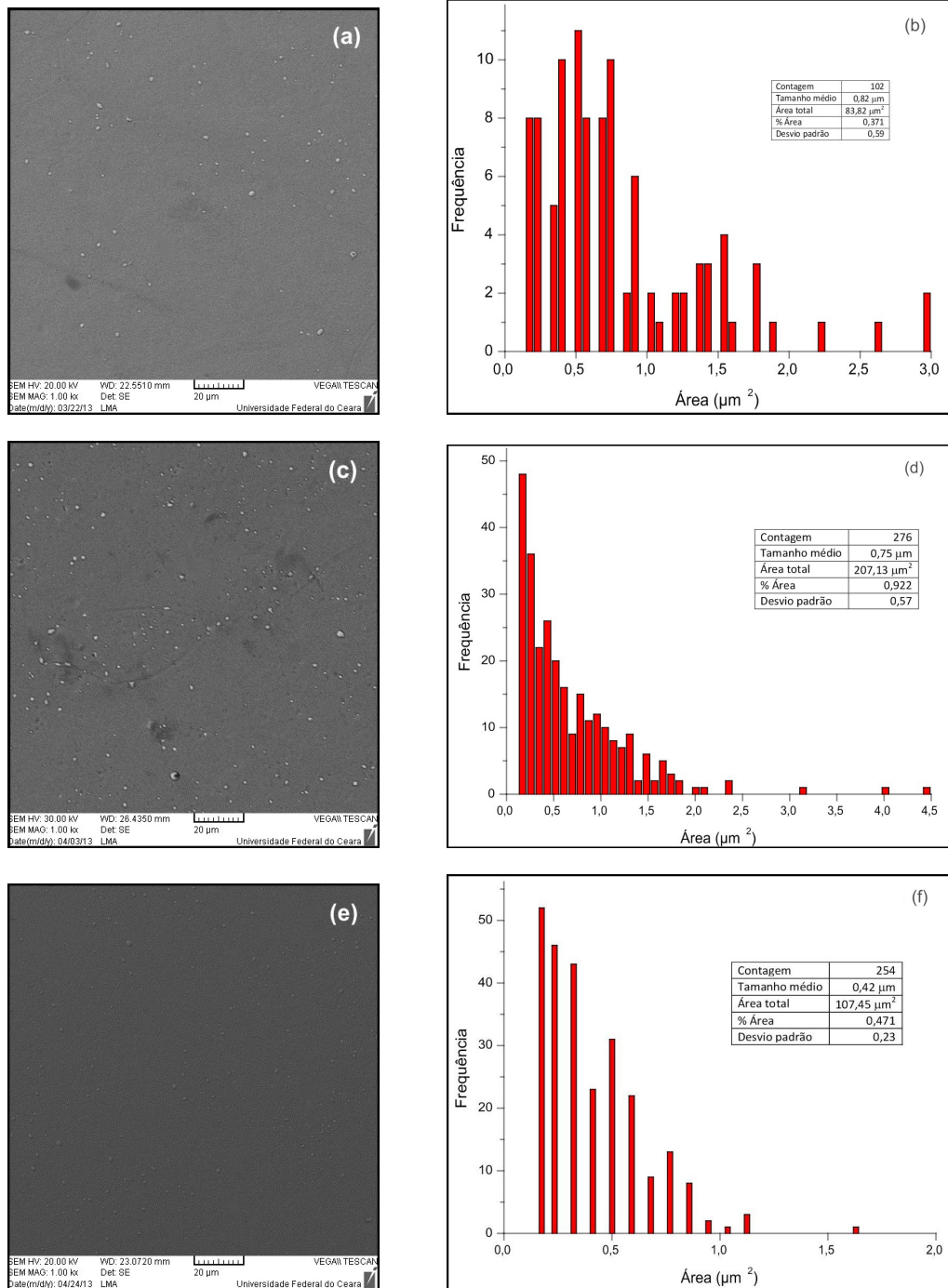
**Fonte:** Próprio autor

#### 4.2.4 Liga E3

A figura 4.10 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga E3 tratada a temperatura de 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min e os respectivos histogramas de distribuição dos precipitados. É possível fazer a comparação das áreas ocupadas por essas partículas em relação a área total da imagem, pois as micrografias foram obtidas com o mesmo aumento (aumento de 1000 vezes) e possuem a mesma área total. Sendo assim, observa-se que a área ocupada pelos precipitados na liga tratada durante 1000 min é, aproximadamente, 2,5 vezes o valor da área na liga tratada a 100 min. Entretanto, para análise da influência dos precipitados nas propriedades magnéticas é necessário também levar em consideração a influência do tamanho médio e da densidade de precipitados.

As análises das composições dos precipitados formados nas amostras da liga E3 tratada a 650 °C durante 100 min foram feitas a partir das micrografias e seus respectivos espectros de EDS ilustrados na figura 4.11. Foram analisados precipitados em localizações diferentes em relação ao contorno de grão: no contorno de grão (Figs. 4.11a e 4.11b), próximo ao contorno de grão (Figs. 4.11c e 4.11d) e mais longe do contorno de grão (Figs. 4.11e e 4.11f).

**Figura 4.10:** Micrografias das ligas Fe9Cr9Mo (E3) tratadas a 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min



Fonte: Próprio autor

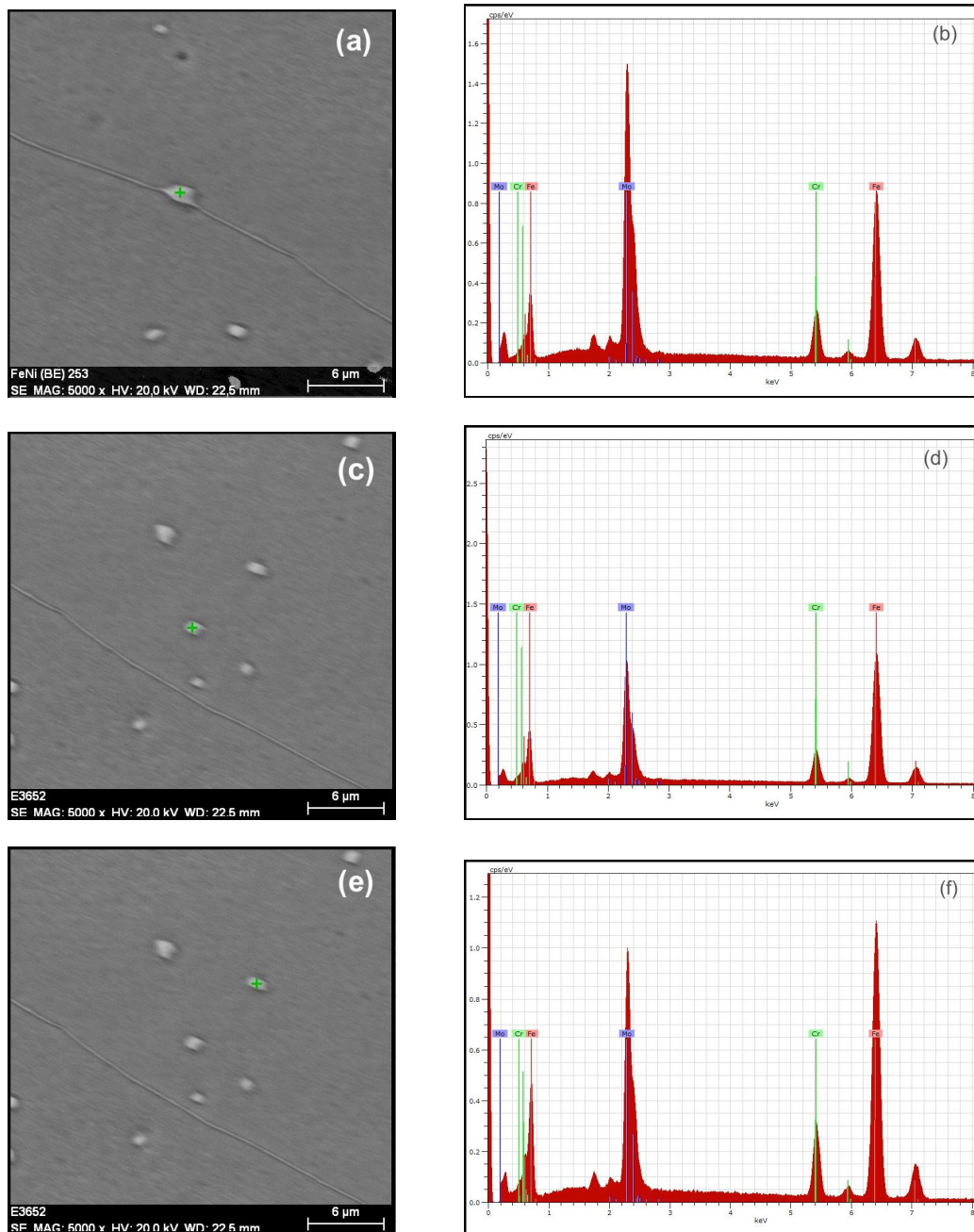
Nessas imagens juntamente com a tabela de composição dessas fases (Tab 4.3) pode-se observar aumento no teor de Mo na composição dos precipitados à medida em que os mesmos estão mais próximos ao contorno de grão, o que pode indicar difusão do molibdênio para o contorno de grão devido à formação de precipitados neste local. Para



informações mais precisas seria necessário analisar uma variedade maior de precipitados distanciados diferentemente dos contornos de grão.

Quanto ao teor de Cr nesses precipitados, verifica-se um aumento do percentual desse componente químico para os precipitados que estão localizados a maiores distâncias do contorno de grão. No entanto, o precipitado analisado na micrografia da figura 4.11 possui menor teor de Cr em relação ao precipitado localizado no contorno de grão. Uma explicação para isso pode estar relacionada à forma do precipitado. Em um trabalho apresentado por Mohapatra *et al.* [2009] é mostrada uma relação entre as formas geométricas dos precipitados e o percentual de Cr e Mo. Entretanto, essa análise foge aos propósitos deste trabalho.

**Figura 4.11:** Micrografias e espectros EDS dos precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 100 min e localizados: (a) e (b) no contorno de grão; (c) e (d) próximo ao contorno de grão; (e) e (f) mais longe do contorno de grão.



Fonte: Próprio autor

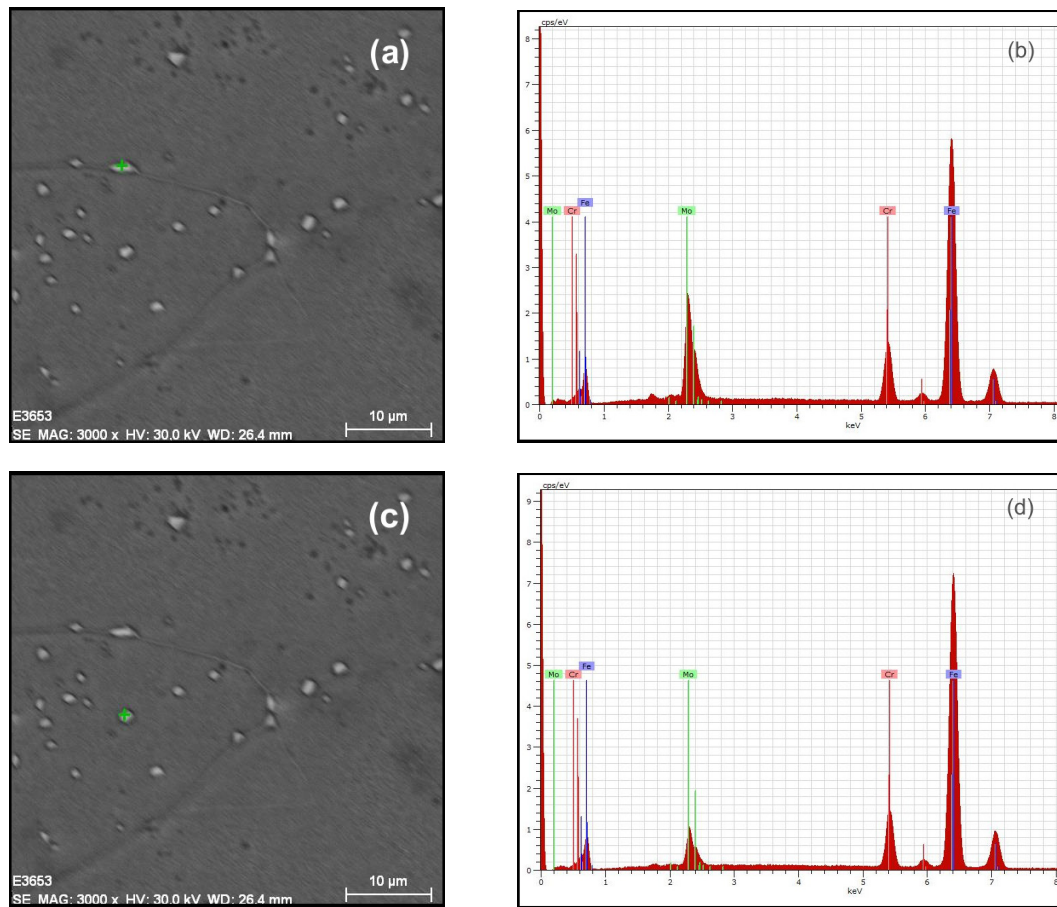
**Tabela 4.3:** Composição dos precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 100 min em diferentes localizações em relação ao contorno de grão mostrados na figura 4.11.

localização	elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Erro
no contorno de grão	Cr	9,24	11,94	0,3
	Fe	48,69	58,59	1,4
	Mo	42,07	29,47	1,5
próximo ao contorno	Cr	9,11	11,10	0,3
	Fe	60,91	69,10	1,7
	Mo	29,98	19,80	1,1
mais longe do contorno	Cr	10,13	12,10	0,3
	Fe	63,96	71,13	1,8
	Mo	25,91	16,77	1,0

**Fonte:** Próprio autor

A figura 4.12 mostra as micrografias e espectros de EDS de dois precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 1000 min. Novamente, usando a tabela de composição dos precipitados analisados (tabela 4.4), é possível verificar que o precipitado localizado no contorno de grão possui maior teor de Mo. Além disso, comparando com a amostra tratada a 100 min, observa-se que há uma redução no percentual de Mo.

**Figura 4.12:** Micrografias e espectros EDS de dois precipitados formados na liga E3 tratada a 650 °C durante 1000 min.



Fonte: Próprio autor

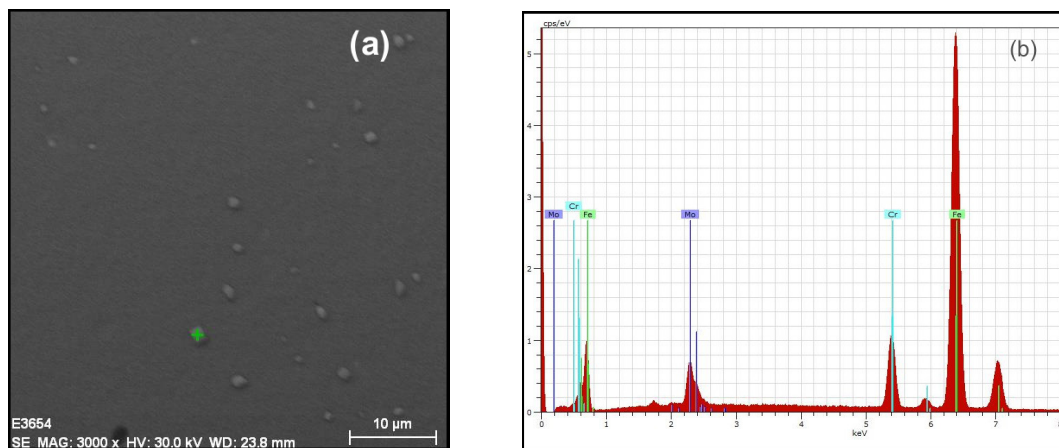
**Tabela 4.4:** Composição dos precipitados formados na liga E3 tratada à temperatura de 650 °C durante 1000 min mostrados na figura 4.12.

precipitado	elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Erro
(a)	Cr	9,62	11,39	0,3
	Fe	66,55	73,33	1,9
	Mo	23,83	15,29	1,1
(c)	Cr	9,22	10,27	0,3
	Fe	80,38	83,44	2,3
	Mo	10,40	6,29	0,6

Fonte: Próprio autor

A figura 4.13b mostra o espectro de EDS do precipitado destacado na figura 4.13a. A tabela 4.5 mostra a composição desse precipitado. Observa-se que o mesmo possui maior teor de Mo do que a composição da liga em si. No entanto, esse percentual é menor do que os apresentados nas amostras tratadas a 100 min e 1000 min.

**Figura 4.13:** Micrografia e espectro EDS de precipitado formado na liga E3 tratada a 650 °C durante 10.000 min.



**Fonte:** Próprio autor

**Tabela 4.5:** Composição do precipitado formado na liga E3 tratado à temperatura de 650 °C durante 10.000 min mostrado na figura 4.13

elemento	norm. C (wt.%)	Atom. C (at %)	Erro
Cr	9,35	10,46	0,3
Fe	79,59	82,84	2,2
Mo	11,06	6,70	0,7

**Fonte:** Próprio autor

Os gráficos das variações do campo coercivo e da magnetização de saturação da liga E3 solubilizada e tratada a temperatura de 650 °C durante 10 min, 100 min, 1000 min e 10.000 min são mostrados na figura 4.14a. Como é possível observar, não há alterações significativas no campo coercivo e na magnetização de saturação até 10 min de trata-

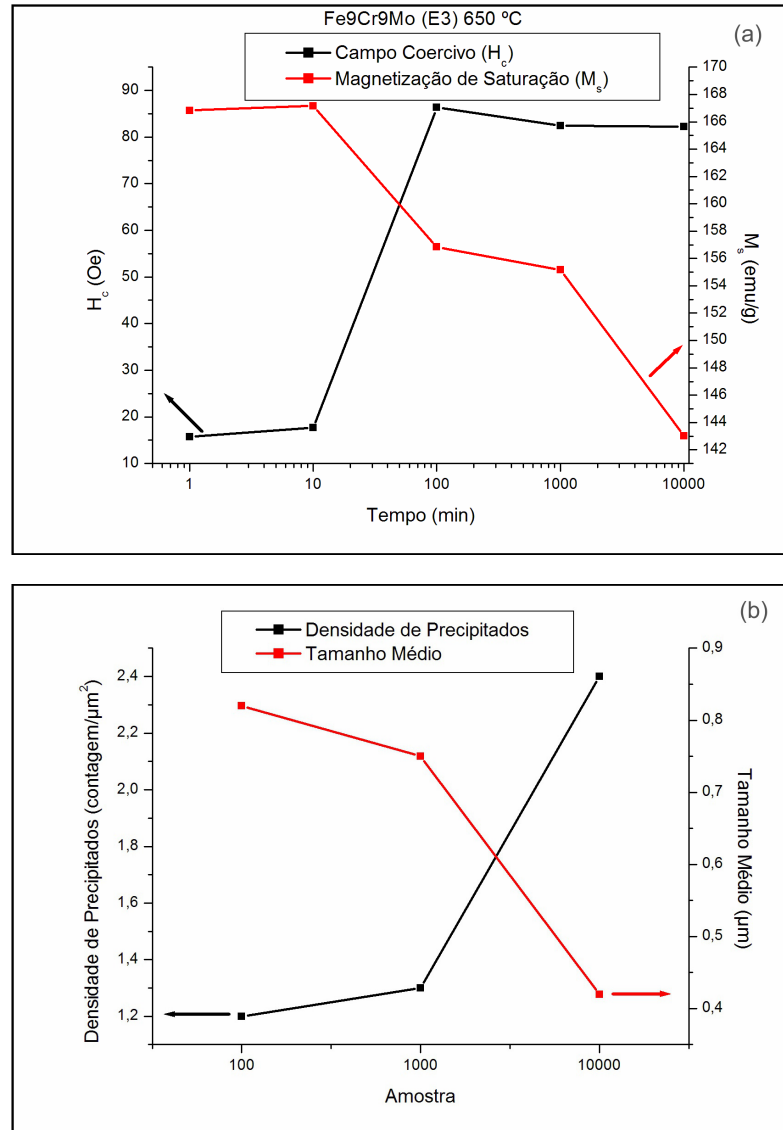
mento térmico. Entre 10 e 100 minutos observa-se grandes variações desses parâmetros magnéticos: aumento de 68,70 Oe na coercividade e redução de 10,32 emu/g na magnetização de saturação.

Esse comportamento está relacionado a formação de precipitados na matriz ferrítica. Os precipitados formados possuem propriedades paramagnéticas já que são formados por grandes percentuais de molibdênio. Uma pesquisa feita por Oliveira-Jr. [2011] usando análise de espectros obtidos por Espectroscopia Mössbauer mostra surgimento de fases paramagnéticas na liga E3 tratada a 650 °C a partir de 10 min de envelhecimento térmico, essas fases foram identificadas como precipitados formados na matriz ferrítica da liga.

No gráfico da figura 4.14 pode-se ver que o aumento no tempo de tratamento térmico é acompanhado do aumento do tamanho médio de precipitados e da redução do número de precipitados por  $\mu\text{m}^2$ .

A partir de 100 min há uma pequena redução na coercividade. Essa redução está associada ao menor teor de Mo na formação dos precipitados. Como já foi visto, os precipitados formados apresentam em sua composição redução no percentual de Mo à medida em que a amostra está submetida a tempos prolongados de tratamento térmico.

**Figura 4.14:** (a) Coercividade e Magnetização de Saturação vs. tempo de tratamento térmico a temperatura de 650 °C da liga Fe9Cr9Mo (E3). (b) Gráfico da densidade e tamanho de precipitados na liga E3 envelhecida a temperatura de 650 °C durante 100 min, 1000 min e 10.000 min



Fonte: Próprio autor

A formação de precipitados é caracterizada pela retirada de elementos de liga da matriz. Com isso a matriz ferrítica perde elementos de liga que poderia resultar no aumento da magnetização de saturação devido à maior quantidade de Fe em relação aos outros componentes químicos presentes na matriz. No entanto, o que se observa é a redução no valor de  $M_s$  durante todo o tratamento térmico. Esse comportamento é

atribuído à formação de precipitados que são fases paramagnéticas que causam a redução no momento magnético total da amostra.

Nas próximas seções serão analisados os gráficos das medidas magnéticas levando em consideração a fixação dos seguintes parâmetros referentes à composição, a temperatura e tempo de tratamento térmico. O objetivo desse procedimento será avaliar quais destes parâmetros exercem maior influência nas alterações das propriedades magnéticas das ligas. Convém lembrar que todas as análises a serem feitas a seguir têm relação de alguma forma com a formação de precipitados além de alterações microestruturais no material.

### 4.3 Análise da Influência do Teor de Mo e do Tempo de Tratamento Térmico nas Medidas de Campo Coercivo, Magnetização Residual e Magnetização de Saturação

#### 4.3.1 Medidas de Campo Coercivo

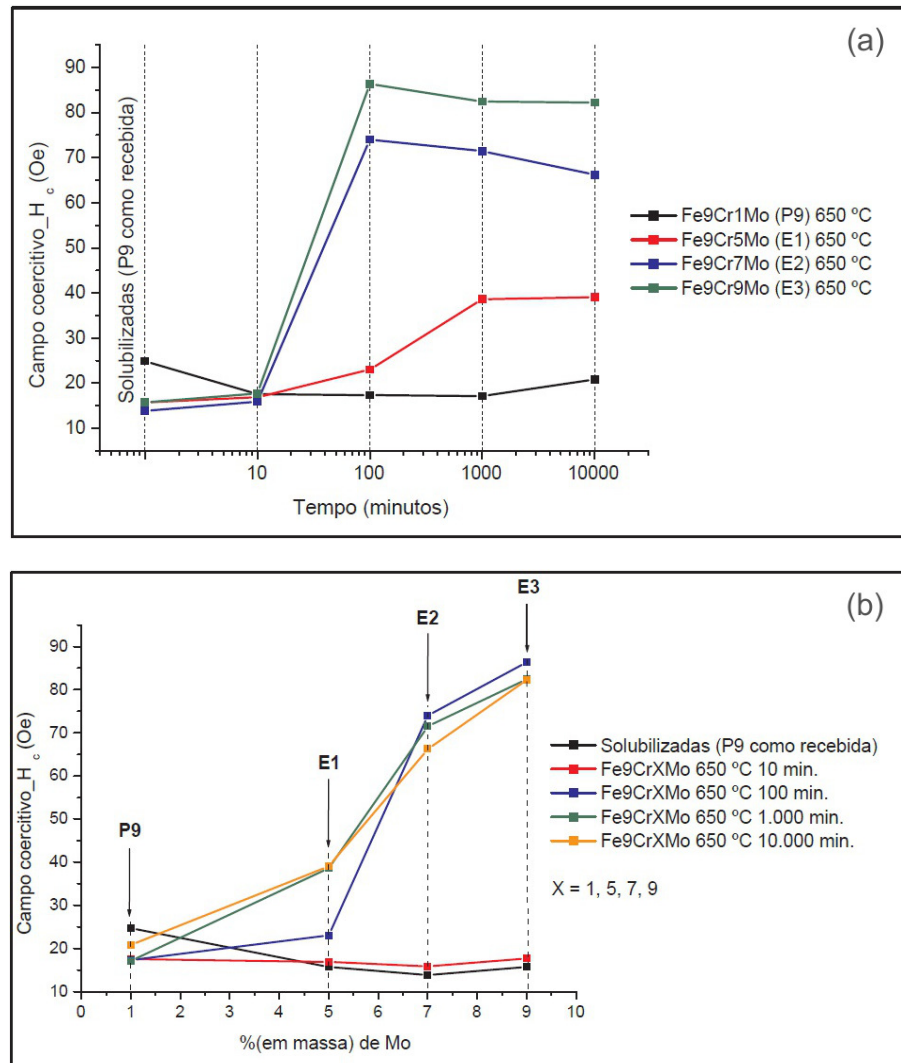
A figura 4.15 mostra os gráficos da variação do campo coercivo ( $H_c$ ) para as amostras solubilizadas, P9 como recebida e todas as amostras tratadas a 650 °C durante 10 min, 100 min, 1000 min e 10.000 min. Para facilitar a visualização e análise dois gráficos foram construídos: um com a variação do tempo de tratamento térmico no eixo horizontal (Fig. 4.15a) e outro com o percentual de molibdênio nesse eixo (Fig. 4.15b).

No gráfico da figura 4.15a observa-se que somente a liga P9 apresentou redução no campo coercivo no início do tratamento térmico, apresentando aumento somente a partir de 1000 min. Para as demais ligas, observa-se aumento na coercividade até 1000 min para a liga E1 e 100 min para as ligas E2 e E3. A maior variação em  $H_c$  ocorre com a liga E3.

Os valores do campo coercivo têm suas maiores variações em menores tempos de tratamento térmico à medida em que se adiciona molibdênio na liga. Para a liga P9 esse aumento ocorreu entre 1000 min e 10.000 min, para E1 entre 100 min e 1000 min e para as ligas E2 e E3, a maior variação foi registrada entre 10 min e 100 min. Essa observação pode ter relação com o início da formação dos precipitados e com as modificações mais significativas que ocorrem na microestrutura das amostras, ou seja, a formação de precipitados começa a ocorrer em menores tempos de tratamento térmico à medida em que se adiciona molibdênio.



**Figura 4.15:** Medidas magnéticas das amostras solubilizadas, P9 como recebida e amostras envelhecidas a 650 °C.(a) Gráficos do campo coercivo vs. tempo de tratamento térmico. (b) Gráficos do campo coercivo vs. teor de Mo



Fonte: Próprio autor

O aumento no teor de Mo contribui para o aumento na dureza magnética da amostra. Essa análise pode ser observada no gráfico da figura 4.15b. Os valores do campo coercivo são maiores à medida que se adiciona molibdênio ao material, pois o aumento no teor de Mo favorece a formação de precipitados intensificando o processo de ancoragem das paredes de domínio.

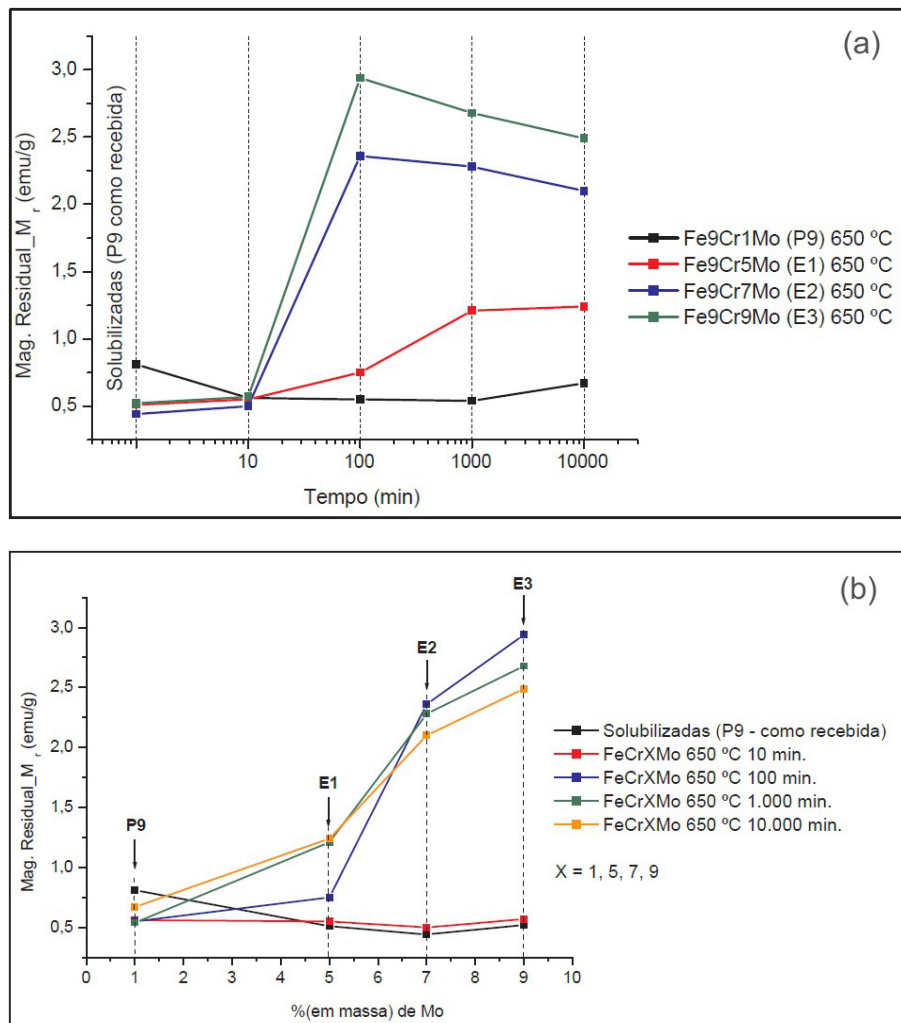
As amostras E1, E2 e E3 solubilizadas apresentaram valores menores para o campo coercivo em relação a liga P9, pois o tratamento de solubilização promoveu a dissolução

de possíveis fases com propriedades magnéticas diferentes da matriz ferromagnética, enquanto a amostra P9 foi analisada como recebida.

#### 4.3.2 Medidas de Magnetização Residual

Os gráficos da figura 4.16 mostram que a magnetização residual tem um comportamento similar a coercividade nas ligas tratadas a 650 °C.

**Figura 4.16:** Medidas magnéticas das amostras solubilizadas, P9 como recebida e amostras envelhecidas a 650 °C. (a) Gráficos da magnetização residual vs. tempo de tratamento térmico. (b) Gráficos da magnetização residual vs. teor de Mo



Fonte: Próprio autor

A magnetização residual é a magnetização retida no material após a retirada do campo externo, e está relacionada ao movimento das paredes de domínio na ausência de um campo externo e esta, por sua vez, sofre influência da distribuição de precipitados<sup>3</sup>.

Para a liga E3 tratada a 650 °C, as maiores variações da magnetização residual ocorrem nos períodos de 1000 min a 10.000 min, 100 min e 1000 min, respectivamente, para as ligas P9 e E1, e entre 10 min e 100 min para as ligas E2 e E3 (Fig. 4.16a). Para um mesmo tempo de envelhecimento térmico o aumento no teor de Mo resulta em valores cada vez maiores para a magnetização residual.

Como mostrado na figura 4.16b as amostras solubilizadas tiveram sua magnetização residual reduzida em relação a P9 como recebida. de forma similar ao que ocorreu para a coercividade, a maior variação de  $M_r$  foi registrada nas ligas E1 e E2 que foram envelhecidas durante 100 min, 1000 min e 10.000 min.

### 4.3.3 Magnetização de Saturação

Na figura 4.17 são apresentados os gráficos da magnetização de saturação para as ligas solubilizadas, P9 como recebida e tratadas a 650 °C. Com exceção da liga P9, observa-se que o aumento no tempo de envelhecimento térmico reduz a magnetização de saturação 4.17a.

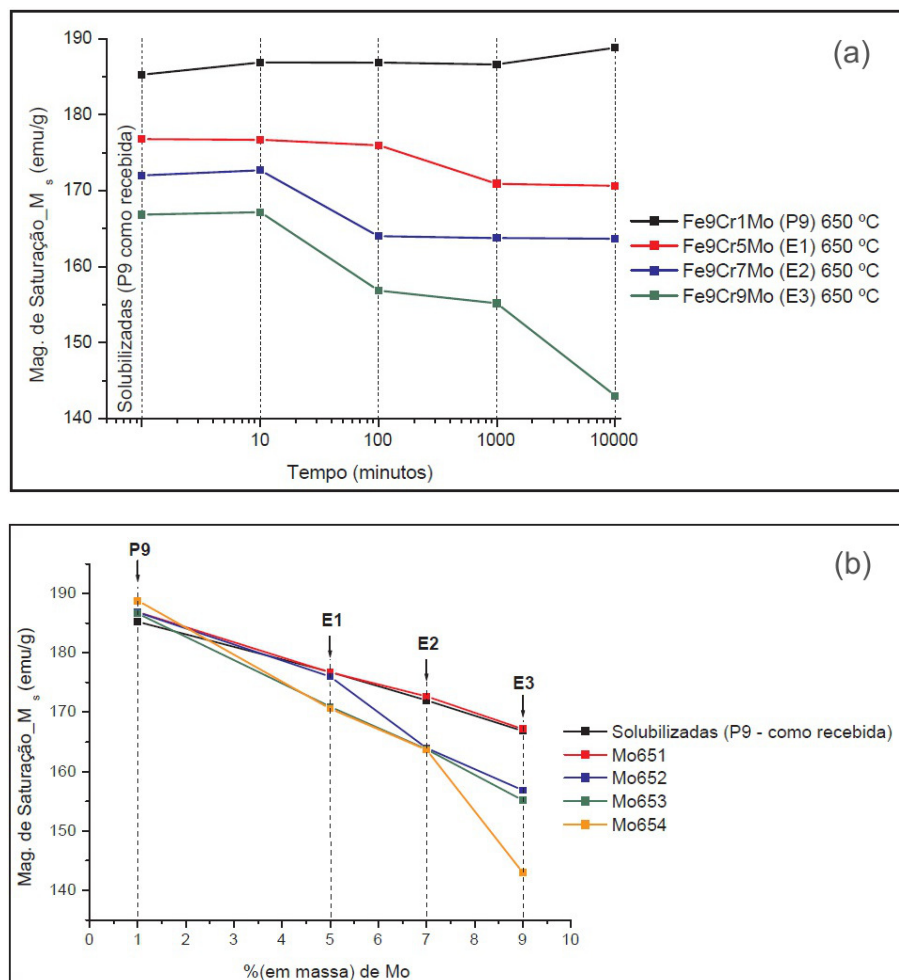
Em geral, o aumento no teor de molibdênio reduz a magnetização de saturação para as amostras nas mesmas condições térmicas. Esse comportamento é observado para todas as amostras, inclusive entre as solubilizadas e a liga P9 como recebida (Fig. 4.17b). A adição de Mo é compensada pela redução de Fe na composição total da liga, já que os outros constituintes químicos não sofrem variação. Para as amostras solubilizadas esse fato é visto com clareza pela simples substituição de Fe por Mo, ou seja, um elemento ferromagnético por um paramagnético. Isso faz com que a matriz se torne menos ferromagnética, já que a mesma irá perder componentes que contribuem para o aumento do momento magnético.

---

<sup>3</sup>Convém ressaltar que um dos parâmetros magnéticos que exerce grande influência na magnetização residual é a anisotropia magnética do material. Essa propriedade magnética sofre alterações quando uma liga é submetida a tratamentos térmicos [Souza *et al.* 2002]. Este trabalho não se propõe analisar influências na anisotropia magnética

Para as amostras submetidas aos tratamentos térmicos, a influência do teor de Mo na amostra não pode ser analisada isoladamente, pois a formação de fases secundárias altera a composição da matriz podendo retirar da mesma elementos que podem contribuir tanto para o aumento ou redução da resposta magnética do material.

**Figura 4.17:** Medidas magnéticas das amostras solubilizadas, P9 como recebida e amostras envelhecidas a 650 °C.(a) Gráficos da magnetização de saturação vs. tempo de tratamento térmico. (b) Gráficos da magnetização de saturação vs. teor de Mo



Fonte: Próprio autor

Analisando os extremos de cada gráfico observa-se que para as ligas solubilizadas e P9 como recebida, os valores da magnetização de saturação estão bem próximos, no entanto, para as amostras envelhecidas durante 10.000 minutos os valores diferem bastante entre si.

Ainda no gráfico da figura 4.17b, verifica-se que a maior variação no valor de  $M_s$  ocorre para as amostras tratadas durante 10.000 minutos. Esse comportamento mostra que a adição de Mo exerce maiores influências na magnetização das amostras que são submetidas a maiores tempos de tratamento térmico.

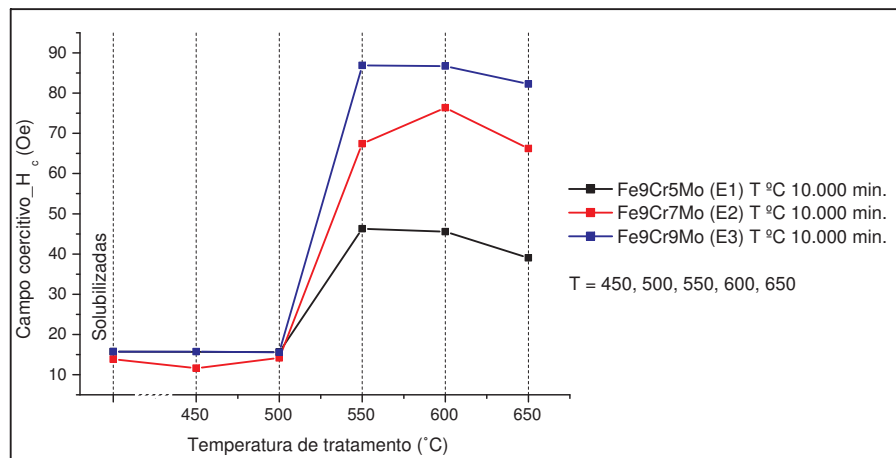
#### 4.4 Análise da Influência da Temperatura de Envelhecimento Térmico nas Medidas de Campo Coercivo, Magnetização Residual e Magnetização de Saturação

Nesta seção serão analisadas as medidas de campo coercivo, magnetização residual e magnetização de saturação das amostras obtidas das ligas E1, E2 e E3 solubilizadas e tratadas a 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C durante 10.000 min. Somente para a amostra da liga E1 tratada a 450 °C não foi obtida medida magnética.

##### 4.4.1 Campo Coercivo

Os gráficos da figura 4.18 mostram a variação do campo coercivo com a variação da temperatura de envelhecimento para as ligas E1, E2 e E3 tratadas durante 10.000 min. As maiores variações ocorrem entre 500 °C e 550 °C para todas as amostras. Para temperaturas acima de 550 °C houve redução de  $H_c$  nas ligas E1 e E3, enquanto na liga E2 o aumento no campo coercivo foi verificado até a temperatura de 600 °C, com redução desse parâmetro entre 600 °C e 650 °C. O aumento que ocorre em  $H_c$  entre as temperaturas de 500 °C e 550 °C podem ter relação com a formação de precipitados e com alterações na distribuição dessas fases. Como os precipitados atuam dificultando o processo de magnetização da amostra, grandes alterações no campo coercivo indicam aumento na concentração dessas fases na matriz da liga.

**Figura 4.18:** Gráficos da coercividade vs. temperatura para as amostras E1, E2 e E3 tratadas durante 10.000 min.

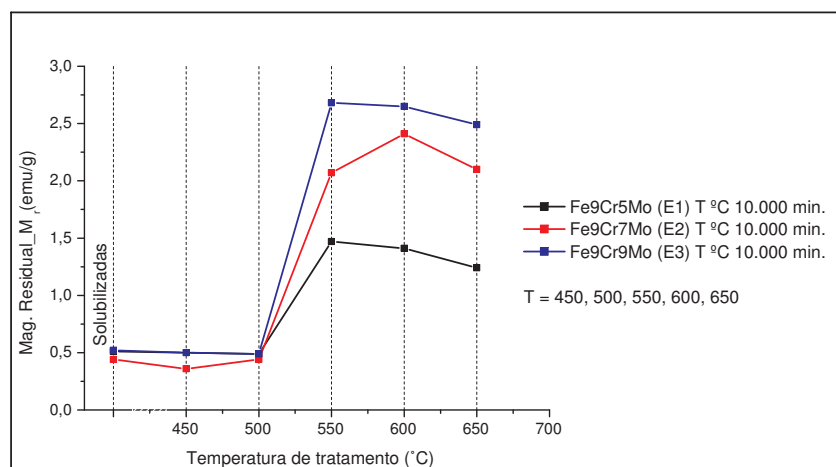


**Fonte:** Próprio autor

#### 4.4.2 Magnetização Residual

A magnetização residual se comporta de forma similar ao campo coercivo (Fig. 4.19). Foram observados aumentos e reduções nas mesmas faixas de temperatura registrados para o campo coercivo.

**Figura 4.19:** Gráficos da magnetização residual vs. temperatura para as amostras E1, E2 e E3 tratadas durante 10.000 min.



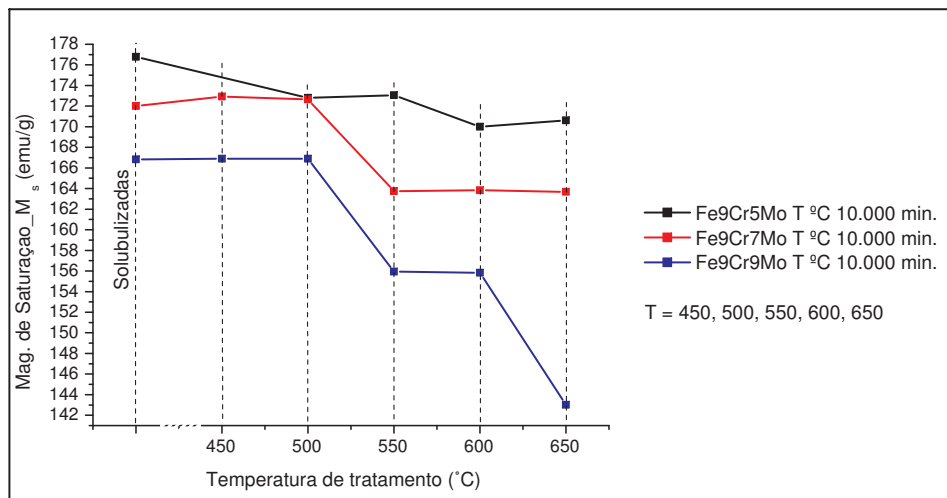
**Fonte:** Próprio autor

Para a mesma temperatura de envelhecimento maiores são os valores de  $M_r$  à medida que se eleva o teor de Mo na liga (Fig. 4.19). Os gráficos das figuras 4.18 e 4.19 reforçam a idéia de que a adição de Mo na liga contribui com o aumento na dureza magnética das amostras submetidas a tratamentos térmicos.

#### 4.4.3 Magnetização de Saturação

A magnetização de saturação é reduzida a medida em que o material é submetido a tratamentos térmicos à temperaturas mais elevadas. Somente a liga E2 apresentou um pequeno aumento entre a faixa solubilizada e envelhecida a temperatura de 450 °C.

**Figura 4.20:** Gráficos da magnetização de saturação vs. temperatura para as amostras E1, E2 e E3 tratadas durante 10.000 min.



Fonte: Próprio autor

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram usadas as técnicas de magnetometria de amostra vibrante para a obtenção das medidas magnéticas e microscopia eletrônica de varredura para estudo da formação dos precipitados. Investigou-se a influência dos precipitados nas propriedades magnéticas dos aços ferríticos Fe-9Cr-XMo ( $X = 1\%$ ,  $5\%$ ,  $7\%$  e  $9\%$ ).

Foram levados em consideração a composição da liga (em particular o teor de molibdênio), as temperaturas e tempos de tratamentos térmicos e verificou-se que os parâmetros magnéticos de histerese sofrem influência dessas variáveis devido a formação de precipitados na liga. As ligas passaram por tratamentos térmicos de solubilização, com exceção da liga P9 (Fe-9Cr-1Mo) que foi analisada como recebida. Todas as ligas foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 min, 100 min, 1000 min e 10.000 min.

Alterações na distribuição e no tamanho médio de precipitado são os parâmetros que exercem maior influência no campo coercivo e magnetização residual das amostras, enquanto a composição dos precipitados exerce maior influência na magnetização de saturação devido às alterações na composição da matriz e na distribuição dos elementos de liga.

Para a liga P9 observou-se que as alterações no campo coercivo e na magnetização de saturação podem ser atribuídas às alterações na distribuição e tamanho médio de precipitados. Isso foi observado até 10 min de envelhecimento e entre 1000 min e 10.000 min a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Apesar de não serem apresentados dados referentes à formação de precipitados para 1000 min de tratamento térmico, pode-se prever que a distribuição e tamanho médio dos precipitados praticamente não sofreram alterações ao se levarem em consideração as pequenas variações nos valores de  $H_c$  e  $M_s$ .



Diferentemente do que aconteceu com a liga P9, a redução na densidade de precipitados na liga E1 foi acompanhada pelo aumento na coercividade, como foi visto entre 100 min e 1000 min de tratamento térmico. No entanto as propriedades magnéticas dessa liga sofrem influência da formação de martensita. Como ocorre dissolução da martensita com o aumento no tempo de tratamento térmico a 650 °C, os precipitados passam a ficar distribuídos na matriz ferrítica. O resultado desse mecanismo é o aumento na dureza magnética. A redução da magnetização de saturação durante todo o envelhecimento da liga E1 pode ter relação com a dissolução da martensita, pois esta contribui para o aumento do momento magnético por ser uma fase com propriedades ferromagnéticas. Não foi possível analisar a influência dos precipitados presentes no interior da martensita nas propriedades magnéticas da liga.

Para a liga E2, entre 1000 min e 10.000 min observa-se que apesar do aumento da densidade de precipitados, houve redução, ainda que pequena, na coercividade da liga. Esse fato pode ser atribuído à localização dos precipitados que nos 1000 min de envelhecimento térmico estavam distribuídos na matriz e para os 10.000 min a maioria dessas fases encontravam-se distribuídas no contorno de grão. Sendo assim, pode-se verificar que os precipitados concentrados no contorno de grão exercem menor influência nas propriedades magnéticas quando comparados com os precipitados distribuídos no interior do grão. A tabela de composição do precipitado analisado na liga E2 mostra alto teor de Mo e permite concluir que a sua formação está relacionada a retirada de elementos liga da matriz para a formação dessa fase. Esse mecanismo altera a composição da matriz resultando em variações na magnetização de saturação.

Para a liga E3 esperava-se aumento do campo coercivo com aumento na densidade de precipitados. Porém, o que se observou foi redução nesse parâmetro magnético. Esse comportamento pode ter relação com a composição dos precipitados que apresentaram redução na quantidade de molibdênio com o aumento no tempo de tratamento térmico a partir de 100 min. Além disso, a redução na magnetização de saturação pode ser atribuída à adição de elementos de liga na matriz, principalmente molibdênio. Os precipitados analisados apresentaram redução desse elemento químico em suas composições. Convém

ressaltar que esses resultados não traduzem de forma precisa o que realmente acontece. Investigações com maior quantidade de informações sobre as composições dos precipitados devem ser feitas para que se possa obter conclusões mais precisas.

Neste trabalho foi possível concluir que existem relações entre as propriedades magnéticas dos materiais e suas alterações microestruturais. Fica evidente que não existe um parâmetro que seja mais importante para a caracterização microestrutural dos aços ferríticos. É necessário analisar em conjunto todos os parâmetros magnéticos para que se possa prever o tipo de alteração microestrutural uma determinada liga está sofrendo.

A dinâmica de formação e distribuição e as características dos precipitados sofrem influência da composição da liga, da temperatura e tempo de envelhecimento térmico e as alterações nas propriedades magnéticas seguem essa dinâmica de formação das fases secundárias. Entretanto, diversos mecanismos microestruturais afetam de alguma forma os parâmetros que caracterizam o comportamento magnético do material. Segue abaixo uma relação de sugestões de estudos futuros:

- analisar a influência da composição dos precipitados no campo coercivo;
- investigar de que forma as alterações microestruturais exercem influência na magnetização residual através de mudanças na anisotropia magnética;
- relacionar as propriedades magnéticas com a microdureza das ligas através de ensaios de dureza Vickers;
- analisar as alterações nas propriedades magnéticas devido a formação de martensita nas ligas;
- verificar a relação entre as composições e morfologia dos precipitados e a relação entre composição e localização do precipitado em relação aos contornos de grão.

## REFERÊNCIAS

- [Bertotti 1988]. G. BERTOTTI. *Hysteresis in Magnetism. For Physicists, Materials Scientist and Engineers*. Academic Press (1988)
- [Bott et al. 2005]. I. S. BOTT, L. F. G. DE SOUZA, J. C. F. JORGE, J. C. G. TEIXEIRA E R. P. R. PARANHOS. Comparison between real and simulated degradation in a 1.25steel for high temperature service. *Materials Chacterization* (2005)
- [Bozorth 1951]. M. R. BOZORTH. *Ferromagnetism*. D. Van Nostrand Company, Inc (1951)
- [Burgei et al. 2003]. W. BURGEI, M. J. PECHAN E H. JAEGER. A Simple Vibrating Sample Magnetometer for Use in a Materials Physics Course. *Am. J. Physics* (2003)
- [Buschow e de Boer 2004]. K. H. J. BUSCHOW E F. R. DE BOER. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers (2004)
- [Byeon e Kwun 2003]. J. W. BYEON E S. I. KWUN. Magnetic nondestructive evaluation of thermally degraded 2.25Cr-1Mo steel. *Materials Letters* (2003)
- [Cahn e Haasen 1996]. W. R. CAHN E P. HAASEN. *Physical Metalurgy*. 4a edn. Vol. III. Noth-Holland (1996)
- [Callister 2000]. W. D. CALLISTER. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC (2000)
- [Chikazumi 1997]. S. CHIKAZUMI. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications (1997)
- [Cullity e Graham 2009]. B. D CULLITY E C.D. GRAHAM. *Introduction to Magnetic Materials*. Second edition edn. A John Wiley & Sons, Inc. (2009)

- [Das *et al.* 1995]. G. DAS, V. RAO, A. JOARDER, O. N. MOHANTY, S. G. N. MURTHY E A. MITRA. Magnetic characterization of process 5Cr-0.5Mo steel used in process heater tubes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1995)
- [de Campos 2005]. M. C. V. DE CAMPOS. *Estudo dos Ácidos Naftênicos do Gasóleo Pesado Derivado do Petróleo Marlim*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2005)
- [de Castro *et al.* 2006]. S. F. DE CASTRO, F. J. G. LANDGRAF E H. J. KESTENBACH. Crescimento de Grão e Formação de Textura em Aços Elétricos Semi-Processados. *61º Congresso Anual da ABM* (2006)
- [de Lima 2007]. C. R. DE LIMA. *Evolução microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia/Rio de Janeiro (2007)
- [Devine *et al.* 1992]. M.K. DEVINE, D.C. JILES E S. HARIHARAN. Effects of cyclic stress on the magnetic hysteresis parameters of polycrystalline iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (1992)
- [dos Santos 2006]. R. G. DOS SANTOS. *Transformações de Fases em Materiais Metálicos*. Editora Unicamp (2006)
- [Faria e Lima 2005]. R. N. FARIA E L. F. C. P LIMA. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. Livraria da Física (2005)
- [Foner 1959]. S. FONER. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *The Review of Scientific Instruments*, **30**, 548–557 (1959)
- [Getzlaff 2008]. M. GETZLAFF. *Fundamentals of Magnetism*. Springer (2008)
- [Griffiths 2011]. D. J. GRIFFITHS. *Eletrodinâmica*. Pearson (2011)
- [Gruber 2009]. L. D. A. GRUBER. *Estudo de Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro: Métodos de Extração e Análise Cromatográfica*. Dissertação de Mestrado, UFRGS (2009)

- [Guimarães 2009]. A. P. GUIMARÃES. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. EdUsp (2009)
- [Herculano 2011]. L. F. G. HERCULANO. *Influência do Teor de Molibdênio na Resistência a Corrosão e Formação de Fases em Ligas Modelo Fe-Cr-Mo*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará - UFC (2011)
- [Jayan *et al.* 2004]. V. JAYAN, M. Y. KHAN E M. HUSAIN. Coarsening of Nano Sized Carbide Particles in 2.25Cr-1Mo Power Plant Steel After Extended Service. *Materials Letters* (2004)
- [Jiles e Atherton 1986]. D. C. JILES E D. L. ATHERTON. Theory of Ferromagnetic Hysteresis. *Journal of Magnetis*, 48–60 (1986)
- [Kittel 2006]. C. KITTEL. *Física do Estado Sólido*. 8a. edn. LTC (2006)
- [Lukhovich e Bulatov 2005]. A. A. LUKHVICH E O. V. BULATOV. Magnetic Inspection of the Depth Distribution of Physicomechanical Properties. *Russian Journal of Nondestructive Testing* (2005)
- [Maugeri 2012]. L. MAUGERI. Oil: The Next Revolution. The unprecedented Upsurge of Oil Production Capacity and What it Means for the World. *Belfer Center for Science and International Affairs* (2012)
- [Mitra *et al.* 2007]. A. MITRA, J.N. MOHAPATRA, J. SWAMINATHAN, M. GHOSH, A.K PANDA E R.N GHOSH. Magnetic evaluation of creep in modified 9Cr-1Mo steel. *Scripta Materialia*, 813–816 (2007)
- [Mohapatra *et al.* 2006]. J. N. MOHAPATRA, A.K. PANDA, M.K. GUNJAN, N.R. BANDYOPADHYAY, A. MITRA E R.N. GHOSH. Ageing behavior study of 5Cr-0.5Mo steel by magnetic Barkhausen emissions and magnetic hysteresis loop techniques. *NDT&E International*, 173–178 (2006)
- [Mohapatra *et al.* 2009]. J. N. MOHAPATRA, A. K. PANDA E A. MITRA. Magnetic

- Properties Evaluation of Ageing Behavior in Water-Quenched 5Cr-0.5Mo Steel. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2009)
- [Mohapatra *et al.* 2011]. J.N. MOHAPATRA, Y. KAMADA, H. KIKUCHI, S. KOBAYASHI, J. ECHIGOYA, D.G. PARK E Y.M. CHEONG. Study of thermal ageing behavior of Fe-Cr model alloys by magnetic hysteresis loop technique. *Journal of Physics* (2011)
- [Moorthy *et al.* 2000]. V. MOORTHY, S. VAIDYANATHAN, R. BALDEV, T. JAYAKUMAR E K. B. P. KASHYAP. Insight into the Microstructural Characterization of Ferritic Steels Using Micromagnetic Parameters. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **31A**, 1053–1065 (2000)
- [Moskowitz 1995]. B. M. MOSKOWITZ. Fundamental Physical Constants and Conversion Factors. *A Handbook of Physical Constants* (1995)
- [Moura 2010]. L. B. MOURA. *Influência no Teor de Cromo e Molibdênio na Microestrutura e na Textura de Ligas Fe-Cr-Mo*. Dissertação de Mestrado, UFC (2010)
- [Neto *et al.* 2005]. H. B. NETO, F. J. G. LANDGRAF, M. FUKUHARA, A. P. TSCHIPTSCHIN E H. GOLDENSTEIN. Comportamento Magnético do Aço ABNT 4340 Temperado e Revenido. *60º Congresso Anual da ABM* (2005)
- [Novak 2000]. M. A. NOVAK. *Introdução ao Magnetismo*. Instituto de Física. UFRJ (2000)
- [Oliveira e de Jesus 2011]. I. S. OLIVEIRA E V. L. B. DE JESUS. *Física do Estado Sólido*. LF Editorial (2011)
- [Oliveira-Jr. 2011]. F. C. OLIVEIRA-JR. *Estudo da Estrutura Local dos Sítios de Ferro em Ligas Fe-Cr-Mo por Espectroscopia Mössbauer e Difração de Raios-X*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará - UFC (2011)
- [Padilha 2000]. A. F. PADILHA. *Materiais de Engenharia. Microestrutura e Propriedades*. Hemus (2000)

- [Raj *et al.* 2004]. B. RAJ, B. K. CHOUDHARY E R. K. S. RAMAN. Mechanical properties and non-destructive evaluation of chromium-molybdenum ferritic steels for steam generator application. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* (2004)
- [Reed-Hill 1973]. R. E. REED-HILL. *Physical Metallurgy Principles*. D. Van Nostrand Company, Inc (1973)
- [Ryu *et al.* 2000]. K. S. RYU, S. H. NAHM, Y. B. KIM, K. M. YU E D. SON. Dependence of Magnetic Properties on Isothermal heat Treatment Time for 1Cr-1Mo-0.25V Steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **222**, 128–132 (2000)
- [Sablík 2001]. M. J. SABLÍK. Modeling the effect of grain size and dislocation density on hysteretic magnetic properties in steels. *Journal of Applied Physics*, **89**, 5610–5613 (2001)
- [Sampaio *et al.* 2000]. L. C. SAMPAIO, F. GARCIA, G. R. C. CERNICCHIARO E A. Y. TAKEUCHI. Técnicas de Magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22**(3), 406–410 (2000)
- [Sant 2010]. R. DEL SANT. *Estudo da Transformação da Austenita Retida em Martensita Induzida por Deformação Plástica em Aços Multifásicos*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista (2010)
- [Silva e Mei 1988]. A. L. C. SILVA E P. R. MEI. *Aços e Ligas Especiais*. Eletrometal. Metais Especiais (1988)
- [Silva 2002]. A. M. P. SILVA. *Instrumentação para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados*. Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) (2002)
- [Souza *et al.* 2002]. M. C. L. SOUZA, J. R. TEODÓSIO, J. M. NETO E S. S. M. TAVARES. Magnetic properties of Fe-xMo-5Ni-0.05C alloys (x = 5, 8, 11 and 15 wt. *Journal of Alloys and Compounds*, 272–275 (2002)

[Takeuchi 2010]. A. Y. TAKEUCHI. *Técnicas de Medidas Magnéticas*. Livraria da Física (2010)

[Tavares *et al.* 2000]. S. S. M. TAVARES, D. FRUCHART, S. MIRAGLIA E D. LABORIE. Magnetic Properties of an AISI 420 Martensitic Stainless Steel. *Journal of Alloys and Compounds* (2000)

[Telles 2003]. P. C. S. TELLES. *Materiais para Equipamentos de Processo*. 6a edn. Interciência (2003)

[Voort 1984]. V. VOORT. *Metallography, Principles and Practice*. McGrawHill (1984)