

## **Experimentos dinâmicos de cinética de transformação de fase no microscópio eletrônico de varredura**

Por

**Antonio J. Ramirez**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia

### **Introdução**

Nos anos 70 do século passado foram desenvolvidos diferentes ensaios mecânicos e térmicos *in-situ* voltados a acompanhar e estudar o comportamento dos materiais sob a aplicação de condições térmicas ou mecânicas externas. Inicialmente foram propostos ensaios associados a microscópios óticos, mas logo apareceram reportes de ensaios ligados a microscópios eletrônicos tanto de varredura como de transmissão. Este tipo de experimentos onde uma condição externa é aplicada ao material de interesse e a resposta do mesmo é acompanhada em tempo real são conhecidos como *in-situ*. No caso dos ensaios mecânicos e de aquecimento, a medida ou acompanhamento da resposta mecânica do material à condição de carga externa aplicada caracteriza um ensaio convencional. Porém, se além da resposta mecânica, por exemplo, a evolução da microestrutura é acompanhada durante a execução do ensaio observada em tempo real mediante o uso de um microscópio, caracteriza-se um teste ou ensaio *in-situ*.

O desenvolvimento de testes *in-situ* geralmente requer de modificações nas condições do ensaio convencional e na infra-estrutura empregada, especialmente quando o teste envolve temperatura elevada o suficiente para causar degradação ou modificação na amostra, dificultam as medidas pela degradação da relação sinal/ruído e danos à infra-estrutura utilizada para o ensaio e seu acompanhamento. A principal vantagem do teste mecânico *in-situ* envolvendo microscopia é a possibilidade de obter imagens do fenômeno em tempo real e com uma resolução espacial acorde com a técnica de microscopia usada. Hoje diversos fenômenos relacionados com

O LNNano integra o CNPEM, nova denominação da ABTLuS, Organização Social qualificada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI)

Campus: Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 10.000 - Polo II de Alta Tecnologia - Caixa Postal 6192 - 13083-970 - Campinas/SP

Fone: +55.19.3512.1010 | Fax: +55.19.3512.1004 | [www.lnnano.cnpem.br](http://www.lnnano.cnpem.br)

E-mail: [antonio.ramirez@lnnano.cnpem.br](mailto:antonio.ramirez@lnnano.cnpem.br)

transformação de fases e até da falha de materiais são estudados empregando esta metodologia.

Portanto, a motivação do presente projeto de pesquisa é estudar a cinética de precipitação de fase sigma no aço inoxidável superduplex UNS S32750 mediante teste *in-situ* no MEV.

## Objetivos

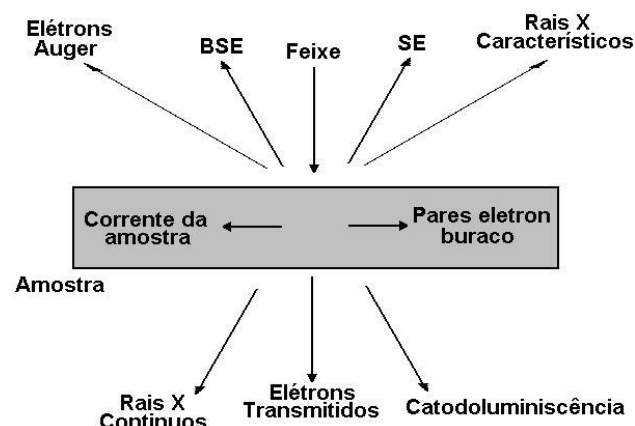
O objetivo geral é o desenvolvimento e implementação de teste *in-situ* no microscópio eletrônico de varredura, para o estudo da cinética de precipitação de fase sigma no aço inoxidável superduplex UNS S32750.

Os objetivos específicos podem-se dividir em três partes:

- Desenvolvimento de Instrumentação
  - Projetar e executar as modificações no MEV Quanta 650F que permitam testes em temperaturas até 1000 °C.
  - Comparar o desempenho das instalações experimentais nos MEVs 5900LV e Quanta 650F.
- Estudos de cinética de precipitação de fase sigma no aço inoxidável superduplex UNS S32750.

## Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura se baseia na interação do feixe de elétrons com a amostra, o que gera diferentes sinais que contém informação da amostra em estudo (Figura 1).



**Figura 1.** Diferentes sinais resultantes da interação do feixe de elétrons com a amostra (Williams, 1996).

Os sinais mais comumente utilizados para construir imagens da amostra são os de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). Os

SE são resultado da interação inelástica dos elétrons do feixe incidente com os elétrons dos átomos da amostra, geralmente têm energia entre 2 e 5 eV (mas pode chegar a 50 eV), e só conseguem escapar da amostra para participarem no processo de formação da imagem os que são gerados nas camadas superficiais, o que se reflete em uma excelente resolução espacial e marcada dependência da inclinação e relevo superficial da amostra. Os BSE são elétrons do feixe incidente que foram espalhados elasticamente a grandes ângulos pela sua interação coulombiana com os núcleos dos átomos da amostra, portanto estes elétrons têm energia igual (ou quase-igual) à dos elétrons do feixe incidente.

As características físicas de cada um destes sinais determinam o sistema de detecção utilizado. O detector para SE do tipo scintilador-fotomultiplicador é mostrado esquematicamente na Figura 2.a. O detector de SE coleta tanto os elétrons gerados pela interação do feixe com a amostra (elétrons SE<sub>I</sub>), quanto os gerados por os BSE interagindo com a amostra durante a sua saída da amostra (elétrons SE<sub>II</sub>) e interagindo com os componentes dentro da câmara do MEV (elétrons SE<sub>III</sub>), sendo as duas últimas classes consideradas ruído que degrada a imagem (Goldstein, 1992). O detector de BSE do tipo semiconductor é mostrado na Figura 2.b.

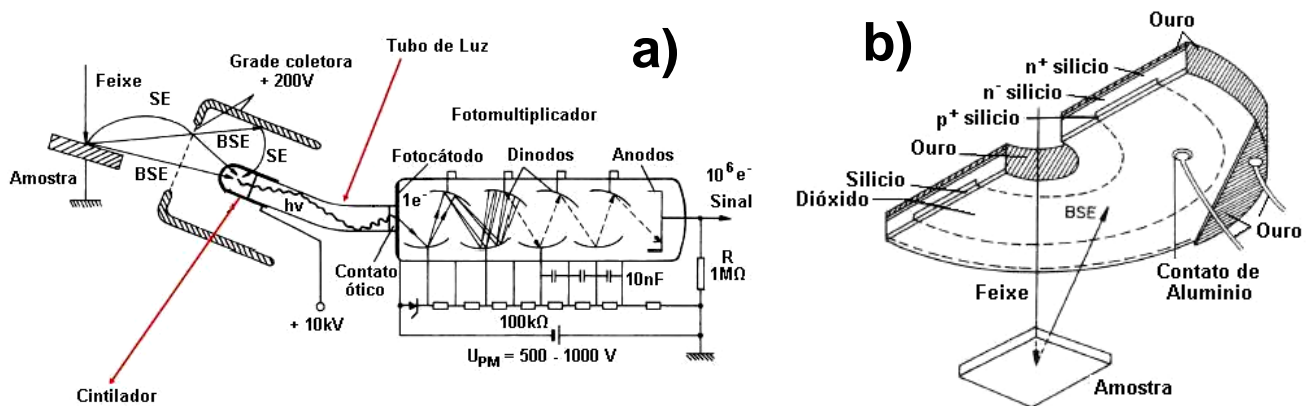


Figura 2. Detectores no MEV; a) esquema do detector scintilador-fotomultiplicador Everhart-Thornley para elétrons secundários e b) esquema do detector semiconductor para elétrons retroespalhados (adaptado de Reimer, 1985).

## Testes *in-situ* Envolvendo Deformação

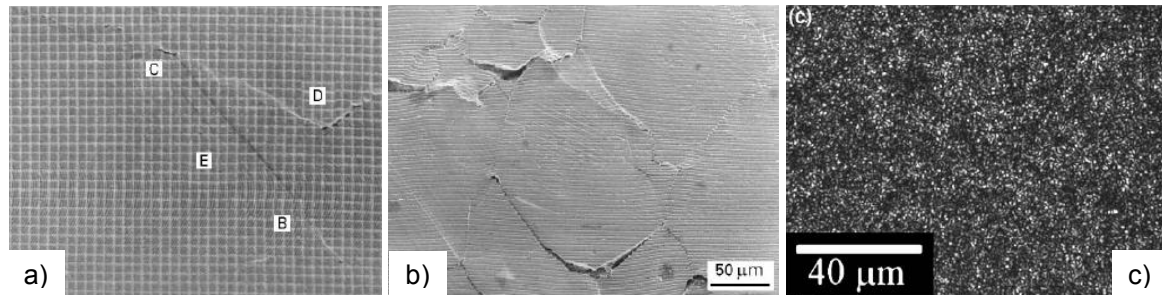
Alguns pontos a serem considerados durante o planejamento de um experimento deste tipo são a escala do teste, o tamanho e formato da amostra e o método a ser utilizado para medir grandezas como a deformação.

A escala no ensaio é fundamental já que as propriedades dos materiais em nível macro não podem ser extrapoladas para nos níveis micro ou nano (LaVan, 1999, Haque, 2002). O mercado disponibiliza dispositivos para deformação nas escalas micro e nano, mas muitas das pesquisas estão voltadas ao projeto do dispositivo de deformação (Kinaev, 1999, Zhang, 2002, Zupan, 2001, Tong, 2005, Berfield, 2007).

Diversos formatos de amostras têm sido propostos e utilizados por diversos autores, e estes se apresentam um ponto de partida para a escolha do tamanho e formato (Lin, 1988, Hosseini, 2007, Andeersson, 2004).

Finalmente, diferentes técnicas têm sido desenvolvidas e utilizadas para determinar a deformação da amostra, todas elas com base no grau de deslocamento de um sistema de referência na instrumentação utilizada para a deformação ou na superfície da amostra para o posterior cálculo da deformação (Franke, 1991, Vendroux, 1998, Liu, 1997, Kishimoto, 2000). A determinação da deformação requer basicamente três elementos: um sistema de pontos de referência na superfície da amostra, um sistema de processamento de imagens para medir o deslocamento de cada ponto e um algoritmo que calcule o campo de deformação a partir dos dados de deslocamento (Kinaev, 1999). Estes três elementos são descritos em detalhe a seguir:

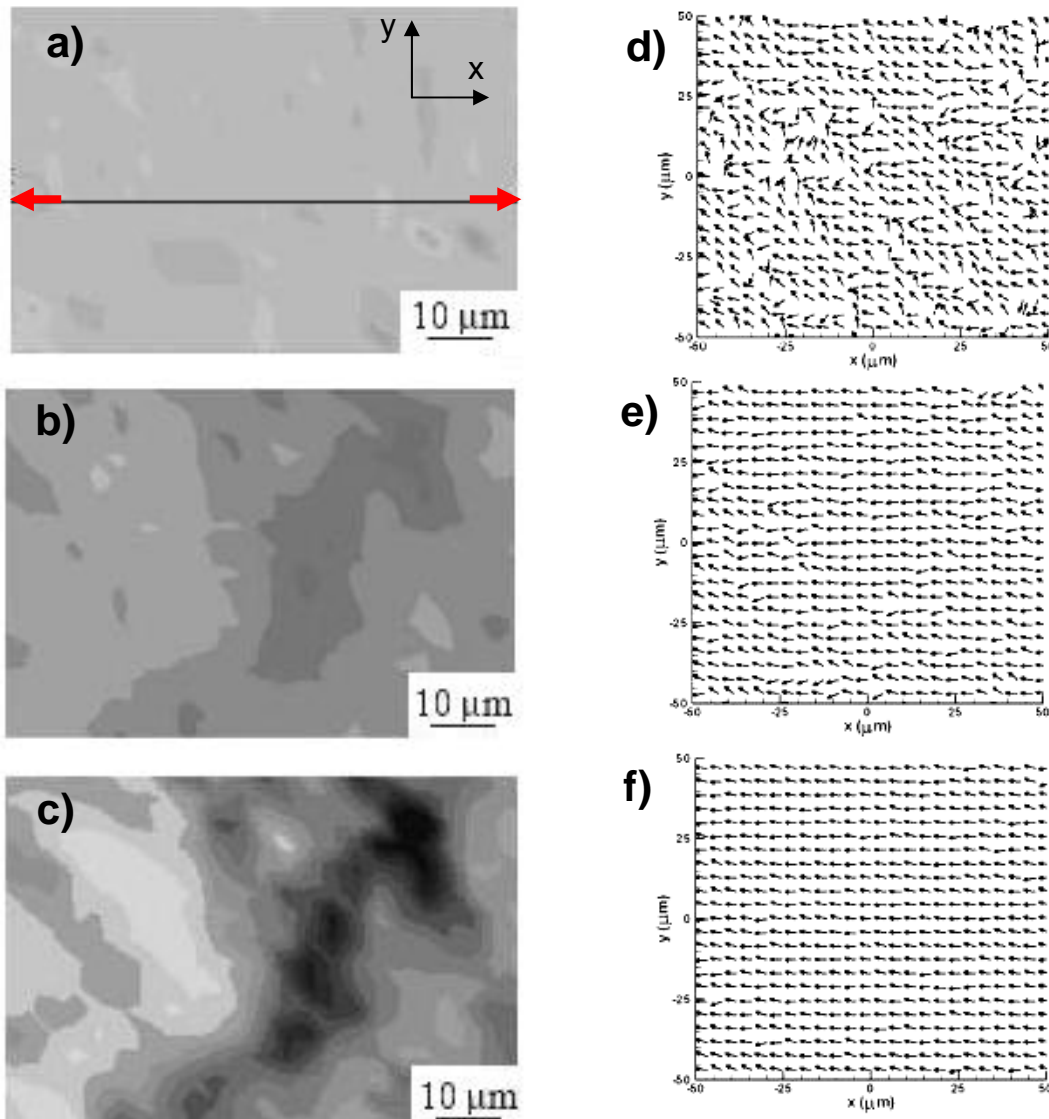
Como sistemas de referência, em nível macro, são empregados riscos, pontos de tinta e até furos (Xiao, 1997, Wu, 2001). No nível micro ou nano são empregadas partículas ou nanopartículas uniformemente distribuídas, malha de pontos ou grade de linhas metálicas e características microestruturais da própria amostra (Kinaev, 1999, Peternella, 2007). O sistema de referência tem que satisfazer as seguintes condições: Não deve mudar as propriedades mecânicas da amostra; deve aderir-se adequadamente à superfície da amostra; deve permitir a sua fácil diferenciação (contraste com a amostra deve ser significativo); a quantidade de pontos de referência deve ser suficiente para permitir o adequado mapeamento da deformação (Kinaev, 1999). Dependendo o sistema de referência, este pode mascarar a superfície da amostra, fazendo impossível seguir a evolução do processo de deformação (Figura 3).



**Figura 3.** Amostras com diferentes sistemas de referência a) micro grade construída a partir de litografia por feixe de elétrons, b) micro faixas de moiré e c) nano partículas de sílica uniformemente distribuídas (Kishimoto, 1997, Berfield, 2007).

- a. O sistema de medida da deformação tem correspondência com a escala da medida. Medidas macro são realizadas empregando diversos sistemas como instrumentos de medida de comprimento como extensômetros ou até métodos óticos (Kishimoto, 2000, Xiao, 1997). As medidas na escala micro utilizam técnicas óticas adaptadas como o caso das faixas de moiré e medição por interferometria de raios laser, análise de imagens e a correlação de imagens digitais (DIC) (Vendroux, 1998, Kishimoto, 2000, Lagattu, 2006).
- b. Finalmente o cálculo da deformação é implementado a partir dos resultados obtidos do deslocamento do sistema de referência; a forma mais conhecida é a típica deformação de engenharia  $\epsilon = \Delta/l$ . Outras alternativas mais elaboradas empregam algoritmos de cálculo cujo fundamento são derivadas parciais do deslocamento com relação às coordenadas em cada ponto de referência e interpolação cúbica (Franke, 1991, Lyons, 1996, Lu, 2000). Os resultados obtidos pelas técnicas citadas são a deformação ( $\epsilon$ ) em nível macro e micro, e mapas de deformação e vetores de deslocamento em sistemas mais precisos (Figura 4).





**Figura 4.** Mapas de deformação obtidas por DIC do Ti-6Al-4V para cargas a) 500 MPa, b) 940 MPa e c) 945 MPa, com o grau de deformação sendo representado em tons de cinza (Lagattu, 2006). Mapas com vetores de deslocamento para deformações na direção x de e) 16 nm, f) 40 nm e f) 76 nm (Berfield, 2007).

### Testes *in-situ* Envolvendo Alta Temperatura

Diversos experimentos envolvendo ensaios de deformação *in-situ* nos microscópios eletrônicos tanto de varredura quanto de transmissão têm sido reportados na literatura. Na maioria dos casos os testes foram conduzidos na faixa de 25 a 600 °C, em poucos casos entre 600 e 1000 °C, mas em nenhum dos experimentos reportados foram realizados testes de deformação acima dos 1000 °C. Os motivos pelos quais experimentos de microscopia

O LNNano integra o CNPEM, nova denominação da ABTLuS, Organização Social qualificada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI)

Campus: Rua Giuseppe Máximo Solfaro, 10.000 - Polo II de Alta Tecnologia - Caixa Postal 6192 - 13083-970 - Campinas/SP

Fone: +55.19.3512.1010 | Fax: +55.19.3512.1004 | www.lnnano.cnpem.br

E-mail: antonio.ramirez@lnnano.cnpem.br

eletrônica de varredura *in-situ* envolvendo deformação a temperaturas acima dos 1000 °C não são encontrados na literatura são os seguintes:

- c. Dificuldades experimentais associados às temperaturas elevadas: queda da relação sinal/ruído (s/r), aumento da potência emitida pela amostra aquecida, deterioração da resolução espacial do MEV, decomposição da amostra e geração de gases, aquecimento da amostra em condições de vácuo e aumento da temperatura da câmara de vácuo do microscópio (Gregori, 2002). Não obstante, têm sido reportados ensaios de corrosão no MEV até 1150 °C (Erhart, 1984).
- d. Compatibilidade da instrumentação utilizada no experimento: manutenção do nível de vácuo centro da câmara do MEV, espaço reduzido dentro da câmara de vácuo do MEV, isolamento elétrico, interferência eletromagnética.
- e. As dificuldades associadas à aplicação de forças elevadas e de deformação serão abordadas na seção seguinte.

Dois desafios que merecem destaque são a queda na relação s/r e o aumento da potência irradiada pela amostra aquecida. A emissão espontânea elétrons pelo fenômeno conhecido como emissão termiônica depende da temperatura do material, como descrito pela lei de Richardson (Equação 1).

Portanto, o aumento de temperatura leva ao aumento de elétrons emitidos por toda a região aquecida, tanto da amostra como do sistema de aquecimento e, portanto, resulta no aumento do ruído no sinal captado pelos detectores de elétrons.

$$J_C = BT^2 e^{\left(-\frac{\phi_W}{kT}\right)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$J_C$ : densidade de corrente [ $\text{Am}^{-2}$ ]

$B$ : constante do material emissor [ $\text{Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ ]

$T$ : temperatura do corpo [K]

$\phi_W$ : função de trabalho [eV]

$K$ : constante de Boltzmann [eVK<sup>-1</sup>]

Por outro lado, a potência irradiada por um corpo a uma determinada temperatura é descrita pela lei de Stefan-Boltzmann (Equação 2).

$$P = cA_s eT^4 \quad \text{Equação 2}$$

O LNNano integra o CNPEM, nova denominação da ABTLuS, Organização Social qualificada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI)

Campus: Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 10.000 - Polo II de Alta Tecnologia - Caixa Postal 6192 - 13083-970 - Campinas/SP

Fone: +55.19.3512.1010 | Fax: +55.19.3512.1004 | www.lnnano.cnpem.br

E-mail: antonio.ramirez@lnnano.cnpem.br

Onde:

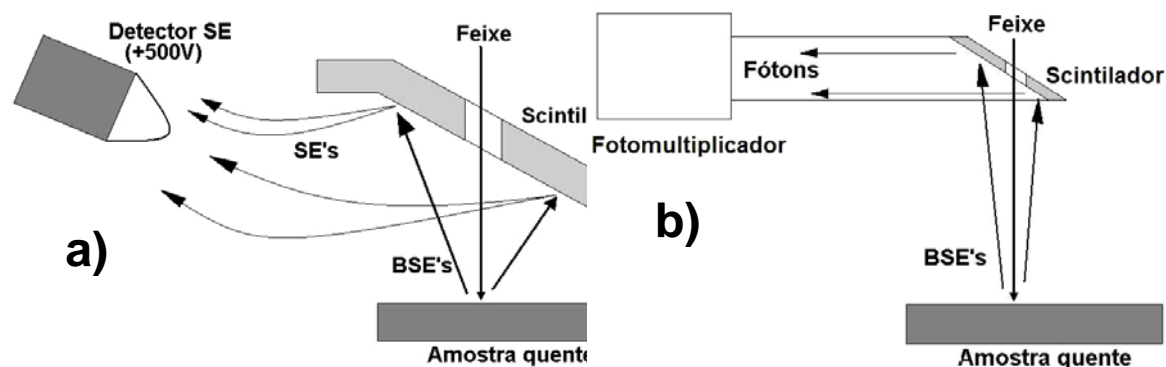
P: potência irradiada [W]  
e: constante de emissividade  
T: temperatura do corpo [K]  
c: constante  $5,669 \times 10^{-8}$  [W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>]  
As: área superficial do objeto [m<sup>2</sup>]

Portanto, o aumento de temperatura da amostra requer de um aumento bastante elevado da potência depositada na mesma. No caso da amostra ser aquecida por efeito joule (por passagem de corrente na própria amostra ou elemento aquecedor) a corrente necessária para manter a amostra a temperatura elevada torna-se bastante elevada, implicando no aumento do campo eletromagnético irradiado pelo sistema de aquecimento, perturbando o funcionamento do microscópio e dos sistemas de detecção. Também com o aumento de temperatura da amostra, aumentam os riscos de dano aos componentes do microscópio através do aquecimento por radiação emitida pela amostra, especialmente no caso de componentes sensíveis ao aquecimento ou com limitada condutividade térmica ou de alguma forma isolados termicamente.

De forma geral o tratamento do ruído gerado pela amostra aquecida no MEV é realizado antes do sinal ser coletado e processado pelo detector, aproveitando a baixa energia dos elétrons emitidos por um corpo aquecido (emissão termiônica).

Existem diversos detectores de média e alta complexidade para alta temperatura que empregam este princípio (Figura 5). Ao contrário destes, um detector de elétrons secundários para alta temperatura desenvolvido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) capta o sinal junto com todo o ruído resultante da amostra aquecida e o processa eletronicamente antes de gerar a imagem de elétrons secundários (Ramirez, 2007).





**Figura 5.** Detecção de elétrons para amostras aquecidas a) por conversão de BSE em elétrons secundários (Fielden, 2004) e b) por conversão de BSE em fótons.

## Plano de Trabalho e Cronograma de Atividades

O presente trabalho será dividido em três partes principais a preparação metalográfica, os experimentos *in situ* e a análise de resultados.

Atividades	Mês											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Desenvolvimento de Instrumentação	■	■	■									
Preparação Amostras	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Avaliação microestrutural												
Experimentos <i>in situ</i>												
Análise de imagens												
Análises de cinética												
Revisão bibliográfica	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaboração de relatórios e artigos												

## Materiais e Métodos

A amostra a ser utilizada será um aço AID UNS S 32750, como ela se encontra em dimensões muito maiores que as necessárias, utilizaremos a sistemas de corte e polimento para produzir amostras com 3 mm de diâmetro e espessura por volta de 0.5 mm. O experimentos *in-situ* serão realizados nos microscópios eletrônicos de varredura 5900LV e Quanta 650F

O LNNano integra o CNPEM, nova denominação da ABTLuS, Organização Social qualificada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI)

Campus: Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 10.000 - Polo II de Alta Tecnologia - Caixa Postal 6192 - 13083-970 - Campinas/SP

Fone: +55.19.3512.1010 | Fax: +55.19.3512.1004 | www.lnnano.cnpem.br

E-mail: antonio.ramirez@lnnano.cnpem.br

com a finalidade de obter imagens durante todo o processo, para que se possa confeccionar os gráficos da cinética de precipitação da fase sigma e comparar a performance das duas instrumentações.



**Figura 6:** MEV Quanta 650F.

## Referencias Bibliográficas

1. MARTINS, M.,CASTELLETI L.C.Aços inoxidáveis duplex e superduplex-obtenção e caracterização. Disponível em: <<http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/fundicaoeservicos.pdf>>. Acesso dia 02/04/2013.
2. SANTOS R.G.Tranformações de fases em materiais metálicos. Campinas.Editora Unicamp.2006.432
3. RAMIREZ,A.J.L.Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex .Dissertação-Universidade de São Paulo.São Paulo 1997.
4. MONTORO F. E.Desenvolvimento e aprimoramento para experimento in situ de deformação a alta temperatura no MEV.Campinas,2010.p 44.

5. ROMANA, R.; Cinética de precipitação de fase sigma entre 750 °C e 900 °C no aço inoxidável superduplex UNS S32750. Dissertação. Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo. 2009.
6. ELMER J.W., PALMER T.A. e SPECHT E.D. Materials Science and Engineering A. 2007, vol 459, pp. 151-155.
7. RAMIREZ A. J.; TORRES E.A. Science Technology of Welding and Joining. 2011, vol 16, pp. 68-78.
8. LÓPEZ E. A. T., Desenvolvimento do teste in situ de deformação a alta temperatura no MEV e sua aplicação no fenômeno de fratura por queda de ductibilidade em ligas de níquel. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2008
9. PODOR R., RAVAUX J e BRAU H.P. In situ experiments in the scanning electron microscope chamber. Scanning Electron Microscopy, Dr. Viacheslav Kazmiruk. 2012. ISBN: 978-953-51-0092-8, disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/scanning-electron-microscopy/in-situ-experiments-in-the-scanning-electron-microscope-chamber>>. Acesso em: 26/02/2013.
10. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 2000, São Pedro - SP. Estudo Comparativo entre a Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e em um Aço Inoxidável Dúplex. Fernando Cerqueira, Pimenta Jr Wolfgang Reick, Angelo Fernando Padilha. 2000
11. Williams, D. B, Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, 1996.
12. 1. Goldstein, J. I. et all, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, 1992.
13. 1. Reimer, L. Scanning Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
14. 1. LaVan, D. A., Sharpe, W. N. Experimental Mechanics 39 (3) (1999) 210-216.
15. 1. Haque, M. A., Saif, M. T. Experimental Mechanics 42 (1) (2002) 123-128.
16. 1. Kinaev, N. N., Cousens, D. R., Atrens, A. Journal of Materials Science 34 (1999) 4909-4920.
17. 1. Zhang, X. P., Wang, C. H., Ye, L., Mai, W. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures 25 (2) (2002) 141-150.
18. 1. Zupan, M., Hayden, M. J., Boehlert, C. J., Hemker, K. J. Experimental Mechanics 41 (3) (2001) 242-247.
19. 1. Tong, W., Tao, H., Jiang, X., Zhang, N., Marya, M. P., Metallurgical and Materials Transactions A 36 (2005) 2651-2669.
20. 1. Berfield, T. A., Patel, J. K. Experimental Mechanics, 47 (2007) 51-62.
21. 1. Lin, D., Chen, D. in: Materials Research Society Symposium Proceedings Held in Boston, Massachusetts; USA, 29 Nov.-1 Dec. 1988. 217-223. Materials

- Research Society, 1989, 33, 1989.
22. 1. Hosseini, S. B., Temmel, C. Metallurgical and Materials Transaction A, Online First, (2007).
  23. 1. Andersson, H., Persson, C. International Journal of Fatigue 26 (2004) 211-219.
  24. 1. Franke, E. A., Wenzel, D. J., Davidson, D. L. Review of Scientific Instruments 62 (5) (1991) 1270-1279.
  25. 1. Vendroux, G., Knauss, W. G. Experimental Mechanics 38 (2) (1998) 86-92.
  26. 1. Liu, Y. L., Fischer, G. Scripta Materialia 36 (10) (1997) 1187-1194.
  27. 1. Kishimoto, S., Huimin, X., Shinya, N. Optics and Laser in Engineering 34 (2000) 1-14.
  28. 1. Xiao Xing, Z., Wells, L. G., Yaping J., Shearer, A. Journal of Terramechanics 32 (2) (1997) 73-82.
  29. 1. Wu, X., Cooper, C., Bowen, P. Metallurgical and Materials Transaction A 32 (2001) 1851-1860.
  30. 1. Peternella, F. G., Torres, E. A., Ramirez, A. J. Mapeamento de Microdeformações Mediante Análise de Imagens, Relatório Final Iniciação Científica PIBIC, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP, Brasil, 2007.
  31. 1. Kishimoto, S., Shinya, N. Journal of Materials Science 32 (1997) 3411-3417.
  32. 1. Lagattu, F., Bridier, F., Villechaise, P. Materials Characterization 56 (2006) 10-18.
  33. 1. Lyons, J. S., Liu, J., Sutton, M. A. Experimental Mechanics 36 (1) (1996) 64-70.
  34. 1. Lu, H., Cary, P. D. Experimental Mechanics 40 (4) (2000) 393-400.
  35. 1. Gregori, G., Kleebe, H. J. Journal of Electron Microscopy 51 (6) (2002) 347-352.
  36. 1. Erhart, H., Wang, R., Rapp, R. Oxidation of Metals 21 (1-2) (1984) 81-88.
  37. 1. Ramirez, A. J., Santos, R. G., Torres, E. A., Scorzato, C. R., Patent submitted (2007).
  38. 1. Fielden, I. M., Rodenburg, J. M. Materials Science Forum 467-470 (2004) 1385-1388.