



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

JOSÉ FLÁVIO PEREIRA GONDIM JÚNIOR

ESTUDO SOBRE AS MORFOLOGIAS DA MARTENSITA FORMADA EM AÇOS 9Ni

FORTALEZA

2021

JOSÉ FLÁVIO PEREIRA GONDIM JÚNIOR

ESTUDO SOBRE AS MORFOLOGIAS DA MARTENSITA FORMADA EM AÇOS 9Ni

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G635e Gondim Júnior, José Flávio Pereira.
Estudo sobre as morfologias da martensita formada em aços 9Ni / José Flávio Pereira Gondim Júnior. –
2021.
125 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.
1. aço 9Ni. 2. ensaio Charpy. 3. propriedades mecânicas. 4. ripa grosseira de martensita. I. Título.
CDD 620.11
-

JOSÉ FLÁVIO PEREIRA GONDIM JÚNIOR

ESTUDO SOBRE AS MORFOLOGIAS DA MARTENSITA FORMADA EM AÇOS 9Ni

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 28/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo Ferreira Mota
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Clovis Ribeiro Rodrigues
Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras)

A Deus.

A minha família, em especial aos meus pais,
Flávio e Valnice.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva pela orientação, ensinamentos, conselhos e grande apoio durante todo o mestrado.

Aos meus pais pelo constante incentivo.

Aos colegas de PETROBRAS Jorge Triandópolis Júnior, Alfredo Alle Andrade David e equipe de Engenharia pela compreensão e apoio.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem – LPTS por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação das propriedades mecânicas do aço baixo carbono com 9% de níquel, comumente chamada de aço 9Ni, e estabelecer uma correlação com as alterações microestruturais observadas após o tratamento térmico de têmpera em diferentes condições. Este material é tradicionalmente tratado termicamente por têmpera e revenido, em temperaturas que variam de 570°C à 620°C. Foram efetuados tratamentos térmicos em forno em quatro condições diferentes, com o intuito de avaliar a microestrutura do aço, em especial a formação da ripa grosseira de martensita, bem como correlacionar a influência deste microconstituente com as propriedades mecânicas, notadamente dureza, microdureza e tenacidade ao impacto em temperatura criogênica. A partir desses tratamentos, foram preparadas metalograficamente duas as amostras para cada condição e realizada caracterização microestrutural utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, foi realizado o mapeamento de fases pela técnica EBSD e realizada medições de dureza e microdureza. Também foram extraídas cinco amostras de cada condição para realização de ensaio Charpy à -196°C, com o intuito de avaliar a tenacidade do material. O resultado obtido mostrou a presença de ripas martensíticas grosseiras em todas as amostras temperadas, como uma fase resultante da alta taxa de resfriamento. Além disso, foi observada a presença de carbonetos no interior dessas ripas grosseiras como resultado do auto-revenimento em função da menor densidade de discordâncias e das longas distâncias para difusão do carbono. Também foi possível verificar as duas principais morfologias características da microestrutura martensítica: as ripas finas e grosseiras. A tenacidade mostrou-se uma propriedade fortemente influenciada pela têmpera, e apesar dos valores relativamente superiores na condição onde ocorreu a maior presença de ripas martensíticas grosseiras, não foi observada uma correlação direta entre essas duas grandezas.

Palavras-chave: aço 9Ni, ripa grosseira de martensita, ensaio Charpy, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate low carbon steel's mechanical properties with 9% nickel, commonly called 9Ni steel, to establish a correlation with the microstructural changes observed after the quenching heat treatment under different conditions. This material is traditionally quenched and tempered at temperatures ranging from 570°C to 620°C. Heat treatments were executed under four different conditions, in order to evaluate the microstructure of the steel, especially the formation of the coarse lath martensite, as well as to correlate the influence of this microconstituent with the impact energy of these alloy under cryogenic conditions. Two samples were prepared for each condition and microstructural characterization was performed using a scanning electron microscopy from these treatments. Then, the phase mapping was performed using the EBSD technique, and the hardness and microhardness were carried out. For each five conditions were also extracted samples to carry out Charpy tests at -196°C, aiming to evaluate the material toughness and correlate it with the corresponding microstructure. The result obtained experimentally showed the presence of coarse lath martensite morphology in all quenched samples, as a phase resulting from the high cooling rate. Additionally, the presence of nanometric carbides within the coarse lath martensites has been observed, as a result of anautotempering process, due to the lower density of dislocations and long distances to the carbon diffusion. It was also possible to verify the two main characteristic morphologies of the martensitic microstructure: thin and coarse lath martensite. Toughness proved to be a property strongly influenced by quenching and, despite the relatively higher values in the condition where coarse lath martensite's most significant presence occurred, a direct correlation between these two results was not observed.

Keywords: 9Ni steel, coarse lath martensite, Charpy test, mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação no comportamento da fratura com a temperatura	20
Figura 2 - Representação típica de uma curva dúctil-frágil.....	21
Figura 3 - Correlação entre os mecanismos dúctil e frágil	22
Figura 4 - Efeito do teor de Níquel na tenacidade de aços baixo carbono normalizados.....	23
Figura 5 - Variação da energia absorvida no Ensaio Charpy pela temperatura para aços carbono normalizados com vários teores de carbono.....	24
Figura 6 - Efeito da taxa Mn/C na temperatura de transição de aços ferríticos	25
Figura 7 - Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy pela temperatura em aços carbono com 0,3%C e diferentes teores de Mn.....	26
Figura 8 - Variação da energia absorvida em ensaio Charpy para aços ARBL (alta resistência baixa liga) contendo vários teores de enxofre	28
Figura 9 - Efeito do Ni na energia absorvida no impacto pela temperatura.....	29
Figura 10 - Diagrama Fe-Ni	30
Figura 11 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni de meteoritos compostos por Fe e Ni	31
Figura 12 - Teste de pressão em vaso fabricado com aço 9Ni na condição temperado e revenido seguido de alívio de tensões pós soldagem	33
Figura 13 - Protótipo de tanque de navio em aço 9Ni na condição temperado e revenido, como soldado.....	33
Figura 14 - Vaso de pressão após falha em tensão 6x superior à operacional de projeto.....	34
Figura 15 - Vaso de pressão após falha, mostrando fratura dúctil.....	34
Figura 16 - Representação esquemática dos tratamentos térmicos do aço 9Ni.....	37
Figura 17 - Diagrama CCT (a) aço 0,1C-9,11Ni (b) aço 0,08C-8,51Ni.....	40
Figura 18 - Formação de uma lamela de martensita, ilustrando ambos os tipos de deformação do reticulado: a) escorregamento; b) maclação	43
Figura 19 - Morfologia da martensita e temperatura M_i em função do teor de carbono em Ligas Fe-C	45
Figura 20 - Morfologia da martensita em ripas em um aço 4140 temperado.....	46
Figura 21 - Microestrutura da martensita em placa em uma liga Fe-C com 1,86%C	46
Figura 22 - Distribuição das larguras dos cristais de martensita em ripas no aço Fe-0,2C. A linha vertical ilustra a resolução limite do microscópio óptico	47
Figura 23 - Hierarquia microestrutural da estrutura martensítica em ripas.....	48
Figura 24 - Hierarquia microestrutural da estrutura martensítica em ripas e morfologia da	

nucleação martensítica.....	49
Figura 25 - Variação das temperaturas M_i e M_f em função da porcentagem de carbono do aço	51
Figura 26 - Imagens obtidas por MET. A austenita retida RA se apresenta em diferentes morfologias e vizinhanças: (a) encravada na bainita granular GB; (b) Entre camadas de ferrita bainítica BF; (c) ao lado de ferrita poligonal PF e (d) como constituinte martensita-austenita RA/M.....	53
Figura 27 – (a) Austenita retida (γ) ao lado de ferrita bainítica (α_b).....	54
Figura 28 – Carbonetos (θ) no lugar da austenita retida.....	54
Figura 29 - Comparação gráfica entre a fração de austenita retida com resistência à tração e ductilidade, ambas em função do mesmo tempo de austêmpera.....	56
Figura 30 - Variação percentual da austenita retida em função da deformação, para três amostras com frações iniciais diferentes de austenita	57
Figura 31 - Relação da austenita retida no aço 9Ni com a energia de impacto Charpy à -196°C	57
Figura 32 - Variação da fração volumétrica de austenita com a temperatura de revenido	59
Figura 33 - Micrografia de microscopia ótica do aço 9Ni temperado e revenido (a) à 590°C e (b) à 540°C.....	60
Figura 34 - Microestrutura martensítica revenida por microscopia ótica e por EBSD	60
Figura 35 - Imagens de MEV das amostras temperadas e revenidas à (a) 570°C, (b) 600°C, (c) 630°C e (d) 650°C.....	62
Figura 36 - Distribuição da austenita reversa na matriz austeníticas com EBSD	63
Figura 37 - Austenita reversa presente na matriz martensítica examina pelo campo claro e campo escuro	63
Figura 38 - Variação de M_i com a taxa de resfriamento.	65
Figura 39 - Variação de M_i com o tempo de austenitização de uma liga Fe-0,75C.	66
Figura 40 - Temperatura M_i de ligas binárias a base de ferro.....	67
Figura 41 - Temperatura M_i de ligas binárias a base de ferro, conforme determinado por vários pesquisadores 1) Gilbert e Owen (1962), 2) Swanson e Parr (1964) apud Liu et al. (2001), 3) Pascover e Radcliffe (1968) apud Liu et al. (2001), 4) Gomersall e Parr (1965) apud Liu et al. (2001), 5) Parr (1967) apud Liu et al. (2001), 6) Kaufman e Cohen (1958), 7) Owen e Wilson (1965), 8) Wilson (1965) apud Liu et al. (2001) e 9) Goodenow e Helemann (1965).....	68
Figura 42 - Modelo de forno utilizado para tratamento térmico	71
Figura 43 - Gráfico “Tempo x Temperatura” do Tratamento Térmico.....	72

Figura 44 - Embutidora metalográfica utilizada na preparação de amostras	73
Figura 45 - Politriz metalográfica utilizada na preparação de amostras.....	73
Figura 46 - Politriz semiautomática utilizada na preparação de amostras	75
Figura 47 - Microscópio utilizado para microscopia óptica	76
Figura 48 - Microscópio utilizado para microscopia eletrônica de varredura.....	76
Figura 49 - Equipamento para ensaio de dureza.....	77
Figura 50 - Equipamento para ensaio de microdureza	78
Figura 51 - Dimensões das amostras para realização de ensaio Charpy	79
Figura 52 - Equipamento para ensaio Charpy	80
Figura 53 – Microscopia óptica da (a) amostra 1 (t=0,5h), (b) amostra 2 (t=1h), (c) amostra 3 (t=2h) e (d) amostra 4 (t=4h). Aumento de 200x.....	82
Figura 54 – Microscopia óptica da (a) amostra 1 (t=0,5h), (b) amostra 2 (t=1h), (c) amostra 3 (t=2h) e (d) amostra 4 (t=4h). Aumento de 500x.....	83
Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 (t=0,5h), (b) amostra 2 (t=1h), (c) amostra 3 (t=2h) e (d) amostra 4 (t=4h). Aumento de 1.000x.	84
Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 (t=0,5h), (b) amostra 2 (t=1h), (c) amostra 3 (t=2h) e (d) amostra 4 (t=4h). Aumento de 5.000x.	85
Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 (t=0,5h) com aumento de 15.000x, (b) amostra 2 (t=1h) com aumento de 10.000x, (c) amostra 3 (t=2h) com aumento de 5.000x e (d) amostra 4 (t=4h) com aumento de 10.000x.....	86
Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 (t=0,5h) com aumento de 2.000x, (b) amostra 2 (t=1h) com aumento de 2.000x e (c) amostra 3 (t=2h) com aumento de 5.000x com destaque para morfologia semelhante a platôres	87
Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 2 (t=1h) com aumento de 30.000x e da (b) amostra 4 (t=4h) com aumento de 40.000x, destacando a segregação de carbonetos no interior das martensitas de ripas grosseiras	88
Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 4 (t=4h) com aumento de (a) 5.000x, (b) 10.000x, (c) 20.000x e (d) 30.000x.....	89
Figura 61 - (a) Representação esquemática dos estágios inicial e final da transformação martensítica; (b) Dependência da fração da área das ripas grosseiras pelo tamanho do grão da austenita e teor de C e (c) análise de histograma.....	96
Figura 62 - Visão geral do ensaio EBSD para condição 1, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF e (c) mapa KAM.	99
Figura 63 - Detalhe do ensaio EBSD para condição 1, contendo: (a) micrografia obtida no MEV	

(padrão de qualidade), (b) mapa IPF, (c) mapa KAM, (d) grau de desorientação da matriz e (e) orientação dos planos em relação às cores.	101
Figura 64 - Visão geral do ensaio EBSD para condição 4, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF e (c) mapa KAM.	102
Figura 65 - Detalhe do ensaio EBSD para condição 4, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF, (c) mapa KAM, (d) grau de desorientação da matriz e (e) orientação dos planos em relação às cores.	103
Figura 66 - Média dos valores de dureza por condição de tratamento térmico.....	104
Figura 67 – ANOVA Dureza HV x Condição de tratamento térmico.....	105
Figura 68 – ANOVA Dureza HV x Tempo de tratamento térmico.....	105
Figura 69 – ANOVA Microdureza da martensita de ripa fina.....	108
Figura 70 – ANOVA Microdureza da martensita de ripa grosseira.....	109
Figura 71 – ANOVA Microdureza x Morfolofias de Martensita.....	110
Figura 72 - Correlação entre microdureza e energia absorvida em ensaio Charpy em outro estudo.....	112
Figura 73 – ANOVA da energia absorvida x condição de tratamento.....	115
Figura 74 - ANOVA da energia absorvida x tempo de tratamento.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de normas ASTM para fabricação de aços ligados ao níquel.....	18
Tabela 2 - Composição química dos principais aços ligados ao níquel.....	19
Tabela 3 – Efeito do níquel nos aços comerciais.....	19
Tabela 4 - Requisitos da composição química para aços enquadrados na ASTM A333.....	35
Tabela 5 - Taxas de resfriamento e microestruturas de chapas na porção média de aços ao níquel temperados com spray e normalizados.....	37
Tabela 6 - Alguns sistemas onde a transformação martensita está presente e as respectivas mudanças de estruturas cristalinas verificadas entre a fase matriz e a fase produto.	41
Tabela 7 - Tamanho de grão do aço ferrítico	61
Tabela 8 - Condições de Tratamento Térmico por amostra.....	71
Tabela 9 - Divisão das amostras para metalografia	72
Tabela 10 - Dados do ataque químico na metalografia	74
Tabela 11 - Parâmetros de polimento em politriz semiautomática.....	75
Tabela 12 - Quantificação da martensita de ripas grosseiras na condição 1 de tratamento (0,5h)	90
Tabela 13 - Quantificação das martensitas de ripas grosseiras na condição 2 de tratamento (1h)	91
Tabela 14 - Quantificação da martensita de ripa grosseira na condição 3 de tratamento (2h) .	92
Tabela 15 - Quantificação da martensita de ripa grosseira na condição 4 de tratamento (4h) .	93
Tabela 16 - Medições (dez pontos) de dureza Vickers por condição de tratamento.....	106
Tabela 17 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 1 (0,5h)	107
Tabela 18 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 2 (1h)	107
Tabela 19 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 3 (2h)	107
Tabela 20 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 4 (4h)	108
Tabela 21 - Resultado do Ensaio Charpy à -196°C.....	113
Tabela 22 - Médias do Ensaio Charpy à -196°C para cada condição de tratamento e respectivo desvio padrão.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GNL	Gás Natural Liquefeito
FPSO	Floating Production Storage and Offloading
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASME	American Society of Mechanical Engineers
MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EBSD	Electron Backscattered Diffraction
INCO	The International Nickel Co. Inc
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrado
BCC	Body-centered cubic
FCC	Face-centered cubic
CFC	Cúbica de Face Centrado
TFC	Tetragonal de Face Centrado
γ	Austenita
α	Ferrita α
δ	Ferrita δ
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
M_s	Curva De Magnetização De Saturação
CTOD	Crack Tip Opening Displacement
TR	Têmpera e Revenimento
DNR	Duplanormalização e Revenimento
TRL	Têmpera, Lamerização e Revenido
TRC	Transformação por Resfriamento Contínuo
TTT	Temperatura, Tempo, Transformação
CCT	Continuous Cooling Transformation
M_i	Temperatura de Início da Transformação Martensítica
M_f	Temperatura Final da Transformação Martensítica
RA	Austenita Retida
BF	Ferrita Bainítica (α_b)

σ_0	Tensão limite de escoamento
RT	Limite de resistência à tração

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
Ni	Níquel
Mn	Manganês
P	Fósforo
S	Enxofre
Si	Silício
Mo	Molibdênio
Al	Alumínio
N	Nitrogênio
Cr	Cromo
Co	Cobalto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	AÇOS AO NÍQUEL.....	18
3.1.1	<i>Aspectos gerais.....</i>	18
3.1.3	<i>Influência dos elementos de liga.....</i>	23
3.1.4	<i>Aços 9% Níquel.....</i>	32
3.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS	36
3.2.1	<i>Têmpera e revenido.....</i>	38
3.2.2	<i>Dupla Normalização e Revenimento.....</i>	38
3.2.3	<i>Curva TRC.....</i>	39
3.3	ASPECTOS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	41
3.3.1	<i>Considerações Gerais e Nucleação</i>	41
3.3.2	<i>Morfologia e cristalografia da Martensita em aços</i>	45
3.3.3	<i>Austenita retida e reversa.....</i>	50
3.3.4	<i>Efeito da taxa de resfriamento no M_i.....</i>	64
3.3.5	<i>Efeito dos elementos de liga na temperatura M_i.....</i>	66
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	MATERIAIS	69
4.2	PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS	70
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO EXPLORATÓRIO	70
4.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL – MO, MEV E EBSD	72
4.5	DUREZA E MICRO DUREZA VICKERS.....	77
4.6	ENSAIO CHARPY.....	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	81
5.1.1	<i>Microscopia óptica.....</i>	81

5.1.2	<i>Microscopia eletrônica por varredura</i>	84
5.2	MAPEAMENTO DE FASES PELA TÉCNICA EBSD	97
5.3	DUREZA E MICRODUREZA VICKERS	104
5.4	ENSAIOS CHARPY – AVALIAÇÃO DA TENACIDADE	112
6	CONCLUSÃO	117
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

As descobertas de grandes reservatórios de petróleo na região do pré-sal estão entre as mais importantes do mundo na última década. Essa região é composta por grandes acumulações de óleos leves de excelente qualidade e grande valor agregado. Na Bacia de Santos, o volume produzido por poço está muito acima da média da indústria de óleo e gás, chegando a uma média de 25 mil barris de petróleo por dia. O campo de Libra, localizado nesta bacia, apresenta reservatórios que estão entre os mais produtivos no mundo, com colunas que chegam a 400 metros de espessura. No entanto, para a produção de maneira mais eficiente e segura de todo esse volume descoberto, faz-se necessário cada vez mais soluções tecnológicas inovadoras e maior conhecimento a respeito dos materiais utilizados.

Neste cenário, é importante destacar que além do óleo, há também a produção de grande volume de gás, notadamente dióxido de carbono (CO₂). Por razões de sustentabilidade, este passivo precisa ter o descarte adequado, de modo a não representar impacto para o meio ambiente, fazendo com que seja necessário dar o correto destino ao CO₂ produzido com os hidrocarbonetos. Com o intuito de não aliviar esse gás na atmosfera, uma solução encontrada foi a separação do CO₂ do óleo na própria plataforma de produção, e a sua reinjeção com água em altas pressões, aumentando o fator de recuperação dos reservatórios. Esse sistema de reinjeção precisa ter uma operação segura e eficiente, pois, em caso de risco de integridade do sistema, pode ocorrer a parada de produção da plataforma [1], acarretando elevadas perdas financeiras, além do comprometimento da cadeia logística de produção.

Além disso, em ocasiões de parada momentânea do sistema de reinjeção, o gás sofrerá uma expansão que pode ser adiabática, efeito Joule-Thomson, sem realização de trabalho, o que acarreta uma grande variação de temperatura [2]. De acordo com estudos realizados pela Petrobras e seus parceiros [3], no caso de reinjeção de CO₂ em um cenário de depressurização, houve variação de temperatura de operação de 40°C para até -96°C, com pressões em torno de 550 bar.

O gás natural liquefeito (GNL), assim como o CO₂ utilizado em plataformas de petróleo, é outro produto que merece destaque quando consideradas a pressão e a temperatura de trabalho. O GNL é uma fonte energética limpa, possui reservas abundantes e, de acordo com especialistas do setor, sua demanda deve aumentar 4% ao ano até 2027. Para que seja possível armazená-lo e transportá-lo, no entanto, é necessário que o produto seja mantido a temperaturas em torno de -160°C.

Dentre os materiais utilizados em operações em baixas temperaturas, como as citadas anteriormente, os aços liga 9% níquel destacam-se. Estes aços são chamados de aços criogênicos, pois apresentam alta resistência mecânica aliada a boa tenacidade em temperaturas próximas ao do nitrogênio líquido. Essa característica se deve a porcentagem de níquel (entre 8,40% e 9,60%), em conjunto com os demais elementos de liga e tratamentos térmicos presentes neste aço, possibilitando o emprego de espessuras reduzidas para equipamentos e tubulações, condição essa altamente atrativa para emprego em sistemas *offshore*. Essa propriedade, aliada ao conceito de projeto conhecido como LBB – *Leak Before Break* (Vazamento Antes da Falha), onde considera que, conhecendo o comportamento de uma trinca em um determinado material, seria possível prever seu comportamento em um sistema com geometria e carregamento definidos, garantindo que um vazamento proveniente desta trinca seja detectado por sistemas de detecção de vazamento antes que esta trinca alcance um tamanho crítico que acarrete na falha da tubulação, torna a seleção do aço 9% níquel bastante atrativo do ponto de vista econômico quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos e outras ligas de níquel e cromo, reduzindo custos de materiais e custos relativos a soldagem, transporte e *footprint* de FPSOs (*Floating Production Storage and Offloading*) [3].

Os aços 9% níquel são considerados aço carbono de baixa liga, com microestrutura predominante de martensita e austenita residual, podendo haver bainita, ferrita e carbonetos de acordo com o tratamento térmico realizado [4, 5]. Estudos como os apresentados por MORSDORF *et al.* [75, 82] mostram que as microestruturas de ripas martensíticas são bastante heterogêneas quando considerados seus tamanhos, subestrutura de defeito, composição e propriedades mecânicas. Esses estudos também propõem que, através do controle da sequência de transformação da Martensita ajustada pelo tratamento termomecânico e pela composição química, é possível projetar microestruturas de ripas martensíticas com melhores propriedades. Ainda assim, não há estudos que comprovem a existência de uma relação entre o tamanho de grão da austenita prévia e a formação de martensita de ripas grosseiras. Como o tamanho de grão da austenita prévia é o que define a formação da ZAC-GG nestes aços e isso pode ser crítico para a microestrutura da ZAC na soldagem, torna-se interessante avaliar esta característica.

Dessa forma, esta dissertação tem por objetivo estudar as propriedades microestruturais do aço 9% níquel, fabricado de acordo com a Norma ASTM A333 grau 8, verificando se o efeito do tamanho de grão da austenita prévia influencia na formação de

martensitas de ripas grosseiras, e se essas ripas grosseiras poderiam ter algum efeito sobre a resistência ao impacto. Para tanto, a liga foi submetida a tratamentos térmicos de têmperas com diferentes tempos de exposição. O trabalho avaliou os tipos de Martensita formados, com ênfase na martensita de ripa grosseira, e suas respectivas propriedades mecânicas. Para tanto, foram realizados 4 tratamentos térmicos e, para cada tratamento, retiradas 5 amostras para análise por meio da microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de elétrons retroespalhados (EBSD - *Electron Backscattered Diffraction*), dureza e micro dureza, além de ensaios Charpy.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar, por meio da microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de elétrons retroespalhados (EBSD - *Electron Backscattered Diffraction*), ensaios de dureza, micro dureza e ensaios Charpy, a microestrutura e propriedades mecânicas do aço 9% níquel quando submetido a diferentes tratamentos térmicos, comparando os resultados obtidos com os valores fornecidos com o material “conforme fabricado”.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as alterações microestruturais do aço 9Ni após tratamento térmico de têmpera a 1100°C durante 0,5h, 1h, 2h e 4h.
- Realizar estudo da morfologia e cristalografia das ripas de Martensita.
- Realizar ensaios Charpy para avaliar a tenacidade após tratamento e a adequação à norma ASTM A333 gr 8.
- Analisar as demais propriedades mecânicas obtidas a partir de cada tratamento, correlacionando com a microestruturas apresentadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aços ao Níquel

3.1.1 Aspectos gerais

A realização de serviços, principalmente na indústria de óleo e gás, em baixas temperaturas demandou equipamentos que pudessem operar nestas condições [7]. Estas situações específicas forçaram a seleção de materiais a indicar ligas não ferrosas, como as ligas a base de níquel e ligas de alumínio. Essas ligas, no entanto, geravam dificuldades técnicas de processamento e elevados custos de produção. O desenvolvimento de aços com baixo carbono ligados ao níquel surgiu como uma excelente alternativa para aplicação em serviços com temperaturas negativas [8].

Na década de 40, a *The International Nickel Co. Inc*, subsidiária americana do *The International Nickel Company of Canada Ltda.*, passou a realizar e financiar pesquisas com o níquel como principal elemento ligante em aços carbono [4]. Atualmente, esses aços são conhecidos por sua tenacidade a baixas temperaturas e utilização em temperaturas negativas. A depender do teor deste elemento no aço, da forma no material (chapa ou tubo) e do tipo de processo de fabricação, existem normas específicas que normatizam os materiais, como, por exemplo, a norma ASTM A203, ASTM A353, ASTM A553 e ASTM A333 [7]. A Tabela 1 exemplifica algumas dessas normas.

Tabela 1 - Exemplos de normas ASTM para fabricação de aços ligados ao níquel

Norma	Descrição
ASTM A203	Especificação de chapas para vaso de pressão soldado de aço ligado ao níquel [9]
ASTM A333	Tubos de aço com e sem costura para serviços de baixa temperatura [10]
ASTM A353	Especificação de chapas para vaso de pressão de aço 9% Ni duplamente normalizado e revenido [11]
ASTM A 553 Tipo 1	Especificação de chapas para vaso de pressão de aço 7%, 8% e 9% Ni temperado e revenido [12]
ASTM A645	Especificação de chapas para vasos de pressão de aço 5% e 5½% Ni tratados termicamente [13]

Fonte: Elaborada pelo autor. Adaptada de ASTM {0, 10, 11, 12, 13}

A Tabela 2 mostra a composição química dos principais aços comerciais ligados ao níquel compostos por C, Mn, P, S e Si.

Tabela 2 - Composição química dos principais aços ligados ao níquel

Tipo do Aço	C	Mn	P(máx)	S(máx)	Si	Ni	Mo	Al	N
ASTM A 203 Gr.A	0,17-0,23*	0,70-0,88*	0,025	0,04	0,13-0,45	2,03-2,57			
ASTM A 203 Gr.B	0,21-0,25*	0,70-0,88*	0,025	0,04	0,13-0,45	2,03-2,57			
ASTM A 203 Gr.D	0,17-0,20*	0,70-0,88*	0,025	0,04	0,13-0,45	3,18-3,82			
ASTM A 203 Gr.E	0,20-0,23*	0,70-0,88*	0,025	0,04	0,13-0,45	3,18-3,82			
ASTM A 645 Gr. A	0,13-0,15	0,25-0,66	0,025	0,025	0,18-0,45	4,70-5,30	0,17-0,38	0,01-0,16	0,020-0,025
ASTM A 553 Tipo I	0,13**	0,90**	0,015	0,015	0,13-0,45	8,40-9,60			
ASTM A 553 Tipo II	0,13**	0,90**	0,015	0,015	0,13-0,45	7,40-8,60			

Fonte: Adaptado de ASTM [9, 12, 13]

Notas: *valores máximos permitidos de acordo com cada faixa de diâmetro.

**valores máximos permitidos.

Já a Tabela 3 expõe o efeito do níquel nos aços comerciais citados. É possível perceber que o níquel altera a resistência a tração e, principalmente, a energia absorvida no ensaio Charpy, pois atua como estabilizador da austenita, não forma carbonetos e permanece em solução sólida.

Tabela 3 – Efeito do níquel nos aços comerciais

Tipo do Aço	Resistência a Tração (Mpa)	Limite de Escoamento Mínimo (Mpa)	Alongamento (%)	Charpy V – Amostra Longitudinal (J)
ASTM A 203 Gr.A	450-585	255	23	27
ASTM A 203 Gr.B	485-620	275	21	27
ASTM A 203 Gr.D	450-585	255	23	27
ASTM A 203 Gr.E	485-620	275	21	27
ASTM A 645 Gr. A	655-795	450	20	34

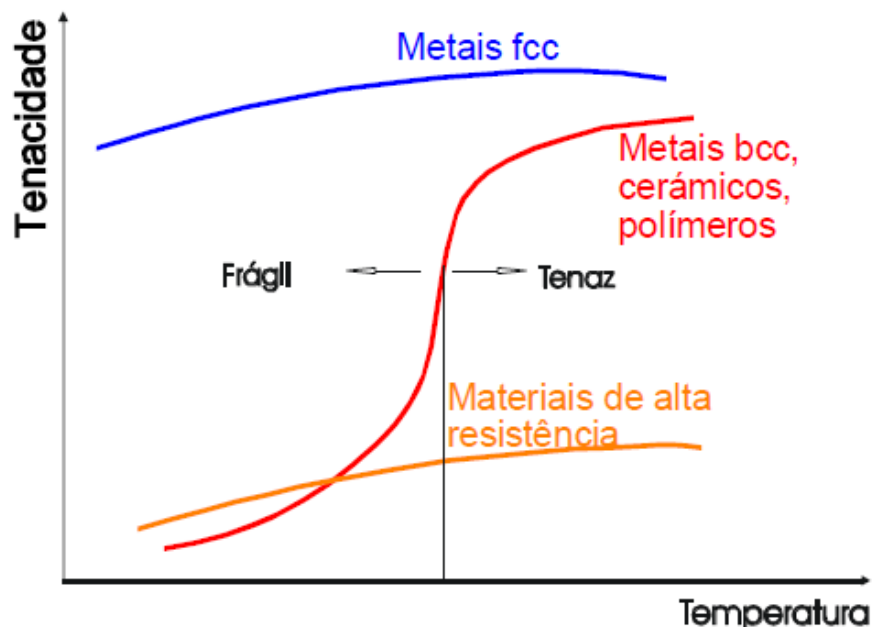
Fonte: adaptado de ASTM [9, 12, 13]

3.1.2 Transição dúctil-frágil

A temperatura de transição dúctil-frágil dos aços depende de vários fatores, os quais podem ser divididos entre fatores interno e externos. Dentre os internos, destaca-se: tipo da estrutura cristalina, tamanho de grão e condições específicas do contorno de grão, assim como o tamanho e a forma de possíveis inclusões não metálicas. Fatores externos incluem a soldagem e possíveis defeitos, como concentradores de tensão, assim como ambientes corrosivos e tensões externas submetidas ao material [17].

Os materiais que possuem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) exibem uma transição no modo de fratura. Em baixas temperaturas, a fratura ocorre por clivagem, em altas temperaturas por rasgamento dúctil e em determinada faixa de temperatura por mecanismo misto. Esse comportamento é típico de aços estruturais ferríticos, mas também existe em outras ligas metálicas, em polímeros e materiais cerâmicos, e pode ser observado na Figura 1, que ainda demonstra de maneira generalizada o comportamento de materiais com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e de materiais de elevada resistência [19].

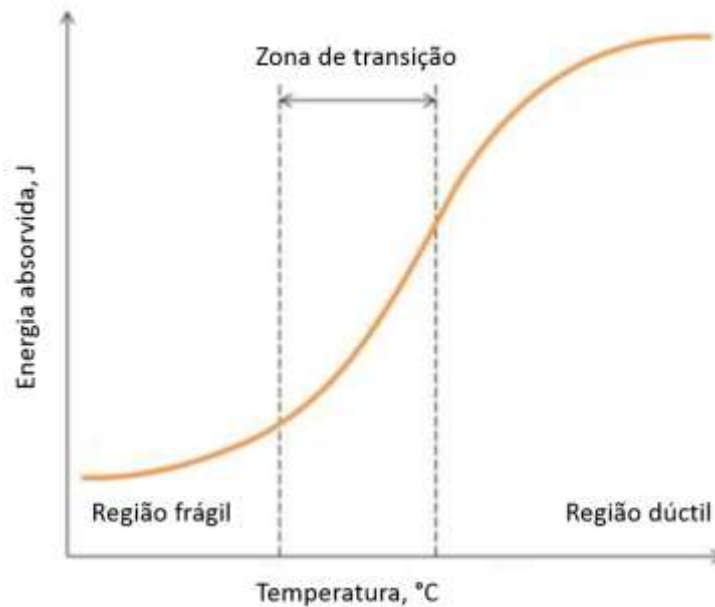
Figura 1 - Variação no comportamento da fratura com a temperatura



Fonte: Referência [19]

De uma maneira geral, a curva dúctil-frágil típica para os aços pode ser observada na Figura 2. Na região do gráfico com baixas temperaturas, o material apresenta comportamento frágil, o qual é essencialmente perigoso, pois a falha ocorre por clivagem, ou seja, a propagação de uma trinca ocorre de maneira espontânea e com elevada velocidade através de um plano cristalográfico particular.

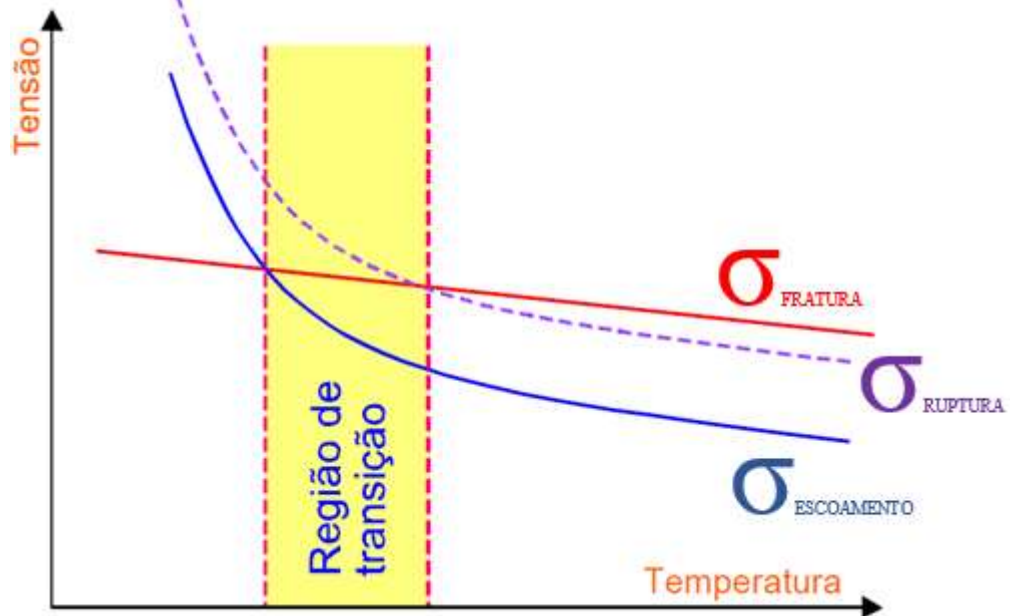
Figura 2 - Representação típica de uma curva dúctil-frágil



Fonte: Adaptado de referência [17]

Na zona de transição, os mecanismos de fratura frágil e dúctil coexistem e essa “competição” entre os mecanismos de falha torna essa região bastante problemática, podendo ocorrer o crescimento estável da trinca antes da fratura por clivagem [18]. O fenômeno da transição dúctil-frágil está relacionado com a elevação do limite de escoamento com a redução da temperatura que muito materiais sofrem (Figura 3). Em baixas temperaturas, as regiões na ponta da trinca atingem tensões trativas suficientes para iniciar o processo de fratura frágil devido ao elevado limite de escoamento. Já em temperaturas elevadas, não se atingem tensões elevadas o suficiente para iniciar o fenômeno da clivagem e o material se encontra na região de comportamento dúctil [19].

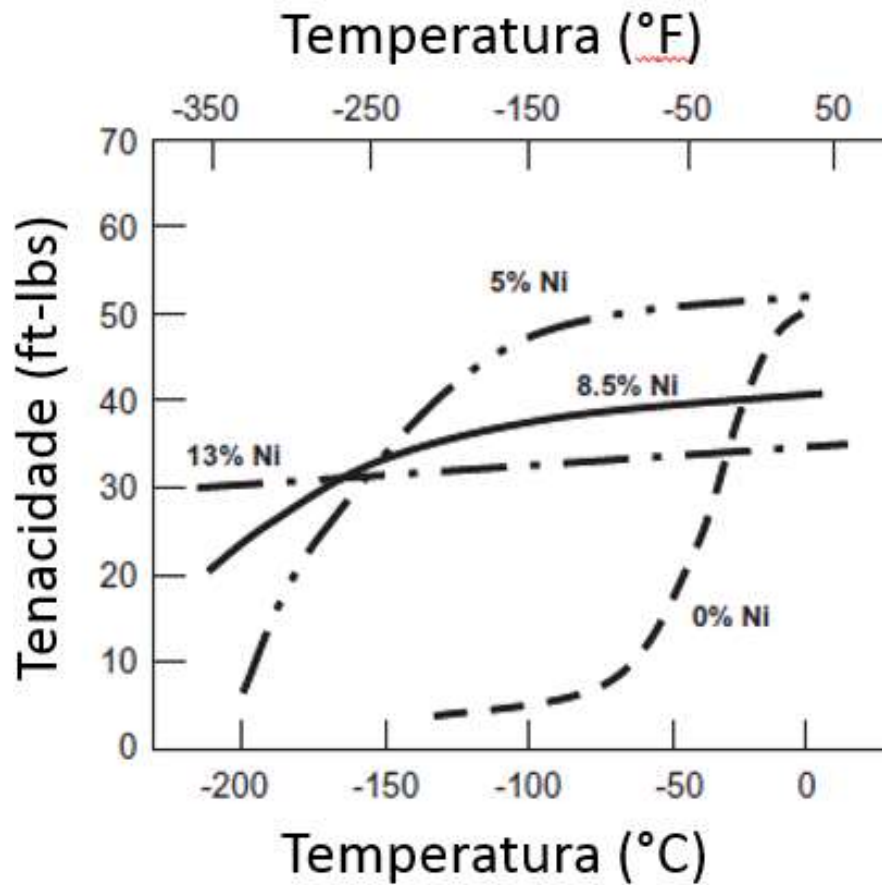
Figura 3 - Correlação entre os mecanismos dúctil e frágil



Fonte: adaptado de referência [19]

A adição de determinados elementos de liga, no entanto, pode alterar o comportamento e as propriedades dos aços em baixas temperaturas. Pesquisas realizadas pela INCO (The International Nickel Company) revelaram que, para os aços baixo carbono, a temperatura de transição dúctil-frágil não existe quando adicionado teores de níquel acima de 13%. A Figura 4 mostra o efeito da adição de níquel na tenacidade dos aços baixo carbono contendo de 0% a 13% de níquel com a temperatura variando da temperatura ambiente até -200°C [20].

Figura 4 - Efeito do teor de Níquel na tenacidade de aços baixo carbono normalizados.



Fonte: Adaptado de referência [20]

3.1.3 Influência dos elementos de liga

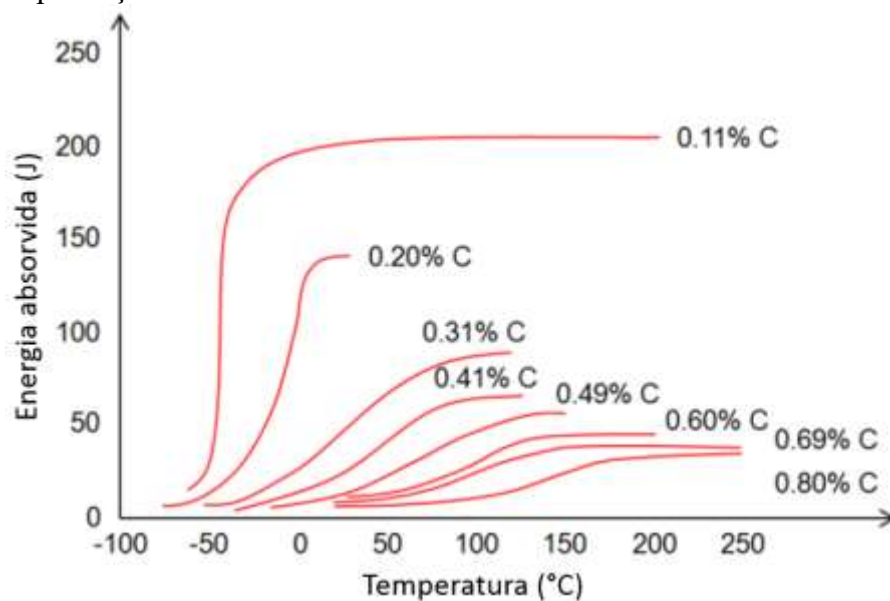
Os elementos de liga são adicionados nos aços para conferir propriedades requeridas para suas aplicações. A seguir, é descrito a influência dos principais elementos nos aços utilizados em baixas temperaturas.

3.1.3.1 Influência do Carbono

O carbono desempenha um dos papéis mais importantes como elemento de liga nos aços. Seu teor influencia diretamente a tenacidade, a resistência à tração e a dureza do aço. Um aço com elevado percentual de carbono possui elevada resistência mecânica e dureza, porém baixa tenacidade. Em função disto, e da sua elevada temperatura de transição dúctil-frágil, esses materiais não são utilizados em serviços criogênicos [17]. Uma análise realizada

por McFadden e Bennett (1991) mostrou que, para cada aumento de 0,1% de carbono em peso, a temperatura de transição em 20J é acrescida em 14°C. A Figura 5 ilustra a influência do carbono na energia absorvida no ensaio de impacto Charpy em várias temperaturas. É possível perceber que aços carbono normalizados com 0,11%C podem ser utilizados em temperatura até -50°C enquanto aços carbono com 0,69%C são aplicáveis apenas em temperaturas superiores a 0°C [17].

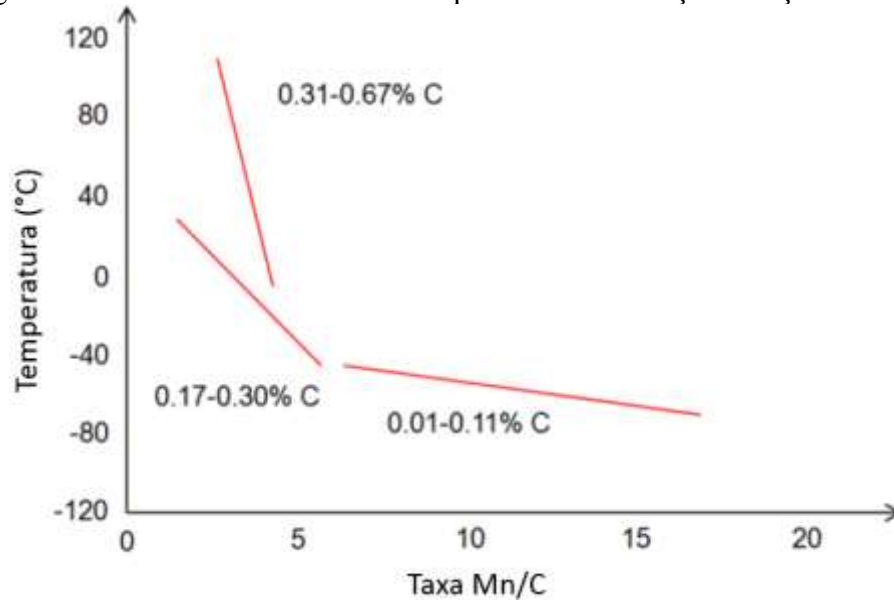
Figura 5 - Variação da energia absorvida no Ensaio Charpy pela temperatura para aços carbono normalizados com vários teores de carbono



Fonte: Adaptado de referência [22]

O impacto negativo do elevado teor de carbono pode ser minimizado pela adição de manganês. A cada adição de 0,1% de manganês, a temperatura de transição é reduzida em torno de 5,5°C. A Figura 6 mostra a influência da relação Mn/C na temperatura de transição do aço carbono. Essa mesma figura mostra que aços ferríticos com baixo carbono (0,01% - 0,11%) e uma taxa de Mn/C de 15:1 são a melhor opção para serviços até -80°C. Também é possível perceber que, para aqueles com alto teor de carbono e mesmo com uma taxa de Mn/C de 5:1, não são aplicáveis a baixas temperaturas, pois ainda possuem temperatura de transição próxima de 0°C [17].

Figura 6 - Efeito da taxa Mn/C na temperatura de transição de aços ferríticos

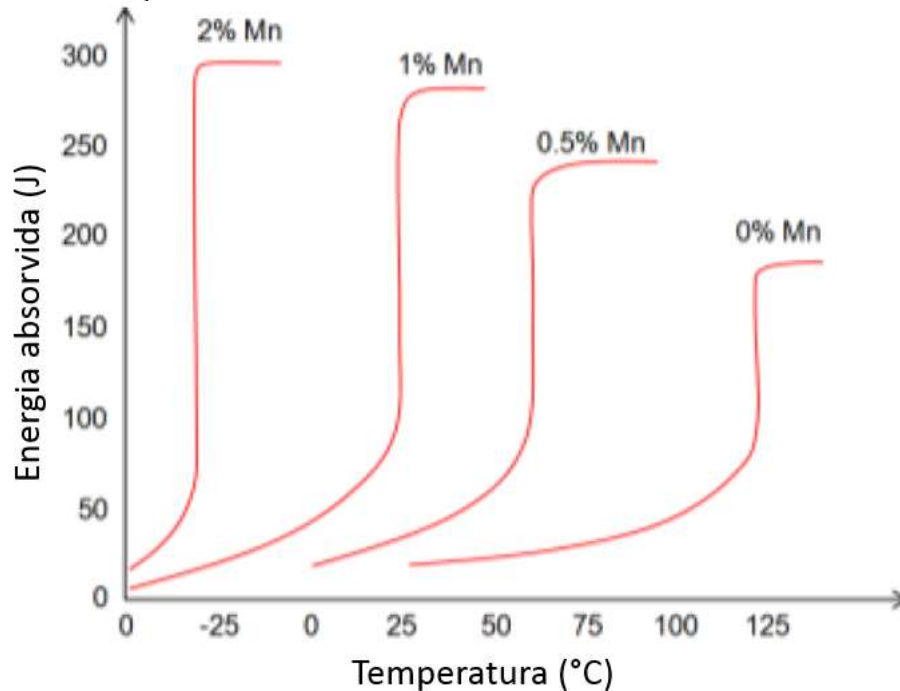


Fonte: Adaptado de referência [22]

3.1.3.2 Influência do Manganês

O teor de manganês afeta a temperatura de transição de diversas maneiras. No caso dos aços baixo carbono, reduz significativamente a temperatura de transição. Para aços com teores de carbono mais elevados, no entanto, seu efeito não é tão considerável. A Figura 7 evidencia o impacto da adição de Mn no aço com 0,30%C, com microestrutura perlítica, austenitizado a 900°C e resfriado a uma taxa aproximada de 14°C/min. É possível observar que, com teores de 2%Mn, é possível a seleção deste material para temperaturas até -25°C [17].

Figura 7 - Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy pela temperatura em aços carbono com 0,3%C e diferentes teores de Mn.



Fonte: Adaptado de referência [22]

Em aços na condição temperado e revenido, o efeito desse elemento é negativo, pois pode tornar o aço suscetível à fragilização ao revenido. O manganês também pode atuar com desoxidante quando sulfeto de manganês, reduzir a formação de cementita no contorno de grão e atuar no mecanismo de refino de grão para produzir perlita fina, que aumenta ductilidade dos aços [17].

3.1.3.3 Influência do Fósforo

O fósforo possui tanto efeitos positivos quanto negativos nas propriedades dos aços. Quando adicionado até determinada quantidade, é possível observar uma melhoria nas propriedades mecânicas, como dureza e resistência a tração, assim como na resistência a corrosão atmosférica. Teores mais elevados, no entanto, resulta na fragilização, redução da energia absorvida no impacto e redução da resistência a fratura frágil [17].

A solubilidade do fósforo no Fe- γ é em torno de 10x menor que no Fe- α . O grande poder de aumento de resistência nos aços ocorre devido ao átomo de fósforo atuar substituindo o átomo de ferro na matriz. Esse efeito, porém, acaba tornando o material mais frágil. Além disso, é possível observar a segregação nos contornos de grão, tornando essa região mais frágil

e causando efeito negativo na resistência ao impacto. Como exemplo, um aumento do teor de fósforo de 0,02% para 0,12% eleva a temperatura de transição dúctil-frágil em mais de 80°C [17].

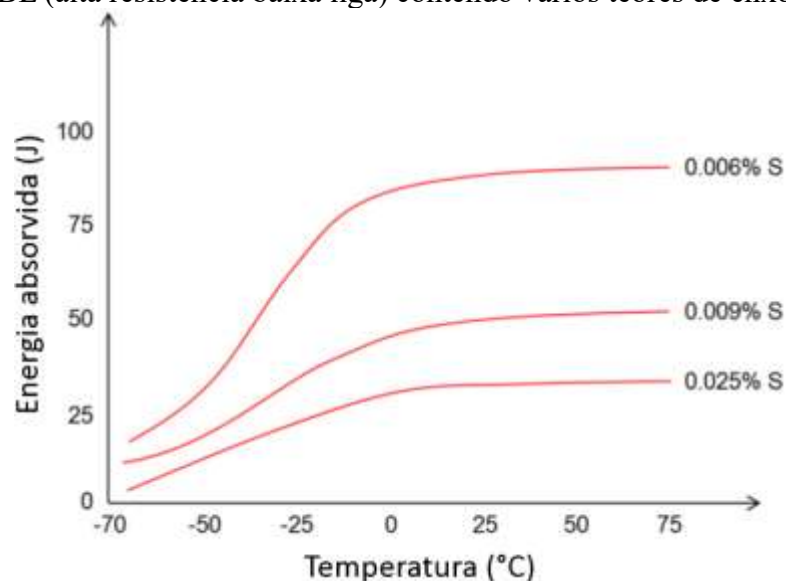
Quando combinado com o manganês, o impacto do fósforo é ainda maior a baixas temperaturas. O aumento do teor de Mn reduz a solubilidade de P nos grãos ferríticos, segregando o fósforo nos contornos de grão. Dessa forma, para aços com mais de 1% de manganês, é recomendado reduzir e controlar o teor de fósforo. Para o 9Ni, por exemplo, esse teor máximo permitido é de 0,025%. Outros elementos como níquel, molibdênio e cobre reduzem significativamente a influência negativa do fósforo [17].

3.1.3.4 Influência do Enxofre

O enxofre também tem influência negativa nos valores de energia absorvida no impacto, principalmente a baixas temperaturas, e na qualidade geral do aço. Particularmente, também colabora para a formação de trincas nas soldas e para fragilização do metal na zona afetada pelo calor da solda. A solubilidade máxima no Fe- γ é 0,065% e 0,0324% no Fe- α a 910°C. Na temperatura ambiente, essa solubilidade é reduzida a 0,0012%. Apesar dos baixos teores de enxofre nos aços mais modernos, ele ainda afeta suas propriedades devido a sua tendência a segregar nos contornos de grão [17].

Nos aços de alta resistência, o enxofre também tem impacto negativo. A Figura 8 demonstra que a redução do teor desse elemento em aços acalmados com Si e Al acarreta no aumento da energia absorvida no impacto Charpy.

Figura 8 - Variação da energia absorvida em ensaio Charpy para aços ARBL (alta resistência baixa liga) contendo vários teores de enxofre



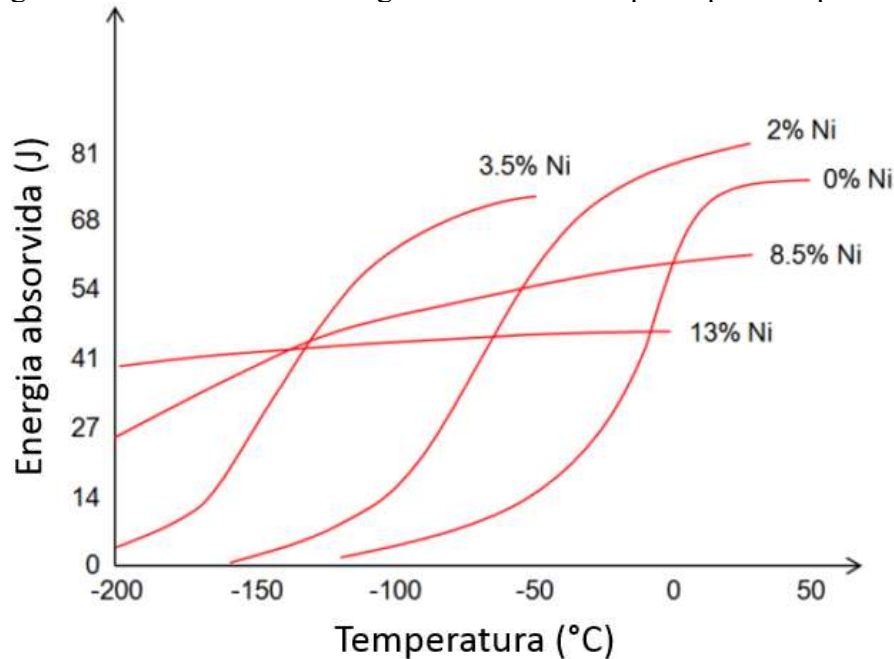
Fonte: Adaptado de referência [23]

Dessa forma, os valores desses dois elementos, fósforo e enxofre, devem ser rigorosamente controlados durante a fabricação dos aços baixo carbono para serviços a baixas temperaturas. Isso pode ser claramente observado na composição química estabelecida nas normas ASTM A203, ASTM A333, ASTM A553 ASTM A645, que determinam valores máximo permitidos para esses elementos.

3.1.3.5 Influência do Níquel

O níquel, metal cuja microestrutura é cúbica de face centrada (CFC), com parâmetro de rede de 3,525 Å, matriz austenítica (γ) [23] e grande influência na temperatura de transição dúctil-frágil, principalmente nos aços com baixo carbono. Além disso, atua como endurecedor da ferrita, não forma quaisquer carbeto nos aços, permanece em solução na ferrita, aumentando sua resistência e tenacidade decorrente do refino de grãos ferríticos. A melhora nas propriedades dos aços baixo carbono ocorre em função de vários efeitos que envolvem o refino do tamanho de grão ferrítico, a distribuição de carbeto, a geração de discordâncias e, em teores mais elevados, a retenção de Austenita, como ocorre no aço 9Ni [28]. Conforme pode ser observado na Figura 9, semelhante à Figura 4, à -140°C há um expressivo aumento da energia absorvida no impacto, em torno de 40J, com a elevação do teor de níquel nos aços baixo carbono.

Figura 9 - Efeito do Ni na energia absorvida no impacto pela temperatura

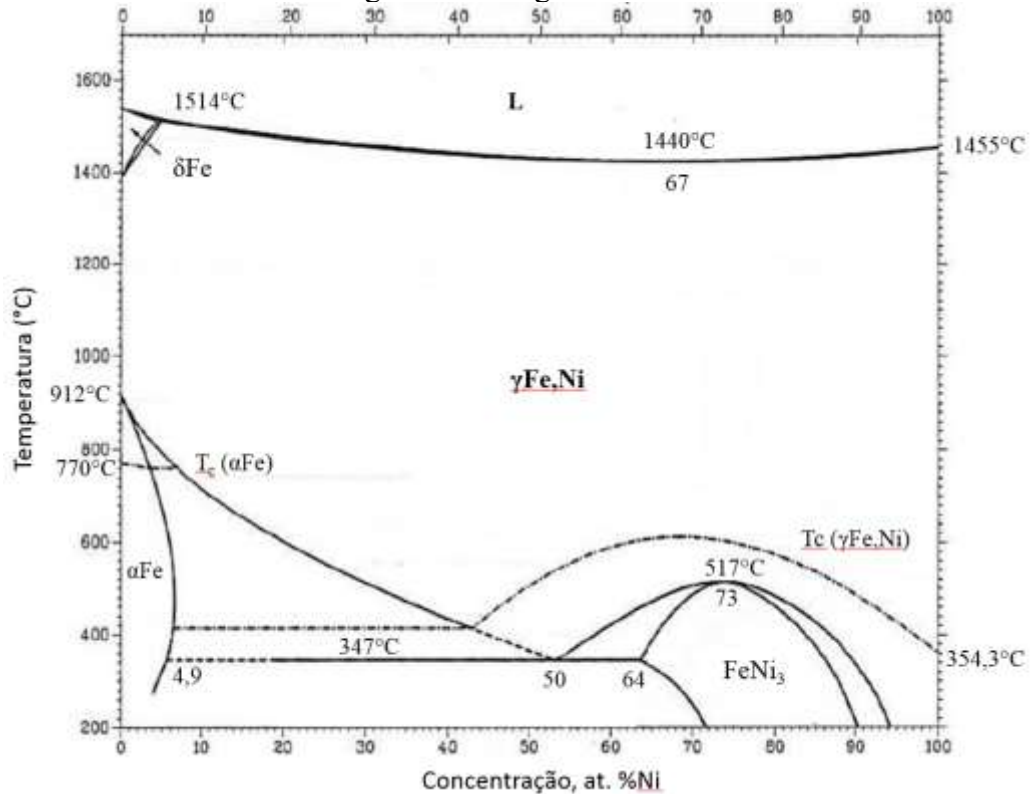


Fonte: Adaptado de referência [17]

Uma ferramenta que permite observar a influência do níquel nos aços, visualizar as fases presentes e determinar as propriedades mecânicas em função dessas fases é o diagrama de equilíbrio Fe-Ni. O diagrama é bastante complexo pela riqueza de transformações que apresenta principalmente em temperaturas relativamente baixas e pela difusão ser lenta nestas ligas [24]. O diagrama exposto na Figura 10 é baseado numa seleção de dados experimentais que apresentam várias transformações e as seguintes fases em equilíbrio [24]:

- i) Fase líquida, L;
- ii) Fase CCC, solução sólida em alta temperatura δ ;
- iii) Fase CFC, solução sólida γ ;
- iv) Fase CCC, solução sólida em baixa temperatura α ;
- v) Composto intermetálico FeNi_3 , que abaixo de 517°C sofre uma transformação ordem-desordem.

Figura 10 - Diagrama Fe-Ni



Fonte: adaptada da referência [24 e 25]

A linha *liquidus* (L) de equilíbrio mostra um mínimo em 1440°C para uma concentração aproximada de 67 at.% de Ni. Uma transformação peritética ocorre próxima a uma concentração de 4% at. Ni ($\text{Ni-L} + \delta \leftrightarrow \gamma$) e a uma temperatura de 1514°C, onde é possível perceber uma região bastante estreita onde existe as duas fases δ e γ . As linhas *solvus* de equilíbrio α/γ são difíceis de serem estabelecidas devido à baixa taxa de difusão para temperaturas abaixo de 800°C [24].

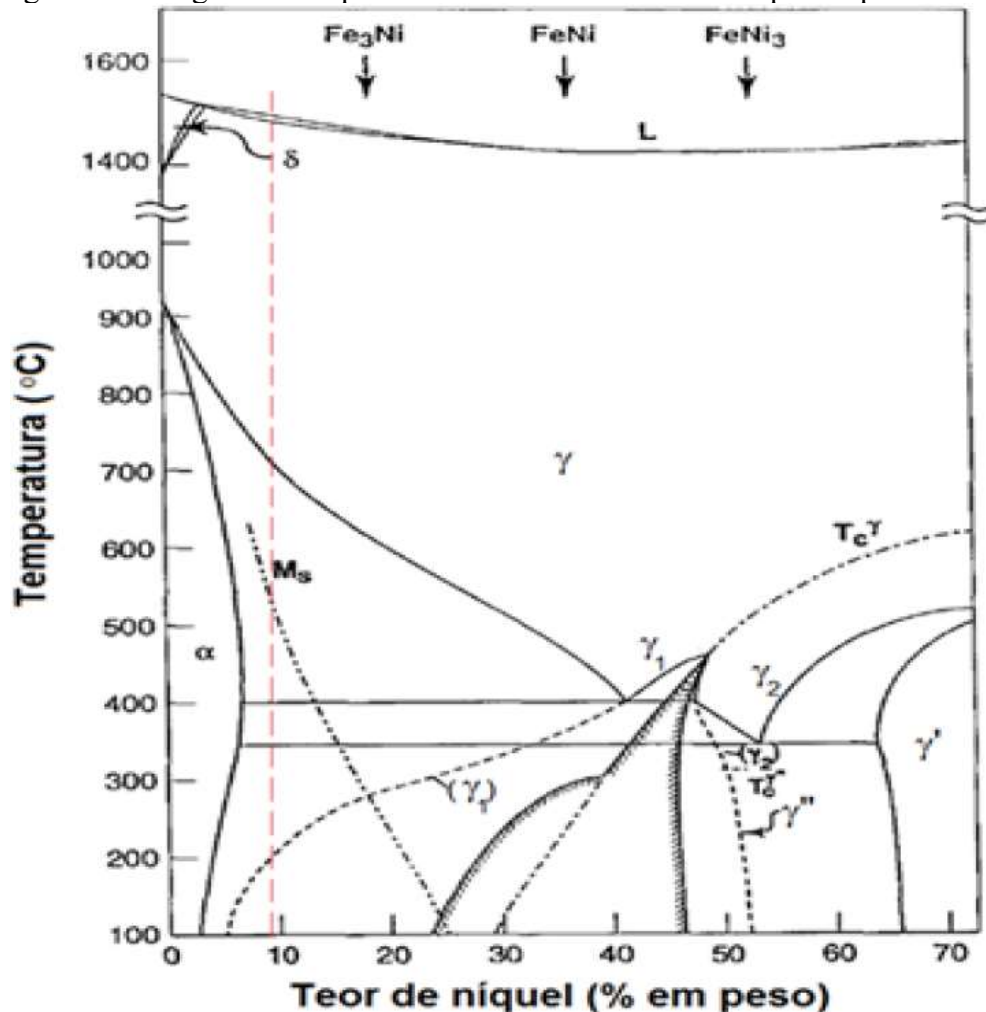
Em temperaturas próximas a 500°C, pode-se encontrar uma fase cúbica de corpo centrado (fase α) na região entre 0-10% at. Ni, uma fase cúbica de face centrada (fase γ) em uma larga faixa de composição 30-100% at. Ni e uma região de coexistência entre fase na faixa 10-30% at. Ni [26].

Uma fase ordenada de FeNi_3 aparece na região de maior concentração de Ni. Na temperatura de 347°C e concentração de 50 at.% de Ni, há uma transformação eutetóide da fase γ para α e FeNi_3 [24].

Posteriormente, Yang et al [27] publicaram um novo diagrama, incorporando dados teóricos e experimentais para temperaturas inferiores a 450°C. Nesse diagrama (Figura 11), é possível perceber uma reação monotetoide $\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$, onde γ_1 é uma fase cfc austenítica

paramagnética, α é uma fase ccc ferrítica e γ_2 é uma fase cfc austenítica ferromagnética em torno de 400°C. Em torno de 345°C, ocorre uma reação eutetoide $\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma'$, onde γ' é Ni_3Fe , e uma lacuna de miscibilidade associada a uma região espinodal a baixas temperaturas [27].

Figura 11 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni de meteoritos compostos por Fe e Ni



Fonte: Adaptado de referência [28]

Esse diagrama proposto por Yang et al [27] foi construído através da observação de meteoritos compostos basicamente por ferro e níquel, através do qual foi possível observar as transformações que ocorrem abaixo de 500°C pela investigação microestrutural e química das fases metálicas. Isso porque, na prática, a difusão de átomos substitucionais é muito lenta nessas faixas de temperatura e o equilíbrio nunca é atingido, diferentemente dos corpos celeste, que resfriam a uma taxa de 0,0094K/ano. Nele, também é possível perceber a curva de magnetização de saturação (M_s) [28].

Observando a Figura 11, é possível observar que, com o aumento do percentual de níquel, a temperatura de transformação da austenita ($\gamma_{\text{Fe,Ni}}$) em ferrita (α) é reduzida. Para valores superiores a 7% de níquel, essa temperatura de transformação deixa de existir.

O níquel também atua tornando os aços ao níquel mais temperáveis, pois este elemento diminui a taxa de resfriamento crítica, deslocando o cotovelo da curva TTT (tempo, temperatura, transformação) para a direita. Assim, o níquel suprime o efeito da ferrita próeutetóide, na sua forma livre, e favorece estruturas martensíticas e bainíticas. Quando combinado com o cromo, produz aços com maior capacidade de endurecimento, resistência ao impacto mais elevada e uma maior resistência à fadiga quando comparados com os aços carbono [28].

3.1.4 Aços 9% Níquel

As pesquisas para o desenvolvimento do aço 9% níquel iniciaram em meados da década de 40 no Estados Unidos pela INCO (The International Nickel Company) com o intuito de obter um aço com boa relação custo-benefício, de alta resistência mecânica e com boa tenacidade em temperaturas criogênicas para ser utilizados com segurança em plantas industriais para produção e armazenamento de gases liquefeitos, como oxigênio, nitrogênio e argônio [14, 15]. Ao mesmo tempo, estudos estavam sendo realizados para avaliar a viabilidade do transporte e armazenamento do gás natural liquefeito [14].

Os resultados das pesquisas com o aço 9Ni foram apresentadas em 1947. Os valores de tenacidade obtidos no ensaio Charpy a uma temperatura de -196°C atingiram os mínimos de 20,0 J requeridos pelo ASME. Sucessos nos testes subsequentes com pequenos vasos de pressão, em 1952, levaram a uma especificação da ASTM e à aprovação pela ASME para o uso na condição duplamente normalizado e revenido e com tratamento térmico para alívio de tensões [14, 15].

Na década de 50, os Estados Unidos, assim como alguns países da Europa, como Reino Unido e França, desenvolveram protótipos de plantas industriais para operação com GNL em larga escala e estudos sobre as propriedades e desempenho dos aços 9Ni continuaram [14].

Em 1960, um trabalho intitulado “*Operation Cryogenics*” foi realizado perante representantes de normas e especificações. Nessa ocasião, nove vasos cilíndricos e retangulares foram testados até a falha com nitrogênio líquido para evidenciar que os vasos fabricados com aço 9Ni e colocado em serviço sem alívio de tensões tinham ótimos resultados quando em

sobrepresão e, de certa forma, mantinham a tenacidade nas temperaturas do nitrogênio líquido. As figuras de 1 a 4 mostram votos dos testes realizados [14].

Figura 12 - Teste de pressão em vaso fabricado com aço 9Ni na condição temperado e revenido seguido de alívio de tensões pós soldagem



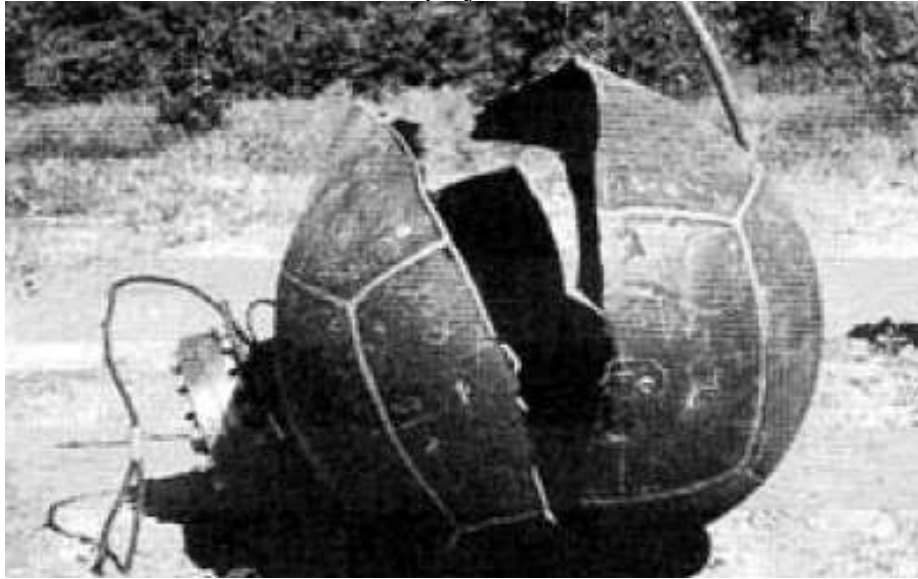
Fonte: MOUNCE (1989)

Figura 13 - Protótipo de tanque de navio em aço 9Ni na condição temperado e revenido, como soldado.



Fonte: MOUNCE (1989)

Figura 14 - Vaso de pressão após falha em tensão 6x superior à operacional de projeto.



Fonte: MOUNCE (1989)

Figura 15 - Vaso de pressão após falha, mostrando fratura dúctil



Fonte: MOUNCE (1989)

Após divulgação dos resultados, o estudo de caso *ASME special Code Case 1308-4* foi publicado em maio de 1963 determinando as tensões de projeto admissíveis para chapas nas condições temperado e revenido, e com dupla normalização e revenido e permitindo o uso do aço 9Ni na condição de apenas soldado [14, 16].

Testes similares foram realizados na Itália e no Japão e, como consequência, o 9Ni foi reconhecido por diversas instituições técnicas pelo mundo para aplicações com GNL [14].

Os aços 9Ni são amplamente utilizados para aplicações criogênicas, principalmente no armazenamento de GNL, possuem composição química nominal de Fe-9Ni-0,8Mn-0,3Si-0,1C e combinam elevada resistência e tenacidade à fratura em temperaturas até, pelo menos, -196°C. Limites de resistência a tração são superiores a 650 Mpa e valores superiores a 100J no teste de impacto podem ser atingidos. Testes de mecânica da fratura como o CTOD (*crack tip opening displacement*) são geralmente realizados na validação do material e valores superiores a 1mm são atingidos [15, 20].

A tendência de reter austenita em temperaturas ambiente quando resfriado ao ar levam os aços 9Ni a serem tratados termicamente de uma forma diferenciada das outras ligas de níquel com menores teores. Normalmente é realizado o tratamento de dupla normalização e revenido ou têmpera e revenido [29].

A especificação ASTM A333 apresenta os requisitos para tubos soldados e sem costura de aços carbono e aços liga destinados a baixas temperaturas e outras aplicações que exigem resistência ao efeito do entalhe. A composição química para vários graus está apresentada na Tabela 4 e é possível perceber que os aços 9Ni estão enquadrados como grau 8 desta norma.

Tabela 4 - Requisitos da composição química para aços enquadrados na ASTM A333

Elemento	Composição, %								
	Grau 1	Grau 3	Grau 3	Grau 6	Grau 7	Grau 8	Grau 9	Grau 10	Grau 11
C (máx)	0,30	0,19	0,12	0,30	0,19	0,13	0,20	0,20	0,10
Mn	0,40 - 1,06	0,31 - 0,64	0,50 - 1,05	0,29 - 1,06	0,90 máx	0,90 máx	0,40 - 1,06	1,15 - 1,50	0,60 máx
P (máx)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,035	0,025
S (máx)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,015	0,025
Si	---	0,18 - 0,37	0,08 - 0,37	0,10 min	0,13 - 0,32	0,13 - 0,32	---	0,10 - 0,35	0,35 máx
Ni	---	3,18 - 3,82	0,47 - 0,98	0,40 máx	2,03 - 2,57	8,40 - 9,60	1,60 - 2,24	0,25 máx	35,0 - 37,0
Cr	---	---	0,44 - 1,01	0,30 máx	---	---	---	0,15 máx	0,50 máx
Cu	---	---	0,40 - 0,75	0,40 máx	---	---	0,75 - 1,25	0,15 máx	---
Al	---	---	0,04 - 0,30	---	---	---	---	0,06 máx	---
V (máx)	---	---	---	0,08	---	---	---	0,12	---
Nb (máx)	---	---	---	0,02	---	---	---	0,05	---
Mo (máx)	---	---	---	0,12	---	---	---	0,05	0,50 máx
Co	---	---	---	---	---	---	---	---	0,50 máx

Fonte: Adaptada de referência [10]

Essa norma também estabelece os tratamentos térmicos aos quais os tubos grau 8 devem ser submetidos pelos fabricantes antes do seu fornecimento. São duas condições:

- a) Temperado e revenido.
- b) Dupla normalização e revenido.

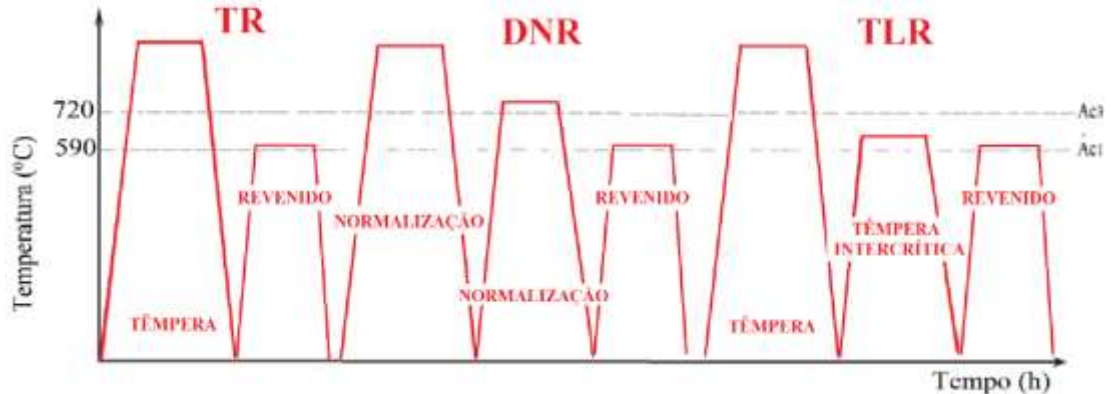
Após a têmpera ou a dupla normalização, o revenido intercrítico é o tratamento que possibilita a formação da austenita reversa e, segundo alguns autores, esta etapa é fundamental para que uma melhor tenacidade seja atingida. Esses tratamentos térmicos serão detalhados nas seções subsequentes.

As chapas para vasos de pressão, por sua vez, são tratadas com as normas ASTM A553, condição temperada e revenida e ASTM A353, duplo normalizado e revenido. Já os flanges, *fittings*, válvulas e outras partes de para serviço em baixas temperaturas tem seus requisitos apresentados na norma ASTM A522 [28].

3.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos para aços ao níquel são descritos em diversas normas a depender da aplicação ao qual o material será selecionado. Os tratamentos de normalização, têmpera e revenimento são utilizados nas normas ASTM A333, ASTM A353, ASTM A553. Além dos tratamentos de têmpera e revenimento (TR) e duplanormalização e revenimento (DNR), um outro tratamento, TRL (têmpera, lamerização (têmpera intercrítica) e revenido), tem sido bastante estudado pelos fabricantes do 9Ni para melhorar suas propriedades criogênicas [28]. Esses tratamentos estão representados esquematicamente na Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática dos tratamentos térmicos do aço 9Ni



Fonte: Referência [28]

Os aços ao níquel, no entanto, são sujeitos à fragilização ao revenido se expostos a temperaturas entre 370 e 540°C por períodos excessivos. Além disso, para os 9Ni, tempos excessivos de revenimento não são desejáveis em função do efeito desestabilizante na austenita que induz a decomposição para martensita após o resfriamento, reduzindo a tenacidade do aço [30].

Nos aços ao níquel, os microconstituintes resultantes dos tratamentos térmicos de dupla normalização e revenido e de têmpera e revenido são listados de maneira resumida na Tabela 5. É possível perceber a presença de martensita e bainita na maioria das condições de tratamento, além da austenita retida em alguns casos, tanto para a condição normalizada quanto para a condição temperada por spray [28].

Tabela 5 - Taxas de resfriamento e microestruturas de chapas na porção média de aços ao níquel temperados com spray e normalizados

Taxa de Resfriamento para diferentes espessuras Normalizada ou Temperada, °C/s					
Espessura	13	55	51	102	
Têmpera Spray (T.S.)	33	11	4	1,4	
Normalização	1	0,5	0,3	0,1	
Microestruturas produzidas nas chapas aços ao níquel em médias espessuras					
Chapa	Tratamento	A203A	A203D	A645	A535-A553
13mm	Norm.	F, P	F, P	F, P, M	M, B
	T.S.	M, F, P	M, F, P	M, (F?)	M, (A)
25mm	Norm.	F, P	F, P	F, P	M, B
	T.S.	F, P, (M?)	F, M, P	M, F, P	M, (A)
51mm	Norm.	F, P	F, P	F, P	M, B
	T.S.	F, P	F, P	F, M, P	M, (A)
102mm	Norm.	F, P	F, P	F, P	M, B
	T.S.	F, P	F, P	F, P, M	M, B

Fonte: Referência [28]

Nota 1: As normas ASTM A203 e A645 são as normas de fabricação das ligas com 3 e 6% de níquel respectivamente.

Nota 2: F = ferrita proeutetóide, P = perlita, M = martensita, B = bainita, A = austenita retida

3.2.1 Têmpera e revenido

Para os aços 9Ni, a norma ASTM A333 estabelece as condições para realização de têmpera e revenimento. O material deve ser aquecido até uma temperatura uniforme de 800 +/- 15 °C e mantido nesta temperatura na proporção de 1h/pol de espessura, mas em nenhum caso inferior a 15 minutos, seguido do resfriamento por imersão em água em circulação. Em seguida, deve ser reaquecido até uma temperatura uniforme na faixa de 565 a 605°C e mantido nesta faixa por um tempo mínimo na proporção de 1h/pol de espessura, mas em nenhum caso inferior a 15 minutos, seguido do resfriamento no ar ou água, a uma taxa não inferior a 165°C/h [10].

Já a norma ASTM A553, para o mesmo material, indica um aquecimento entre 800 a 925°C durante tempo suficiente para obter temperatura uniforme durante toda espessura da chapa, seguido do resfriamento em meio líquido. Em seguida, o revenimento deve ser realizado entre as temperaturas de 565 e 635°C durante um tempo mínimo de 30min/pol, porém nunca inferior a 15min, e posteriormente resfriado a uma taxa não inferior a 165°C/h [12].

O aço 9Ni na condição de temperado apresenta uma microestrutura de martensita em ripas no interior do grão austenítico prévio.

3.2.2 Dupla Normalização e Revenimento

Para os aços 9Ni, tanto a norma ASTM A333 quanto a ASTM A353, estabelecem a dupla normalização seguida de revenimento. O procedimento indica o aquecimento até uma temperatura uniforme de 900 +/- 15 °C e manutenção nesta temperatura na proporção de 1h/pol de espessura, mas em nenhum caso inferior a 15 minutos, seguido do resfriamento ao ar. Reaquecimento até uma temperatura uniforme de 790 +/- 15 °C e manutenção nesta faixa por um tempo mínimo na proporção de 1h/pol de espessura, mas em nenhum caso inferior a 15 minutos, seguido do resfriamento ao ar. Reaquecimento até uma temperatura uniforme dentro do intervalo de 565 a 605 °C, mantendo nesta temperatura por um tempo mínimo de 1 h / pol. de espessura, mas em nenhum caso inferior a 15 min. Em seguida, resfriamento ao ar ou em água a uma taxa não inferior a 165°C/h [10 e 11].

Nesses aços, a primeira normalização produz martensita e bainita. A segunda normalização produz grãos finos de austenita que se transforma em martensita e bainita. O revenimento causa a reversão de 10 a 15% de austenita, que fica retida após o resfriamento ao

ar ou água. Essa austenita retida mostrou-se essencial para aumento da tenacidade em baixas temperaturas [30].

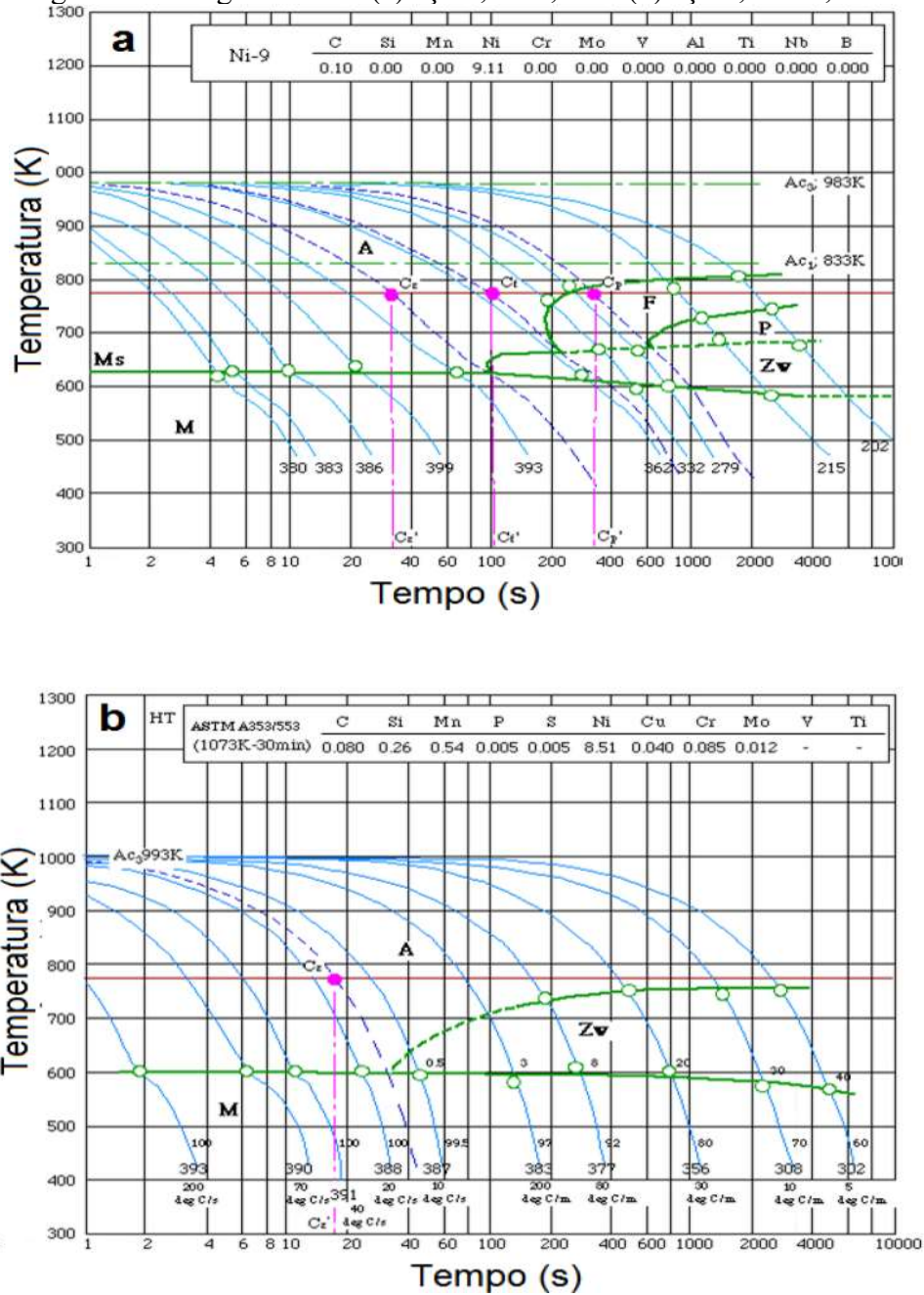
3.2.3 *Curva TRC*

Os tratamentos térmicos isotérmicos não são os mais práticos de serem conduzidos, pois uma liga deve ser resfriada rapidamente e mantida a uma temperatura elevada desde uma temperatura mais alta, acima da temperatura eutetóide. A maioria dos tratamentos térmicos para aços envolve o resfriamento contínuo de uma amostra até a temperatura ambiente. Para uma situação de tratamento contínuo, o tempo exigido para que uma reação tenha o seu início e seu término é retardado. Dessa forma as curvas isotérmicas são deslocadas para tempos mais longos e para temperatura menores. O gráfico contendo essas curvas modificadas para início e término da reação é conhecido por Diagrama de Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC) ou *Continuous Cooling Transformation (CCT)*.

Os aços níquel são facilmente temperáveis porque o níquel diminui a taxa de resfriamento crítica deslocando o cotovelo da curva para direita. Pelo seu efeito na curva de curva de resfriamento contínuo (CCT), o níquel suprime a ferrita proeutetóide, na sua forma livre, e favorece as estruturas martensíticas e bainíticas. Pense & Stout (1975) afirmam que em solução sólida, o níquel facilita a nucleação homogênea de discordâncias em baixas temperaturas e, desta forma, diminui a tensão de escoamento relativa para os mesmos níveis de força coesiva, resultando, assim, em um ganho na tenacidade. Em teores de níquel mais elevados, a temperatura de término da transformação martensítica é abaixada e um percentual considerável de austenita retida pode estar presente melhorando os resultados de ensaio Charpy em baixas temperaturas [28].

Os diagramas de resfriamento contínuo (TRC) mostram, na Figura 17, as diferenças relativas do aço 9Ni, com a pequenas mudanças na composição química e nas diferentes taxas de resfriamento.

Figura 17 - Diagrama CCT (a) aço 0,1C-9,11Ni (b) aço 0,08C-8,51Ni



Fonte: Referência [28]

Na Figura 17 (a) o diagrama se refere a um aço 9Ni com uma composição de 0,10C-9,11Ni em peso e apresenta, para taxas de resfriamento mais lentas, além da martensita, há a presença de bainita (Zw), ferrita (F) e perlita (P). Já na Figura 17 (b), a mudança de composição para 0,08C-8,51Ni-0,54Mn fez com que a ferrita e perlita desaparecessem, fazendo com que somente fosse estável a martensita e a bainita, ratificando a sensibilidade do aço 9Ni à pequenas variações na composição [28].

3.3 Aspectos da Transformação Martensítica

3.3.1 Considerações Gerais e Nucleação

O tratamento térmico de têmpera do aço é um processo conhecido a mais de 3000 anos [31] e foi considerada durante séculos como uma das maravilhas da natureza. Somente por volta de 1895, quando Osmond descreveu a microestrutura de um aço temperado, o termo *martensita* foi introduzido. Esse termo foi originalmente utilizado para designar o constituinte resultante da decomposição da austenita durante a têmpera dos aços comuns. Posteriormente, observou-se que algumas ligas não ferrosas também sofriam este tipo de reação e, assim, o termo se estendeu para qualquer produto de uma transformação adifusional assistida por tensão [32].

Segundo Meyers e Chawla (1982), a martensita é o nome dado a qualquer produto de uma transformação na qual uma fase estável em altas temperaturas é resfriada bruscamente sem que haja tempo para a formação de produtos difusionais. Esses autores também ilustram que a transformação martensítica está presente em vários sistemas, como: metais puros, soluções sólidas, compostos intermetálicos e materiais cerâmicos [31]. A Tabela 6 apresenta alguns sistemas nos quais a transformação martensítica foi verificada.

Tabela 6 - Alguns sistemas onde a transformação martensita está presente e as respectivas mudanças de estruturas cristalinas verificadas entre a fase matriz e a fase produto.

Sistema	Mudança estrutural
Fe-Ni	CFC → CCC
Fe-C, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C e Fe-Mn-C	CFC → TCC
In-Tl, Mn-Cu	CFC → TFC
Cu-Zn, Cu-Sn	CCC → TFC

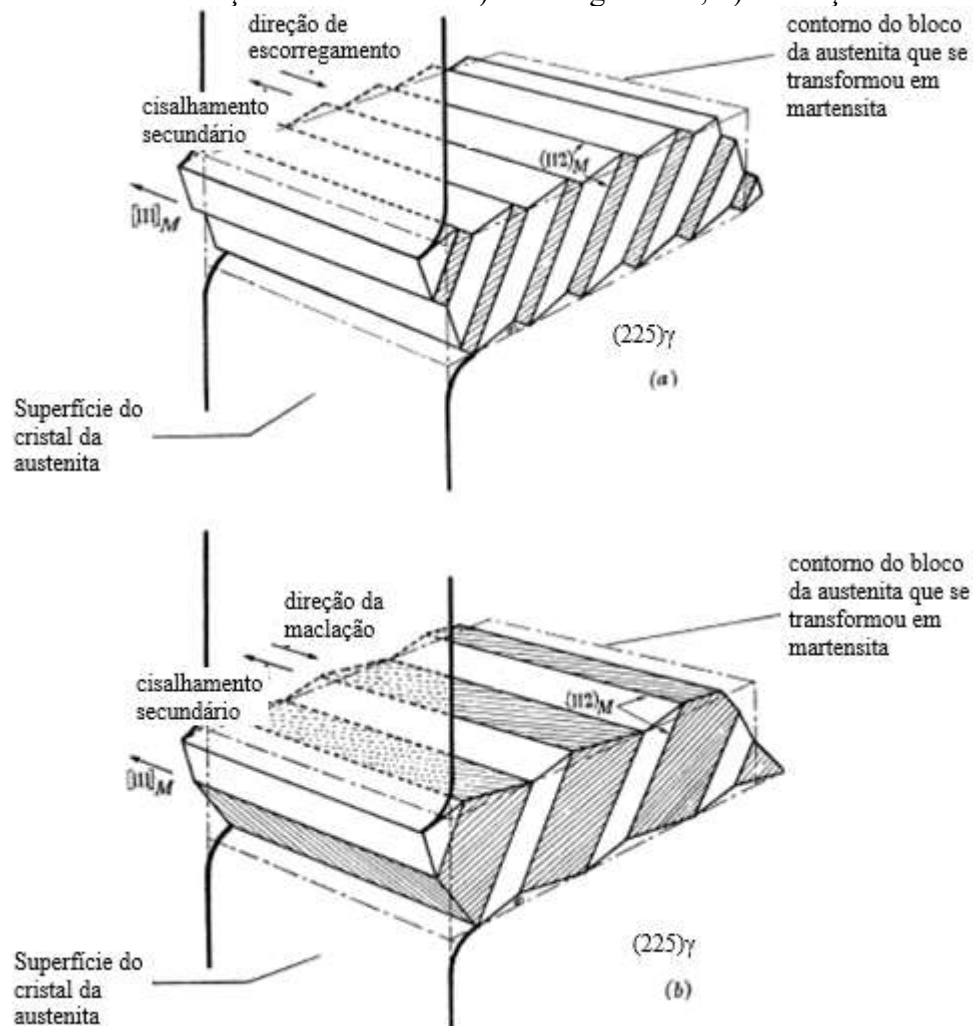
Fonte: Adaptada de [31, 34]

A nucleação martensítica é um processo ainda não muito bem entendido nas ligas ferrosas e é produzida por meio de um processo de nucleação heterogênea, já que esta tem lugar preferencial em contornos de grãos e/ou defeitos. A dificuldade de entendimento do processo advém do fato de que a velocidade de nucleação é muito alta, assim como a velocidade de crescimento que é comparável à velocidade do som no metal. Uma placa de martensita, por exemplo, atinge seu tamanho máximo em um intervalo de tempo entre 10^{-5} a 10^{-7} segundos [34].

Ainda de acordo com Meyers e Chawla (1982), a transformação martensítica consiste num processo de acomodação, em que a fase estável em alta temperatura se distorce dando origem a uma fase metaestável [31]. Porter (2009) afirma que nesse tipo de transformação, os átomos de soluto experimentam uma mudança de posição menor que a distância interatômica e, pelo fato de o movimento se dar de forma cooperativa, ele é denominado displacivo ou por cisalhamento. Por outro lado, nas reações difusionais em que os átomos se movimentam de forma aleatória, o movimento é denominado reconstrutivo [33].

No caso das martensitas oriundas de ligas à base de ferro, admite-se que por meio da deformação de Bain é obtido o reticulado da martensita a partir da austenita, uma transformação do reticulado original CFC em um reticulado TCC, já que essa deformação corresponde aos menores deslocamentos atômicos e energia de deformação mínima. Esta deformação global e homogênea, combinada com uma não-homogênea em escala atômica (reticulado invariante), permite obter uma interface não distorcida com bom ajuste atômico. Admite-se ainda que a deformação não-homogênea do reticulado invariante resulta do movimento de discordâncias associado com deformação por escorregamento ou por maclação. Qualquer um desses processos é capaz de acomodar o desajuste atômico que, de outro modo, teria que ocorrer na interface austenita/martensita por força da deformação, deixando de ser uma interface não distorcida, provocando a alteração macroscópica de forma. Na Figura 18, os dois tipos de deformação de reticulado invariante que ocorrem em uma lamela de martensita são esquematizados. É possível perceber que a ripa de martensita formada origina um relevo na superfície e que o plano de hábito é preservado pela acomodação conseguida por escorregamento (Figura 18 (a)) ou por maclação (Figura 18 (b)). O resultado é uma interface macroscopicamente plana que contém irregularidades em uma escala microscópica [37].

Figura 18 - Formação de uma lamela de martensita, ilustrando ambos os tipos de deformação do reticulado: a) escorregamento; b) maclação



Fonte: adaptada da referência [38]

As transformações martensíticas são divididas em dois grupos principais: Martensita Atérmica e Martensita Isotérmica. Na primeira, e mais comum, a reação prossegue como resultado da mudança da temperatura e a quantidade de martensita formada depende só da temperatura, independente do tempo. A segunda cresce isotermicamente, ou seja, a transformação prossegue com o tempo [35]. Alguns autores também citam a transformação explosiva ou por explosão. Esta última é caracterizada pelo seu início com formação de apreciável quantidade de martensita, liberação de calor e emissão sonora. Esses fenômenos resultam de um processo autocatalítico cujo mecanismo é o acoplamento cooperativo das deformações associadas à formação dos cristais de martensita. A explosão martensítica pode ser relacionada à cristalografia da transformação e ao fenômeno da estabilização térmica. Após a

explosão, a transformação prossegue de maneira semelhante à transformação atérmica sendo afetada pelos mesmos fatores já conhecidos [31].

A transformação atérmica é típica de aços carbono e de baixa liga, ocorrendo somente pela redução da temperatura e iniciando a uma temperatura M_i . Durante o processo de resfriamento, se a amostra for mantida em uma temperatura isotérmica, abaixo de M_i , e acima de M_f , a reação cessará no momento em que toda a amostra estiver na presente temperatura. Não haverá crescimento da fase até que a temperatura novamente decresça. Logo, o processo de nucleação do cristal é ausente de ativação térmica [36].

Uma possível explicação para o caráter atérmico é o fato de a austenita vizinha a uma placa de martensita ser fortemente deformada pela reação. Como os volumes das duas fases são diferentes, a martensita pode ter seu crescimento condicionado à resistência mecânica da fase mãe (austenita) [36].

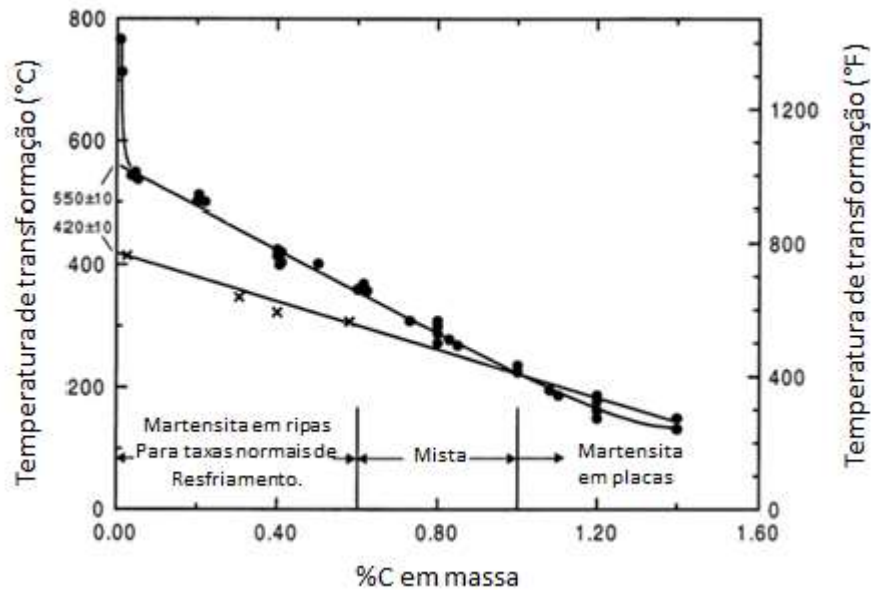
O segundo tipo de transformação é denominado isotérmico. A quantidade de martensita formada é função da temperatura isotérmica de tratamento e, principalmente, função do tempo. Assim, as transformações martensíticas isotérmicas se diferenciam das transformações atérmicas por serem dependentes do tempo.

Na transformação isotérmica, o aumento inicial na taxa de transformação é devido à nucleação autocatalítica, na qual as primeiras martensitas formadas produzem outros locais de nucleação de placas de martensita, causando o subsequente aumento da taxa de nucleação. A reação isotérmica inicia-se de forma lenta, sofre aceleração pronunciada devido à autocatálise e termina antes que toda a austenita seja consumida, essa quantidade de austenita transformada aumenta com o decréscimo da temperatura da reação. Entretanto, com o passar do tempo, a taxa de formação da martensita diminui e isto ocorre em virtude do chamado efeito de particionamento, isto é, a fração de volume transformado por evento de nucleação decresce progressivamente à medida que a fração volumétrica da fase mãe austenítica se divide em quantidades cada vez menores. Esse comportamento é observado em certas ligas de Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Cr-C, Fe-Ni e Fe-Ni-C [36].

3.3.2 Morfologia e cristalografia da Martensita em aços

As duas morfologias da martensita que podem ser destacadas nos aços carbonos tratados termicamente são: em ripas e em placas. A Figura 19 mostra os valores de M_i em função do teor de carbono, %C em massa, em que as duas morfologias se formam.

Figura 19 - Morfologia da martensita e temperatura M_i em função do teor de carbono em Ligas Fe-C



Fonte: Adaptada da referência [39]

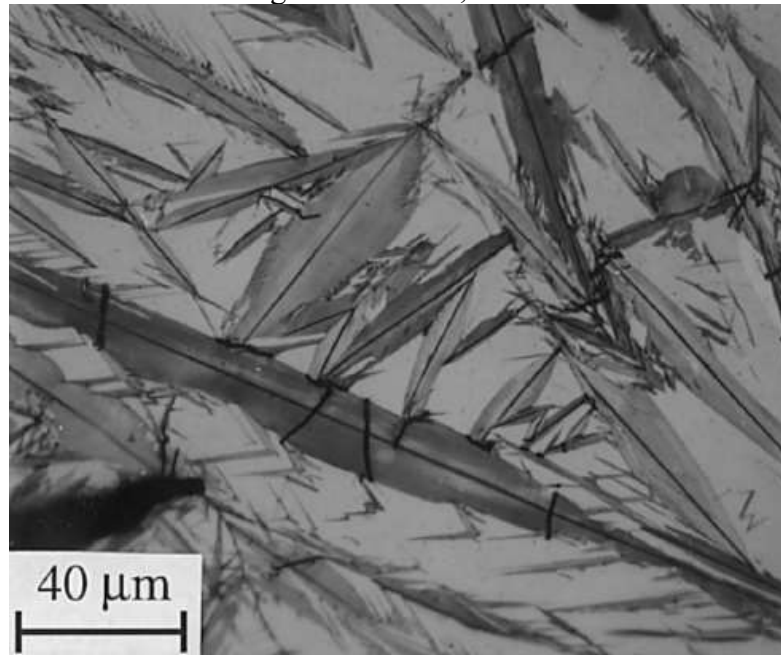
Os termos “ripa” e “placa”, portanto, referem-se as formas tridimensionais do cristal individual da martensita. Em amostras metalográficas, seções através das ripas ou placas de martensita são reveladas por polimento e ataque químico [40]. Exemplos desses dois tipos de morfologia podem ser observados nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 - Morfologia da martensita em ripas em um aço 4140 temperado



Fonte: Adaptado de referência [40]

Figura 21 - Microestrutura da martensita em placa em uma liga Fe-C com 1,86%C

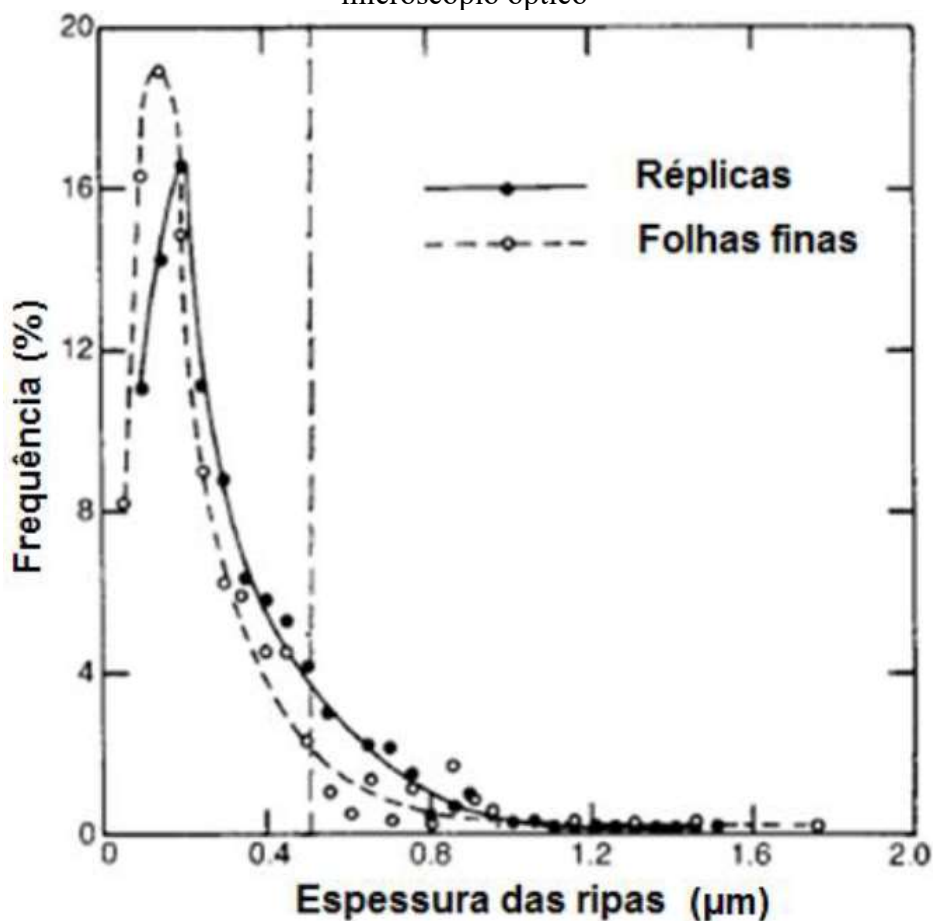


Fonte: Adaptado de referência [39]

A dificuldade em distinguir as unidades martensíticas na Figura 20 se deve a grande parte das ripas possuírem largura inferior a resolução do microscópio ótico. A Figura 22 mostra, para um aço Fe-0,2C, a distribuição das larguras dos cristais de martensita em ripas obtidas através da microscopia eletrônica através das técnicas de preparação por folhas finas e réplicas.

É possível observar que a maioria das ripas tem larguras menores que $0,5 \mu\text{m}$, limite de resolução do microscópio óptico. Algumas ripas possuem larguras de até $2 \mu\text{m}$, e essas ripas maiores seriam visíveis ao microscópio óptico. Essa dimensão muito fina da maioria das ripas em um pacote de martensita de baixo ou médio carbono dificultou, ao longo dos anos, a caracterização da martensita em ripa [40].

Figura 22 - Distribuição das larguras dos cristais de martensita em ripas no aço Fe-0,2C. A linha vertical ilustra a resolução limite do microscópio óptico

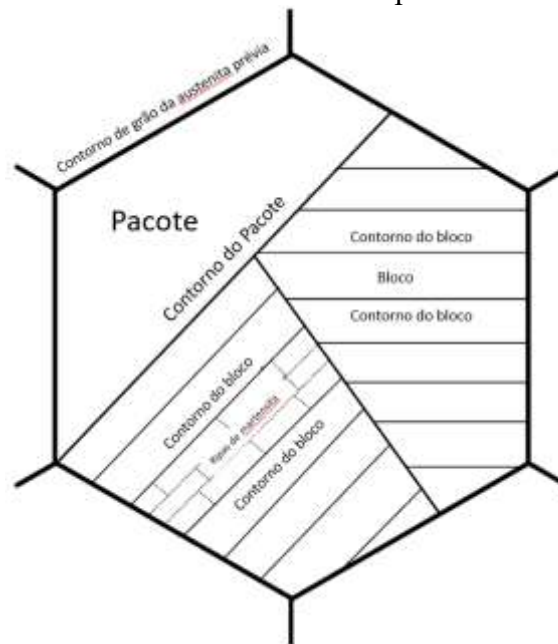


Fonte: Adaptado de referência [40]

Essas martensitas em ripas formadas em aços com baixo e médio carbono consistem no empilhamento de cristais em forma de ripas. Nesses aços, a maior parte dos cristais em um grupo paralelo possuem a mesma orientação cristalográfica e os grupos paralelos são chamados de blocos. À medida que a concentração de carbono aumenta, os cristais paralelos ou quase paralelos em um grupo podem apresentar diferentes planos de hábito, que são comumente variações dos planos da família $\{557\}_A$, próximos de planos da família $\{111\}_A$. Esses grupos,

que podem ser entendidos como um conjunto de blocos, são denominados pacotes [39]. A representação esquemática de blocos e pacotes pode ser observada na Figura 23.

Figura 23 - Hierarquia microestrutural da estrutura martensítica em ripas



Fonte: Adaptado de referência [41]

Maki et al (1980) também representaram de maneira esquemática a formação de blocos e pacotes, mas também incluíram o efeito do teor de carbono na morfologia da nucleação martensítica. Essa representação pode ser observada na Figura 24 [42].

Figura 24 - Hierarquia microestrutural da estrutura martensítica em ripas e morfologia da nucleação martensítica.



Teor de Carbono (wt%)				
0.1 - 0.2%	0.3%	0.4%	0.6%	0.8%

Fonte: adaptada da referência [42]

Do ponto de vista cristalográfico, a martensita nas ligas ferrosas é usualmente uma solução sólida supersaturada de carbono no ferro e tem uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida da ferrita com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A tetragonalidade pode ser medida pelo coeficiente c/a entre os eixos, conforme equação (1), e aumenta com o teor de carbono [37].

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045\%pC \quad (1)$$

As letras “a” e “c” são dimensões do reticulado da martensita e %p é a porcentagem em peso. É possível perceber a partir da equação que, para um teor nulo de carbono, as dimensões de “a” e “c” são iguais, demonstrando que a estrutura é CCC.

A explicação à tetragonalidade é baseada na minimização da energia livre, de origem elástica, causada pela distorção do reticulado pelos átomos de carbono. O reticulado de ferrita com carbono dissolvido intersticialmente, adquire a estrutura com energia livre mínima, energia essa que é menor na estrutura tetragonal do que na estrutura cúbica, ou seja, a energia livre dos átomos de carbono ordenados em determinadas posições do cristal é menor do que se eles tivessem uma distribuição ao acaso [43].

Outro aspecto cristalográfico trata da existência de uma correspondência entre a austenita e a martensita, que indica que a vizinhança dos átomos não é alterada pela

transformação, ou seja, a transformação se efetua devido a um movimento coordenado dos átomos, sendo o movimento de cada átomo menor que uma distância interatômica. Essa característica da transformação martensítica a classifica como uma transformação militar, a qual ocorre preferencialmente a baixas temperaturas [36].

Como as redes cristalinas da austenita e da martensita são diferentes, a acomodação de ambas ao longo da interface é muito difícil, o que leva a interface α - γ ser do tipo semicoerente, isto é, o desajuste crescente entre as duas redes é absorvido periodicamente por uma discordância [36].

Os mais importantes mecanismos que descrevem estes movimentos atômicos são aqueles desenvolvidos por Bain em 1924, Kurdjumov e Sachs em 1930, Wassermann em 1933, Nishiyama em 1934 e Greninger e Troiano em 1949. Eles consideram fatos tais como a orientação do cristal produto em relação à rede da fase mãe, e o plano de hábito ou plano da fase mãe no qual o cristal da martensita se forma.

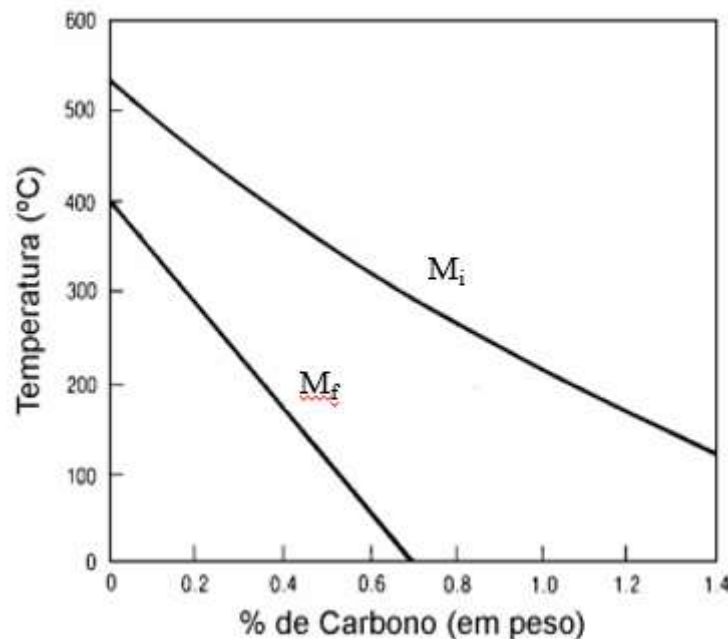
Os procedimentos de modelagem cristalográfica das transformações de fase, associados a programas para previsão das texturas de transformação, são de grande importância tecnológica, pois permitem o planejamento de processamentos termomecânicos, com o objetivo de desenvolver microestruturas específicas para cada liga, em cada aplicação, abrindo, assim o caminho para o controle e otimização do comportamento mecânico através das transformações de fase.

3.3.3 *Austenita retida e reversa*

Em aços, a austenita é estável para temperaturas acima das linhas A_{c3} e A_{cm} do diagrama de fases. Durante o resfriamento, a austenita torna-se instável e se decompõe em novos constituintes que dependem da taxa de resfriamento e da composição química do aço. Quando a transformação envolve processo de difusão, toda a austenita se transforma em ferrita, perlita ou bainita. Porém, quando a taxa de resfriamento é elevada, o processo de transformação deixa de ser difusional e a austenita se transforma em martensita por cisalhamento, sendo possível que alguma porcentagem de austenita continue estável a temperatura ambiente [45]. A austenita é chamada de retida, quando remanesce do tratamento térmico de têmpera (temperatura M_i abaixo da temperatura ambiente) e é chamada reversa, quando nucleada após tratamento de revenimento.

Para que ocorra a transformação de toda a austenita em martensita, é necessário que ao final da têmpera o material atinja a temperatura final de transformação martensítica M_f . As temperaturas de transformação martensítica inicial e final, M_i e M_f , respectivamente, são dependentes do tipo e porcentagem de elementos de liga e, principalmente, da porcentagem de carbono no aço. A Figura 25 mostra a variação das temperaturas M_i e M_f em função da porcentagem de carbono do aço. Para altas porcentagens de carbono, 0,7 – 0,8%, a temperatura M_f se situa abaixo da temperatura ambiente, o que impede que a transformação chegue ao final durante a têmpera, fazendo com que a parte da austenita fique retida na microestrutura [45].

Figura 25 - Variação das temperaturas M_i e M_f em função da porcentagem de carbono do aço



Fonte: adaptada da Referência [46]

A presença de austenita retida em microestrutura multifásica é garantida por um tratamento que se inicia numa temperatura na qual a austenita é estável, seguido de resfriamento rápido, até uma temperatura dentro do intervalo de formação da bainita, sendo mantida nesta temperatura por um certo intervalo de tempo, passado o qual segue-se um novo resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Ao longo deste processo e enquanto a ferrita e bainita vão se formando, o carbono segregado destas fases se acumula na austenita, aumentando sua estabilidade e favorecendo as condições que procuram evitar a transformação martensítica por resfriamento [47].

Algumas equações empíricas servem para o cálculo aproximado da temperatura M_i em função da composição química do aço. A equação 2 publicada por HAYNES (1966) [49] é válida para aços com até 0,5% de carbono e a equação 3 publicada por ANDREWS (1965) [50] é válida para aços com até 0,6% de carbono. Ambas mostram a forte influência do carbono sobre a temperatura M_i e a influência moderada dos elementos de ligas substitucionais que têm como principal função o aumento da temperabilidade do aço [48].

$$M_i(^{\circ}\text{C}) = 561 - 474\text{C} - 33\text{Mn} - 17\text{Ni} - 17\text{Cr} - 21\text{Mo} \quad (2)$$

$$M_i(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\text{C} - 30,4\text{Mn} - 12,1\text{Cr} - 17,7\text{Ni} - 7,5\text{Mo} \quad (3)$$

O carbono é o elemento químico mais importante para a estabilização da austenita retida na temperatura ambiente, de modo que, quanto maior sua concentração, maior a estabilidade desta fase [51]. O enriquecimento de carbono na austenita começa desde o campo intercrítico, quando se estabelecem as condições termodinâmicas para o crescimento da ferrita. No campo de formação da bainita a segregação do carbono enriquece a austenita remanescente até um máximo de 2 % em massa, a partir do qual inicia a precipitação dos carbonetos [52].

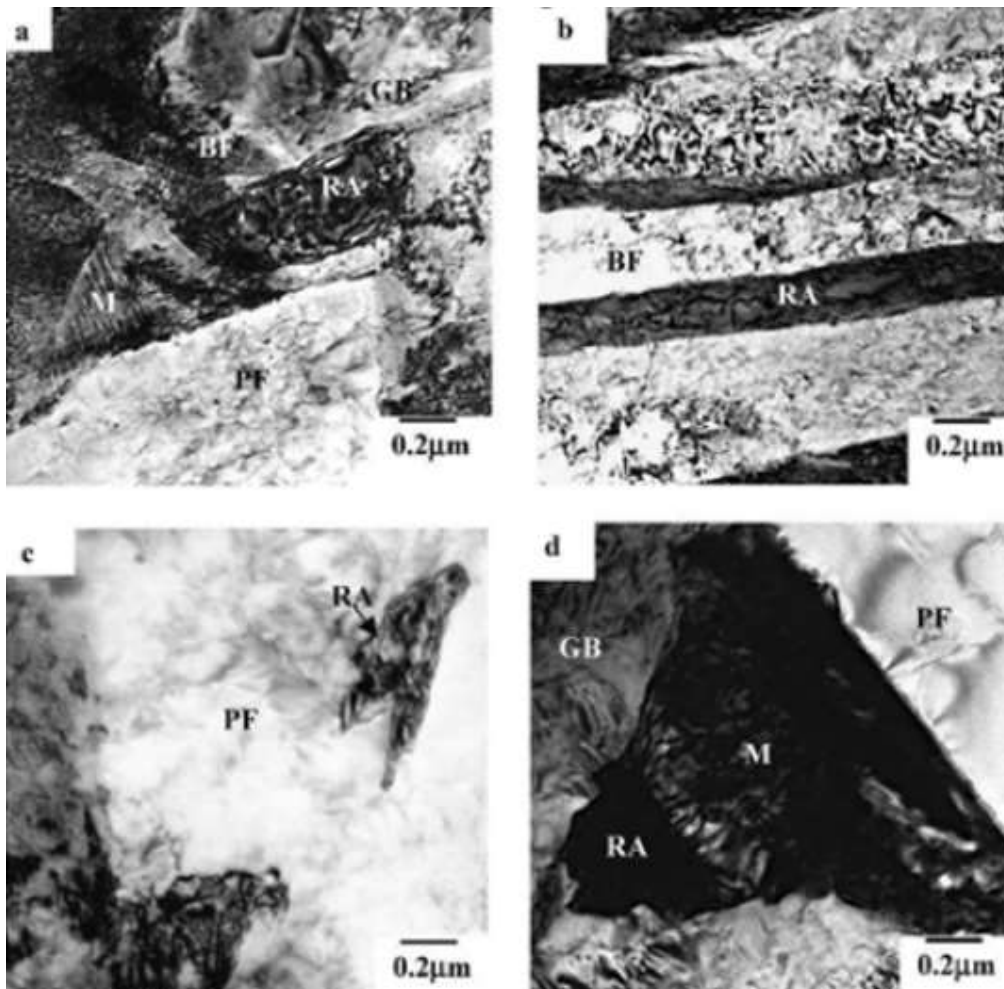
O tamanho do grão da austenita tem relação direta com a região de sua formação, ou na região do diagrama TTT (Temperatura, Tempo, Transformação) em que só existe esta fase. Nesta região, os grãos de austenita se tornam maiores à medida que a temperatura aumenta dentro de um intervalo de tempo suficiente, pois é justamente a energia térmica que estimula seu crescimento [53]. Verifica-se que grãos menores de austenita são mais favoráveis para a estabilização da austenita retida, visto que o aumento da área entre seus contornos diminui uma eventual concentração de impurezas, capazes de deteriorar a coesão entre os grãos [54].

O tamanho de grão da austenita está inversamente relacionado com sua estabilidade. TIMOKHINA et al, (2004) verificaram que dimensões maiores do que 1 μm para grãos de austenita retida reduzem sensivelmente sua estabilidade [55]. Quanto à morfologia da austenita retida, ela tem relação direta com as fases que lhe circundam. De acordo com DIMATTEO e co-autores (2005), existem cinco diferentes tipos de morfologia para a austenita: bloco cercado por ferrita poligonal, bloco ou camadas cercadas por ferrita acicular, bloco ou camadas cercadas por bainita, camadas separadas por ripas de martensita, constituinte martensita-austenita (MA) [56]. A vizinhança exerce influência na estabilidade da austenita, uma vez que pressão metalostática e eventuais discordâncias cristalográficas entre fases adjacentes podem afetar a cinética de formação para uma nova microestrutura [57]. Neste sentido, a austenita presente

entre camadas de ferrita bainítica é mais estável do que na ferrita poligonal, pois concentra mais carbono durante a formação da bainita, enquanto a pressão metalostática exercida pela bainita pode impedir uma decomposição prematura da austenita em martensita que, por sua vez, conforme já foi observado, compromete a estabilidade da austenita estando em contato com ela.

Na Figura 26 estão retratadas algumas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, exibindo diferentes morfologias de austenita retida e fases vizinhas mais comumente observadas.

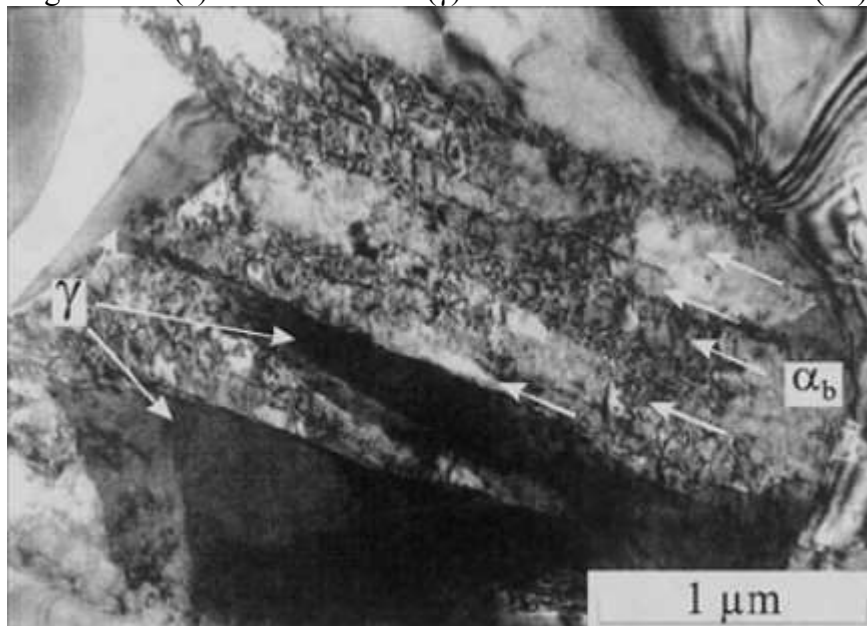
Figura 26 - Imagens obtidas por MET. A austenita retida RA se apresenta em diferentes morfologias e vizinhanças: (a) encravada na bainita granular GB; (b) Entre camadas de ferrita bainítica BF; (c) ao lado de ferrita poligonal PF e (d) como constituinte martensita-austenita RA/M



Fonte: Adaptada de Referência [55]

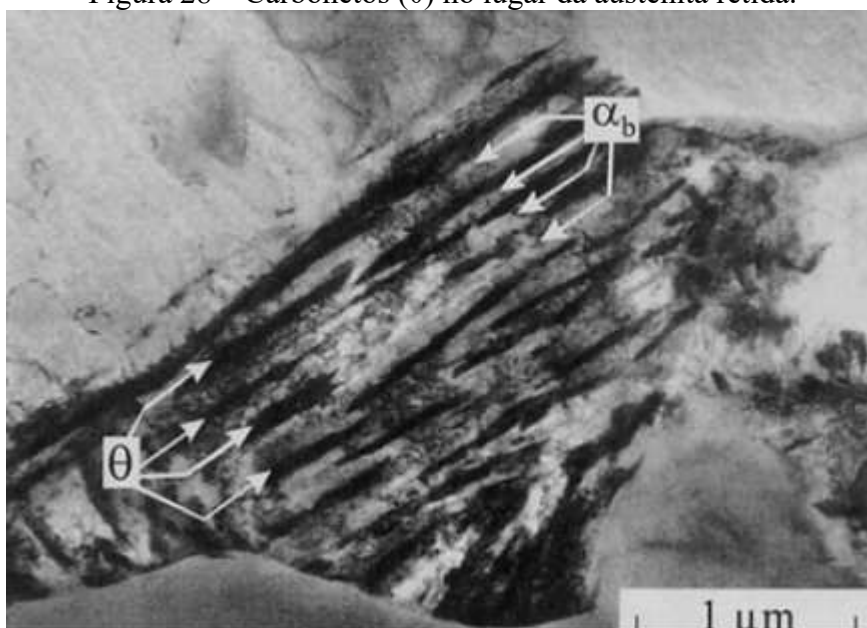
Conforme as condições e por ser metaestável, a austenita pode dar lugar aos carbonetos (ZAREI-HANZAKI et al, 1995), comprometendo a obtenção das propriedades desejadas. Na Figura 27 e 28 estão retratadas duas micrografias da bainita, uma com austenita retida e outra com carbonetos em seu lugar, obtidas por microscopia eletrônica de varredura [58].

Figura 27 – (a) Austenita retida (γ) ao lado de ferrita bainítica (α_b)



Fonte: Adaptada de Referência [58]

Figura 28 – Carbonetos (θ) no lugar da austenita retida.



Fonte: Adaptada de Referência [58]

No que se refere às propriedades mecânicas, um aço pode ser avaliado por meio de alguns parâmetros, dentre os quais destacam-se:

- *Tensão limite de escoamento* (LE), que corresponde ao valor da tensão aplicada, a partir da qual se inicia a deformação plástica do material, isto é, sua deformação permanente.

- *Limite de resistência à tração* (RT), que corresponde à tensão máxima em que o material é capaz de suportar até a fratura.

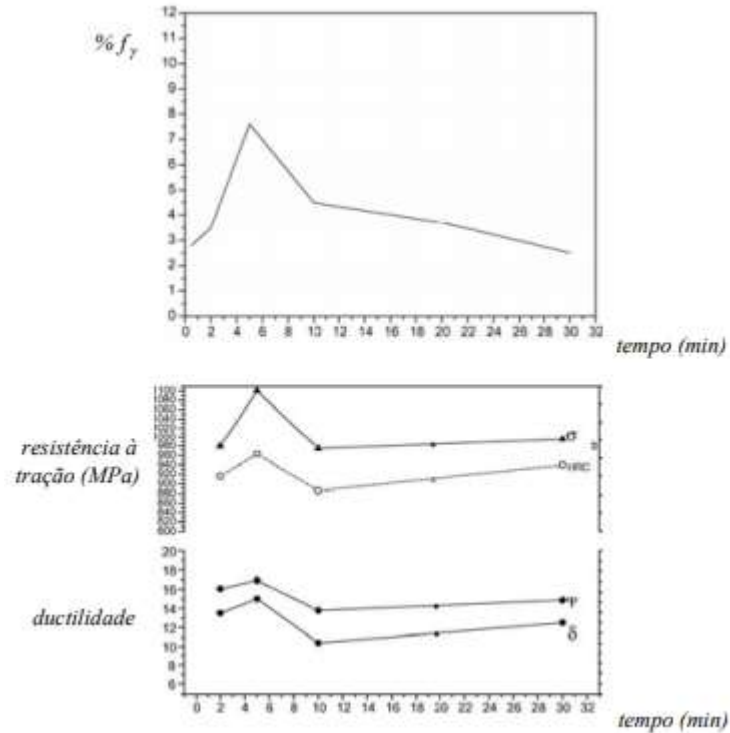
- *Ductilidade*, a qual mede o grau de deformação plástica suportada até a fratura.

- *Tenacidade*, que corresponde à capacidade do material absorver energia deformando-se plasticamente até a ruptura.

A martensita favorece a resistência mecânica, enquanto uma significativa quantidade de austenita retida de alta estabilidade (além da bainita e ferrita) conduz a elevados valores de alongamento [55].

Na relação gráfica mostrada na Figura 29, a otimização da resistência à tração e ductilidade se verifica quando a fração de austenita retida na temperatura ambiente atinge um máximo.

Figura 29 - Comparação gráfica entre a fração de austenita retida com resistência à tração e ductilidade, ambas em função do mesmo tempo de austêmpera

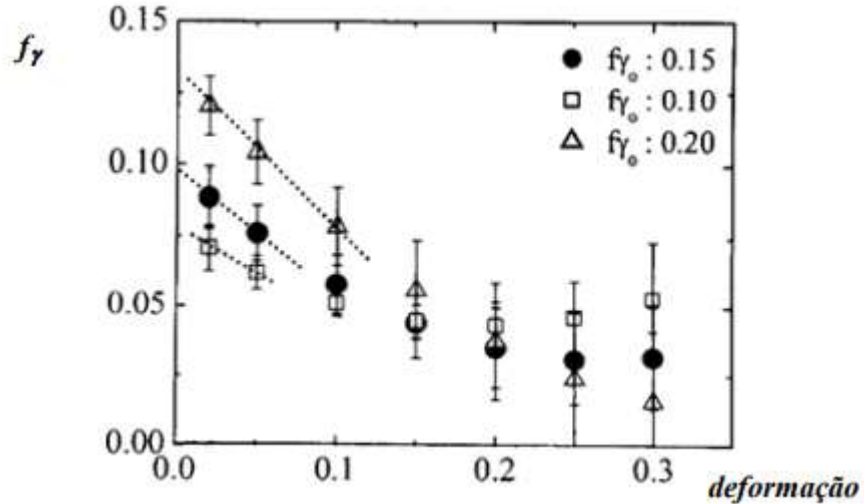


Fonte: adaptada da referência [58]

Outras propriedades como energia absorvida sob impacto, limite de fadiga, variação do alongamento e redução de área, também variam em função da fração de austenita retida, como reportam alguns autores [58].

Por sua vez, a fração de austenita retida sofre considerável influência de alguns fatores, além daqueles já mencionados. Dois fatores de destaque são a quantidade inicial de austenita retida e a intensidade de deformação [57] e [59]. No primeiro caso, frações iniciais menores concentram mais carbono, tornando a austenita mais estável, enquanto, no segundo caso, deformações mais intensas favorecem a decomposição da austenita. A influência destes dois fatores combinados produz os resultados representados no gráfico da Figura 30.

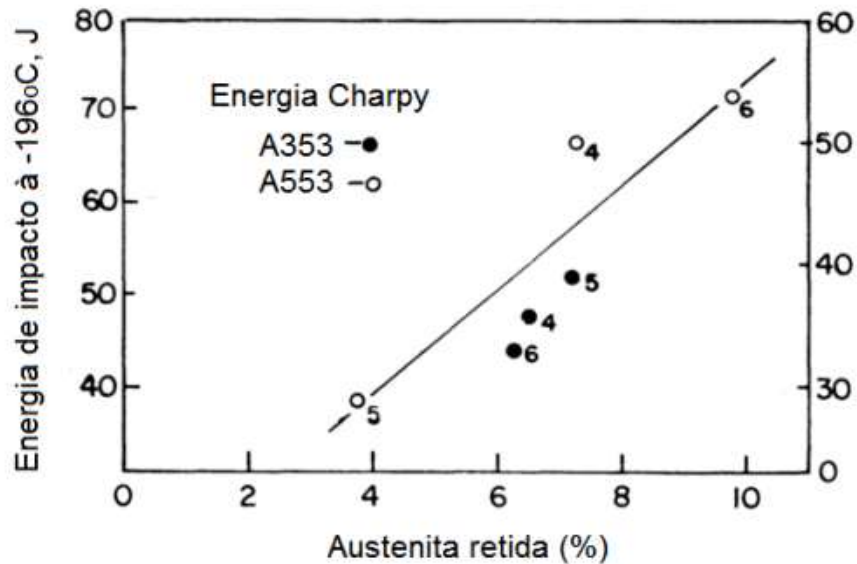
Figura 30 - Variação percentual da austenita retida em função da deformação, para três amostras com frações iniciais diferentes de austenita



Fonte: adaptada da referência [57]

A melhoria nas propriedades de impacto com a fração volumétrica de austenita retida é mostrada Figura 31.

Figura 31 - Relação da austenita retida no aço 9Ni com a energia de impacto Charpy à -196°C



Fonte: adaptada da referência [28]

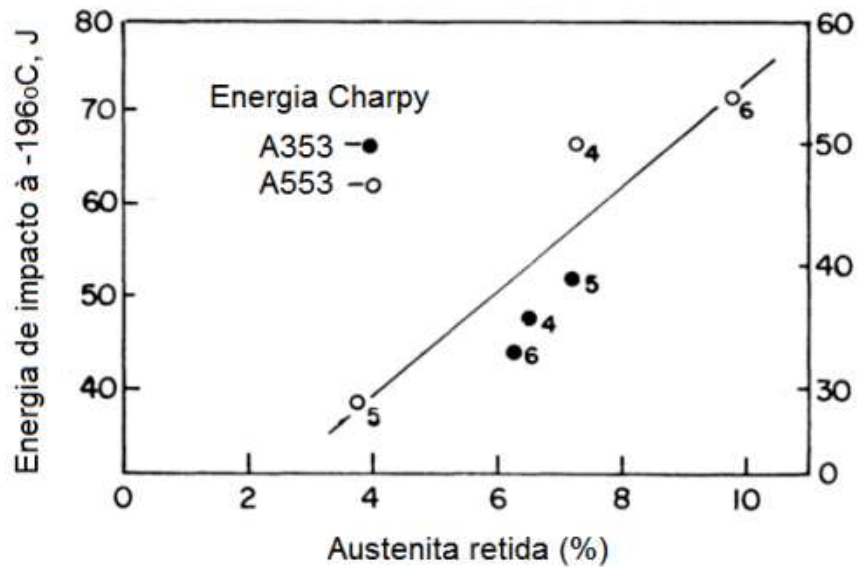
No caso dos aços 9Ni, a presença dessa austenita retida ou da austenita reversa é de suma importância. Uma determinada quantidade de austenita estável precipitada entre as ripas de martensita pode, potencialmente, aumentar a tenacidade, conforme relatado por PAGUTA et

al. (1980) e ZHANG et al. (2012). Todavia, se aumentarmos muito a quantidade de austenita, a sua resistência mecânica poderá ficar comprometida. Então, a correta determinação da quantidade de austenita é uma importante tarefa no desenvolvimento destes aços martensíticos e das suas rotas de tratamentos térmicos.

A excelente tenacidade em baixas temperaturas, aliada a uma resistência mecânica moderada, é atribuída à presença desta austenita reversa dispersa que nucleia no processo de revenido em alta temperatura [62]. Diversos trabalhos, reportam que a maior contribuição da austenita reversa na melhoria da tenacidade advém do sequestro das impurezas no seu interior as retirando da matriz, aumentando a tenacidade intrínseca da martensita [63], [64], [65], [66].

A austenita que se forma inicialmente é rica em elementos de liga. Esta austenita reversa é, particularmente, rica em carbono que se forma em detrimento da cementita ou outro carbeto finamente dispersos na matriz. Com o aumento da temperatura de revenido, a austenita continua a crescer, mas com uma maior redistribuição do soluto na matriz. Com isso, o teor de elementos de liga na austenita diminui, reduzindo sua estabilidade com o aumento do tempo de revenido ou da sua temperatura. Com efeito, a austenita se transforma em martensita, resultando em uma diminuição da fração volumétrica de austenita retida [66]. A quantidade da austenita reversa no aço temperado e revenido aumenta até que a temperatura de 600°C seja atingida, com 7,09% em volume, e diminui acima desta temperatura pela instabilidade da austenita, conforme Figura 32. Além deste efeito, Yang (2010) constatou que a presença de austenita retida ou reversa suprime a transição dúctil frágil dos aços 9Ni, contendo 0,1% de carbono em peso [67].

Figura 32 - Variação da fração volumétrica de austenita com a temperatura de revenido

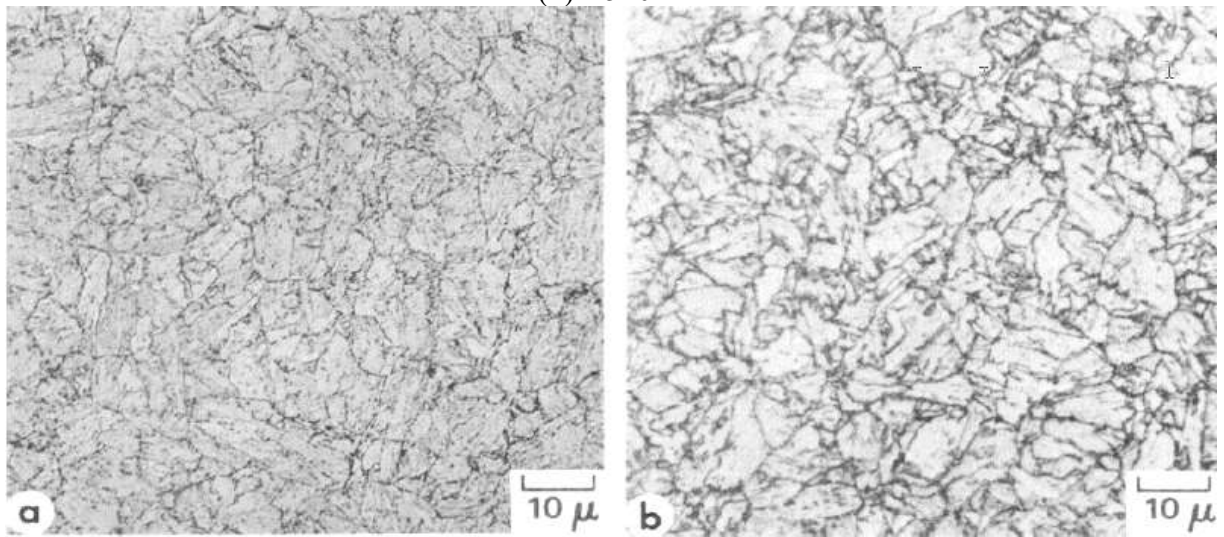


Fonte: adaptada da referência [67]

A análise por microscopia ótica pode fornecer algumas informações como a quantidade de precipitação de carbeto nas diferentes condições de tratamento. No trabalho de Strife & Passoja (1980), amostras de um aço com 0,084C-9,10Ni-0,54Mn, foram temperadas a partir de uma temperatura de austenitização de 800°C e revenidas à 620°C, 590°C e 540°C por diferentes tempos em cada temperatura [66].

A têmpera produziu pacotes de martensita de 10µm. Para investigar o efeito da austenita retida na formação de carbeto, foram selecionadas as temperaturas de revenido de 590°C (com 5,2% em peso de austenita retida) e 540°C (com 0,5% em peso de austenita retida). A Figura 33 (a) mostra muito menos precipitação de carbeto do que a Figura 33 (b). A austenita aparece como glóbulos entre as ripas nos contornos dos pacotes, todavia esta visualização é praticamente impossível [66].

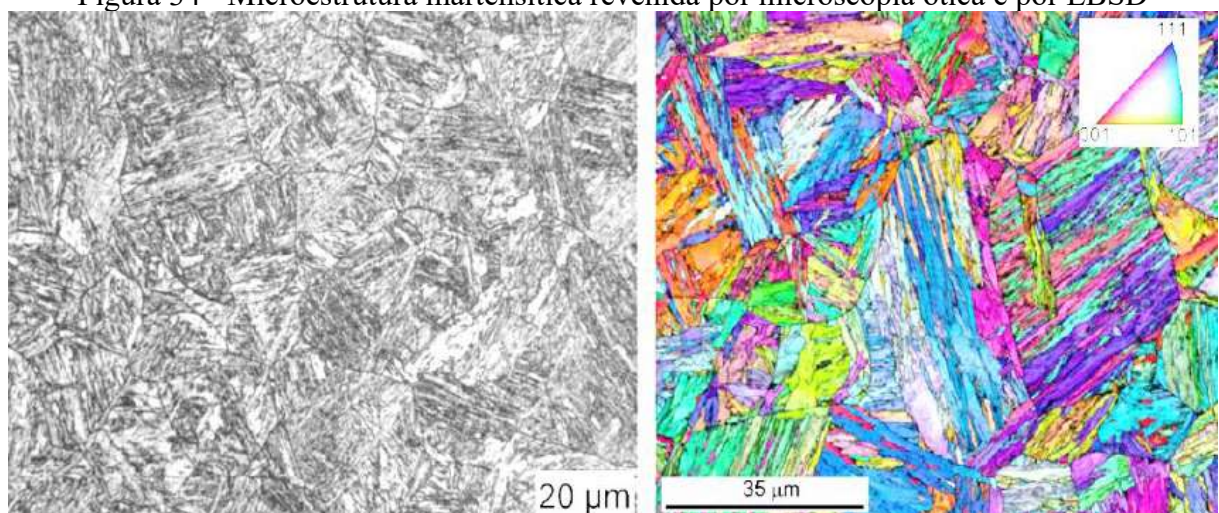
Figura 33 - Micrografia de microscopia ótica do aço 9Ni temperado e revenido (a) à 590°C e (b) à 540°C



Fonte: Adaptada de Referência [66]

Para uma chapa de aço ASTM A553 com 0,04C-9,31Ni-0,64Mn, a Figura 34 apresenta uma micrografia obtida por microscopia ótica associada a um mapa de figura de polo inversa obtida por EBSD (Partin et al., 2010). Apesar de ambas as amostras terem sido temperadas e revenidas, a diferença de microestrutura observada na Figura 33 e na Figura 34 pode estar relacionada com o fato de o maior percentual de carbono observado na primeira favorecer o ataque dos compostos de carbono em detrimento dos contornos entre as ripas martensíticas [28].

Figura 34 - Microestrutura martensítica revenida por microscopia ótica e por EBSD



Fonte: Adaptada de Referência [66]

A Tabela 7 apresenta o tamanho de grão / subgrão refinados do aço 9Ni. Neste estudo, não foi observada, nem na micrografia nem no EBSD, a presença de austenita retida ou precipitados, somente de martensita revenida [68].

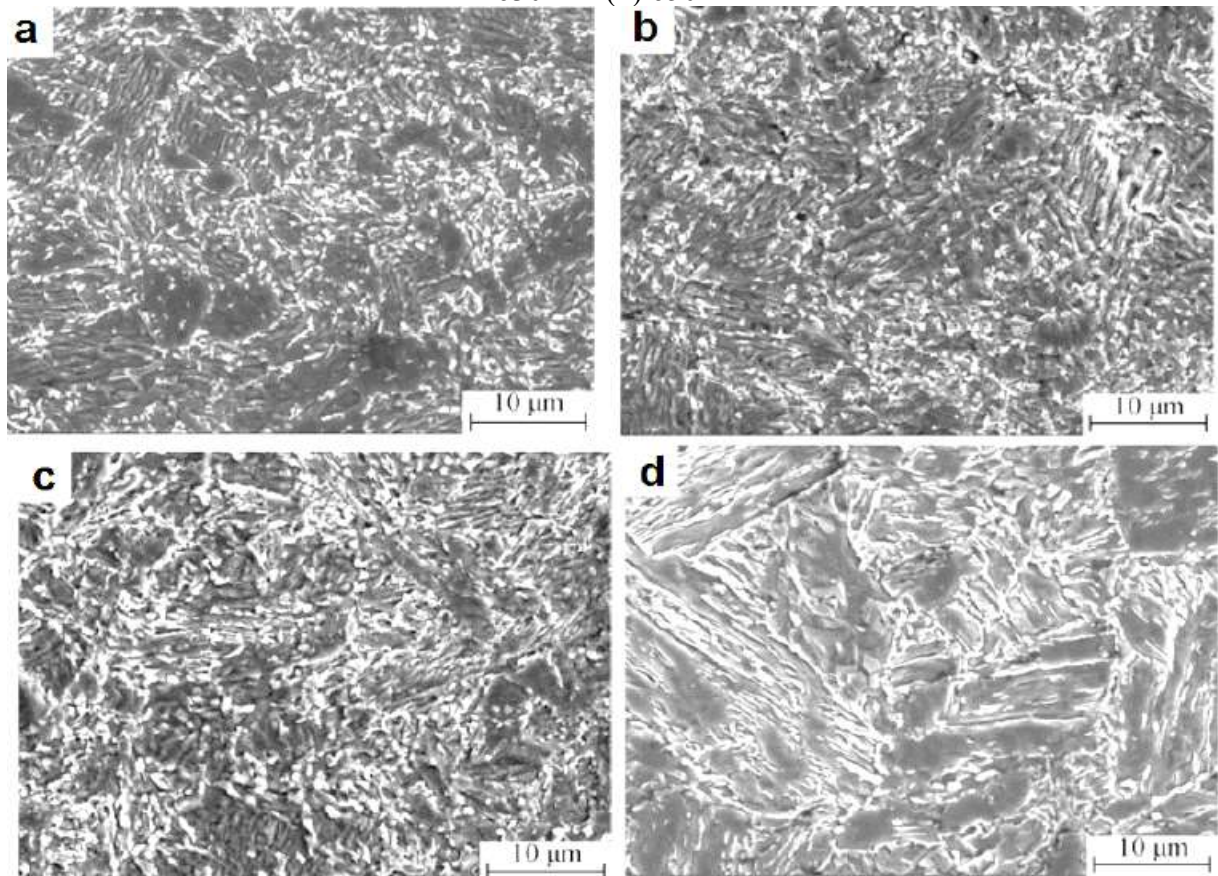
Tabela 7 - Tamanho de grão do aço ferrítico

Material	Tamanho do grão/bloco (μm)
Aço 9Ni	2,22

Fonte: adaptada da referência [68]

As microestruturas observadas por MEV e obtidas por YANG et al. (2010) em seu estudo investigando o aço 9Ni, Figura 35, apresentam ripas de martensita revenidas obtidas após o revenido entre 570°C e 650°C. O aumento da temperatura de revenido faz com que a distribuição da austenita fique heterogênea [67]. A austenita se torna heterogênea com a presença de regiões enriquecidas e empobrecidas em carbono, sendo esta segunda um ponto de iniciação da formação da martensita. Assim, com a medição das mudanças nos parâmetros de rede associados, em qualquer temperatura, pode se estimar esta transformação [28].

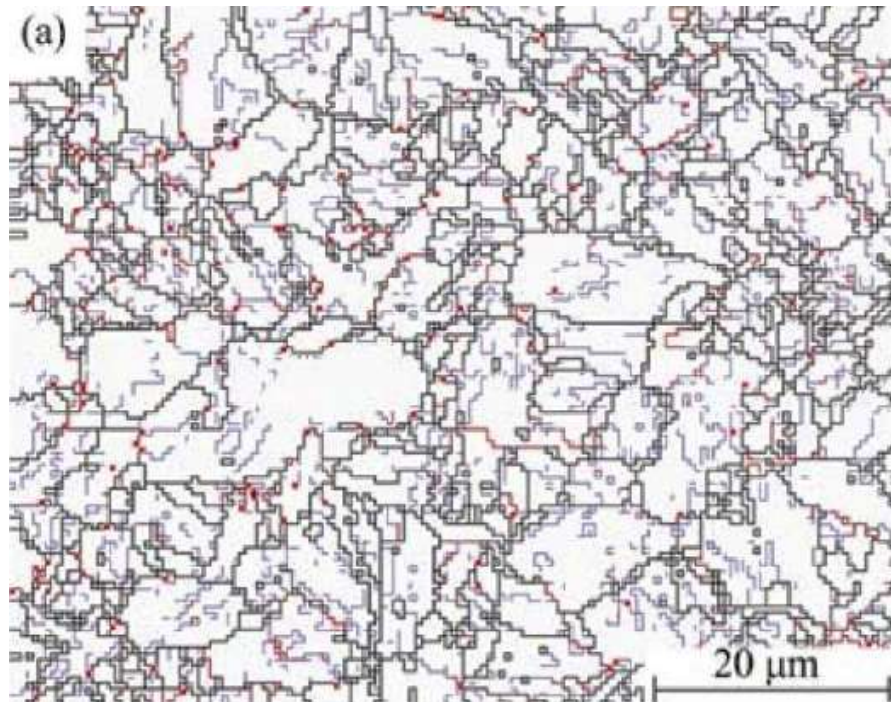
Figura 35 - Imagens de MEV das amostras temperadas e revenidas à (a) 570°C, (b) 600°C, (c) 630°C e (d) 650°C



Fonte: adaptada da referência [67]

Como o carbono é um elemento de suma importância nas propriedades mecânicas do aço 9Ni, o entendimento das propriedades do carbono nos aços se faz necessário. O aumento do percentual de carbono contribui com um deslocamento da curva TTT para baixo e para a direita [69]. Na Figura 36, em uma amostra temperada e revenida, a austenita reversa é destacada em vermelho e a matriz martensítica em branco e o ângulo dos subgrãos de 5° e 10° são mostrados em linhas azul e vermelha, respectivamente. Por isso, percebe-se que a austenita reversa é distribuída ao longo dos contornos de grãos austeníticos e entre os contornos dos pacotes [67]. Para o aço 0,043C-9,35Ni-0,64Mn, a fração volumétrica inicial para a austenita retida mostrada foi de, aproximadamente, 2%. Após o revenido à 640°C, atingiu valores acima de 7% e culminou com seu pico de 12%, à 660°C.

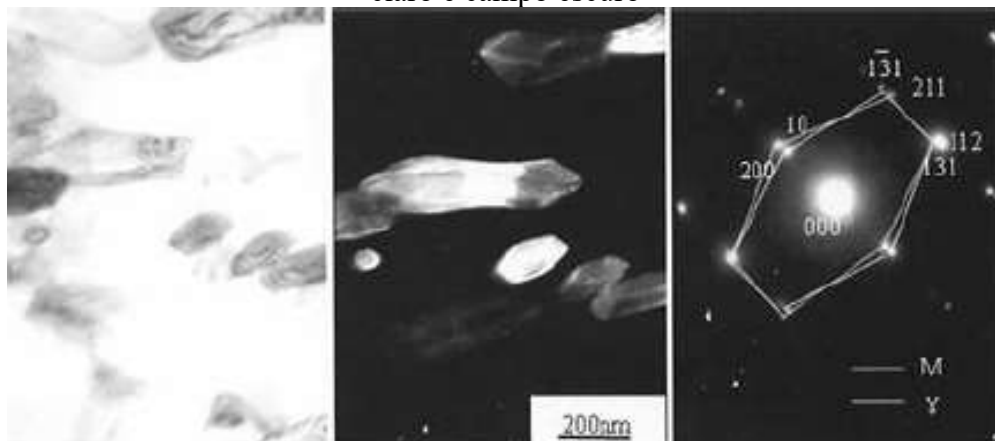
Figura 36 - Distribuição da austenita reversa na matriz austeníticas com EBSD



Fonte: adaptada da referência [67]

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentada na Figura 37, indica que a presença de austenita reversa apresentada na matriz de martensita, examinada pela microscopia do campo claro, campo escuro e padrão de difração de campo selecionado. Zhao et al. (2011) relata a presença de cementita nos compostos ricos em Ni, quando as amostras são revenidas à 540°C, o que não é percebido nas amostras revenidas entre 560°C e 580°C. Neste aço, a austenita começou a perder sua estabilidade térmica à 600°C [70].

Figura 37 - Austenita reversa presente na matriz martensítica examina pelo campo claro e campo escuro



Fonte: adaptada da referência [70]

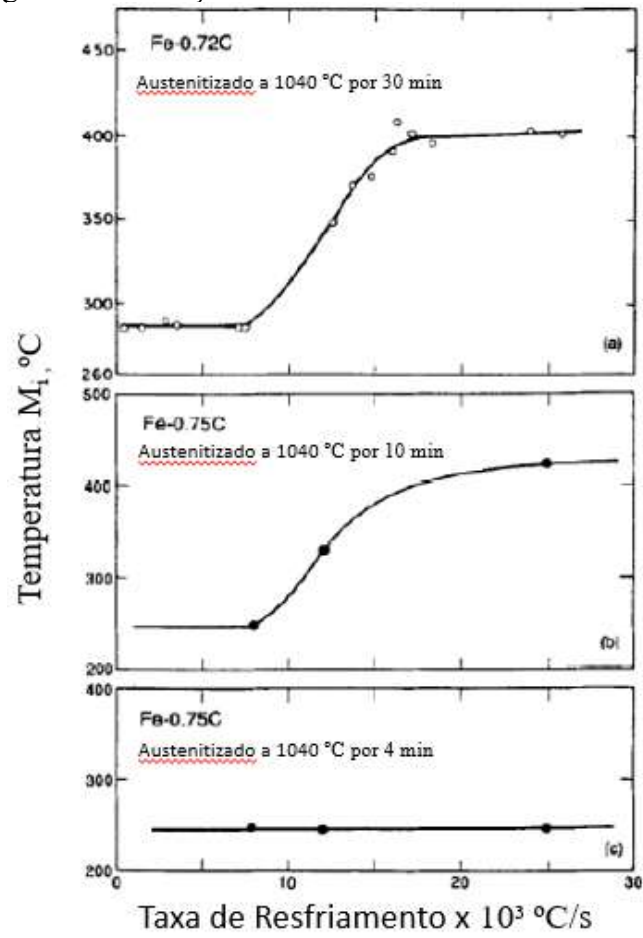
Esta austenita residual atua como substrato na transformação de reversão. Parte do carbono fica preso na austenita reversa, de modo que a precipitação de carbeto na martensita não foi observada durante a têmpera intercrítica [71].

3.3.4 Efeito da taxa de resfriamento no M_i

Alguns autores afirmavam que a temperatura M_i aumentava conforme a taxa de resfriamento era acelerada. No entanto, estudos feitos por ZHAO e NOTIS (1995) demonstraram que esse aumento da temperatura M_i é devido à descarbonetação das amostras durante a austenitização [35].

Com o intuito de comprovar a hipótese, ZHAO e NOTIS (1995) realizaram um experimento com três amostras de uma liga Fe-0,75C com espessuras de 0,15, 0,33 e 0,45 mm, testadas a três diferentes taxas de resfriamento: 25×10^3 , 12×10^3 e 8×10^3 °C/s. Os resultados são mostrados na Figura 38 [35].

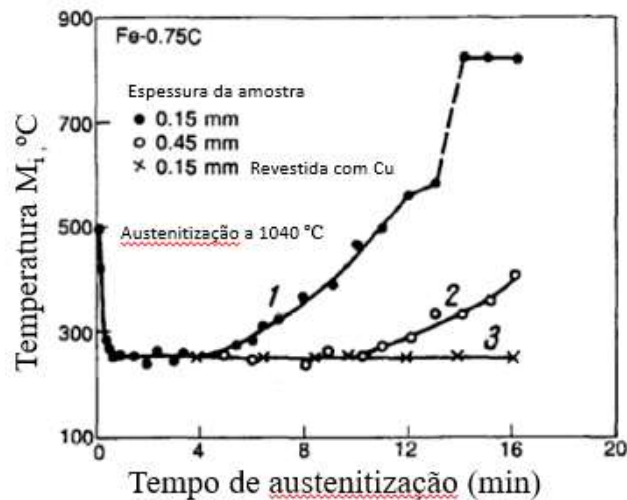
Figura 38 - Variação de M_i com a taxa de resfriamento.



Fonte: adaptada da referência [70]

A influência do tempo de austenitização sobre a temperatura M_i é apresentada na Figura 39, considerando as fases descritas anteriormente.

Figura 39 - Variação de M_i com o tempo de austenitização de uma liga Fe-0,75C.



Fonte: adaptada da referência [35]

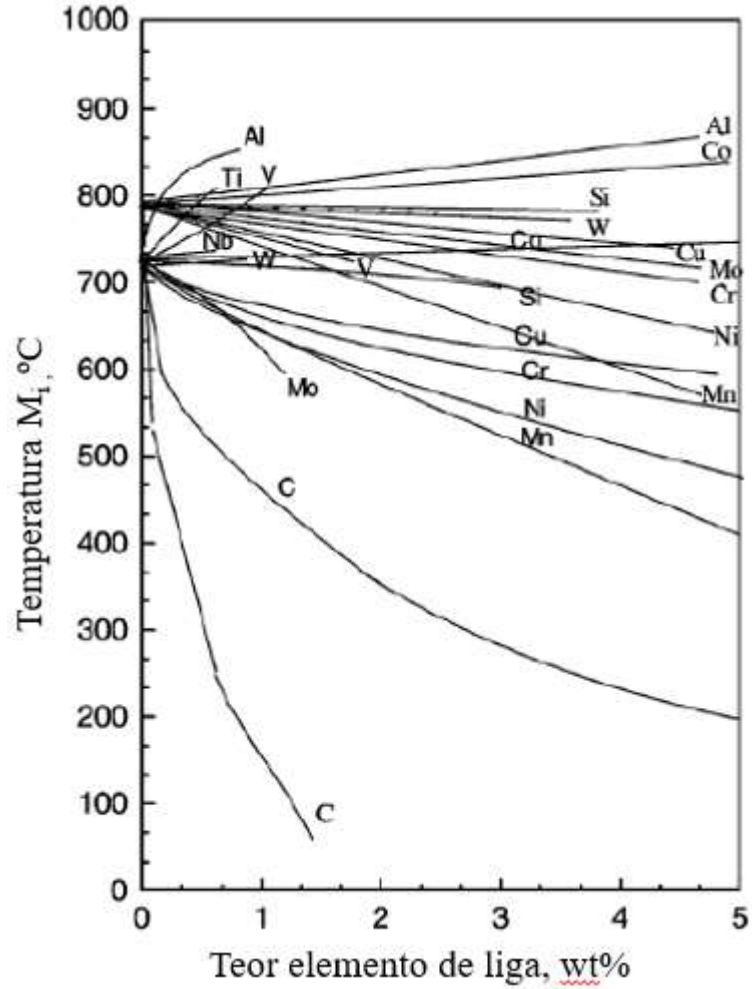
Durante a primeira fase, entre 20 e 30s, a temperatura M_i tem uma queda acentuada, provavelmente devido à homogeneização da austenita. Na segunda fase, que leva entre 4 a 10 minutos a depender da espessura da amostra, a temperatura M_i é independente da espessura da amostra e do tempo de austenitização. Na terceira fase houve um aumento de M_i (para amostra com espessura de 0,45mm) com o tempo de austenitização, devido à descarbonetação. Pode-se observar que a temperatura M_i independe do tempo de austenitização, pois para a amostra de menor espessura (15 mm), revestida com cobre para evitar a descarbonetação durante a austenitização, não houve variação de M_i . Portanto M_i não depende da taxa de resfriamento quando a composição da amostra não é alterada durante o processo de austenitização e, quanto menor o teor de carbono, maior será a temperatura M_i [35].

3.3.5 Efeito dos elementos de liga na temperatura M_i

Liu et al. (2001) apresentam duas figuras: na primeira, Figura 40, é apresentado um estudo de 1974 que mostra o efeito de cada um dos elementos de liga na temperatura M_i para ligas ferrosas binárias com até 13 elementos. Os seus resultados mostram que o Al, Ti, V, Nb e Co aumenta a temperatura M_i , enquanto Si, Cu, Cr, Ni, Mn e C diminui a temperatura M_i . No entanto, Liu et al. (2001) também mostram que todos os elementos de liga (Mn, V, Ni, Cr, Mo, Cu, W, Si), exceto Al e Co diminuem a temperatura M_i . Na segunda, Figura 41, também é apresentada a influência dos elementos de liga na temperatura M_i de ligas binárias a base de

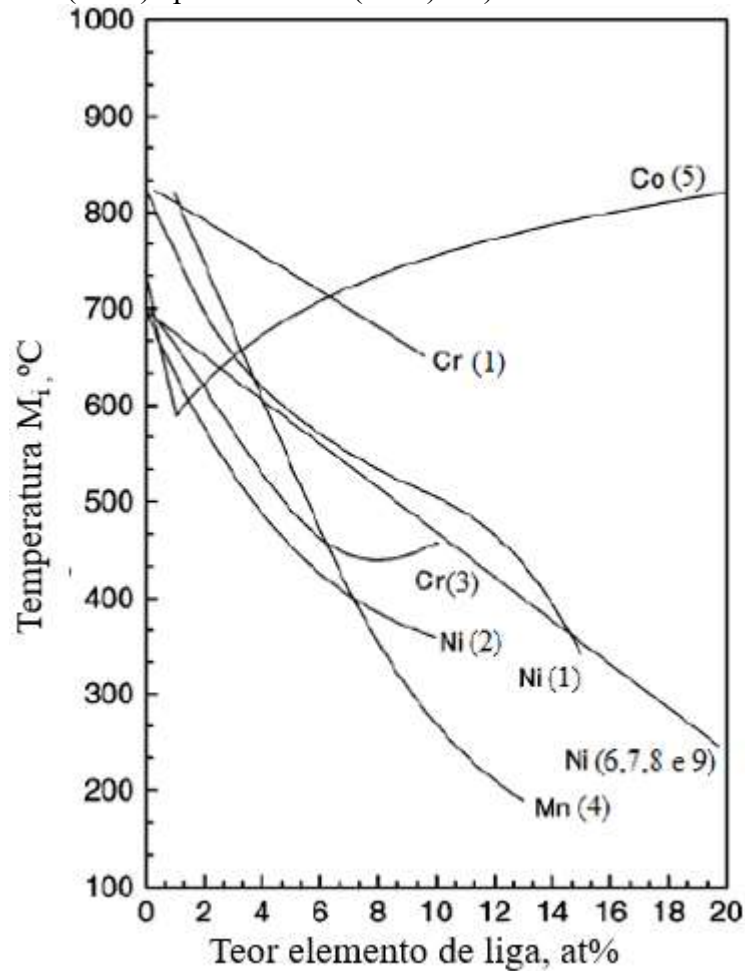
ferro determinado por outros pesquisadores.

Figura 40 - Temperatura M_i de ligas binárias a base de ferro.



Fonte: adaptada da referência [72]

Figura 41 - Temperatura M_i de ligas binárias a base de ferro, conforme determinado por vários pesquisadores 1) Gilbert e Owen (1962), 2) Swanson e Parr (1964) apud Liu et al. (2001), 3) Pascover e Radcliffe (1968) apud Liu et al. (2001), 4) Gomersall e Parr (1965) apud Liu et al. (2001), 5) Parr (1967) apud Liu et al. (2001), 6) Kaufman e Cohen (1958), 7) Owen e Wilson (1965), 8) Wilson (1965) apud Liu et al. (2001) e 9) Goodenow e Helemann (1965).



Fonte: adaptada da referência [72]

Pode-se ver que o efeito da temperatura M_i do mesmo elemento é diferente, já que foram usadas diferentes condições: de processamento (austenitização e taxas de resfriamento), o conteúdo de impurezas (especialmente de nitrogênio, pois o nitrogênio tem um efeito similar ao C sobre a temperatura M_i) e diferentes tamanhos de grão. A taxa de resfriamento crítica é muito sensível ao tamanho de grão [73].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

De maneira a analisar as alterações na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço 9Ni após o tratamento térmico de têmpera, foram utilizados ensaios mecânicos de dureza, microdureza e ensaio Charpy, além de técnicas de análise microestruturais como a microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e análise de difração de elétrons retro-espalhados EBSD (*electron backscattered diffraction*). Os tratamentos térmicos e ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará (UFC). As análises de microscopia eletrônica de varredura e de EBSD foram realizadas na Central Analítica da UFC.

Conforme apresentado em algumas literaturas recentes, como os trabalhos de FONDA et al. (1994) e Morsdorf et al. (2015), os tratamentos térmicos têm influência direta nas propriedades finais do aço em referência, bem como na sua microestrutura e, considerando que o objetivo do trabalho visa verificar se haveria efeito do tamanho de grão da austenita prévia sobre a formação de martensita de ripa grosseira, e se essas ripas grosseiras poderiam ter algum efeito sobre a resistência ao impacto desta liga, foram preparadas 4 amostras e submetidas ao tratamento térmico de têmpera. As amostras foram expostas a uma temperatura de 1.100°C para promover o crescimento do grão da austenita prévia em alta temperatura, além de permitir avaliar a hipótese de que o aumento do tamanho de grão da austenita prévia afeta a formação das martensitas de ripas grosseiras, por um período de 05h, 1h, 2h e 4h seguidas de resfriamento rápido em água.

Em seguida, após o tratamento, os materiais foram cortados e preparados para maneira a permitir a realização de cada ensaio, de acordo com sua especificidade.

4.1 Materiais

Para o tratamento térmico de têmpera, foi utilizado um trecho de tubo fornecido conforme ASTM A333 Gr. 8, na condição de temperado e revenido, com diâmetro externo de 220 mm, 33 mm de espessura de parede e 250 mm de comprimento. O material, antes do tratamento térmico escopo deste estudo, foi cortado de forma a obter 5 amostras com dimensões iguais em serra fita horizontal e com a devida lubrificação.

4.2 Planejamento dos ensaios

A realização dos ensaios seguiu a seguinte sequência:

- ✓ Aquisição do material;
- ✓ Corte com serra fita horizontal;
- ✓ Tratamento térmico de têmpera em 4 condições distintas;
- ✓ Obtenção, através de corte com arco de serra, de duas amostras de cada condição de tratamento: uma para análise metalográfica e uma para ensaio através da técnica EBSD.
- ✓ Usinagem, através de uma máquina CNC (Comando Numérico Computadorizado), de 5 amostras para cada condição nas dimensões previstas para realização de ensaio Charpy, totalizando 20 amostras;
- ✓ Realização de metalografia;
- ✓ Realização de microscopia ótica e eletrônica de varredura;
- ✓ Ensaio de dureza e microdureza;
- ✓ Ensaio pela técnica EBSD;
- ✓ Realização de ensaio Charpy;
- ✓ Compilação de resultados.

4.3 Tratamento térmico exploratório

Os corpos de prova, num total de quatro, foram tratados em um forno tipo câmara, modelo JUNG TB30012. O forno (Figura 42) permite operação até 1200°C e possui um controlador o qual foi utilizado para se obter os patamares desejados.

Figura 42 - Modelo de forno utilizado para tratamento térmico



Fonte: Disponível em: <https://www.jung.com.br/industrial/produto/fornos-camara-ate-1000-ac-1200-ac-e-1300-ac/>

Foi realizada uma furação para instalação de arame em cada uma das 4 amostras de maneira a permitir a retirada das mesmas do forno. As condições de tratamento podem ser resumidas conforme Tabela 8.

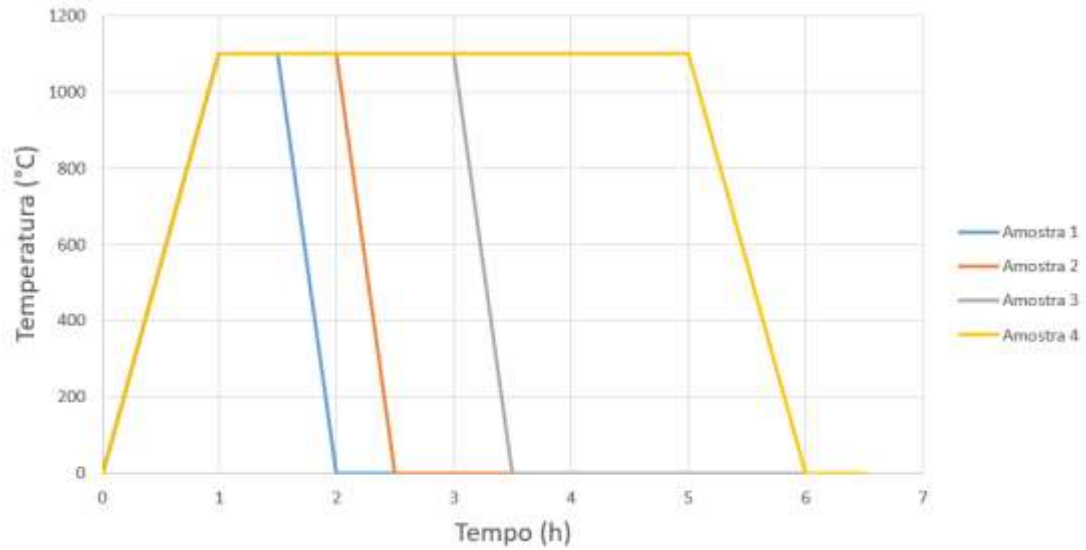
Tabela 8 - Condições de Tratamento Térmico por amostra

Amostra	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Meio de Resfriamento
0	-	-	-
1	0,5	1100	Água
2	1	1100	Água
3	2	1100	Água
4	4	1100	Água

Fonte: elaborada pelo autor (2021)

Durante o ensaio, foi realizada a medição dos tempos de aquecimento e de patamar a 1100°C. A taxa de resfriamento teórica adotada para cálculo do tempo de resfriamento foi de aproximadamente 30 °C/s. Os resultados desse controle podem ser observados no gráfico do contendo o registro “tempo x temperatura”, exposto na Figura 43.

Figura 43 - Gráfico “Tempo x Temperatura” do Tratamento Térmico



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

4.4 Análise microestrutural – MO, MEV e EBSD

Para realizar a análise microestrutural, foram extraídas 2 amostras de cada condição de tratamento, conforme Tabela 9:

Tabela 9 - Divisão das amostras para metalografia

Amostra	Tipo	Nomenclatura adotada	Objetivo
1	A	1A	MO*, MEV**
	B	1B	EBSD
2	A	2A	MO*, MEV**
	B	2B	EBSD
3	A	3A	MO*, MEV**
	B	3B	EBSD
4	A	4A	MO*, MEV**
	B	4B	EBSD

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

*(MO) Microscopia óptica.

** (MEV) Microscopia Eletrônica de Varredura.

As amostras a serem analisadas foram cortadas de forma a não sofrer alterações metalúrgicas pelo método de corte. No corte a frio, realizado por meio de um equipamento

denominado “Cut-Off” ou cortadora metalográfica, utilizou-se um fino disco abrasivo e abundante refrigeração, a fim de não submeter a amostra a alterações metalúrgicas

Após o corte das 8 amostras, iniciou-se o processo de embutimento metalográfico a quente. Foi utilizado baquelite e uma embutidora metalográfica modelo EFD30, conforme Figura 44.

Figura 44 - Embutidora metalográfica utilizada na preparação de amostras



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

A partir do embutimento, seguiu-se para etapa de lixamento com “lixas d’água” de granulometria 220, seguido das lixas 320, 400, 600 e 1200. Entre as etapas de lixamento, as amostras eram giradas 90° de maneira a garantir que todos os riscos da etapa anterior haviam sido removidos. Todo o processo de lixamento foi feito sob refrigeração com água e utilizando uma politriz metalográfica, modelo Struers LaboPol-25, semelhante à apresentada na Figura 45.

Figura 45 - Politriz metalográfica utilizada na preparação de amostras



Fonte: Disponível em: <https://documents.uow.edu.au/content/groups/public/@web/@aiim/documents/doc/uow155164.pdf>

A partir desta fase, as amostras “A” e “B” sofreram preparações diferentes. As amostras “A” foram polidas utilizando panos de polimento específicos para cada pasta de diamante nas seguintes granulometrias: 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m e ¼ μ m. Entre cada etapa de polimentos, as amostras eram lavadas com água e secadas com álcool e levadas ao microscópio óptico para verificar a eficácia de cada etapa de polimento. O ataque químico foi realizado com Nital 2% (2mL de ácido nítrico + 98mL de álcool) com o intuito de destacar a microestrutura martensítica. O tempo de ataque e as condições de análise estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados do ataque químico na metalografia

Reagente	Amostras	Procedimento	Tempo de Ataque (s)
Nital 2%	1 ^a	Manter a superfície da amostra imersa no reagente por 10s seguido de verificação no microscópio óptico.	80
	2 ^a		60
	3 ^a		30
	4 ^a	Repetir imersão por 10s até obter revelação desejada.	20

Fonte: elaborada pelo autor (2021)

O ataque com Nital se mostrou suficiente para identificar a microestrutura martensítica. As imagens foram obtidas em microscópio óptico.

As amostras “B”, após lixamento, foram polidas em uma politriz semiautomática com uma mistura de sílica e água destilada (2,0 mL de sílica e 5,0 mL de água destilada). O equipamento utilizado foi uma MiniMet™ 1000 Grinder Polisher (Figura 46), fabricante BUEHLER, e os parâmetros de polimento podem ser observados na Tabela 11.

Figura 46 - Politriz semiautomática utilizada na preparação de amostras



Fonte: Disponível em: <https://www.buehler.com/minimet-1000-semi-automatic-grinder-polisher.php>

Tabela 11 - Parâmetros de polimento em politriz semiautomática

Meio	Nível de Força	Opção de Velocidade	Tempo de Polimento Médio (h)	Procedimento
Sílica (2,0 mL) + Água Destilada (5,0 mL)	2	15	2,5	Observar em microscópio óptico se o polimento retirou os riscos finos quase em sua totalidade.

Fonte: elaborada pelo autor (2021)

A microscopia óptica foi realizada através de microscópio modelo ZEISS Observer Z1m (Figura 47). Foram utilizadas as amostras “A” e foram adquiridas imagens através da aquisição digital de imagem.

Figura 47 - Microscópio utilizado para microscopia óptica



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Central Analítica da UFC, utilizando um microscópio modelo Quanta 450 FEG - FEI (Figura 48) nas amostras “B”, com auxílio de uma fita condutora de carbono, uma vez que as amostras estavam embutidas. Nessas amostras, também foram analisadas pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para auxiliar na caracterização, buscando identificar aspectos cristalográficos relevantes de forma a permitir compara o efeito do tempo de enxarque na têmpera com o tamanho dos grãos da austenita prévia, tamanho de blocos e pacotes, nível de deformação da estrutura, e sua correlação com as morfologias de martensita observadas.

Figura 48 - Microscópio utilizado para microscopia eletrônica de varredura



Fonte: <http://www.centralanalitica.ufc.br/index.php/infraestrutura/equipamentos>

A partir do MEV, foram obtidas imagens com magnificação de 1.000x, 2.000x, 5.000x, 15.000x, 30.000x, 40.000x e 60.000. Foram selecionadas as imagens mais representativas e levadas ao software AutoCAD, onde, após ajuste de escala, foi feita a análise e medições das fases observadas.

4.5 Dureza e micro dureza Vickers

Para realização do ensaio de dureza, foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para realização do ensaio Charpy. O equipamento que executou os ensaios foi do modelo Zwick Roell Indentec, tipo ZHU250CL, (Figura 49). As medidas foram realizadas em 2 amostras por condição de tratamento, incluindo a condição “conforme fornecido” (amostras 0). Os testes foram realizados pelo método Vickers, aplicando-se uma carga da 1 kgf e tempo médio de ensaio de 12s.

Figura 49 - Equipamento para ensaio de dureza



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

Para o ensaio de microdureza, foram utilizadas as amostras “A” (amostras atacadas com Nital), pois este ensaio, pela pequena área utilizada, não prejudica na análise microscópica. As medições ocorreram em cada fase martensítica observada, sendo 5 pontos em região formada por martensitas de ripas nanométricas e 5 pontos sobre as martensitas de ripas grosseiras, utilizando o método Vickers, com uma carga de 1gf no equipamento LECO modelo LM-110AT (Figura 50).

Figura 50 - Equipamento para ensaio de microdureza



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

4.6 Ensaio Charpy

Foram realizados ensaios Charpy conforme norma ASTM E23, em temperatura de nitrogênio líquido, à -196°C , para avaliação da resistência ao impacto em condições criogênicas, considerando as diferentes tratamentos térmicos realizados neste trabalho.

Para cada condição de tratamento, inclusive para condição original “conforme fornecido”, foram extraídos 5 corpos de prova no sentido longitudinal do tubo nas dimensões 10mm x 10mm x 55mm, chanfro em V através da usinagem via CNC, conforme Figura 51.

Figura 51 - Dimensões das amostras para realização de ensaio Charpy



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

O equipamento utilizado foi uma máquina TIME (Figura 52), com sistema de aquisição de dados, do laboratório LPTS, da UFC. Antes dos ensaios, as amostras foram imersas em Nitrogênio líquido e aguardou-se um período de 15 minutos para uniformização da temperatura das peças com o meio. Além disso, tomou-se o devido cuidado do tempo entre a retirada da amostra e o posicionamento na máquina de ensaio não ser superior a 5 segundos. A observação do resultado diretamente na escala de medição não apresentou erro perceptível a olho nu.

Figura 52 - Equipamento para ensaio Charpy



Fonte: elaborada pelo autor (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo mostrará o resultado dos ensaios e de que forma ele contribuiu para as conclusões expostas na seção seguinte.

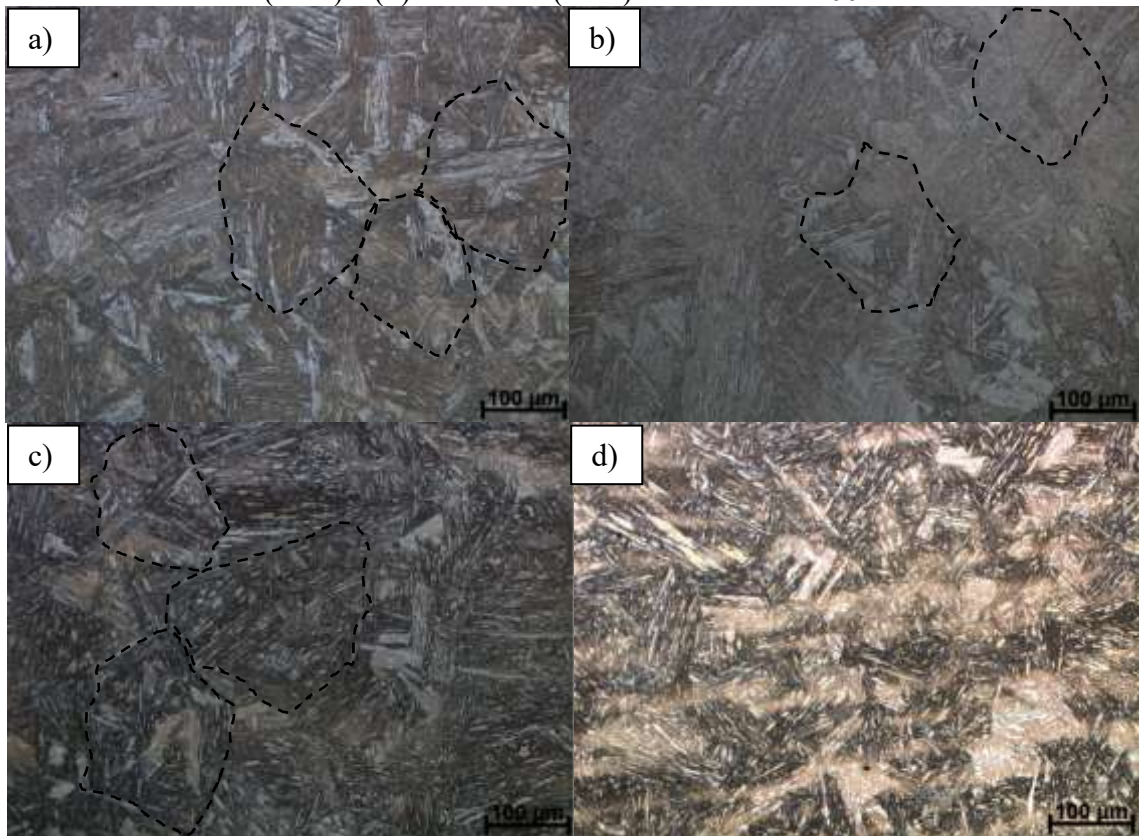
5.1 Caracterização microestrutural

A observação através da microscopia ótica e por MEV em todas as condições de tratamento mostrou uma microestrutura tipicamente martensítica. Não foram observados indícios de austenita retida, tanto nas amostras submetidas à ataque químico com Nital 2%, quanto nos ensaios por EBSD. Tal comportamento é compreensível, uma vez que as condições de alta temperatura e meio refrigerante conferem uma alta taxa de resfriamento que pode suprimir a retenção de austenita. Contudo, vale destacar que a resolução dos equipamentos de análise utilizados, especialmente o EBSD podem não ser adequadas para a identificação de possíveis porções de austenita retida com dimensão nanométrica. No entanto, não foi escopo deste estudo avaliar o efeito de austenita retida, mas sim verificar se a microestrutura avaliada é formada essencialmente por martensita.

5.1.1 *Microscopia ótica*

Por meio da microscopia ótica, foram obtidas imagens com algumas magnificações. As Figuras 53 e 54 apresentam imagens obtidas para as 4 condições com aumento de 200x e 500x, respectivamente.

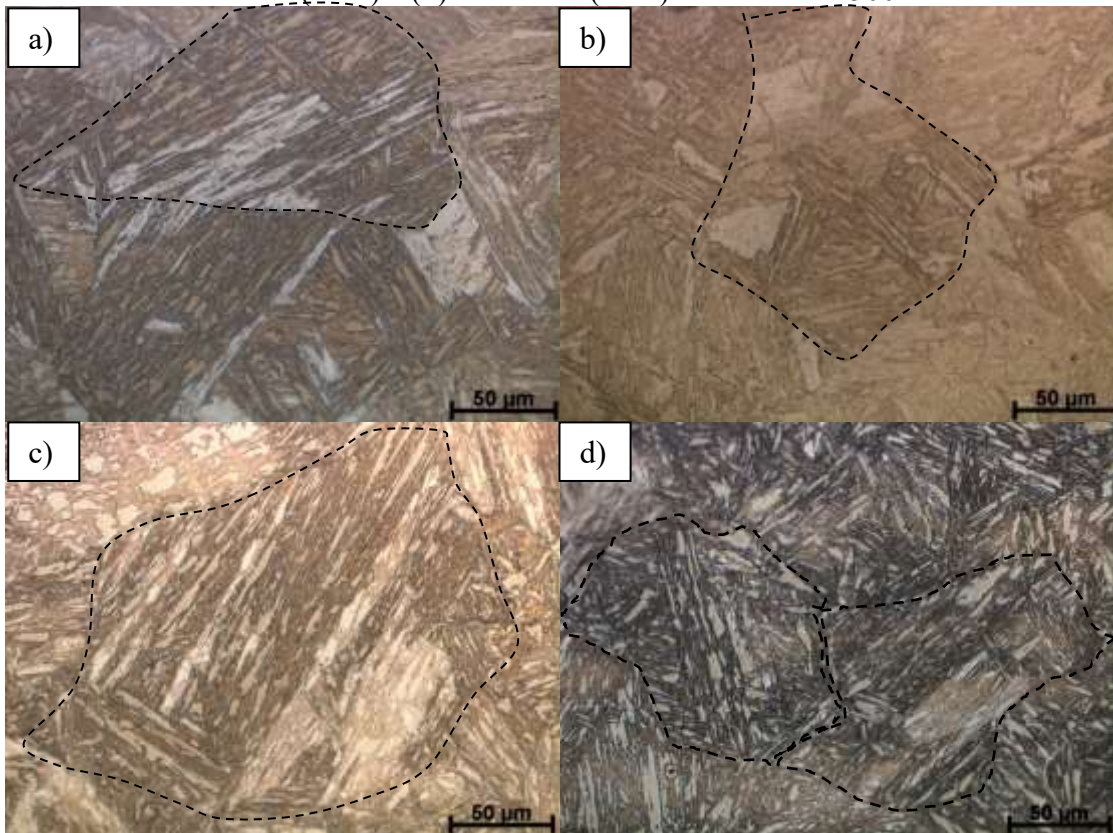
Figura 53 – Microscopia óptica da (a) amostra 1 ($t=0,5h$), (b) amostra 2 ($t=1h$), (c) amostra 3 ($t=2h$) e (d) amostra 4 ($t=4h$). Aumento de 200x.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A partir dessas imagens, foi possível perceber a microestrutura tipicamente martensítica. A marcação do tamanho do grão da austenita prévia mostrou-se relativamente difícil de se observar, com algumas possíveis indicações para as condições 1, 2 e 3. No entanto, sem o auxílio de técnicas complementares, o tamanho de grão poderia ser por vezes confundido com o contorno de um pacote. Dessa forma, esse dado não foi levado em consideração para análise deste trabalho.

Figura 54 – Microscopia óptica da (a) amostra 1 ($t=0,5h$), (b) amostra 2 ($t=1h$), (c) amostra 3 ($t=2h$) e (d) amostra 4 ($t=4h$). Aumento de 500x.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

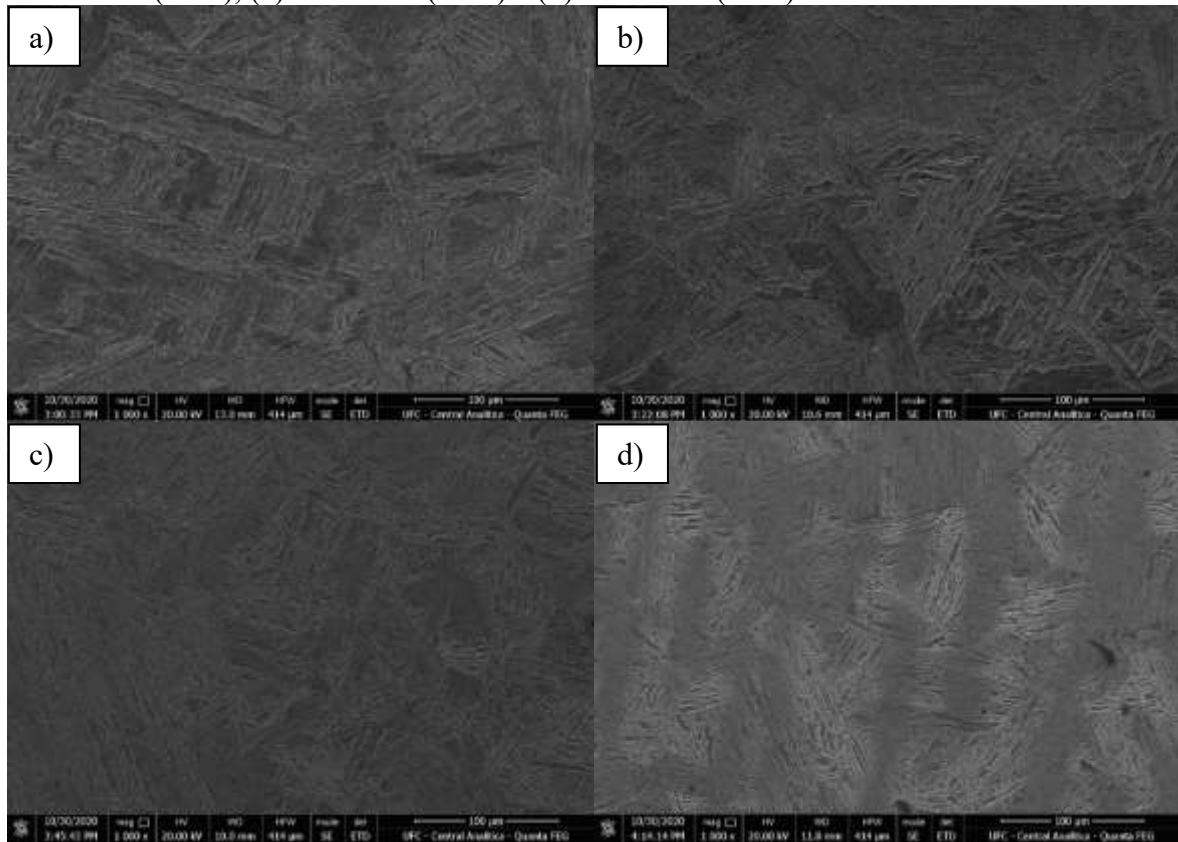
Além disso, o efeito do bandeamento tornou-se bastante evidente para as condições 3 e 4. O bandeamento foi causado pela segregação de elementos de liga durante a solidificação, na etapa de fabricação do material. As operações subsequentes de trabalho a quente resultaram em um alinhamento das segregações na direção de trabalho, o qual resultou no surgimento de bandas delineadas na microestrutura.

Dos ensaios realizados neste trabalho e mostrados posteriormente, percebeu-se um aumento na dureza na condição de tratamento 3 quando comparado às condições anteriores. No entanto, este aumento na dureza não pode ser relacionado ao efeito de bandeamento uma vez que o mesmo se tornou mais evidente na condição 4, que será mostrado mais adiante, sem o proporcional crescimento dos valores de dureza.

5.1.2 Microscopia eletrônica por varredura

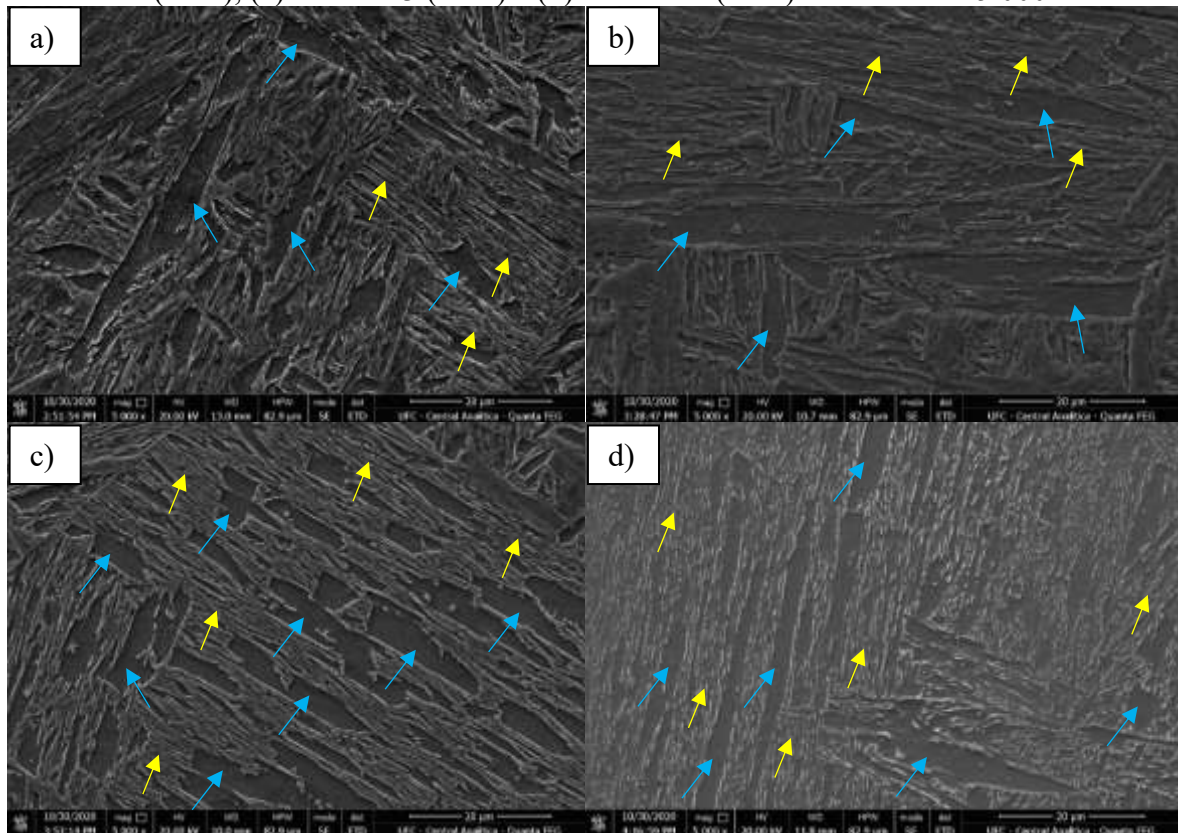
Por meio de análises de microscopia eletrônica, foram obtidas imagens com diferentes ampliações. As Figuras 55 e 56 apresentam imagens obtidas para as 4 condições de tratamento.

Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 (t=0,5h), (b) amostra 2 (t=1h), (c) amostra 3 (t=2h) e (d) amostra 4 (t=4h). Aumento de 1.000x.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 (t=0,5h), (b) amostra 2 (t=1h), (c) amostra 3 (t=2h) e (d) amostra 4 (t=4h). Aumento de 5.000x.



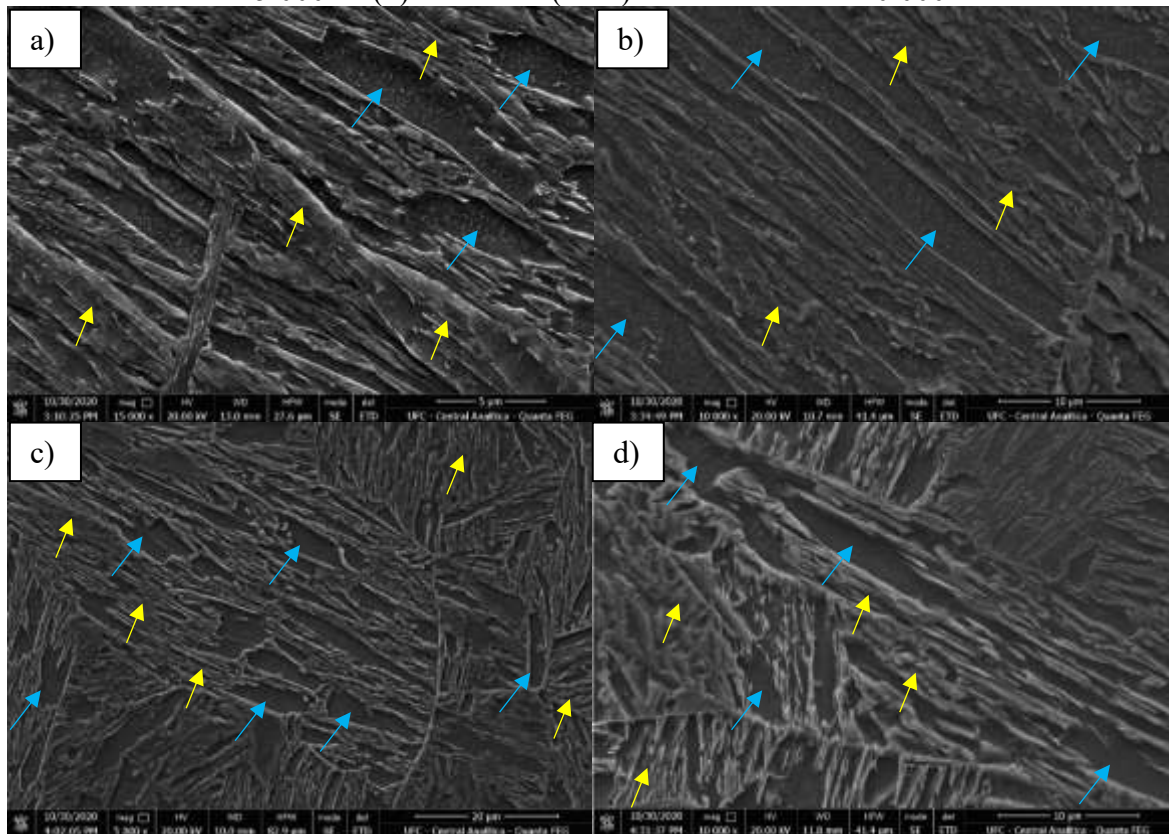
Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A Figura 55 mostra imagens da microestrutura obtida através do MEV com magnificação de 1.000x. Nela, não foi possível observar claramente o aparecimento das martensitas de ripas grosseiras na matriz. Já a Figura 56 mostra a matriz martensítica com magnificação de 5.000x é possível perceber duas regiões com aspecto morfológico bastante particular, sendo a primeira constituída por regiões com uma grande irregularidade topográfica (setas amarelas), e uma segunda morfologia com aspecto bastante uniforme e cuja topografia é praticamente lisa e plana (setas azuis). Esta segunda morfologia, uniforme e plana corresponde à morfologia da martensita conhecida na literatura como “martensita de ripa grosseira”. Adiante será abordado alguns aspectos interessantes sobre a presença dessa martensita que, conforme será destacado em uma análise de reconstrução 3D realizada por Morsdorf et al. [75], possui um formato de cunha.

A Figura 57 ilustra a matriz martensítica com outras magnificações. Nela, é possível observar com melhor detalhamento as regiões com topografia distinta das ripas grosseiras (setas azuis), cujo aspecto assemelha-se a cumes, ou seja, cristas como faixas elevadas e estreitas, que

tendem a circundar a martensita de ripa grosseira, cuja topografia é quase plana. Esta região corresponde justamente às ripas de martensita refinada ou manométrica (setas amarelas). Dentro dessas regiões, não foi possível observar de forma clara a presença de carbonetos ou outras fases, semelhante às encontrados nas martensitas de ripas de grosseira.

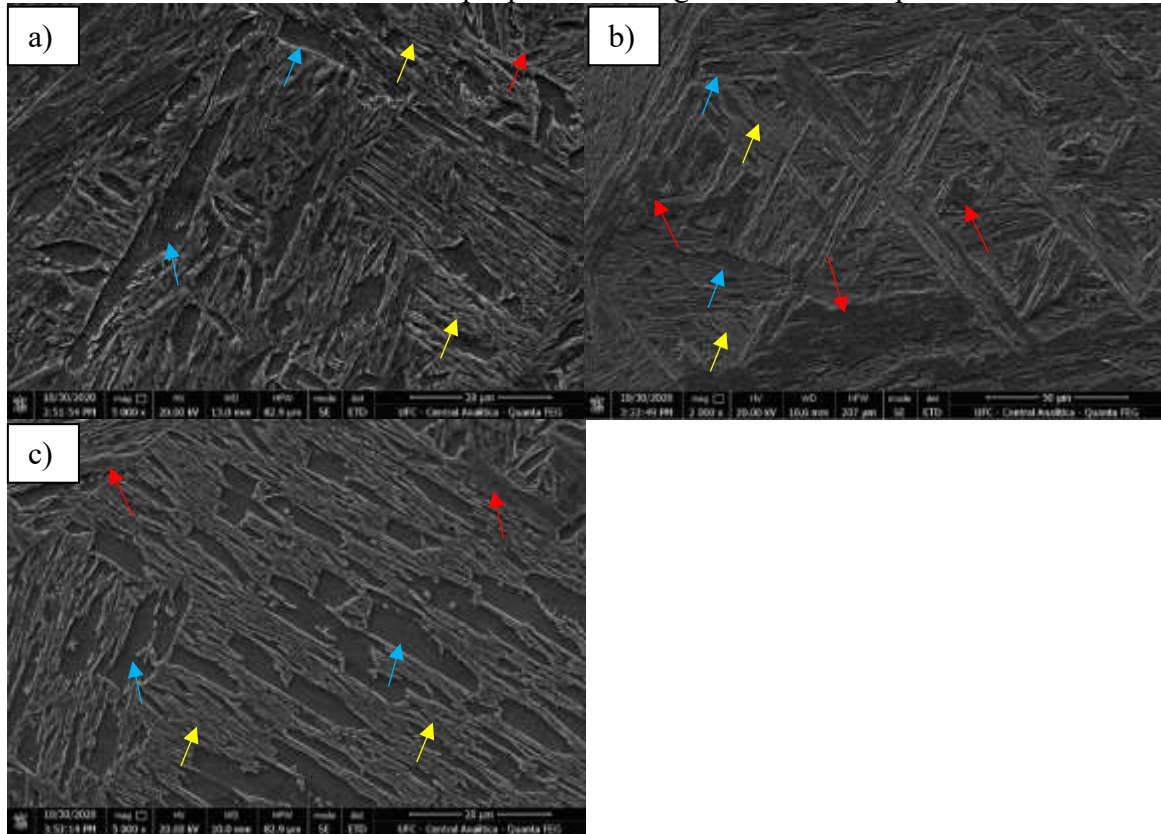
Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 ($t=0,5h$) com aumento de 15.000x, (b) amostra 2 ($t=1h$) com aumento de 10.000x, (c) amostra 3 ($t=2h$) com aumento de 5.000x e (d) amostra 4 ($t=4h$) com aumento de 10.000x.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Na Figura 58 foi possível observar regiões sem traços característicos que, sem carbonetos visíveis, foram presumivelmente as últimas regiões a se transformar em martensita. Como a transformação dessas regiões ocorre em baixas temperaturas, perto da temperatura de final de formação da martensita, é razoável presumir que elas têm altos níveis de carbono remanescente em solução sólida. Essas regiões que possuem morfologias semelhantes a platôs (setas vermelhas) podem ser consideradas como grandes blocos de ripas finas, contrastando com as outras regiões características das martensitas de ripas finas (setas amarelas) e das martensitas de ripas grosseiras (setas azuis).

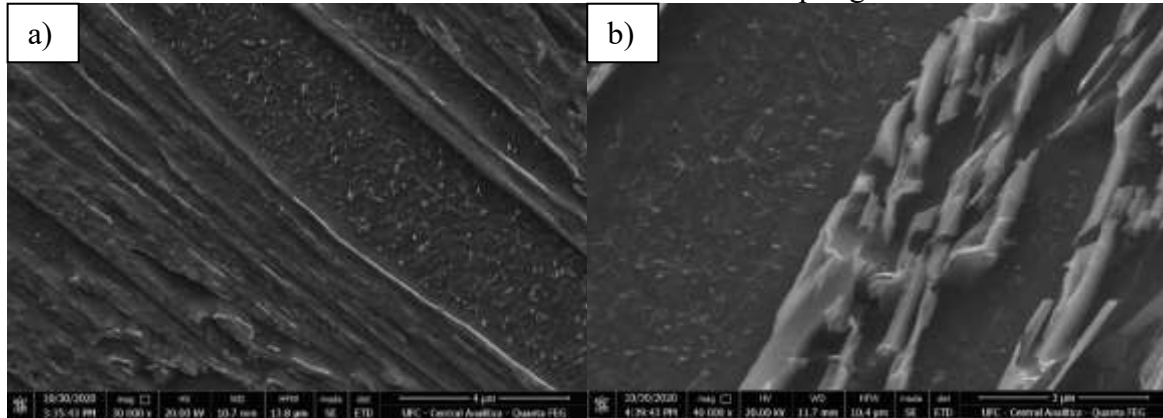
Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 1 ($t=0,5h$) com aumento de 2.000x, (b) amostra 2 ($t=1h$) com aumento de 2.000x e (c) amostra 3 ($t=2h$) com aumento de 5.000x com destaque para morfologia semelhante a platôes



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A Figura 59 ainda mostra uma alta densidade de carbonetos no interior das martensitas de ripas grosseiras, quando comparado com as martensitas de ripas finas que as circundam. Nestas ripas finas, a existência de carbonetos não foi verificada com os métodos de análise utilizados, porém sabe-se da sua existência a partir de outros trabalhos que realizaram estudos semelhantes [74].

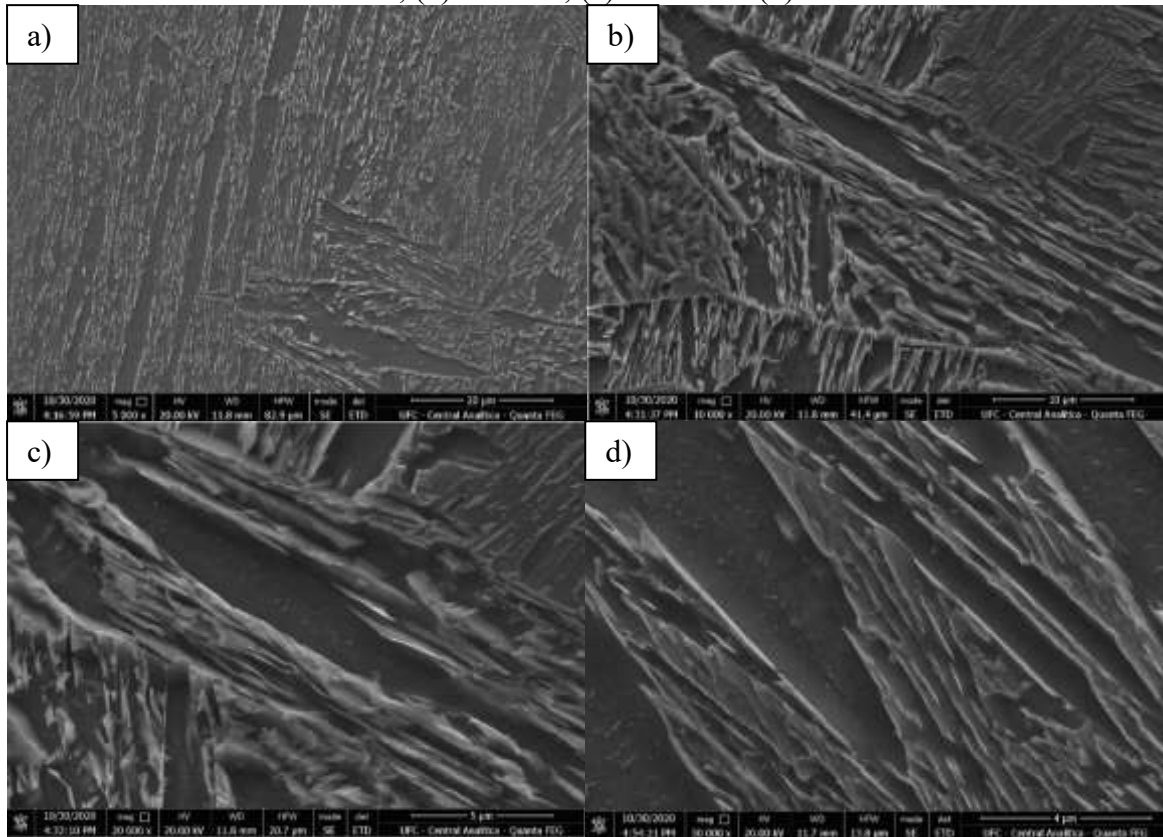
Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra 2 ($t=1h$) com aumento de 30.000x e da (b) amostra 4 ($t=4h$) com aumento de 40.000x, destacando a segregação de carbonetos no interior das martensitas de ripas grosseiras



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A partir da Figura 60, é possível perceber que as regiões de martensitas de ripas grosseiras apresentam um aspecto com menos carbonetos na condição 4. Com uma magnificação superior a 5.000x, no entanto, ainda é possível perceber a presença de carbonetos no interior da martensita de ripa grosseira, apesar destes estarem mais finamente distribuídos.

Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 4 (t=4h) com aumento de (a) 5.000x, (b) 10.000x, (c) 20.000x e (d) 30.000x.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

As martensitas de ripas grosseiras, nesta condição 4, também tiveram seu aspecto alterado, com forte predominância do formato em cunha, quando comparado ao demais formatos encontrados nas condições de tratamento 1, 2 e 3. Além disso, nota-se que, de uma maneira geral, as ripas grosseiras de martensita mostraram-se relativamente maiores quando comparadas as condições de tratamento anteriores, conforme será apresentado mais adiante. Isso pode ser justificado pelo fato de que a temperatura M_i aumenta com o crescimento do tamanho de grão da austenita, condição esta favorecida pelo maior tempo na temperatura de patamar (4h) quando comparado às demais condições. Assim, com um tamanho de grão de austenita prévia maior, essa estrutura de austenita inicial mais dúctil favorece a formação de ripas grosseiras devido a menor resistência contra a transformação.

Outro fato interessante que pode ser destacado é o tamanho médio das martensitas de ripas grosseiras. Na condição de tratamento 1, essas martensitas tiveram seu tamanho médio inferior aos demais resultados apresentados nas condições 2, 3 e 4. Isso pode ser explicado pelo

fato de a temperatura M_i variar de acordo com o tamanho do grão da austenita prévia. Assim, com um tempo de encharque na têmpera inferior às outras amostras, o crescimento de grão da austenita foi menor, acarretando uma estrutura da austenita inicial com maior resistência contra a formação das martensitas de ripas de grosseiras, o que levaria a ripas grosseiras de martensita relativamente menores. A largura média dessas martensitas encontradas foi de $3,839\mu\text{m}$.

A fração de área total dessas martensita foi calculada neste trabalho para cada condição de tratamento. O cálculo foi realizado a partir de imagens obtidas por análise de MEV e considerou as martensitas de ripas grosseiras com contornos bem definidos. Morsdorf et al. [75] também calculou essa fração, porém realizou a análise de imagens com base em três mapas KAM individuais nas medições por EBSD, resultando em uma fração de área de $8,8 \pm 0,6\%$, para a condição de processamento investigada.

A Tabela 12 apresenta as medições de área (em μm^2) das martensitas de ripas grosseiras realizadas em 7 imagens com magnificação de 5.000x. A unidade de área total para todas as imagens deste trabalho é de $4.592,4522\mu\text{m}^2$. A tabela também mostra a quantidade, assim como as menores e maiores áreas dessas martensitas encontradas.

Tabela 12 - Quantificação da martensita de ripas grosseiras na condição 1 de tratamento (0,5h)

Imagem	Quantidade (unidade)	Área (μm^2)		Área Total (μm^2)	Área Relativa (área total / área da imagem)
		Menor	Maior		
1	36	7,26	156,54	869,97	18,94%
2	26	4,00	94,73	614,67	13,38%
3	28	4,87	45,22	409,75	8,92%
4	24	6,35	60,84	378,01	8,23%
5	24	9,10	64,64	653,92	14,24%
6	28	7,91	77,10	775,54	16,89%
7	16	10,69	130,72	679,70	14,80%
Média	26	7,17	89,97	625,94	13,63%

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Vale destacar que esta condição de tratamento obteve a menor média de área total ($625,942\mu\text{m}^2$) e área relativa (13,63%) ocupada pela martensita de ripa grosseira frente às demais condições de tratamento. A média das maiores áreas encontradas nas imagens ($89,970$

μm^2) também foi a menor das 4 condições de tratamento. Esperava-se encontrar nesta condição de tratamento, no entanto, uma maior quantidade de martensitas de ripas grosseiras e uma menor média das menores áreas, mas estes fatos foram observados na condição na 3, com 2h de tratamento.

Na condição 2, pode-se destacar a quantidade de martensitas de ripas grosseiras encontradas. Essas martensitas estiveram em menor número quando comparado às demais médias apresentados nas condições de 0,5h, 2h e 4h. A largura média encontrada foi de $4,998\mu\text{m}$, superior as demais condições. As outras variáveis medidas tiveram resultados intermediários.

A Tabela 13, assim como a Tabela 12, apresenta as medições de área (em μm^2) das martensitas de ripas grosseiras realizadas em 6 imagens com magnificação de 5.000x. A tabela também mostra a quantidade, assim como as menores e maiores áreas dessas martensitas encontradas.

Tabela 13 - Quantificação das martensitas de ripas grosseiras na condição 2 de tratamento (1h)

Imagem	Quantidade (unidade)	Área (μm^2)		Área Total (μm^2)	Área Relativa (área total / área da imagem)
		Menor	Maior		
1	16	5,07	57,29	330,61	7,20%
2	17	4,43	69,74	543,37	11,83%
3	24	6,83	175,60	950,31	20,69%
4	27	4,13	186,04	816,80	17,79%
5	26	5,98	172,50	971,84	21,16%
6	23	7,31	148,78	953,20	20,76%
Média	22	5,62	134,99	761,02	16,57%

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Na condição 3, as martensitas de ripas grosseiras estiveram em maior número quando comparado aos demais resultados apresentados nas condições de 0,5h, 1h e 4h. A amostra 3 obteve o menor tamanho médio dessas martensitas encontradas. A largura média encontrada de $3,416\mu\text{m}$ também foi inferior às condições 1, 2 e 4. As demais variáveis medidas tiveram resultados intermediários.

A Tabela 14, assim como as Tabela 12 e 13, apresenta as medições de área (em μm^2) das martensitas de ripas grosseiras realizadas em 8 imagens com magnificação de 5.000x. A tabela também mostra a quantidade, assim como as menores e maiores áreas dessas martensitas encontradas.

Tabela 14 - Quantificação da martensita de ripa grosseira na condição 3 de tratamento (2h)

Imagem	Quantidade (unidade)	Área (μm^2)		Área Total (μm^2)	Área Relativa (área total / área da imagem)
		Menor	Maior		
1	33	3,31	73,78	756,12	16,46%
2	33	3,27	33,81	414,07	9,02%
3	34	5,03	90,36	685,51	14,93%
4	32	5,71	141,67	1193,41	25,99%
5	24	3,31	83,38	608,21	13,24%
6	33	6,43	59,03	753,45	16,41%
7	22	7,78	124,24	803,29	17,49%
8	25	8,03	239,67	1064,60	23,18%
Média	29	5,35	105,74	784,83	17,09%

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Na condição 4, também se destaca a quantidade de martensitas de ripas grosseiras encontradas. Essas martensitas estiveram em menor número quando comparado aos demais resultados apresentados nas condições de 0,5h e 2h, e superando a condição de 1h em apenas 1 unidade. Esse resultado vem a corroborar com a tese exposta por Morsdorf et al. (2015) de que a temperatura M_i cresce com o aumento do tamanho do grão da austenita prévia. Assim, com um tempo de patamar superior e o conseqüente tamanho de grão de austenita mais grosseiro, a estrutura da austenita inicial apresenta menor resistência para a transformação da martensitas de ripas grosseiras, o que levaria a ripas grosseiras relativamente maiores.

Ainda alinhado com esse conceito, a área absoluta e relativa, assim como a média entre as menores e maiores martensitas de ripas grosseiras encontradas, foram as maiores obtidas entre todas as condições de tratamento. A largura média obtida também foi a superior, atingindo $4,683\mu\text{m}$.

A Tabela 15, assim como as Tabela 12, 13 e 14, apresenta as medições de área (em μm^2) das martensitas grosseiras realizadas em imagens com magnificação de 5.000x. A unidade de área total de cada imagem é de $4.592,4522 \mu\text{m}^2$. A tabela também mostra a quantidade, assim como as menores e maiores áreas dessas martensitas encontradas.

A área total ocupada pela martensita de ripa grosseira teve uma média de $939,93 \mu\text{m}^2$, representando 20,47% das áreas observadas. Esse valor absoluto representou um aumento de 50,1%, 23,5% e 19,7% em relação às médias das áreas obtidas nas condições 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 15 - Quantificação da martensita de ripa grosseira na condição 4 de tratamento (4h)

Imagem	Quantidade (unidade)	Área (μm^2)		Área Total (μm^2)	Área Relativa (área total / área da imagem)
		Menor	Maior		
1	15	8,42	187,32	801,90	17,46%
2	42	5,67	55,24	880,13	19,16%
3	16	16,47	292,29	1074,80	23,40%
4	14	16,84	211,70	984,20	21,43%
5	25	7,72	443,26	929,58	20,24%
6	30	6,52	158,46	968,95	21,10%
Média	23	10,27	224,71	939,93	20,47%

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A partir das análises das imagens realizadas no MEV, foi possível observar a presença de martensitas de ripas finas e grosseiras em todas as amostras. Uma ideia proposta para o desenvolvimento dessas ripas grosseiras de martensita é baseada na evolução das austenitas não transformadas através do processo de transformação martensítica. Miyamoto et al. [77], afirma que a deformação de transformação é plasticamente acomodada pela austenita e, portanto, seu estado desempenha um papel importante na determinação do volume transformado.

As regiões de martensita com ripa grosseira apresentaram uma alta densidade de precipitados nanométricos com diferentes orientações de crescimento devido ao fenômeno de auto-revenimento da martensita [80]. O processo de auto-revenido da martensita consiste no resfriamento abrupto do aço em condições de resfriamento compatíveis como processo de têmpera, de modo a alcançar o intervalo de transformação martensítica.

Neste intervalo de transformação, há a decomposição parcial da austenita em martensita, iniciando a formação das primeiras ripas. Estas ripas crescem e avançam para o interior da austenita prévia em alta temperatura, pois a “fase mãe” (austenita), nestas temperaturas, possui baixa resistência, não sendo capaz de resistir à expansão das primeiras ripas de martensita formadas, dando origem então à martensita de ripa grosseira. Durante este processo, também é reportado na literatura haver uma difusão de curto alcance do carbono na fronteira entre martensita e a austenita, saturando a austenita na vizinhança com a ripa grosseira [75]. Contudo, parte do carbono ainda permanece retido no interior da ripa grosseira de martensita.

Devido ao processo de deformação na austenita causado pelo crescimento das martensitas de ripas grosseiras associado à supersaturação de carbono causada pela difusão de curto alcance, esta “austenita mãe” torna-se cada vez mais resistente, impedindo o avanço das ripas formadas e o surgimento de novas ripas, sendo necessária uma maior força motriz para a continuidade da transformação. Isso acontecerá com a redução da temperatura, que acarretará num aumento da contração térmica, resultando no aumento das tensões de cisalhamento que farão com que o restante da austenita seja transformado em martensita com ripas nanométricas, denominadas aqui de martensitas de ripa fina. Estas martensitas de ripa fina possuem maior densidade de defeitos cristalinos, como contornos de ripa, discordâncias e outros, fazendo com que o carbono seja retido em solução sólida no interior do cristal de martensita, conforme reportado por Morsdorf et al. (2015). Contudo, o mesmo não ocorre para a martensita de ripa grosseira, que possui uma maior extensão de cristal atômicamente ordenado, com menor densidade de discordâncias e que, mesmo que tenha promovido alguma difusão de curto alcance, ainda permanece com quantidade apreciável de carbono.

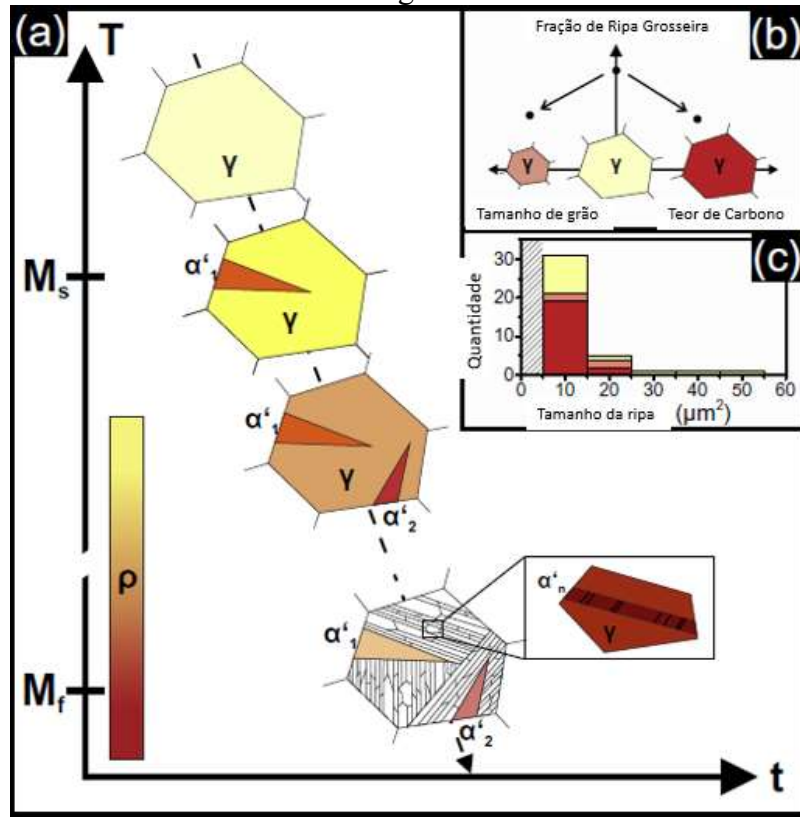
Durante o resfriamento, os átomos de carbono não possuem tempo suficiente para difundirem para interfaces e outros defeitos, como ocorre nas martensitas de ripa fina, devido à grande extensão das ripas grosseiras, da ordem de micrômetros, fazendo com que este carbono ultrapasse o limite de solubilidade da martensita, sendo forçado a precipitar na forma de carbonetos, os quais, inclusive, possuem morfologia alongada, semelhante a agulhas, denotando um processo rápido de transformação. [80], [81]. Esse fato também foi observado por RAMESH BABU et al. [74].

As martensitas de ripas finas tendem a circundar as martensitas de ripas grosseiras. Segundo Morsdorf et al. (2015), as regiões semelhantes a cristas consistem em aglomerados de finas ripas de martensita, que se formam em diferentes graus, criando assim a aparência de cristas.

Segundo o mesmo autor [75], essas ripas grosseiras de martensita poderiam ser simplesmente ripas finas interceptadas pela superfície da amostra em um pequeno ângulo. No entanto, o mesmo autor mostrou que as martensitas de ripas grosseiras são claramente mais espessas do que as de ripas finas circundantes. Utilizando técnicas avançadas de microscopia com corte 3D, os autores mostraram que das 3 martensitas de ripas grosseiras analisadas, todas possuíam extensão superior à espessura máxima medida a partir da superfície e se desenvolveram em forma de cunha.

A Figura 61 extraída do trabalho de Morsdorf et al. [75] ilustra esquematicamente os estágios de transformação martensítica, passo a passo, ao longo do resfriamento do aço até M_i , e de M_i para M_f . Nela, é possível observar uma representação esquemática dos estágios inicial e final da transformação martensítica em um grão de austenita prévia ao longo de uma curva modelo de tempo-temperatura com densidade de defeito codificada por cores (uma densidade média de defeito é mostrada na austenita), a dependência da fração da área das martensitas de ripas grosseiras pelo tamanho do grão da austenita e teor de C e uma análise de histograma obtida pela comparação de uma liga Fe – 0.3C – 5Ni (vermelho escuro) e uma liga Fe-0,13C-5.1Ni (vermelho claro) austenitizado com de 50°C a menos à uma liga base Fe – 0.13C-5.1Ni (amarelo).

Figura 61 - (a) Representação esquemática dos estágios inicial e final da transformação martensítica; (b) Dependência da fração da área das ripas grosseiras pelo tamanho do grão da austenita e teor de C e (c) análise de histograma.



Fonte: Adaptada de Morsdorf et al. (2015) [75].

Morsdorf et al [75] expõe 3 observações para esse processo:

(i) Frequentemente, a extremidade plana das ripas grossas é diretamente conectada a um limite de grão de austenita prévia, ou seja, um local de iniciação típico para transformações de fase martensítica. Isso pode ser considerado uma forte indicação que as ripas grosseiras de fato se formam antes na sequência de transformação martensítica.

(ii) As discordâncias na austenita são herdadas da martensita de transformação, além das discordâncias na martensita que foram introduzidas devido à deformação da transformação. No total, a densidade de defeito ligeiramente inferior nas ripas grosseiras confirma que eles se transformam no início da sequência em austenita "macia".

(iii) Em uma análise comparativa entre duas outras ligas, a quantidade de ripas grosseiras da liga Fe-0.13C-5.1Ni estudada é comparada a uma liga com maior teor de C, 0,3% em peso, e uma liga com menor tamanho de grão de austenita prévia obtida após tratamento de

austenitização. Observou-se uma tendência clara que mostra que as frações de área da ripa grosseira correspondentes são menores em ambos os casos (4,7% em área para tamanho de grão de austenita mais fino e 3,9% em área para maior teor de C) em comparação com a liga de base (8,8% em área).

A temperatura M_i diminui com a diminuição do tamanho do grão de austenita ou aumento do conteúdo de C. Assim, tanto um tamanho de grão de austenita mais fino, bem como um maior teor de C endurecem a estrutura de austenita inicial em comparação com a liga de baixo C e levaria a ripas grosseiras relativamente menores devido a resistência contra a transformação. Esse efeito foi observado nos resultados obtidos neste trabalho e serão exemplificados nas seções subsequentes [75].

À medida que a espessura da ripa aumenta, os comprimentos da ripa também aumentam tipicamente, ou seja, a direção longitudinal das ripas mais grossas frequentemente excede o comprimento típico das ripas finas, no entanto, isso é mais difícil de quantificar com precisão, mesmo em uma abordagem 3D. Em todas as condições de tratamento, percebeu-se que dentro das regiões semelhantes a cristas, os carbonetos estavam ausentes ou eram menores em tamanho do que os carbonetos encontrados nas regiões de martensita de ripa grosseira. Essa observação também foi percebida no trabalho de RAMESH BABU et al. [74]. Já Morsdorf et al. [75], através de uma análise quantitativa, revelou que a extensão da segregação de carbono é mais avançada na ripa grosseira em comparação com as ripas finas analisadas.

5.2 Mapeamento de fases pela técnica EBSD

Além da microscopia óptica, outra técnica utilizada para análise microestrutural foi a da difração de elétrons retroespalhados. Nas imagens mostradas adiante é possível observar o contraste entre os tipos de martensita formada no aço 9Ni.

A Figura 62 apresenta uma visão geral de um mapeamento de EBSD para a condição 1. Na Figura 62a tem-se um mapa de padrão de qualidade, no qual é possível observar a algumas ripas com uma tonalidade de cinza claro e uniforme, enquanto outras possuem uma tonalidade de cinza mais escuro ou com um padrão de cinza heterogêneo variando para tons mais escuros. Neste mapa, regiões claras indicam que o padrão de Kikuchi obtido possui maior correspondência como padrão para um cristal perfeito. Assim, quanto mais escuro a tonalidade da cor cinza, menor correlação existe entre o padrão medido e o simulado pelo programa de

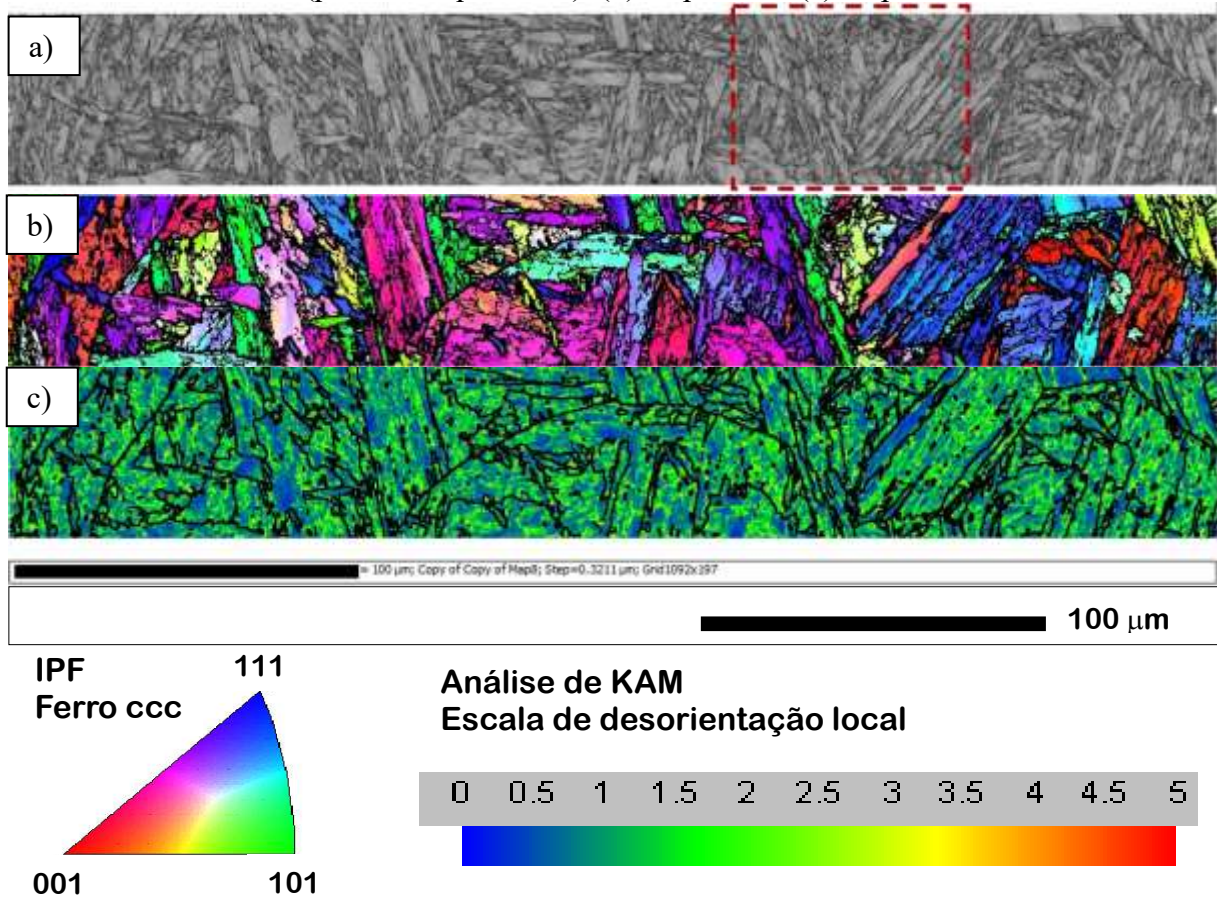
análise, indicando haver alguma distorção na rede cristalina. Este comportamento justifica o fato de contornos, interfaces e outros tipos de defeitos não serem corretamente identificados pelo EBSD, devido à alta desordem dos cristais nestas regiões que impedem a ocorrência da difração e a formação de padrões de Kikuchi, sendo atribuídos a estes pixels na imagem a cor preta. Com base neste comportamento, é possível perceber que as regiões em cinza claro e uniforme correspondem às ripas grossas de martensita, as quais por possuírem menor densidade de discordâncias [75,84], causando uma menor distorção do cristal, aparecendo mais clara e uniforme na imagem. Já as ripas finas de martensita aparecem em tonalidade de cinza mais escuro e com aspecto heterogêneo devido à uma maior densidade de discordâncias no interior das ripas finas, distorcendo o cristal, bem como à uma maior densidade de contornos [75,84], que são as interfaces entre as ripas. Como as ripas possuem dimensão nanométricas, somente as interfaces com maior desorientação conseguem ser identificadas na análise de EBSD, em razão da resolução.

O segundo mapa (Figura 62b) corresponde à um mapa de figura de polo inversa (*IPF - Inverse Pole Figure*). Este mapa é baseado na orientação de cada grão em relação à orientação dos sistemas de coordenadas macroscópico definido para a peça. Nesta imagem, é possível verificar a orientação dos blocos de martensitas de ripa fina, bem como a orientação das ripas grosseiras. Além disso, na construção deste mapa, foram incluídos contornos de grão de baixo e alto ângulo, os quais correspondem à linhas pretas finas e grossas, respectivamente. Os contornos de alto ângulo correspondem às interfaces entre blocos e pacotes de martensita prévia, bem como de contornos de grão da austenita prévia. Já os contornos de baixo ângulo identificam desorientações entre cristais com pequeno desalinhamento entre si, correspondendo à interface entre ripas finas. Assim, os blocos de martensita que possuem linhas pretas finas em seu interior correspondem aos blocos de martensitas de ripas finas. Já as regiões que possuem uma grande área uniforme, sem a presença de tais linhas, correspondem às martensitas de ripas grosseiras.

Pela análise da Desorientação Média de Núcleo, conhecida como parâmetro de Kernel ou KAM (*Kernel Average Misorientation*), é possível mensurar a diferença obtida entre o padrão de Kikuchi medido pixel a pixel na varredura de EBSD, com àquele simulado pelo programa de análise para um cristal sem distorção. Desta forma, quanto maior a diferença entre o padrão real e o simulado, tem-se um indicativo de uma maior distorção da rede cristalina, a qual está diretamente associada à uma deformação elástica dessa rede. Como resposta, o programa constrói um mapa cuja escala de cores indica uma maior ou menor desordem,

conforme apresentado na Figura 62c. Com base neste mapa, é possível identificar que as regiões com menor distorção de rede cristalina e, portanto, com menor deformação elástica, são aquelas cuja cor é azul, segundo à escala de desorientação local, que correspondem nos mapas anteriores às martensitas de ripas grosseiras. Já as regiões constituídas por blocos de ripas finas de martensita, identificadas previamente nos mapas discutidos anteriormente, possuem um maior grau de distorção.

Figura 62 - Visão geral do ensaio EBSD para condição 1, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF e (c) mapa KAM.



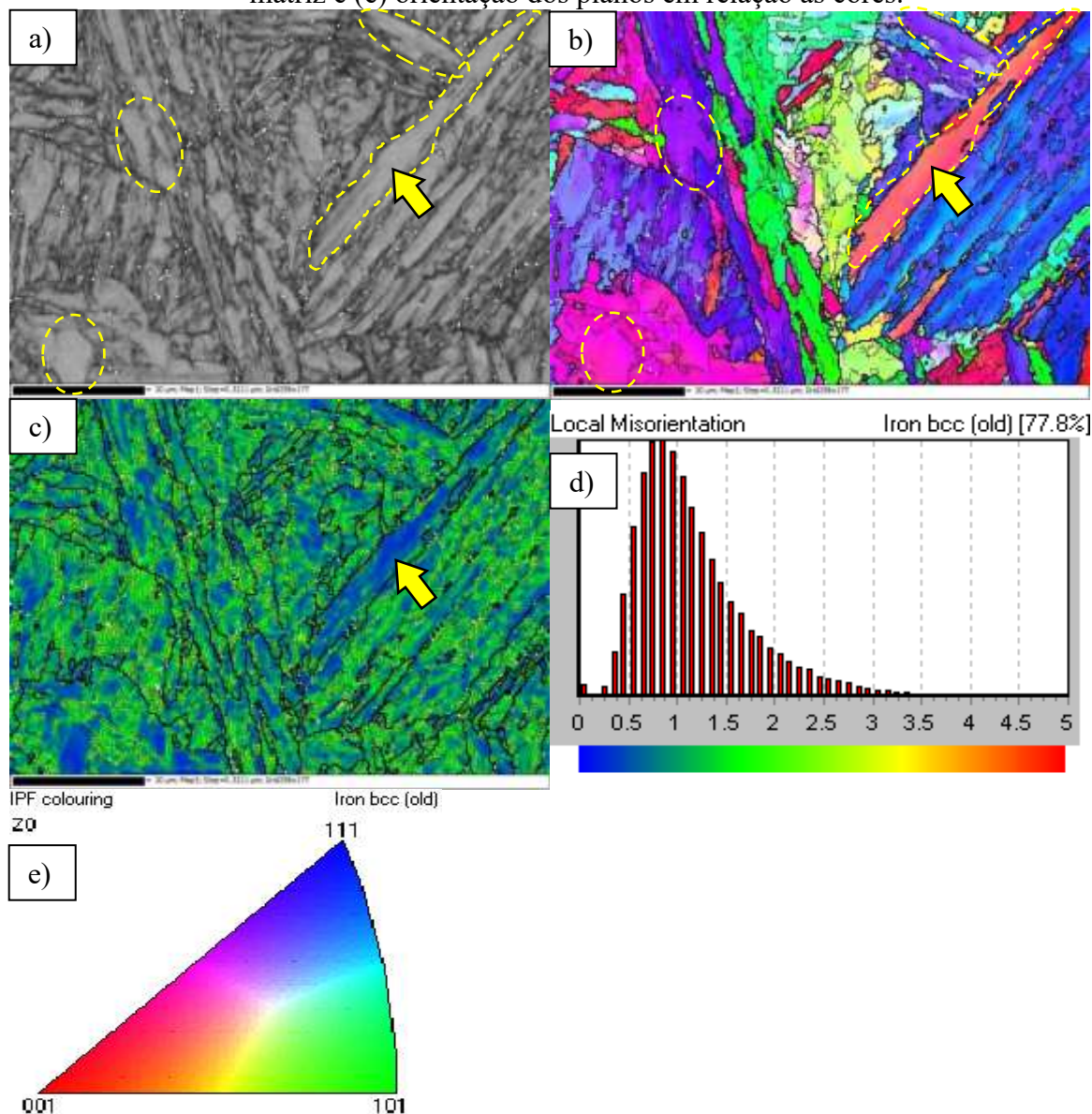
Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Para uma análise mais detalhada, a parte destacada na Figura 62 foi ampliada e representada na Figura 63. É possível perceber mais facilmente a existência de linhas com espessuras mais finas, no interior de alguns blocos de martensita, e mais grossas, entre os blocos e pacotes de martensita, tanto no mapa de IPF quanto no mapa de KAM. As linhas finas

representam uma desorientação maior que 2° e indicam o desalinhamento entre ripas finas de martensita. Já as linhas grossas representam contornos de grão de alto ângulo, cujo desalinhamento é superior à 15° . Considerando o mapa de IPF, é possível perceber claramente diferentes áreas de uma mesma cor. Cada uma destas áreas, indicam possuírem uma mesma orientação cristalográfica, correspondendo à um bloco de martensita, de acordo com a hierarquização da martensita proposta por autores como Morito et al. (2003) e Kitahara et al. (2006). A uniformidade da estrutura em algumas regiões, sem a presença de contornos de baixo ângulo em seu interior, indicam uma menor desordem da estrutura do cristal, a qual tem sido associada às ripas grosseiras, conforme reportado por Morsdorf et al. (2015) e (2016), utilizando técnicas avançadas de microscopia.

Tomando como exemplo uma longa martensita de ripa grosseira, indicada na Figura 63 por uma seta, é possível perceber algumas características importantes. A primeira é que, conforme já mencionado, ela não possui contornos de baixo ângulo, indicando não haver desorientação em seu interior, por ser uma ripa única. O seu perímetro é circundado por um contorno de grão de alto ângulo, indicando ter um grande desalinhamento ($>15^\circ$) em relação aos blocos que o circundam. Além disso, o parâmetro de Kernel indica se tratar de uma região de mais baixa desordem, reforçando a observação feita na análise de IPF, sendo, portanto, uma região de maior capacidade de deformação. Tal comportamento poderá ter correlação com outras propriedades, como será observado a diante. Outras regiões que correspondem a ripas grossas de martensita foram indicadas nestas figuras, circundadas por linhas pontilhadas. Os mesmos comportamentos descritos para a martensita de ripa grosseira em formato de cunha destacada inicialmente podem ser considerados, a exceção dos contornos de alto ângulo em seus perímetros. Neste caso, todas essas regiões apresentam orientações cristalográficas semelhantes aos blocos que as circundam, porém ligeiramente diferentes considerando a mudança de tons das cores observadas, indicando uma ligeira rotação do cristal. Isso pode indicar que o surgimento inicial das ripas grosseiras de martensita podem induzir a transformação subsequente de pacotes de martensitas de ripas finas na mesma orientação, fazendo com que as ripas grosseiras de martensita guardem alguma relação de orientação com os blocos constituídos por ripas finas de martensita, o que justificaria a ausência de contornos de alto ângulo neste caso.

Figura 63 - Detalhe do ensaio EBSD para condição 1, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF, (c) mapa KAM, (d) grau de desorientação da matriz e (e) orientação dos planos em relação às cores.

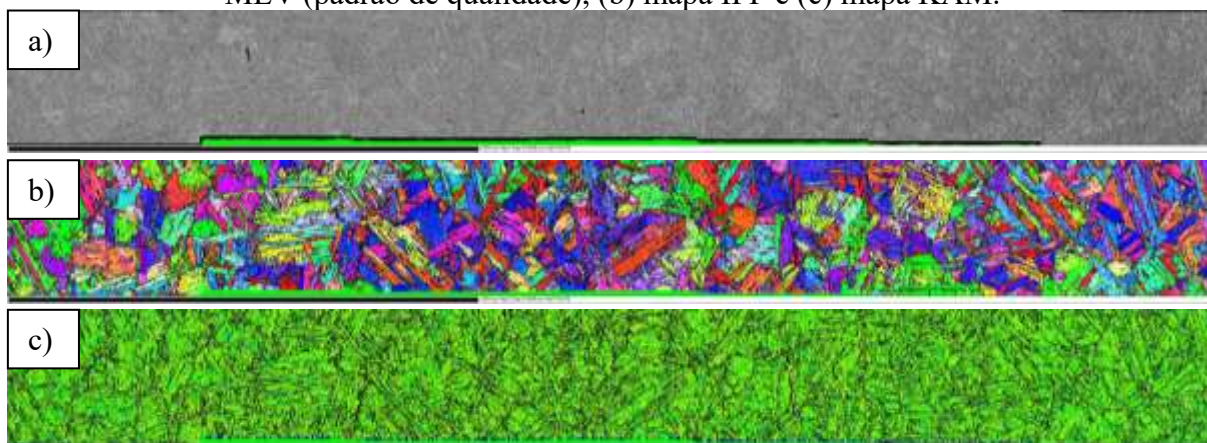


Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A Figura 64 apresenta os mapas de Padrão de Qualidade, IPF e Kernel para a condição 4. É possível perceber no mapa de IPF as diferentes orientações cristalográficas, indicando a ocorrência de diferentes variantes. Essa observação visa a análise do tamanho de grão da austenita prévia, em função da reconstrução a partir das variantes presentes em cada grão. Devido à menor resolução, com passo superior a 0,8 μm , não é possível realizar com sucesso a

análise de Kernel. Além disso, as linhas de contornos de baixo ângulo foram suprimidas das imagens, permanecendo somente os contornos de alto ângulo ($>15^\circ$).

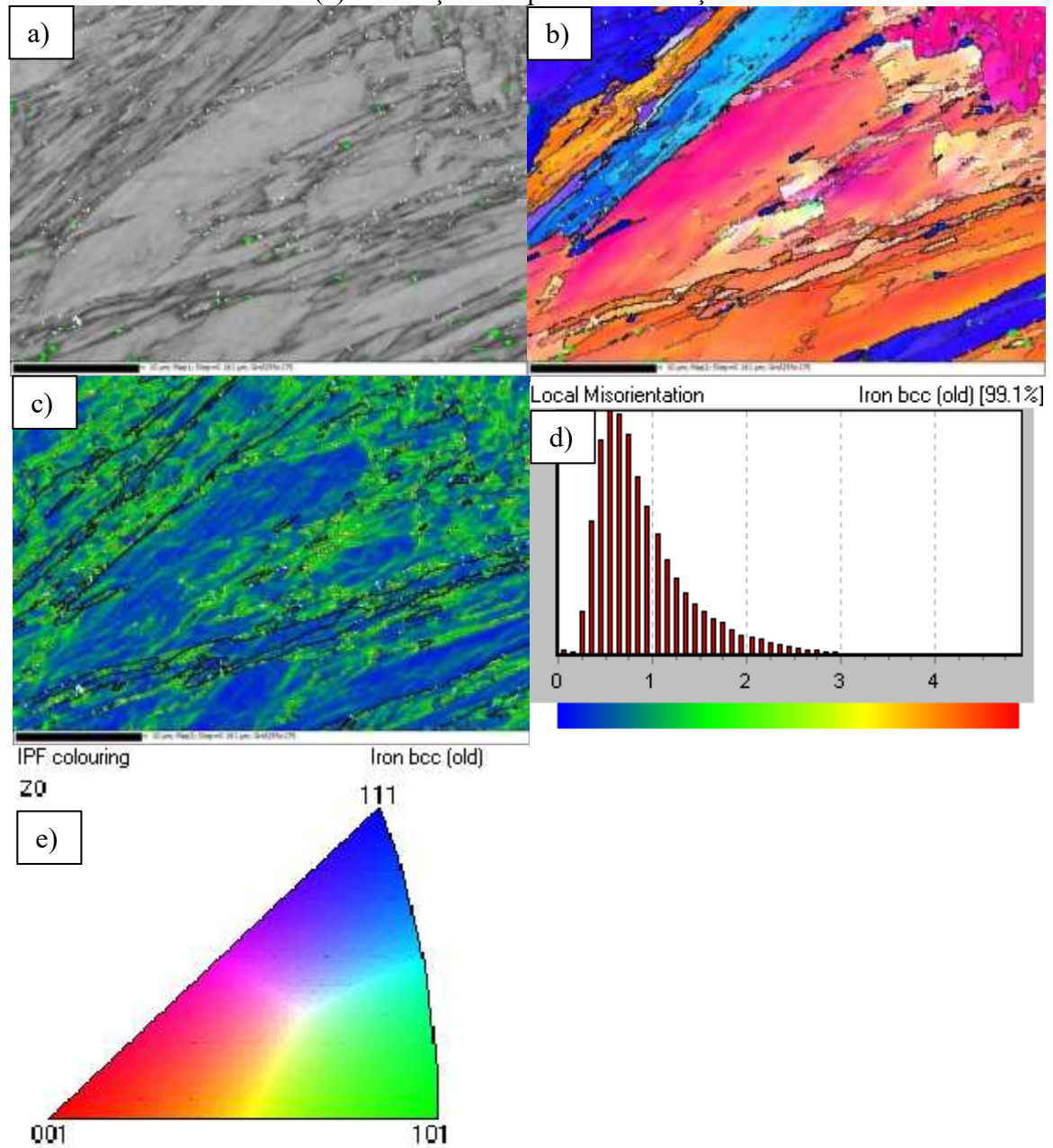
Figura 64 - Visão geral do ensaio EBSD para condição 4, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF e (c) mapa KAM.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Contudo, uma análise realizada com alta magnificação e tamanho da ordem de $0,1 \mu\text{m}$ (Figura 65), permitiu visualizar muito bem a presença de martensitas de ripas grosseiras, as quais são identificáveis tanto no mapa de Padrão de Qualidade, quanto no IPF. Pela análise de Kernel, é possível confirmar um menor grau de desorientação nas regiões correspondentes às martensitas de ripas grosseiras, em coloração azul, indicando um maior relaxamento da estrutura quando comparado às regiões associadas aos blocos constituídos por ripas finas de martensita, os quais apresentam maior grau de desorientação, com coloração verde amarelado. Tal comportamento novamente é um indicativo de maior capacidade de deformação da martensita de ripa grosseira, o que corrobora com os resultados de microdureza apresentados a seguir.

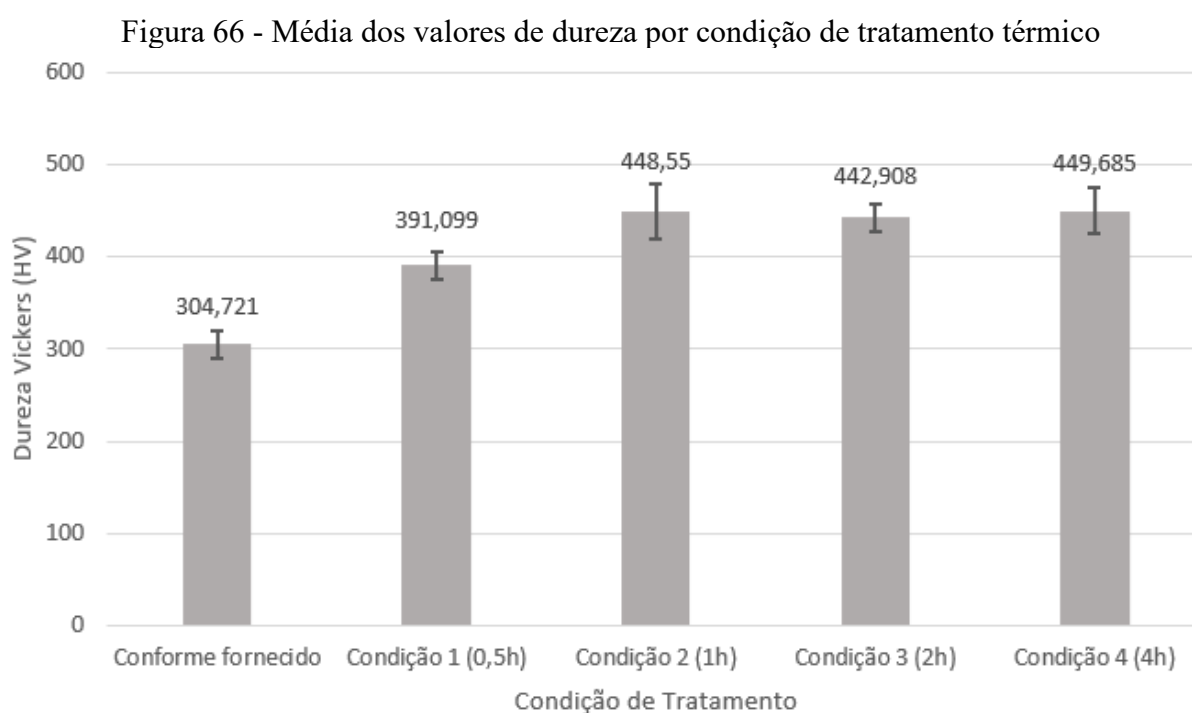
Figura 65 - Detalhe do ensaio EBSD para condição 4, contendo: (a) micrografia obtida no MEV (padrão de qualidade), (b) mapa IPF, (c) mapa KAM, (d) grau de desorientação da matriz e (e) orientação dos planos em relação às cores.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

5.3 Dureza e microdureza Vickers

A seguir são apresentados os resultados de dureza Vickers obtidos para as diferentes condições avaliadas. Conforme pode ser observado na Figura 66, os valores médios de dureza sofreram um aumento à medida que o tempo na temperatura de patamar de 1100°C também cresceu. É possível observar na mesma figura que as amostras na condição “conforme fornecido”, ou seja, sem tratamento adicional além do previsto por norma, que a dureza média foi de 304,71HV. Esse valor foi 86,38 HV menor do que aquele observado na condição 1 e quase 150 HV menor quando comparado às demais condições de tratamento.

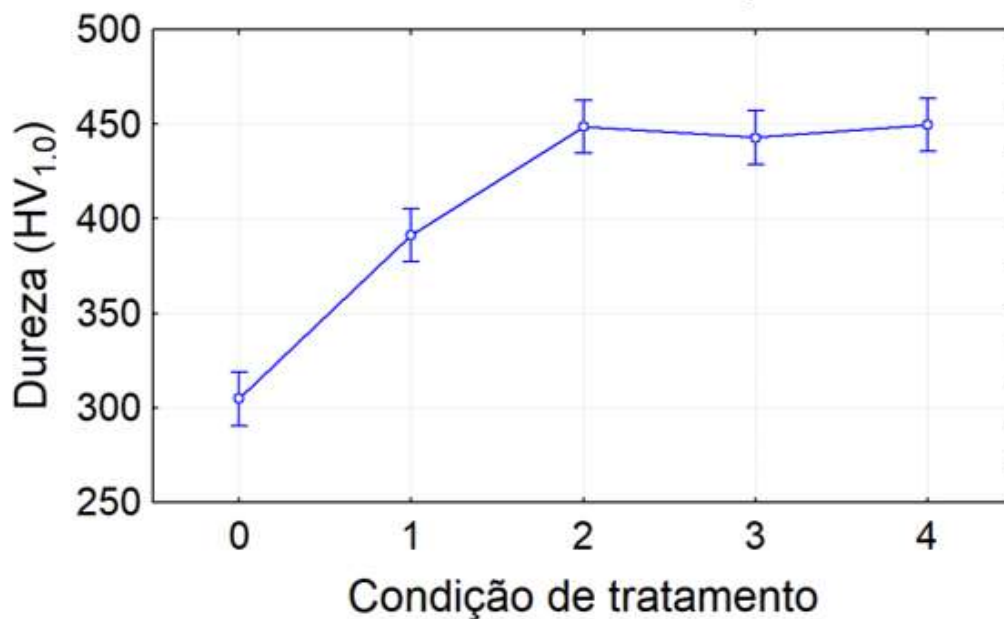


Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Após aplicação de análise de variância (ANOVA) nos valores obtidos em cada condição e considerando um intervalo de confiança de 95%, foi possível observar através da Figura 67 e 68 que, da condição “conforme fornecido” até a condição 2, ocorre um aumento quase que linear da dureza e, da condição 2 até a condição 4, os valores mostram certa estabilidade, sem variação estatística significativa, indicando que, a partir de 1h de tratamento não há mais reflexo nos resultados de dureza. O comportamento inicial do gráfico pode indicar que 30 minutos não seja tempo suficiente para dissolver os carbonetos presentes na microestrutura original e homogeneizar a composição da austenita em alta temperatura, afetando, assim, a

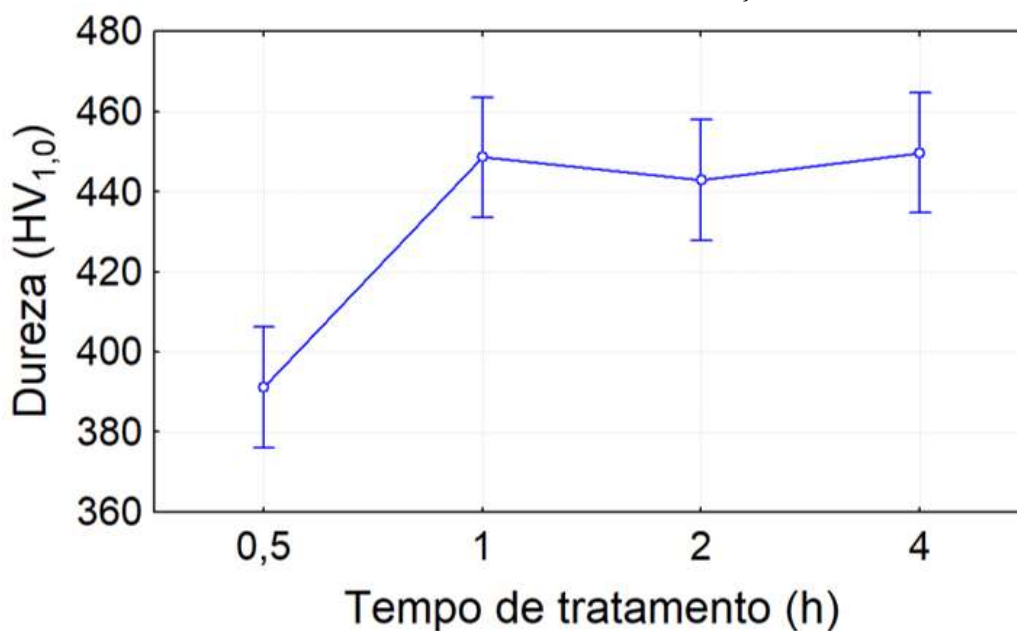
temperabilidade. Para as demais condições, pode-se afirmar que provavelmente houve a homogeneidade na microestrutura havendo variação basicamente no crescimento de grão.

Figura 67 – ANOVA Dureza HV x Condição de tratamento térmico
Análise: $F(4, 45)=79,871$; $p=0,0000$
Barras Verticais denotam intervalo de confiança de 0,95



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Figura 68 – ANOVA Dureza HV x Tempo de tratamento térmico
Análise: $F(3, 36)=14,393$, $p=0,00000$
Barras Verticais denotam intervalo de confiança de 0,95



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Todas as 10 (dez) medições realizadas em cada condição de tratamento térmico, incluindo a condição “conforme fornecido” estão detalhadas na Tabela 16. É possível perceber que um pico de dureza foi encontrado na condição 2 (com 1h na temperatura de patamar de 1100°C), mas os demais valores não ultrapassaram os 500HV de dureza, mostrando certa uniformidade.

Tabela 16 - Medições (dez pontos) de dureza Vickers por condição de tratamento

Conforme Fornecido	Condição 1 (0,5h)	Condição 2 (1h)	Condição 3 (2h)	Condição 4 (4h)
313,44	372,29	438,07	441,80	441,80
300,38	372,29	518,14	457,24	469,35
298,29	393,52	409,81	453,30	477,69
317,98	403,18	430,73	453,30	490,63
334,69	413,19	420,08	457,24	477,69
315,70	381,17	469,35	423,59	430,73
292,12	384,20	441,80	445,59	416,61
284,20	416,61	473,49	423,59	434,38
292,12	387,27	430,73	457,24	423,59
298,29	387,27	453,30	416,19	434,38
Média				
304,72	391,09	448,55	442,90	451,38
Desvio Padrão				
14,5283	14,7434	30,0363	15,1685	25,8979

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Já os resultados das medições de microdureza Vickers por fase podem ser observados na Tabela 17, Tabela 18, Tabela 19 e Tabela 20, de acordo com cada tratamento realizado. Diferentemente da análise anterior, o ensaio de microdureza visa verificar a diferença de propriedade entre as fases encontradas, ou seja, martensitas de ripas grosseiras e de ripas finas.

Tabela 17 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 1 (0,5h)

Martensita de Ripa Grosseira			Martensita de Ripa Fina		
Ponto	HV	HRC	Ponto	HV	HRC
P1	408	41	P6	476	47
P2	404	41	P7	510	50
P3	456	46	P8	483	48
P4	419	43	P9	471	47
P5	415	42	P10	482	48
Média	420,4	42,6	Média	484,4	48

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Tabela 18 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 2 (1h)

Martensita de Ripa Grosseira			Martensita de Ripa Fina		
Ponto	HV	HRC	Ponto	HV	HRC
P1	379	39	P6	480	48
P2	377	39	P7	490	48
P3	388	40	P8	461	46
P4	400	41	P9	470	47
P5	429	43	P10	484	48
Média	394,6	40,4	Média	477	47,4

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Tabela 19 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 3 (2h)

Martensita de Ripa Grosseira			Martensita de Ripa Fina		
Ponto	HV	HRC	Ponto	HV	HRC
P1	387	40	P6	482	48
P2	409	42	P7	458	46
P3	412	42	P8	422	43
P4	416	42	P9	403	41
P5	359	37	P10	441	45
Média	396,6	40,6	Média	441,2	44,6

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

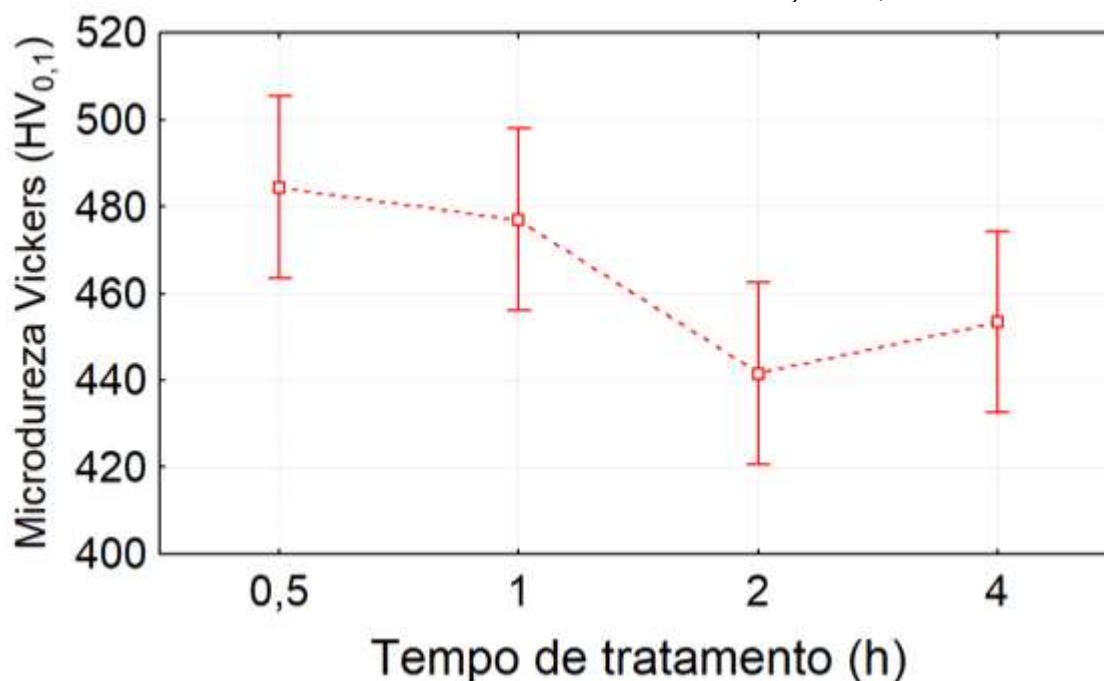
Tabela 20 - Resultado do Ensaio de Microdureza na Condição 4 (4h)

Martensita de Ripa Grosseira			Martensita de Ripa Fina		
Ponto	HV	HRC	Ponto	HV	HRC
P1	377	39	P6	491	48
P2	389	40	P7	464	46
P3	408	42	P8	444	45
P4	405	41	P9	435	44
P5	387	40	P10	433	44
Média	393,2	40,4	Média	453,4	45,4

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Ao realizar a análise de variância observada na Figura 69, considerando um intervalo de confiança de 95%, foi possível observar alguns dados importantes. É possível verificar que a dureza em ripas finas sofreu variação estatisticamente significativa, o que permite afirmar que a dureza diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico.

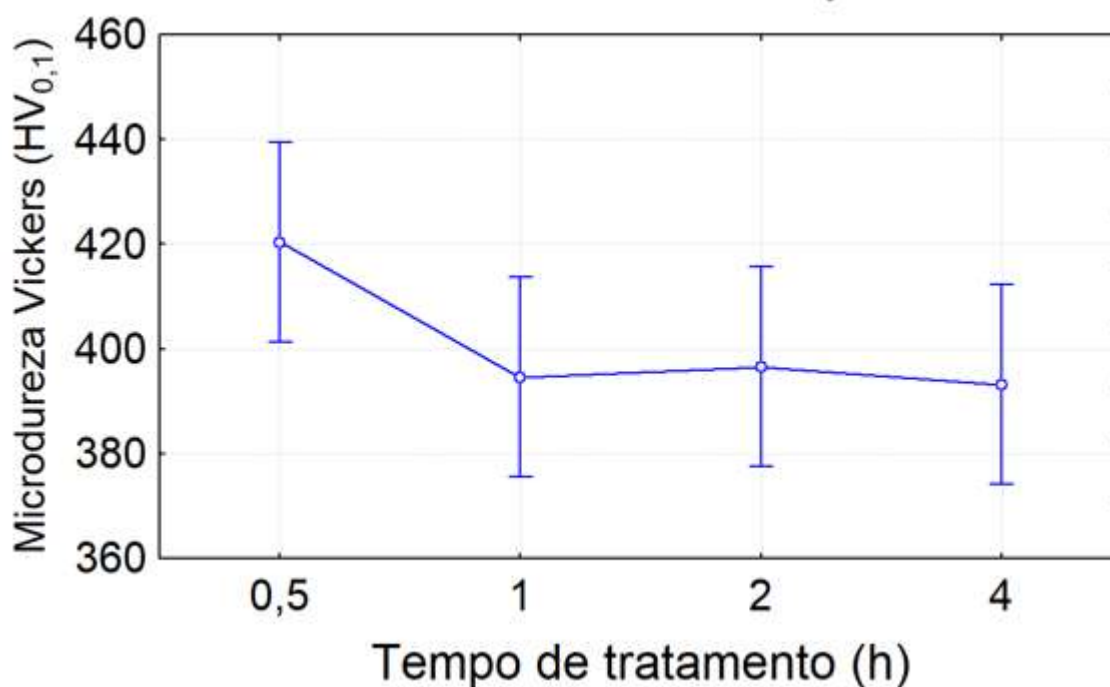
Figura 69 –.ANOVA Microdureza da martensita de ripa fina
Análise: $F(3, 16)=4,1234$; $p=0,02409$
Barras verticais denotam intervalo de confiança de 0,95



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Realizando a mesma análise de variância com o intervalo de confiança de 95%, mas utilizando os dados obtidos para martensitas de ripas grosseiras, foi construído o gráfico de ANOVA apresentando a microdureza da martensita de ripa grosseira pelo tempo de tratamento, mostrado na Figura 70. É possível afirmar que, mesmo havendo uma diferença de valores entre a condição de tratamento 1 e as demais, estas martensitas não sofreram variações de dureza significativas em termos estatísticos.

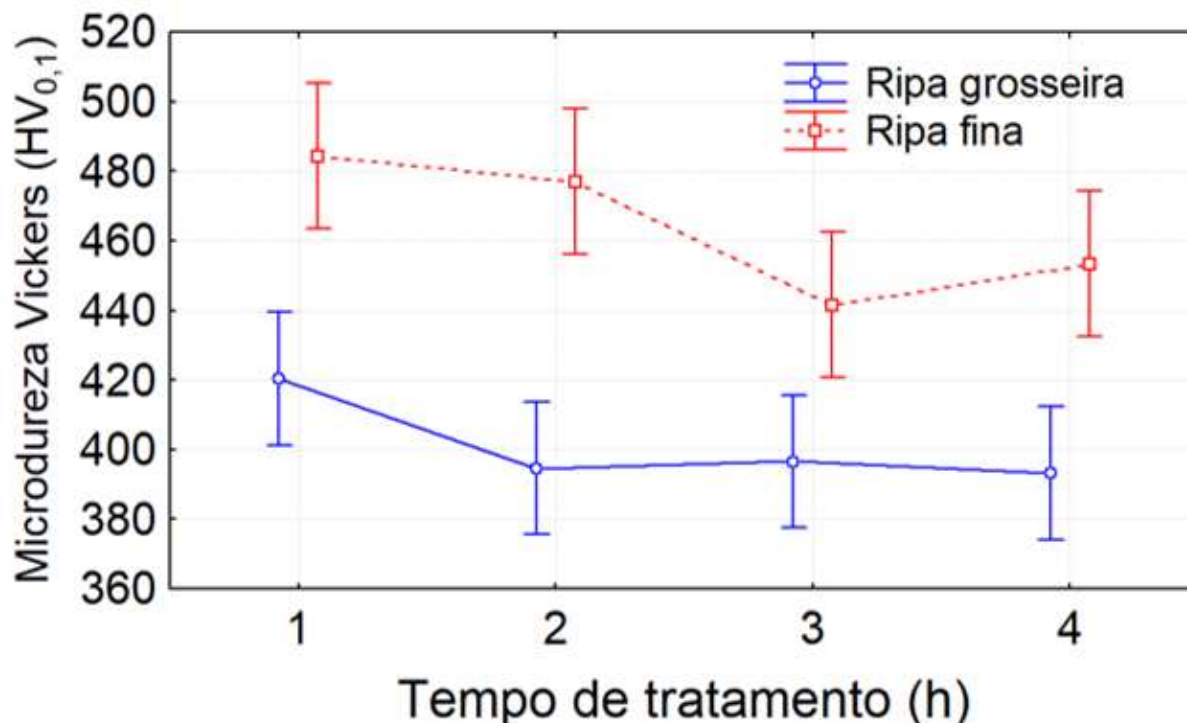
Figura 70 – ANOVA Microdureza da martensita de ripa grosseira
Análise: $F(3, 16)=4,1234$; $p=0,02409$
Barras verticais denotam intervalo de confiança de 0,95.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A Figura 71 apresenta uma análise de variância com o mesmo intervalo de confiança utilizado anteriormente, porém considerando as durezas entre as duas morfologias de martensita analisadas. A diferença entre as durezas dessas morfologias é estatisticamente significativa, o que permite afirmar que as morfologias das duas martensitas possuem durezas e plasticidades diferentes.

Figura 71 – ANOVA Microdureza x Morfolofias de Martensita
 Wilks lambda=0,36024; F(6, 30)=3,3305; p=0,01237
 Barras verticais denotam intervalo de confiança de 0,95



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Durante a realização dos ensaios de microdureza suscitou-se a dúvida se as medições realizadas sofreriam interferências dos contornos das ripas, sejam finas ou grosseiras. No entanto, Morsdorf et al. [75] mostrou por ensaio de nanoindentação que a média nas ripas grosseiras em aços Fe-0,13C-5,1Ni foi de aproximadamente 0,7 GPa mais alta perto de um contorno em comparação com resto do volume. Quase o mesmo efeito de contorno foi observado para as ripas mais finas, ou seja, a nanodureza do volume é novamente em torno de 0,6 GPa inferior àquela próxima ao contorno, sugerindo que as nanoindentações, na maior parte das ripas mais finas, não são fortemente afetados pelo contorno próximo. Isso nos permite comparar quantitativamente a dureza das ripas grossas e finas, sem qualquer influência dos contornos. A mesma referência também chegou à conclusão que ripas grossas são mais macias do que as mais finas. Isso é verdade mesmo quando os efeitos de limite são incluídos. Em seus resultados, a nanodureza média de martensitas de ripas grosseiras é novamente menor do que de ripas finas em aproximadamente 0,4 GPa.

Essa diferença nos valores de microdureza observada neste trabalho e nanodureza observada no trabalho de Morsdorf et al. [75] pode ser devido a dois efeitos: diferença na

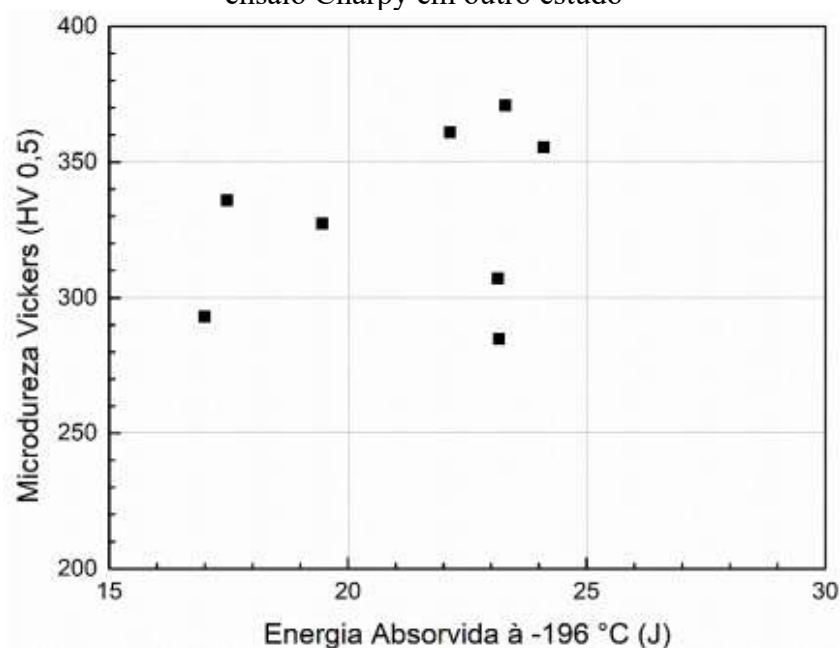
densidade de defeitos ou diferença na segregação do carbono. Hutchinson et al. [78] sugeriu que a resistência da martensita em ripa não é afetada pela segregação de C quando comparada a C em solução sólida. No entanto, Morsdorf et al. [75] mostrou que a segregação do carbono ainda desempenha um papel influente na resistência da martensita. Seus resultados revelaram que, nas ripas finas, uma variedade de estados de autorevenimento é alcançada quando o carbono ainda está em solução (~ 0,7 at.%) ou fortemente segregado para discordâncias (~ 8 at.%).

No entanto, nas martensitas de ripas grosseiras, que são a maioria autorevenidas, o carbono passa a ser ainda mais fortemente segregado, não apenas para discordâncias, mas também para defeitos em forma de placa. Nesse caso, o carbono mesmo dissolvido tende a se acumular nas discordâncias ou precipitar como carboneto. Este mecanismo de particionamento reduz o teor de C na matriz e, portanto, diminui o endurecimento por solução sólida.

Esses efeitos explicam porque a nanoindentação das ripas grossas diminui em comparação com as ripas finas que se transformam em temperaturas mais baixas. Deve-se notar, porém, que esses constituintes com dureza diminuída não melhoram necessariamente a tenacidade desses aços.

SOEIRO JUNIOR (2018) realizou tratamentos térmicos de têmpera e de têmpera e revenimento sob diversas condições no aço 9Ni. Foram simulados diversos ciclos térmicos, porém com patamar de têmpera de 1250°C, resfriamento em água com temperatura média de 18°C e agitação da peça no meio e condições de revenimento de 400°C, 560°C, 685°C, 825°C + 530°C, 825°C, 985°C + 580°C e 985°C. Em seu estudo, foram realizados ensaios de microdureza e ensaios Charpy. A Figura 72 mostra a correlação entre os valores de microdureza e a energia absorvida sob diversas condições.

Figura 72 - Correlação entre microdureza e energia absorvida em ensaio Charpy em outro estudo



Fonte: SOEIRO JUNIOR (2018) [7].

Alguns trabalhos, inclusive, propõem que a tenacidade de ligas bainíticas e martensíticas não tem sua propriedade deterioradas pela presença de martensitas de ripas grosseiras devido à falta de resistência à trinca, permitindo a propagação de trincas transgranulares críticas [79]. Morsdorf et al. [75], no entanto, espera um efeito adverso devido à maciez das ripas grossas, tornando-as menos suscetíveis para propagação de fissuras em comparação com as ripas finas mais duras. O efeito da distribuição intrínseca do tamanho da ripa na microplasticidade da martensita, no entanto, ainda não é totalmente compreendido até agora.

5.4 Ensaios Charpy – Avaliação da resistência ao impacto

Os valores de energia de impacto foram obtidos à -196°C e mostraram significativa variação da condição originalmente fornecida para as demais condições de tratamento. A Tabela 21 apresenta os resultados dos valores obtidos para cada condição de tratamento.

Tabela 21 - Resultado do Ensaio Charpy à -196°C

Condição de Tratamento	Tempo de Tratamento (h)	Resultado (J) (escala visual)
0 (original)	0	175,0
		141,5
		170,0
		175,0
		157,5
1	0,5	21,0
		33,5
		30,0
		15,0
		16,0
2	1	25,0
		27,5
		16,0
		16,0
		26,0
3	2	30,0
		17,0
		17,0
		24,0
		21,5
4	4	26,0
		24,8
		26,0
		19,5
		25,0

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A partir dos resultados aferidos, foi possível calcular as médias e os desvios-padrão para cada condição. Para efeito de estudo comparativo, utilizou-se somente os valores obtidos na escala visual e esses valores foram resumidos na Tabela 22.

Tabela 22 - Médias do Ensaio Charpy à -196°C para cada condição de tratamento e respectivo desvio padrão

Condição de Tratamento	Média (J)	Desvio Padrão
0 (original)	163,8	14,3
1	23,1	8,3
2	22,1	5,6
3	21,9	5,4
4	24,3	2,7

Fonte: elaborada pelo autor (2021)

Nota: Os valores médios consideram as 5 medições realizadas.

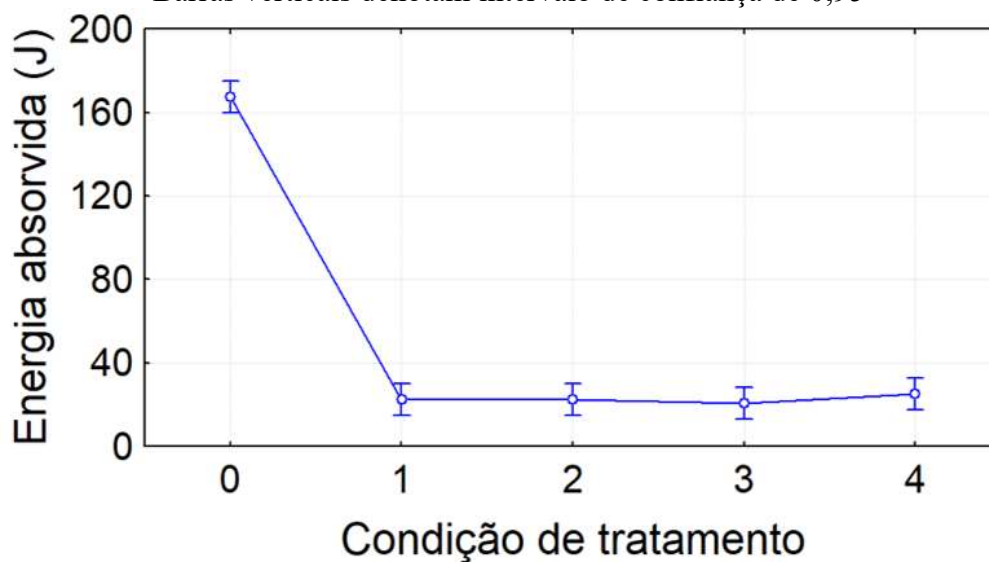
Foi possível observar que em todos os ensaios das amostras tratadas termicamente, os valores médios obtidos tiveram uma queda drástica quando comparada a condição original. Essa variação era esperada uma vez que a microestrutura após o tratamento térmico é tipicamente martensítica, com praticamente todo o carbono estando em solução sólida dentro da martensita, diferenciando completamente da microestrutura original. Ainda assim, mesmo com o ensaio sendo realizado a -196°C, houve absorção de aproximadamente 22J.

Os valores apresentados decresceram da condição 1 à condição 3. Na condição 4, houve um aumento da energia absorvida. No entanto, os valores mínimo e máximo ocorreram na condição 1, sendo eles 15J e 33,5J, respectivamente. Dessa forma, pode-se concluir que não houve variação significativa entre as 4 condições estudadas.

Para efeito de comparação, utilizou-se a condição 4 como referência. A condição 1 representou um decréscimo de 1,2 J, o que corresponde à uma diferença/queda de 4,94%. A condição 2 obteve uma redução de 2,2 J, com uma queda de 9,05% e a condição 3, uma redução de 2,4J, ou seja, 9,87%.

A Figura 73 expõe a análise de variância do ensaio Charpy, mostrando a energia absorvida nas quatro condições de tratamento térmico e na condição original. As barras verticais denotam intervalo de confiança de 95% e é possível observar claramente o efeito estatisticamente significativo da queda da energia absorvida após os tratamentos térmicos, explicada pela característica intrínseca da martensita de ser mais resistente e menos dúctil.

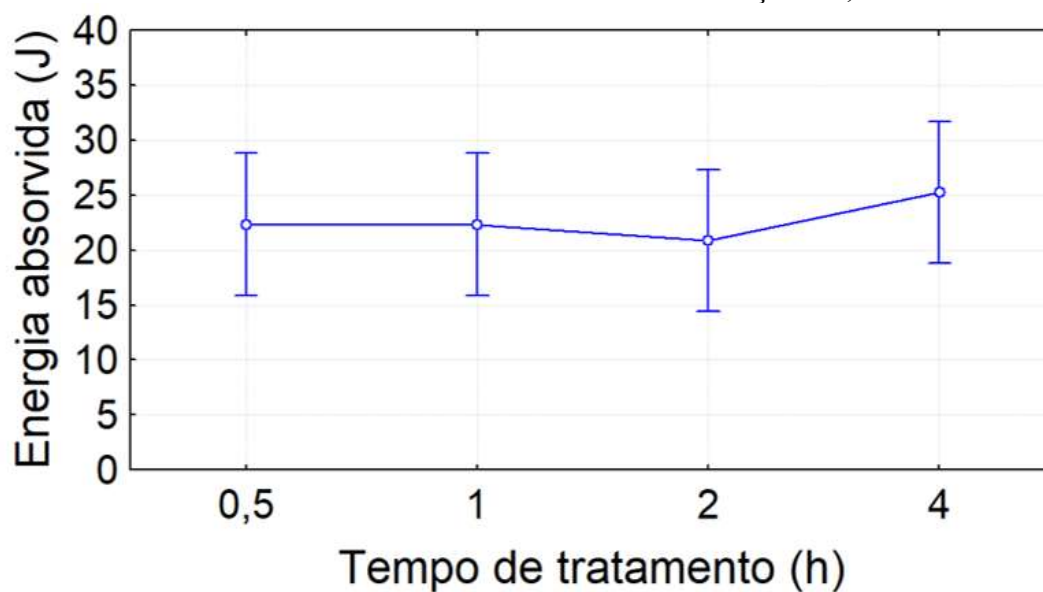
Figura 73 – ANOVA da energia absorvida x condição de tratamento
Análise: $F(4, 10)=359,88$; $p=0,00000$
Barras verticais denotam intervalo de confiança de 0,95



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A Figura 74 apresenta de maneira mais clara a comparação entre as condições efetivamente tratadas. As barras verticais também apresentam um intervalo de confiança de 95%, ou seja, a partir desta figura pode-se afirmar com 95% de confiança que a variação da microestrutura nestas condições de tratamento não afetou a energia absorvida.

Figura 74 - ANOVA da energia absorvida x tempo de tratamento
Análise: $F(3, 8)=0,44162$; $p=0,72965$
Barras verticais denotam intervalo de confiança de 0,95



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

RODRIGUES (2016) realizou tratamentos térmicos de têmpera, assim como têmpera e revenimento. Em seus resultados, também foi possível observar uma redução significativa dos valores de energia absorvida. Em seus estudos, a têmpera foi realizada a 800°C e o revenimento a 375°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C, 575°C, 600°C, 625°C e 650°C.

RODRIGUES (2016) obteve valores decrescentes de energia absorvida da condição temperada (45J) até a condição temperada e revenida a 400°C (18J). Em seguida, os valores foram crescentes até a condição de revenimento a 475°C(61J), seguido de substanciais aumentos até a condição de revenido a 600°C (176°J). No entanto, houve um decréscimo até a condição de revenido a 650°C (55J). As condições com piores resultados foram justificadas fato de não ter ocorrido o processo de reversão da austenita de forma efetiva, além do processo de fragilização ao revenido da martensita.

Já SOEIRO JUNIOR (2018) simulou diversos ciclos térmicos com o aço 9Ni, porém com patamar de têmpera de 1250°C, resfriamento em água com temperatura média de 18°C e agitação da peça no meio e condições de revenimento de 400°C, 560°C, 685°C, 825°C + 530°C, 825°C, 985°C + 580°C e 985°C. Os valores obtidos na condição de revenimento a 400°C, 560°C e 685°C, diferentemente do obtido no trabalho anterior, não mostraram variação significativa (19,5J, 17J e 17,5J). As demais condições de tratamento tiveram valores com pouca variação, atingindo valores mínimos de 22,1J na condição de temperado e revenido a 985°C e valores máximos de 24,1J na condição de apenas temperado.

Esses resultados obtidos por SOEIRO JUNIOR (2018) estão bastante alinhados com o presente trabalho. Os valores de energia absorvida obtiveram valores similares. Além disso, o tempo em temperaturas mais elevadas não se mostrou uma variável relevante para efeito dos resultados de energia de impacto.

A partir disso, é possível inferir que, a partir de determinado valor, a energia de soldagem pode não ter influência significativa nas propriedades de impactos do aço 9Ni soldados por passes simples. Para soldagem multipasse, situação observada por RODRIGUES (2016) e SOEIRO JUNIOR (2018), a energia de soldagem dos passes subsequentes influencia conforme os patamares de temperatura atingem e ultrapassam as curvas Ac_1 e Ac_3 .

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais apresentados neste estudo, em que diferentes morfologias de martensita foram obtidas a partir de tratamento térmico de têmpera direta do aço 9Ni, objetivando correlacionar com as propriedades mecânicas, foi possível concluir que:

1. A morfologia denominada martensita de ripa grosseira foi identificada e se mostrou presente em todas as condições de tratamento avaliadas.
2. Para todas as condições de têmpera, houve a ocorrência do fenômeno de autorevenimento das ripas grosseiras de martensita, denotada pela precipitação de carboneto.
3. As microestruturas em ripas martensíticas observadas no aço 9Ni são altamente heterogêneas. As microestruturas martensíticas encontradas são compostas basicamente por "ripas grosseiras" de vários tamanhos incorporados em uma matriz de martensitas ripas finas convencionais circundantes a estas ripas grosseiras de martensita.
4. Uma maior exposição do material a temperaturas mais elevadas favorece o crescimento de grão da austenita prévia, elevando a temperatura M_s , diminuindo a densidade de discordâncias e reduzindo a resistência à formação da martensita de ripa grosseira.
5. Todas as condições de tratamento levaram o material a uma perda significativa na resistência ao impacto quando submetido ao ensaio Charpy a -196°C . No entanto, a condição de tratamento 4, aquela com maior quantidade de martensitas de ripas grosseiras presentes na microestrutura, obteve uma pequena melhora no resultado de resistência ao impacto.
6. As martensitas de ripa grosseira possuem microdureza inferior às ripas finas de martensita, pois sofrem auto-revenimento ao se formarem mais cedo no curso da transformação martensítica. Neste processo ocorre a formação de nanoprecipitados de carbonetos em seu interior decorrente desse mecanismo, fazendo com que o teor de carbono na matriz seja menor, com menor densidade de discordâncias e menor grau de desorientação, resultando numa região de baixa desordem, o que implica numa maior capacidade de deformação.
7. O aumento no tempo de tratamento contribui para um relativo aumento na dureza do material até a condição de 1h, porém houve forte tendência a estabilização dos valores nas condições de tratamento seguintes (1h, 2h e 4h).

8. Embora tenha ocorrido certa variação de dureza entre as condições estudadas, isso não foi observado nos resultados de resistência ao impacto (ensaio Charpy). Assim, a correlação entre os ensaios de dureza e resistência ao impacto é fraca, não sendo possível estabelecer uma correlação entre elas. Esta conclusão também é observada quando utilizados os dados de outros estudos.

REFERÊNCIAS

1. PEREIRA, Leury Araújo. **Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço 9Ni em função da microestrutura resultante após simulação de ciclos térmicos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
2. DET NORSKE VERITAS, **Recommended Practice DNV-RP-J202 – Design and operation of CO₂ pipelines**. 2010.
3. PETROBRAS. **Perspectiva de aplicação de aços ao Níquel em sistemas de processamento de CO₂ para o pré-sal**, apresentação na Conferência Rio & Oil Gas 2012 (Rio de Janeiro, IBP, 2012).
4. INCO, The International Nickel Company. **Low temperature properties of nickel alloy steels**. The International Nickel Company, New York, 1975.
5. DUPONT, J. N.; LIPPOLD, J. C.; KISER, S. D. **Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys**. 1 ed. New Jersey-USA, Wiley, 2009.
6. FULTZ, B.; KIM, J. I.; KIM, Y. H.; KIM, H. J.; FIOR, G. O.; MORRIS JR, J. W. **The Stability of Precipitated Austenite and the Toughness of 9Ni Steel**. Metallurgical Transactions, v. 16A, p. 2237-2249, 1985.
7. SOEIRO JUNIOR, Jaime Casanova. **Soldabilidade Metalúrgica do aço ASTM A553 Tipo I com 9% de níquel**. 2018.373f. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
8. ARMSTRONG, T. N.. GAGNEBIN, A. P. **Impact Properties of Some low Alloy Nickel Steels at Temperatures Down to -200° Farth**. Transactions of ASM, v. 28, p. 1-19. 1940.
9. ASTM. **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Nickel**. 2017.
10. ASTM. **Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service and Other Applications with Required Notch Toughness1**. 2018.
11. ASTM. **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9% Nickel**. 2017.
12. ASTM. **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 7, 8, and 9 % Nickel1**. 2017.
13. ASTM. **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, 5 % and 5 1/2 % Nickel Alloy Steels, Specially Heat Treated**. 2016.

14. MOUNCE, W. S. **Nine per cent nickel – 28 years of reliable service in liquefied natural gas containment**, 1989. Disponível em: https://www.nickelinstitute.org/media/1752/ninepercentnickel_28yearsofreliableserviceinlngcontainment_10030_.pdf. Acesso em: 31 jul. 2020.
15. FARRAR, J. C. M. **The alloy tree. A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys**. 2004. Woodhead Publishing. Ed 1.
16. ASME. **ASME Code Case 108-4**. 1963.
17. KAH, P.; LAYUS, P.; MARTIKAINEN, J. **Influence of alloying elements on the low-temperature properties of steel**. Mechanical Engineering Department, University of Technology, Lappeenranta, Finlândia. 2015.
18. LANDES, J.D.; SHAFFER, D. H. **Statistical Characterization of Fracture in the Transition Region**. ASTM STP 700, p. 368-382, 1980.
19. IPIÑA, Juan Elis Perez; **Transição Dúctil-Frágil: Análise Estatística De Resultados, Avaliação De Um Valor Mínimo E Estudo Do Limite Com O Upper Shelf**. 2011. Tese de notório saber (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
20. DuPONT, J. N.; LIPPOLD, J. C.; KISER, S. D. **Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys**. New Jersey, USA. 2009.
21. McFADDEN, T. T.; BENNETT, F. L. **Construction in cold regions: a guide for planners, engineers, contractors, and managers** (p. 110). USA. 1991.
22. DAVIS, J. R. **Alloying: Understanding the Basics**. ASM International. 2001.
23. ASM International Handbook. **ASM Handbook Vol.01, Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys**. ASM Handbook (Vol. 1, p. 2521). USA: ASM International. 1991.
24. GALLAS, Márcia Russman. **Efeito das Altas Pressões, Temperatura e Bombardeamento Iônico em Ligas INVAR FeNi**. 1992. 137 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.
25. LOBO, Cândido Jorge de Sousa. **Estudo das Propriedades Mecânicas De Ligas Fe-Ni E Fe-Ni-Mo Processadas Por Metalurgia Do Pó**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
26. JÚNIOR, Enio Lima; **Estudo das Ligas Fe-Ni Produzidas por Métodos Não Convencionais**. 2000. Dissertação (Mestrado em Física) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

27. Yang, C.-W, Williams, D.B., Goldstein, J.I. **A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures** (<400°C). JPE 17, 522–531. 1996.
28. RODRIGUES, Clóvis Ribeiro. **Avaliação Das Transformações De Fase Do Aço Com 9% De Níquel E Das Zonas Termicamente Afetadas Simuladas In Situ Com Difração De Raios-X Síncrotron**. 2016. 292 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Fluminense, 2016.
29. WU, S. J., Sun, G. J., Ma, Q. S., Shen, Q. Y., & Xu, L. (2013). **Influence of QLT treatment on microstructure and mechanical properties of a high nickel steel**. Journal of Materials Processing Technology, 213(1), 120 – 128. 2013.
30. INCO. **Fracture Toughness na Related Characteristics of the Cryogenic Nickel Steels**, 1975. Disponível em: https://www.nickelinstitute.org/media/1684/fracture toughness and related characteristics of the cryogenic nickel steels_1232_.pdf. Acesso em: 01 ago. 2020.
31. MEYERS, M.A; CHAWLA, K. K. **Princípios de metalurgia mecânica**. São Paulo: Editora: Blucher, 1982.
32. GUIMARÃES, J. R. C.. **Conceituação, Cinética e Morfologia da Transformação Martensítica em Aços**. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol.1 (1981), nº 1, 3-9.
33. PORTER, D; EASTERLING, K; SHERIF, M. **Diffusionless transformation**. In: PORTER, D; EASTERLING, K; SHERIF, M. Phase transformations in metals and alloys. CRC Press. 2009. 383-435.
34. SOUZA, S. S. **Estudo da Cinética de Transformação Martensítica em um Aço Microligado USISAR 80T**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
35. ZHAO, J.; NOTIS, M. R. **Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steel: a phenomenological rationalization of experimental observations**. Materials Science and Engineering, v. R15, p. 135-208, 1995.
36. SANTOS, C. N. **ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DE UMA LIGA Fe-27%Ni**. 2008. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
37. BHADSHIA, H. K. D. H., HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels Microstructure and Properties**. Third edition. S.I. ELSEVIER, 2006.
38. KELLY, P. M.; NUTTING, J. **The Martensite Transformation in Carbon Steels**. Mathematical and Physical, v. 259, 1296, p. 45-58, 1960.

39. KRAUSS, George. **Martensite in steel: strength and structure**. Materials science and engineering A, v. 273-275, p. 40-57, 1999.
40. KRAUSS, George. **Steels: Processing, structure and performance**. Editora: ASM International, 2005.
41. KITARAHA, H; UEJI, R; TSUJI, N. MINAMINOY, Y. **Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel**. Acta Materialia, v.54, n.5, p.1279-1288, 2006.
42. MAKI, T.; TSUZAKI, K., TAMURA, I. **The morphology of Microstructure Composed os Lath Martensites in Steels**. The Iron and Steel Institute of Japan, v. 20, p. 207-214. 1980.
43. ZENER, C. **Kinetics of the Decomposition of Austenite**. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, p. 1-34, 1946.
45. PARRISH, G.; **The influence of microstructure on the properties of case-carburized componentes**. Ohio, ASM. 1980.
46. SILVA, A. L. C., MEI, P. R.; **Aços e Ligas Especiais**. 2º Ed. Sumaré, Eletrometal. 1988.
47. GAJDA, B.; LIS, A. K. **Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Enginnering**, v.20, Issues 1-2 (2007) p.439.
48. KRAUSS, G. **Microstructure and performance os carburized steel, Part II: austenite**. **Advanced Materials & Processes**, v. 148, n.1, p.48U-48Y. 1995.
49. HYNES, A. G. **Interrelation of isothermal and concinuous cooling heat treatments of low-alloy steels transformation and their practical significance**. **Heat Treatment os Metals**. Special Report 95, p. 13-23. The Iron and Steel Institute. 1966
50. ANDREWS, K. W. **Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures**. Jornal of The Iron and Steel Institute, v.203, n.7, p.721-727. 1965.
51. CHANG, L. C.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Materials Science and Engineering**, A184, p.L17. 1994.
52. COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**, E. Edgard Blücher Ltda, 4a ed. 2008.
53. CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, Associação Brasileira dos Metais, 7a ed. 1996.
54. BRANDT, M. L.; OLSON, G. B. **Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products**, ISS-AIME. 1992.
55. TIMOKHINA, I. B.; HODGSON, P. D.; PERELOMA, E. V. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.35 A, p.2331. 2004.
56. DIMATTEO, A.; LOVICU, G.; DESANCTIS, M.; VALENTINI, R.; SOLILNA, A. **La Metalurgia Italiana**, p.37. 2006.

57. MUKHERJEE, M.; SINGH, S. B.; MOHANTY, O. N. **Materials Science and Technology**, v.23, No.3, p.338. 2007.
58. DEL SANT, R.,. **Estudo da Transformação da Austenita Retida em Martensita Induzida por Deformação Plástica em Aços Multifásicos**. 2010.159f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2010.
59. YAN, Y. H.; KAI, G. Y.; JIAN, M. D. **Materials Science and Engineering A** 441, p.331. 2006.
60. PAGUTA, P., TOTEVOVA, A., GISPETSKA, L., & MAZANETS, K., **Heat treatment of steels containing 9%Ni**. *Metallovednie I Termicheskaya Obrabotka Metallov*, (2), 36–37. 1980.
61. ZHANG, K., TANG, D., & WU, H. Bin. **Effect of Heating Rate Before Tempering on Reversed Austenite in Fe-9Ni-C Alloy**. *Journal of Iron and Steel Research International*, 19(9), 73–78. doi:10.1016/S1006-706X(13)60011-4. 2012.
62. Nakada, N. S. **Improvement of strength–ductility balance by copper addition in 9%Ni steels**. *Materials Science and Engineering A* 374, pp. 137-144. 2004.
63. KIM, J. I., & MORRIS, J. W. (1980). **On the scavenging effect of precipitated austenite in a low carbon Fe-5.5Ni alloy**. *Metallurgical Transactions A*, 11(August), 1401–1406. doi:10.1007/BF02653495
64. KIM, K. J., & SCHWARTZ, L. H. (1978). **On the Effects of Intercritical on the Impact Energy of Fe-9Ni-0.1C**. *Materials Science and Engineering*, 33, 5–20.
65. NIPPES, E., & BALAGUER, J., . **A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Nickel Steel**. *Welding Research Supplement*, 237–243. 1986. Disponível em: http://aws.org/w/a/wj/supplement/WJ_1986_09_s237.pdf. Acesso em 13/09/2020.
66. STRIFE, J. R., & PASSOJA, D. E. (1980). **The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel**. *Metallurgical Transactions A*, 11(August), 1341–1350. doi:10.1007/BF02653488
67. YANG, Y. H., CAI, Q. W., TANG, D., & WU, H. BIN. (2010). **Precipitation and stability of reversed austenite in 9Ni steel**. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 17(5), 587–595. doi:10.1007/s12613-010-0361-1
68. PARTIN, K., FINDLEY, K. O., & VAN TYNE, C. J. (2010). **Microstructural and alloy influence on the low-temperature strengthening behavior of commercial steels used as plates**. *Materials Science and Engineering A*, 527, 5143–5152. doi:10.1016/j.msea.2010.04.092
69. TSUZAKI, K., FUJIWARA, K., & MAKI, T. **Bainite Reaction in Fe-Ni-C Alloys**. *Materials Transactions*. 1991.

70. ZHAO, X. Q., PAN, T., WANG, Q. F., SU, H., YANG, C. F., & YANG, Q. X. **Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of steel containing Ni of 9%.** *Journal of Iron and Steel Research International*, 18(5), 47–51. doi:10.1016/S1006-706X(11)60064-2. 2011.
71. LIU, S., & LIAO, F.-C. **Precipitate stability in heat affect zone of nitrogen-enhaced high strength low alloy steels.** *Metallurgical Transactions A*, 6(1), 1–3. doi:10.1016/S1359-6462(02)00121-5. 2012.
72. LIU, C.; ZHAO, Z.; NORTHWOOD, D. O.; LIU, Y. **A new empirical formula for the calculation of Ms temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 113, p. 556-562, 2001.
73. ZHAO, J. **Continuous cooling transformations in steels.** *Materials Science and Technology*, v. 8, p. 997-1003, 1992.
74. RAMESH BABU, S; NYSSÖNEN, T; JASKARI, M; JÄRVENPÄÄ, A; DAVIS TP, PALLASPURO, S; KÖMI, J; PORTER, D. **Observations on the Relationship between Crystal Orientation and the Level of Auto-Tempering in an As-Quenched Martensitic Steel.** *Metals*. 2019; 9(12):1255. <https://doi.org/10.3390/met9121255>
75. MORSDORF, L.; TASAN, C.C.; PONGE, D.; RAABE, D. **Acta Materialia 3D structural and atomic-scale analysis of lath martensite: Effect of the transformation sequence.** *Acta Mater.* 2015, 95, 366 – 377.
76. FONDA, R. W.; SPANOS, G.; VANDERMEER, R. A.; **Observations of plate martensite in a low carbon steel.** *Scripta Metall. et Mat.* 31(6): 683 – 688. 1994.
77. MIYAMOTO, G; SHIBATA, A; MAKI, T; FURUHARA, T; **Precise measurement of strain accommodation in austenite matrix surrounding martensite in ferrous alloys by electron backscatter diffraction analysis.** *Acta Materialia*. 2009, 57, 1120-1131.
78. HUTCHINSON, B.; HAGSTRÖM, J.; KARLSSON, O.; LINDELL, D.; TORNBERG, M.; LINDBERG, F.; THUVANDER, M.; **Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1 – 0.5% C).** *Acta Mater.* 2011, 59, 5845.
79. CHANG L.C.; BHADESHIA, H.K.D.H.; **Microstructure of lower bainite formed at large undercoolings below bainite start temperature.** *Mater. Sci. Technol.* 1996, 12, 233.
80. KRAUS. G.; **Tempering and Structural Change in Ferrous Martensitic Structures - Phase Transformations in Ferrous Alloys.** *Metallurgical Society of AIME*, pp 102 – 123. 1984.
81. NOVIKOV, L., **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais.** Editora UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 439, 457, 550p., 1994.

82. MORSDORF, L.; JEANNIN, O.; BARBIER, D.; MITSUHARA, M.; RAABE, D.; TASAN, C. C. *Acta Materialia* **Multiple mechanisms of lath martensite plasticity**. *Acta Mater.* 2016, 121, 202-214.
83. MORITO, S.; TANAKA, H.; KONISHI, R.; FURUHARA, T.; MAKI, T. *Acta Materialia*. **The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys**. *Acta Mater.* 2003, 51, 1789–1799.
84. SAHA, D.C.; BIRO, E.; GERLICH, A.P.; ZHOU, Y. **Effects of tempering mode on the structural changes of martensite**. *Materials Science & Engineering: A*. 2016, 673, 467-475.