CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ESTUDO DA FRAGILIDADE AO REVENIMENTO EM AÇOS 9% NI BAIXO CARBONO POR TÉCNICAS DESTRUTIVAS E NÃO DESTRUTIVAS

Fernanda Freitas Neves

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientador(a): Sérgio Souto Maior Tavares

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023

ESTUDO DA FRAGILIDADE AO REVENIMENTO EM AÇOS 9% NI BAIXO C POR TÉCNICAS DESTRUTIVAS E NÃO DESTRUTIVAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Fernanda Freitas Neves

Banca Examinadora:

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc (CEFET/RJ / UFF) (orientador)

Prof. Humberto Nogueira Farneze, D.Sc (CEFET/RJ)

Prof. André Rocha Pimenta, D.Sc (IFRJ)

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

N518 Neves, Fernanda Freitas
Estudo da fragilidade ao revenimento em aços 9% Ni baixo carbono por técnicas destrutivas e não destrutivas / Fernanda Freitas Neves. — 2023.
76f. : il. color. , enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2023.
Bibliografia : f. 71-76
Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares

1. Aço. 2. Aço – Tratamento térmico. 3. Temperatura. 4. Resistência de materiais. I. Tavares, Sérgio Souto Maior (Orient.). II. Título.

CDD 669.1

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

“Não venci todas as vezes que lutei, mas perdi todas as vezes que deixei de lutar.” – Cecília Meireles
Dedico esta conquista a Deus, à minha avó (in memoriam) e às minhas filhas, Maria Clara e Poliana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, às minhas filhas Maria Clara e Poliana e à minha avó Fernanda de Freitas (in memoriam).

Ao meu orientador Sérgio Tavares, por todo apoio e compreensão, inclusive no aspecto pessoal. Ao meu ex-chefe, Alexandre Rogoginsky, e aos colegas de trabalho Jennifer Xavier e Fábio Sampaio, por toda a compreensão em dias de aula, de prova, que precisei estudar ou realizar ensaios em horário de expediente.

Às minhas amigas Danielle Zaidan, Flora Barreto e Mariana Machado, à minha terapeuta Sabrina Freitas, e à Sabrina Spá, que, direta ou indiretamente, me auxiliaram neste desafio.

Em função da pesquisa, tive a oportunidade de conhecer na UFF pessoas com as quais pude compartilhar saberes e, em alguns casos, também amizade. A esses, ofereço minha gratidão, pois este trabalho é fruto das nossas trocas e, por isso, também é obra de vocês: Hugo Igreja, Leosdan Noris, professor Juan Pardal, Brígida Almeida e professor Geronimo Perez.

Ao CEFET/RJ, pela qualidade de ensino na graduação e pós-graduação e por ter professores que sempre estiveram à disposição para ajudar. Agradeço em especial ao professor Paulo Kenedi.

À UFF, instituição onde realizei a maior parte experimental do projeto.

Ao INT, onde foram realizados alguns testes, como as análises de fractografia pelo MEV. Agradeço em especial ao Luiz Marcello Rodrigues e à Fernanda Santos.

Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

ESTUDO DA FRAGILIDADE AO REVENIMENTO EM AÇOS 9% NI BAIXO C POR TÉCNICAS DESTRUTIVAS E NÃO DESTRUTIVAS

O aço 9% Ni com baixo carbono é conhecido por sua excelente tenacidade criogênica e boa resistência a -196°C, característica que o torna amplamente utilizado na indústria petroquímica, principalmente no armazenamento e transporte de gás natural liquefeito (GNL). As propriedades mecânicas finais desse aço são ajustadas por tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Como a seleção incorreta das condições de revenimento pode causar fragilização do aço 9% Ni, que tem sua tenacidade criogênica drasticamente diminuída, analisou-se os impactos do resfriamento lento (forno) no revenimento desse material, bem como a viabilidade de se identificar a fragilidade ao revenimento de forma não destrutiva através da inspeção por ruído magnético de Barkhausen (RMB). Para isso, foram preparadas amostras de material ASTM A333 grau 8, que foram temperadas e, em seguida, revenidas a partir de diferentes temperaturas (350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 565°C, 585°C e 605°C) e resfriadas rápida (água) ou lentamente (em forno). As amostras foram submetidas à inspeção magnética através da técnica de RMB e a raiz quadrada média (RMS) do sinal de RMB foi calculada. Também foram realizados teste de tenacidade ao impacto Charpy a -196°C, medição de dureza, fractografia e análise da microestrutura através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e avaliação da porcentagem de austenita retida por técnica de magnetização. Os resultados indicaram que as amostras revenidas a 350°C, 400°C e 450°C apresentaram tenacidade muito baixa nos testes de tenacidade ao impacto Charpy à baixa temperatura (-196°C) devido à fragilização por revenimento. As amostras resfriadas lentamente a partir da temperatura de revenimento (565°C, 585°C e 605°C) também apresentaram redução de tenacidade em comparação com amostras revenidas na mesma temperatura e resfriadas rapidamente em água. A raiz quadrada média do sinal de RMB (RMS_{RMB}) foi maior na amostra somente temperada e nas amostras revenidas na faixa de fragilização (350°C – 500°C) em relação às amostras que foram revenidas corretamente (565 – 605°C e resfriadas em água). Comparando as amostras revenidas na faixa de 565 – 605°C resfriadas lentamente com aqueles resfriadas em água, o RMS_{RMB} foi maior no primeiro grupo, exceto para a temperatura de revenimento a 605ºC. O RMS_{RMB} não pôde ser relacionado à dureza do aço 9% Ni.

Palavras-chave: Fragilização ao revenimento; Aços criogênicos; Aço 9% Ni; Ruído Magnético de Barkhausen.

ABSTRACT

STUDY OF TEMPER EMBRITTLEMENT OF 9%NI LOW CARBON STEEL BY DESTRUCTIVE AND NONDESTRUCTIVE INSPECTION

9% Ni low carbon steel is known for its excellent cryogenic toughness and good resistance at -196°C, which makes it widely used in oil and gas industry, particularly in the storage and transportation of liquefied natural gas (LNG).The final mechanical properties of this steel are adjusted by quenching and tempering heat treatments. As the incorrect selection of tempering conditions can cause embrittlement of 9% Ni steel, which has its cryogenic toughness drastically reduced, the impacts of slow cooling (furnace) in tempering of this material were analyzed, as well as the feasibility of identifying temper embrittlement non-destructively through magnetic Barkhausen noise (MBN) inspection. For this, samples of ASTM A333 grade 8 material were prepared, which were quenched and then tempered from different temperatures (350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 565°C, 585° C and 605°C) and quickly cooled (water) or slowly (in furnace). These specimens were submitted to magnetic inspection using the MBN technique and the root mean square (RMS) of the MBN signal was calculated. Charpy impact test at -196°C, hardness measurement, fractography and microstructure analysis through Scanning Electron Microscopy (SEM), and evaluation of the percentage of austenite retained by magnetization technique were also performed. The samples tempered at 350°C, 400°C and 450°C showed very low toughness in the Charpy impact tests at low temperature (-196°C) due to temper embrittlement. Samples cooled slowly from the tempering temperature (565°C, 585°C and 605°C) also showed reduced toughness compared to samples tempered at the same temperature and rapidly cooled in water. The brittle fracture was characterized by intergranular cracks and cleavage.The root mean square of the MBN signal (RMS_{MBN}) was higher in specimens as quenched and in specimens tempered in the temper embrittlement range (350°C-500°C) than in specimens which were correctly tempered (565°C-605°C and water cooled).Comparing specimens tempered at 565 - 605°C range and slowly cooled with those which were water cooled, the RMS_{MBN} was higher in the former group, except for the tempering temperature at 605°C. RMS_{MBN} could not be related to the hardness of 9% Ni steel.

Keywords: Temper embrittlement; Cryogenic steel; 9%Ni steel; Magnetic Barkhausen Noise.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Efeito da temperatura em propriedades mecânicas de um aço AISI 4340 temperado em óleo e revenido. 18
Figura 2 - Efeito do teor de níquel na tenacidade ao impacto em um aço de baixo C normalizado e revenido. 19
Figura 3 - Diagrama de equilíbrio ferro-níquel. 20
Figura 4 - Diagrama CCT de um aço 9% Ni. 21
Figura 5 - Influência do controle dos elementos de liga na tenacidade e limite de escoamento. 22
Figura 6 - Curva de transição (Energia absorvida x Temperatura) em função do aumento do percentual de níquel. 22
Figura 7 - Microscopia óptica de chapa de aço 9% Ni temperada e revenida. 26
Figura 8 - Microscopia obtida em MEV do aço 9% Ni somente temperado a 820°C. 27
Figura 9 - Microscopia obtida em MEV do aço 9% Ni temperado e revenido a 400°C. 28
Figura 10 - Microscopia obtida em MEV do aço 9% Ni temperado e revenido a 600°C. 28
Figura 11 - Efeito da temperatura do revenimento (20 minutos) na tenacidade em um aço 9% Ni temperado e revenido (0.05C-0.25Si-0.53Mn-9.09Ni). 31
Figura 12 - Alteração na microestrutura do aço 9%Ni temperado e revenido em função da temperatura de revenimento. 32
Figura 13 - Variação de tenacidade (a) e dureza (b) em função da temperatura de têmpera e revenimento. 33
Figura 14 - Superfície da fratura da amostra temperada a 820°C e revenida a 400°C. 34
Figura 15 - Microestrutura de amostra 9% Ni temperada a 820°C em água e revenida a 400°C. 34
Figura 16 - Partículas intergranulares e mapa EDS do carbono em detalhes. 35
Figura 17 - Microestrutura com identificação de pontos analisadas por WDS (1: matriz / 2: partícula intergranular). 35
Figura 18 - Representação esquemática de domínios magnéticos. 38
Figura 19 - Estrutura de uma parede de domínio de 180°. 38
Figura 20 - Curva de histerese para amostra inicialmente desmagnetizada. 41
Figura 21 - Ruído magnético de Barkhausen na curva de histerese. 42

Figura 22 - Experimento realizado por Heinrich Barkhausen. 43
Figura 23 - Modelo simplificado para medição do ruído de Barkhausen. 44
Figura 24 - Sinal de RMB (branco) e da corrente de excitação (vermelho). 44
Figura 25 - Evolução do RMB durante um ciclo de histerese. 45
Figura 26 - Equipamento “Barktech”, utilizado na medição do RMB. 51
Figura 27 - Yoke e sonda utilizados na medição do RMB. 52
Figura 28 - Variação da tenacidade ao impacto e da expansão lateral com a temperatura de revenimento 57
Figura 29 - Variação da energia de impacto (J) em função das condições de revenimento (temperatura e condição de resfriamento). 58
Figura 30 - Relação entre a energia absorvida no ensaio Charpy V e os valores obtidos de expansão lateral. 58
Figura 31 - Variação da energia de impacto e dureza com temperatura de revenimento. 60
Figura 32 - Variação do RMS_{RMB}, tenacidade ao impacto e dureza em função da temperatura de revenimento 62
Figura 33 - Fração volumétrica de austenita (AVF) e RMS_{RMB} em função da temperatura de revenimento 63
Figura 34 - Relação entre RMS_{RMB} e os valores obtidos de dureza. 64
Figura 35 - Influência do resfriamento após revenimento no RMS_{RMB}. Tenacidade ao impacto e quantidade de austenita retida (AVF) também foram incluídos. 65
Figura 36 - Superfície de fratura da amostra QT400 no centro: (a) baixa e (b) alta ampliação (medida de energia absorvida: 15,5 J). 66
Figura 37 - Superfície de fratura (a) QT585F mostrando clivagem e trincas intergranulares no centro da amostra, indicando baixa tenacidade (medida de energia absorvida: 169,3 J); (b) QT585 com dimples indicando alta tenacidade (medida de energia absorvida: 201,3 J). 66
Figura 38 - Microestrutura da amostra QT400. 67
Figura 39 - Microestrutura das amostras: (a) QT585 and (b) QT585F. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Normas ASTM de fabricação dos aços 9%Ni. 23
Tabela 2 - Composição química de aços 9% Ni, conforme norma ASTM A333. 24
Tabela 3 - Composição química de aço 9% Ni, conforme norma ASTM A353. 24
Tabela 4 - Composição química de aços 9% Ni, conforme norma ASTM A553. 24
Tabela 5 - Requisitos de composição química (grau 8), conforme norma ASTM A333. 29
Tabela 6 - Temperatura do teste de resistência ao impacto para diferentes classes de aço, de acordo com norma ASTM A333. 30
Tabela 7 - Resultado WDS nos pontos 1 e 2 indicados na figura anterior. 36
Tabela 8 - Resultado do ensaio químico (% em peso). 49
Tabela 9 - Requisitos químicos do aço ASTM A333 Grau 8. 50
Tabela 10 - Identificação das amostras e respectivas condições de tratamento térmico. As amostras resfriadas no forno foram identificadas com a letra “F”, do inglês “furnace”. 50
Tabela 11 - Parâmetros utilizados para a medição do RMB. 52
Tabela 12 - Identificação e tratamento térmico das amostras confeccionadas para o ensaio de quantificação de austenita retida. 54
Tabela 13 - Massa, em gramas, das amostras do ensaio para quantificação de austenita retirada. 54
Tabela 14 - Resultado do ensaio de tenacidade ao impacto Charpy a -196°C. 56
Tabela 15 - Resultado ensaio de dureza Vickers (HV10). 59
Tabela 16 - Tenacidade ao impacto e dureza de amostras resfriadas com água e resfriadas ao forno (lentamente) após o revenimento. 60
Tabela 17 - Fração volumétrica de austenita medida por método magnético. 61
Tabela 18 - RMS do RMB das amostras resfriadas em água após o revenimento e da amostra somente temperada (Q). 61

SUMÁRIO

Introdução 13
1- Revisão bibliográfica 16
1.1 - Gás Natural 16
1.2 - Aço 9% Ni 16
1.2.1 - Caracterização Microestrutural do aço 9% Ni 25
1.3 - Norma ASTM A333/A333M − 18 29
1.4 - Fragilidade ao Revenimento 31
1.5 - Ruído Magnético de Barkhausen 36
1.5.1 - Teoria de domínios magnéticos 36
1.5.2 - Curva de magnetização e Ciclo de histerese magnética 39
1.5.3 - O ruído magnético de Barkhausen 42
1.5.4 - Medição do RMB 43
1.5.5 - Análise dos sinais 45
1.5.6 - RMB e dureza 46
2 - Materiais e métodos 49
2.1 - Metal de base 49
2.2 - Análise química 49
2.3 - Tratamentos térmicos 50
2.4 - Ruído magnético de Barkhausen 51
2.5 - Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy 52
2.6 - Ensaio de dureza 53
2.7 - Fração volumétrica de austenita 53
2.8 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 54
2.8.1 - Análise das superfícies de fratura 54
2.8.2 - Análise microestrutural 55
3 - Resultados e discussões 56
3.1 - Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy 56
3.2 - Ensaio de dureza 59
3.3 - Fração volumétrica de austenita 60
3.4 - Ruído magnético de Barkhausen (RMB) 61
3.5 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 65
3.5.1 - Análise das superfícies de fratura 65

3.5.2 - Análise microestrutural 67
4 - Conclusão 69
5 - Sugestões para trabalhos futuros 70
Referências 71

Introdução

Em unidades de processamento do tipo FLNG (*Floating Liquefied Natural Gas*), o gás natural é tratado e resfriado a cerca de -162°C, reduzindo o seu volume em 600 vezes, o que facilita o seu escoamento. Assim, o desenvolvimento de materiais que suportem condições criogênicas de armazenamento e transporte de forma segura e menos dispendiosa possível é de extrema importância para a indústria de produção do gás natural liquefeito (GNL) [1].

A maioria dos materiais sofre a chamada “transição dúctil-frágil”, e, assim, apresentam dificuldade para manter em temperaturas muito inferiores a 0ºC as mesmas propriedades mecânicas que possuem em temperatura ambiente. No entanto, esse tipo de fenômeno não é observado em materiais metálicos com estrutura cúbica de face centrada (CFC), como os aços austeníticos, as ligas de alumínio e de níquel, os aços inoxidáveis austeníticos e as ligas Invar [2].

Os aços 9% Ni baixo C foram desenvolvidos pela *International Nickel Company* em 1942 e reconhecidos pela *American Society of Mechanical Engineers* (ASME) para aplicações criogênicas desde 1952. A presença de Ni como elemento estabilizador da austenita faz com que esse material, após ser submetido a tratamentos térmicos, possua excelente tenacidade e elevada resistência a -192°C. Dessa forma, o aço 9% Ni é amplamente utilizado em tanques e dutos de gases liquefeitos, como O_2, N_2 e o GNL [1, 2, 3, 4, 5].

As especificações ASTM A353/A353M, ASTM A553/A553M e ASTM A333/A333M recomendam o revenimento do aço 9% Ni na faixa de 565–605°C após têmpera ou dupla normalização. Esses tratamentos produzem uma microestrutura de ferrita e carbonetos de ferro (martensita revenida) com austenita retida. Essa combinação microestrutural é responsável pela elevada tenacidade ao impacto Charpy a -196°C [1, 6, 7, 8]. Note-se que não se trata de um aço austenítico, de estrutura CFC, mas sim um aço temperado e revenido com temperatura de transição dúctil frágil inferior a -196°C.

No entanto, alguns cuidados devem ser levados em consideração no processo de fabricação dessa classe de aços, uma vez que, embora um dos objetivos do revenimento seja aumentar a tenacidade, a seleção incorreta da temperatura pode diminui-la drasticamente a baixas temperaturas. Esse fenômeno, conhecido como “fragilização ao revenimento”, ocorre quando o aço 9% Ni é revenido na faixa de 370-

540°C. Acredita-se que a fragilização nos aços 9% Ni também pode ocorrer caso eles sejam submetidos a essa faixa de temperatura por períodos prolongados [1, 3, 5, 9].

Algumas pesquisas já foram publicadas estudando a técnica do ruído magnético de Barkhausen (RMB) como uma ferramenta para detecção da fragilização ao revenimento em determinados tipos de aços. O RMB foi descoberto pelo professor alemão Heinrich Barkhausen em 1919 e consiste em um fenômeno de mudanças descontínuas na densidade de fluxo (B) dentro de um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético variável. O RMB é sensível a mudanças microestruturais, tensões e deformações plásticas e, como consequência, pode ser utilizado como ensaio não destrutivo (END) no monitoramento de alterações microestruturais devido a processos termomecânicos, controle de qualidade de tratamentos superficiais, acompanhamento de processo de envelhecimento, de fadiga, entre outras aplicações [10].

Tavares et al. estudaram o aço inoxidável supermartensítico ligado ao titânio e concluíram que a fragilização ao revenimento desse material pode ser detectada pelo aumento do RMB se a fração de volume de austenita for extremamente baixa [11].

Kameda estudou a utilização do RMB na detecção de fragilização ao revenimento do aço SAE 4340. Na sua pesquisa, foi observado que o pico do RMB aumentou na faixa de fragilização e atingiu um valor máximo coincidente com a tenacidade mínima na temperatura de revenimento a 380°C [12].

A presente pesquisa tem como objetivo verificar a possibilidade de identificar de forma não destrutiva as condições de tratamento térmico nas quais ocorre a fragilização ao revenimento no aço 9%Ni, através do RMB. Além disso, busca-se analisar comparativamente os resultados da análise por RMB em função das variações microestruturais e nas propriedades mecânicas provenientes do revenimento a diferentes temperaturas e condições de resfriamento.

O projeto foi realizado com amostras de aço em 9% de níquel e baixo carbono, obtidas a partir de um tubo sem costura. Corpos-de-prova foram temperados a partir de 800°C e, posteriormente, revenidos na faixa de fragilização (350°C a 500°C) e na faixa recomendada por norma (565°C a 605°C). Parte das amostras revenidas a 565°C, 585°C e 605°C foi resfriada no forno para verificar o impacto do resfriamento lento nas propriedades mecânicas do aço 9% Ni. Foi realizada inspeção magnética através da técnica de RMB e calculada a raiz quadrada média (RMS) do sinal de RMB. As amostras também foram submetidas a teste de tenacidade ao impacto Charpy a -196°C, medição de dureza Vickers, fractografia e análise da microestrutura através de Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV), além da quantificação de austenita retida por técnica de magnetização.

Com o aumento da demanda mundial por GNL como fonte de energia de baixa emissão de resíduos poluentes, os estudos sobre os aços com 9% de níquel se tornam ainda mais relevantes, a fim de garantir melhores propriedades mecânicas, maior confiabilidade, segurança operacional e menor custo no transporte e armazenamento desse promissor combustível. Além disso, mapear de forma rápida e confiável mudanças microestruturais em aços que sofreram tratamentos térmicos é uma tarefa desafiadora, de forma que o emprego do RMB, pela sua simplicidade, eficiência e custo baixo, torna-se uma alternativa tecnológica com grande potencial de crescimento para avaliação não destrutiva de materiais ferromagnéticos em centros de pesquisas e na indústria. Assim, justifica-se a importância do presente projeto de pesquisa.

1- Revisão bibliográfica

1.1 - Gás Natural

Nas últimas décadas, o GNL deixou de ser um combustível caro e comercializado regionalmente, tornando-se uma fonte de energia comercializada globalmente e competitiva frente a outros combustíveis fósseis, como o óleo combustível e o óleo diesel. Em todo o mundo cresce o consumo dessa importante fonte de energia, que tem como uma de suas vantagens a baixa emissão de resíduos poluentes [2, 3, 13].

O gás natural é um combustível fóssil encontrado nos reservatórios de petróleo, em campos terrestres ou marítimos. No caso de campos marítimos, o gás natural é extraído e separado nas plataformas e pode ser reinjetado no poço para aumentar a quantidade de óleo produzido, ser usado para geração de energia na plataforma ou seguir para unidades de processamento (*onshore* ou *offshore*), onde é convertido em matérias primas para diferentes tipos de indústria e é tratado para ser comercializado [13].

Nesse contexto, destaca-se a tecnologia FLNG (*floating liquefied natural gas*), que possibilita a produção, liquefação e armazenamento de gás natural de forma *offshore*. O gás natural produzido em campos subaquáticos é processado e resfriado a cerca de -162°C, reduzindo o seu volume em 600 vezes para criar o GNL, tornando o seu escoamento mais conveniente, inclusive para maiores distâncias. O armazenamento do GNL produzido é feito em tanques criogênicos [1].

1.2 - Aço 9% Ni

Desde que a indústria começou a extração do gás natural, foi necessário desenvolver materiais especiais que pudessem suportar as condições das operações de armazenamento e transporte dos fluidos criogênicos. O gás natural é armazenado no tanque na forma de GNL, que é liquefeito sob condições de pressão atmosférica e temperatura de -162°C. Portanto, a parede interna do tanque de armazenamento de

GNL deve ser construída com um material que possua alta resistência e, ao mesmo tempo, resistência à fratura adequada em baixa temperatura.

A maioria dos materiais apresenta dificuldades para manter as mesmas propriedades mecânicas relacionadas à tenacidade que possuem à temperatura ambiente em temperaturas muito inferiores a 0ºC, em função da “transição dúctil-frágil”. Este fenômeno ocorre, por exemplo, nos aços ferríticos, incluindo os aços de baixa liga. Ligas com teores mais elevados de níquel aumentam substancialmente a tenacidade em baixas temperaturas. Em geral, o aço 9% Ni recebeu ampla aceitação para produtos naturais liquefeitos, tanque de gás e nitrogênio devido à sua excelente resistência à fratura em condição criogênica, relativa facilidade de produção e boa soldabilidade [14, 15, 16].

O aço 9% Ni, desenvolvido em 1942 pela *International Nickel Company*, é famoso por sua excelente tenacidade criogênica e boa resistência a -192°C. Esse aço foi criado como uma opção mais rentável em relação aos materiais utilizados em aplicações criogênicas mais comuns (aços inoxidáveis austeníticos, ligas de níquel e ligas de alumínio) [4, 17, 18].

O aço 9% Ni foi aplicado pela primeira vez em vasos de contenção de oxigênio líquido em 1952. Em 1954, o aço 9% Ni foi reconhecido pelo código ASME como material empregado em aplicações criogênicas até -196ºC, através de tratamentos térmicos segundo especificações normativas. Desde então, ele tem sido usado principalmente na construção de tanques para armazenamento e transporte de gases liquefeitos, como oxigênio (-183°C), nitrogênio (-196°C) e gás natural liquefeito (-163°C). Os aços ao níquel não apresentam um comportamento "inoxidável" e podem oxidar ou enferrujar em muitos ambientes. Por essa razão, esses aços não são adequados para o armazenamento de gases como o argônio, onde a contaminação pode ser uma preocupação. A maior aplicação desse material é para grandes tanques de armazenamento de campo de GNL e para vasos de contenção em navios-tanque de GNL. O 9% Ni é indicado para construção de vasos de pressão acima de 50.000 m³ e quando o equipamento estiver sujeito a ciclos de fadiga térmica. Ele tem propriedades mecânicas satisfatórias, inclusive nas juntas soldadas, para aplicações em tanques de GNL. A adição do níquel como elemento de liga ao aço e seu posterior tratamento térmico são a fonte primária para a alta resistência e excelente tenacidade à fratura deste aço [16, 18, 19, 20].

No aço carbono e na maioria dos aços de baixa liga, à medida que a temperatura cai abaixo da temperatura ambiente (75°F, ou 23,9°C), a resistência e dureza

aumentam, a ductilidade à tração geralmente diminui e os valores de tenacidade ao impacto diminuem drasticamente, conforme ilustrado na Figura 1 para um aço de níquel-cromo-molibdênio [21].

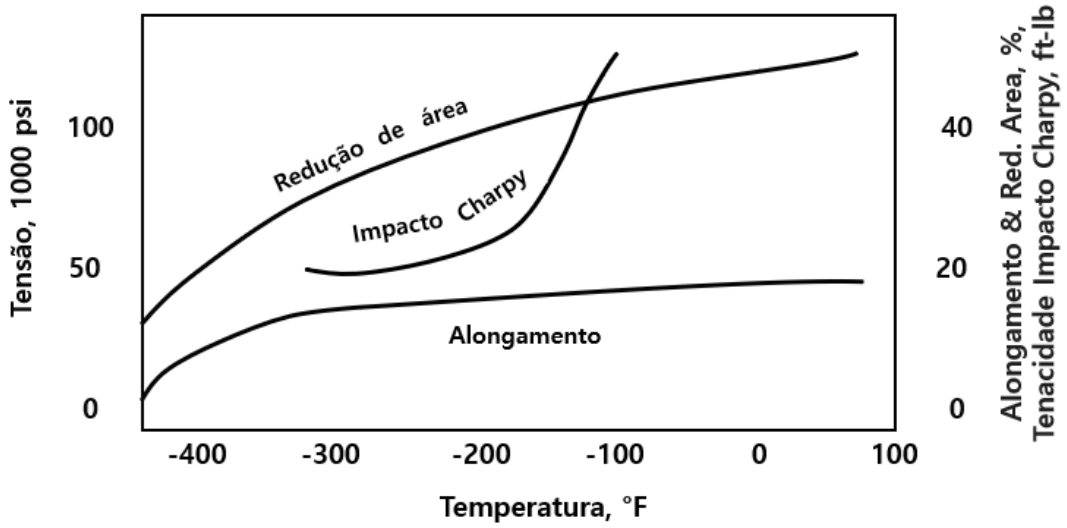


Figura 1 - Efeito da temperatura em propriedades mecânicas de um aço AISI 4340 temperado em óleo e revenido.
Fonte: adaptado de [21]

O níquel é um elemento de liga que pode minimizar essa perda na tenacidade ao impacto por entalhe. Conforme ilustrado na Figura 2, observa-se que o teor de níquel também tem influência na curva de transição dúctil-frágil. No caso do aço 9% Ni, não é possível observar essa transição, que ocorre no caso dos aços baixo carbono com 0%, 2,5% e 3,5% de Ni [21]. O níquel não é um elemento formador de carboneto ou nitreto e permanece em solução sólida substitutiva na rede, o que melhora, ao mesmo tempo, a temperabilidade e a tenacidade ao entalhe em baixas temperaturas [5, 22].

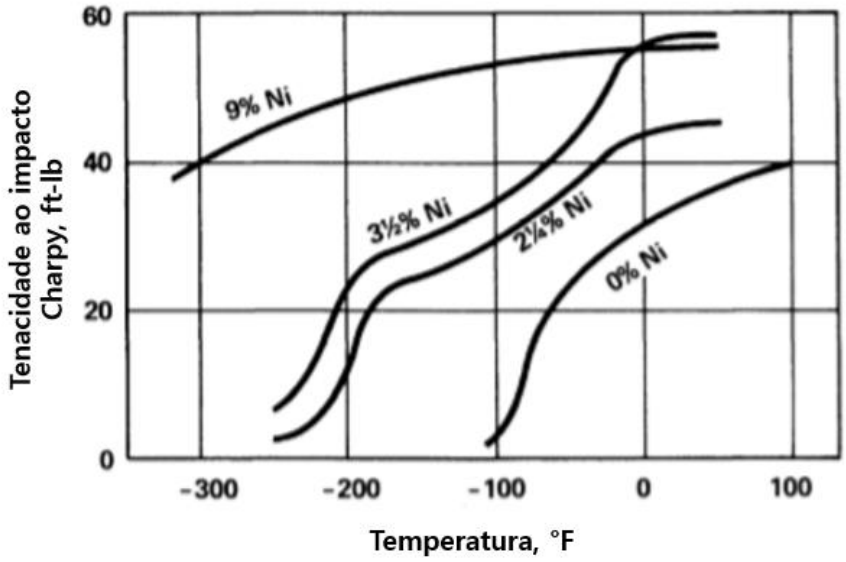


Figura 2 - Efeito do teor de níquel na tenacidade ao impacto em um aço de baixo C normalizado e revenido.
Fonte: adaptado de [21]

A capacidade do níquel de melhorar as propriedades dos aços de baixo carbono a baixas temperaturas é associada essencialmente aos seguintes efeitos: diminuição do tamanho do grão da ferrita, distribuição de carboneto e retenção de austenita. Como a ferrita é a fase predominante no aço com baixo teor de carbono, seu tamanho de grão tem um efeito importante na tenacidade ao entalhe do aço e o níquel exerce um efeito de refino no tamanho do grão da ferrita. Por seu efeito de temperabilidade, o níquel suprime a ferrita proeutetóide e favorece as estruturas bainíticas e martensíticas de maior tenacidade ao entalhe. Em níveis mais altos de níquel, a faixa de temperatura de transformação martensítica é reduzida e uma considerável quantidade de austenita retida pode estar presente, contribuindo, assim, para o aumento da tenacidade ao entalhe. De forma geral, é reconhecido que a austenita retida desempenha um papel fundamental na tenacidade do aço 9 Ni a baixas temperaturas [4, 17, 20].

Os efeitos do níquel como elemento de liga em aços com baixo teor de carbono são mais facilmente compreendidos pelo exame do diagrama de equilíbrio binário Fe-Ni. Figura 3 mostra a parte relevante do diagrama, a partir da qual é evidente que as adições de níquel ao ferro diminuem progressivamente a temperatura de transformação do ferro gama (austenita) em alfa (ferrita) até que ela seja completamente suprimida [17].

Isso faz com que, utilizando um apropriado tratamento térmico, se possa ter uma microestrutura livre de ferrita, fase indesejável por sofrer transição dúctil-frágil, o que representaria um obstáculo para seu uso para aplicações criogênicas [18].

A temperatura A_3 (temperatura crítica final para os aços hipoeutetóides, na qual a ferrita livre é completamente transformada em austenita durante o aquecimento) se amplia para uma faixa de temperaturas conforme o níquel é aumentado, de modo que, acima de 7% de Ni, as ligas não se tornam completamente ferríticas em qualquer temperatura [17].

A presença de 0,10 - 0,15% de carbono altera as relações de fase, principalmente pela formação de carbonetos nos domínios de temperatura-composição onde a ferrita é uma fase componente. É importante perceber que as transformações de fase tornam-se extremamente lentas em temperaturas mais baixas e, portanto, as condições de equilíbrio normalmente não são atingidas [17].

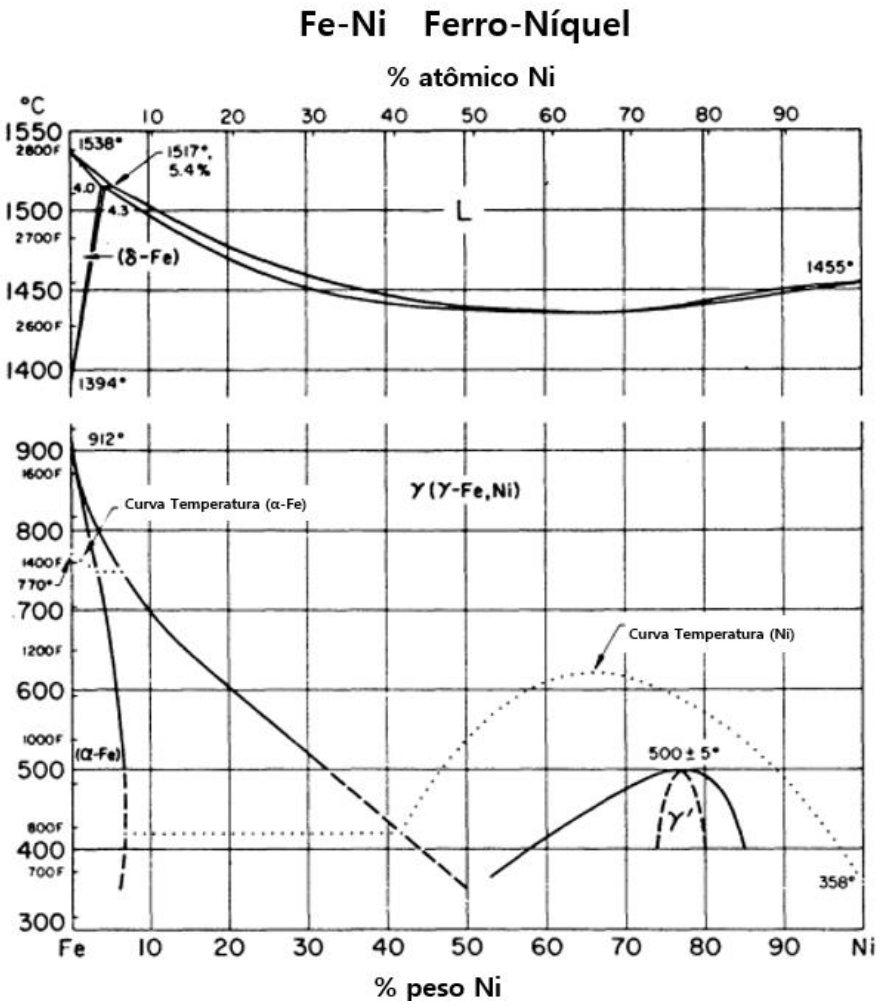


Figura 3 - Diagrama de equilíbrio ferro-níquel.
Fonte: adaptado de [17]

Um método mais específico para descrever o comportamento da série de aços ao níquel é por meio de diagramas de transformação isotérmica (IT, *Isothermal*

transformation, também conhecidos como diagramas TTT (*time-temperature transformation*) ou resfriamento contínuo (CCT, *continuous cooling transformation*). O diagrama CCT para o aço 9% Ni é mostrado na **Error! Reference source not found.** [17].

O aço 9% Ni é basicamente um aço martensítico para um material temperado e revenido até espessuras muito altas como 100 mm (4"), conforme demonstrado no diagrama de resfriamento contínuo (Figura 4). No entanto, a martensita não apresenta um comportamento típico frágil, mas, sim, resistente e tenaz. Para conseguir isso, é necessário ter uma quantidade limitada de carbono e nitrogênio - elementos de endurecimento - a fim de evitar fragilidade, sendo que, ao mesmo tempo, deve-se manter o suficiente para obter as propriedades características dessa liga [23].

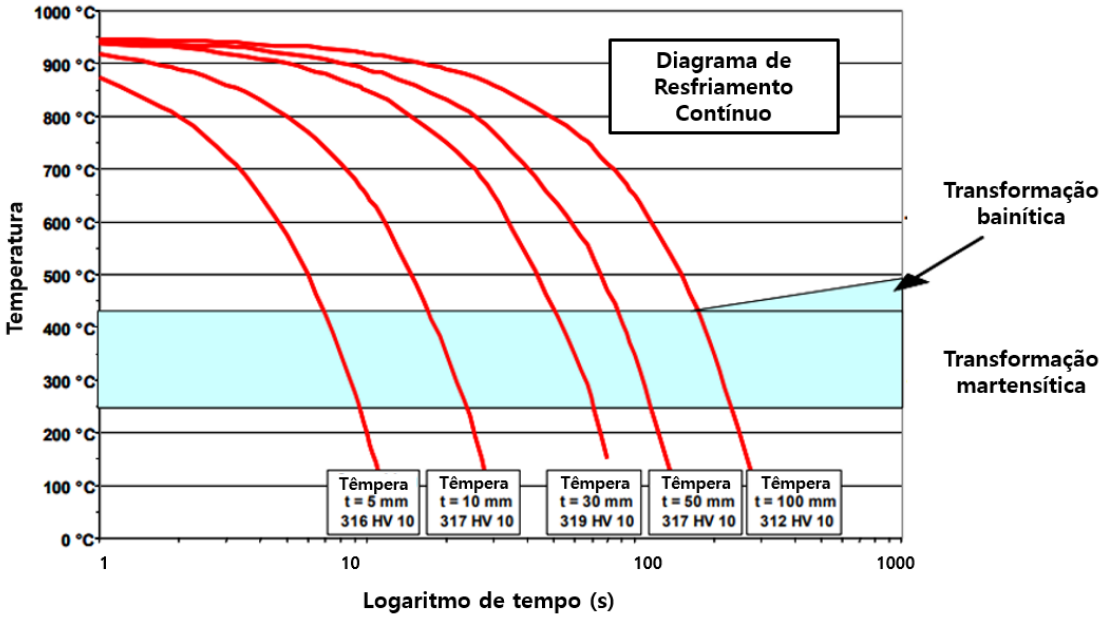


Figura 4 - Diagrama CCT de um aço 9% Ni.
Fonte: adaptado de [23]

A fragilidade em temperatura criogênica também está frequentemente associada à presença residual de elementos como o fósforo e o enxofre, que devem estar presentes no aço em teores abaixo de 50 e 10 ppm, respectivamente [23].

O efeito do controle dos elementos de liga na tenacidade a temperaturas criogênicas pode ser observado na Figura 5 [24].

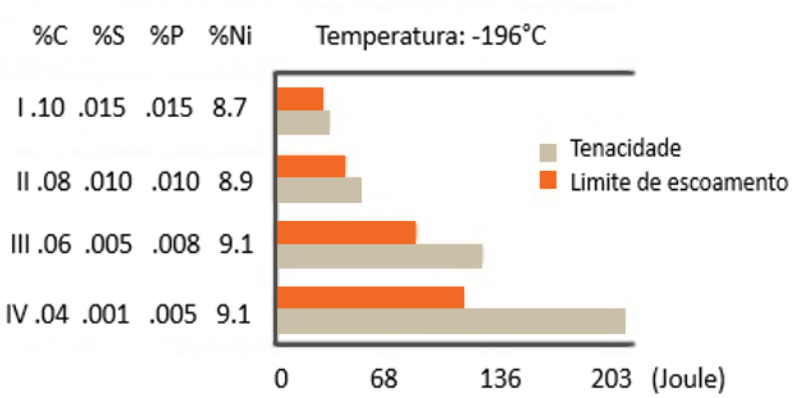


Figura 5 - Influência do controle dos elementos de liga na tenacidade e limite de escoamento.
Fonte: adaptado de [24]

Os tratamentos térmicos no aço 9% Ni são requeridos em função da obtenção de melhores comportamentos em baixas temperaturas. Para essa avaliação é exigido o teste de impacto a fim de verificar a tenacidade dos materiais submetidos a temperaturas criogênicas. Para fins comparativos, o gráfico da **Error! Reference source not found.** mostra as curvas obtidas no teste de impacto para o níquel, aço-liga níquel e aço de baixo carbono [24].

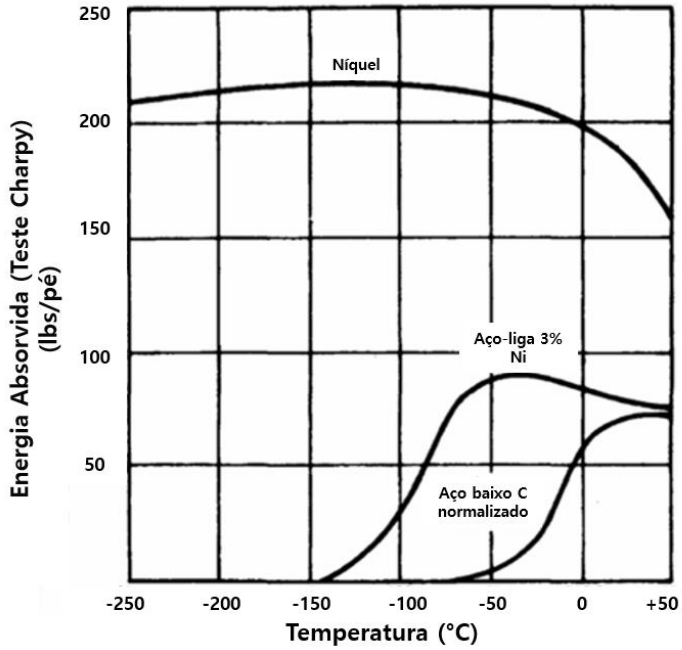


Figura 6 - Curva de transição (Energia absorvida x Temperatura) em função do aumento do percentual de níquel.
Fonte: adaptado de [24]

Pode-se observar que os aços-liga contendo níquel exibem a transição dúctil-frágil, mas a faixa de transição é tanto mais baixa quanto maior for a quantidade de níquel presente. Além disso, a adição de níquel aos aços liga pode trazer diversos

efeitos em aplicações criogênicas [24].

Muitas pesquisas foram realizadas para melhorar a resistência e a tenacidade no aço Ni através da melhoria do processo de fabricação. Graças à tecnologia que permite que as impurezas S e P sejam mantidas para o mínimo, Al é adicionado para refinar o tamanho do grão, e Mo e Mn são adicionados para melhorar a resistência e tenacidade do aço Ni em baixa temperaturas [5].

Para fabricação destes aços se usam diferentes normas ASTM, que dependem do processo de fabricação, da composição química, da forma (chapa ou tubo) e das propriedades mecânicas requeridas. A maioria dos vasos criogênicos de aço 9% Ni são construídos de acordo com o Código ASME para Caldeiras e Vasos de Pressão, Seção VIII ou com códigos internacionais equivalentes com requisitos semelhantes. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de normas ASTM aplicáveis [6, 16, 21, 24].

Tabela 1 - Normas ASTM de fabricação dos aços 9%Ni.

ASTM A333	Tubos de aço com e sem costura para serviços de baixa temperatura
ASTM A420	Conexões de tubulação forjadas de aço carbono e aço ligado para serviços de baixa temperatura
ASTM A522	Flanges, conexões e válvulas de aço 8% e 9% Ni forjados ou laminados para serviços de baixa temperatura
ASTM A353	Especificação de chapas para vaso de pressão, de aço 9% Ni duplamente normalizado e revenido
ASTM A553 Tipo I	Especificação de chapas para vaso de pressão, de aço 8% e 9% Ni temperado e revenido

Fonte: adaptado de [24]

Duas especificações amplamente utilizadas para placas de aço com 9% de níquel são: ASTM SA-353 / SA-353M (Especificação para Placas de Vaso de Pressão, Liga de Aço, 9% de Níquel, Duplamente Normalizado e Revenido) e ASTM SA-553 / SA-553M (Especificação para placas de vaso de pressão, liga de aço, temperado e temperado 8 e 9% de níquel). A principal diferença entre as duas especificações é o tratamento térmico. Os aços SA-353 e SA-553 Tipo 1 têm a mesma composição química (8,50 a 9,50% de níquel), mas o limite de escoamento do SA-353 é 75 ksi (515 MPa) em comparação com 85 ksi (585 MPa) para SA-553. Na prática, a maioria das placas para cascos de vasos são temperadas e revenidas (SA-553), enquanto outros componentes, como cabeças de tanques, são duplamente normalizados e revenidos (SA-353) [7, 8].

Já para tubos de aço carbono e ligas de aço sem costura e soldados destinados ao uso em baixas temperaturas e em outras aplicações que requerem tenacidade entalhe, recomenda-se a especificação ASTM A-333 grau 8 [6].

As composições químicas do aço de 9% Ni para aplicações criogênicas estão listadas nas Tabelas 2 a 4, conforme algumas normas existentes [6, 7, 8].

Tabela 2 - Composição química de aços 9% Ni, conforme norma ASTM A333.

Elemento	Composição química, %
	Grau 8
C, máx	0,13
Mg, máx	0,90
P, máx	0,025
S, máx	0,025
Si	0,13-0,32
Ni	8,40-9,60

Fonte: adaptado de [6]

Tabela 3 - Composição química de aço 9% Ni, conforme norma ASTM A353.

Elemento	Composição química, %
C, máx	0,13
Mg, máx	0,90
P, máx	0,015
S, máx	0,015
Si	0,13-0,45
Ni	8,40-9,60

Fonte: adaptado de [7]

Tabela 4 - Composição química de aços 9% Ni, conforme norma ASTM A553.

Elemento	Composição química, %
	Tipo I
C, máx	0,13
Mg, máx	0,98
P, máx	0,015
S, máx	0,015
Si	0,13-0,45
Ni	8,40-9,60

Fonte: adaptado de [8]

1.2.1 - Caracterização Microestrutural do aço 9% Ni

O estudo da caracterização microestrutural do aço 9% Ni é importante pois permite identificar partículas segregadas nos contornos de grão e, a partir disso, fazer a associação com a faixa de fragilização ao revenimento com diferentes valores de tenacidade [25].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um recurso frequentemente utilizado para analisar, através de imagens de alta resolução, características da microestrutura e detectar presença de fases. Na microscopia óptica (MO), tem-se a limitação da resolução (menor distância que pode ser distinguida entre dois pontos), que acaba limitando a máxima ampliação magnitude atingida (em torno de 2.000x), inviabilizando a visualização de pequenos detalhes estruturais e fases. Com o MEV, a interação de um fino feixe de elétrons com a superfície do material permite que seja alcançadas magnitudes de até 500.000x com alta resolução. Os resultados são oriundos da emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X e, através de detectores específicos para cada um desses sinais, tem-se a formação de imagens da topografia da superfície do material e resultado qualitativo da composição química [25].

A análise por EDS ocorre por detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Essa técnica facilita a identificação de precipitados e de variações de composição química na microestrutura [25].

A Figura 7 apresenta o resultado da microestrutura obtida através de MO de uma amostra de aço 9% Ni temperado e revenido, polido e atacado com Nital 4%. Observa-se uma microestrutura tipicamente de martensita revenida, com ripas de martensita organizadas em pacotes internos aos contornos de grão da austenita prévia [25].

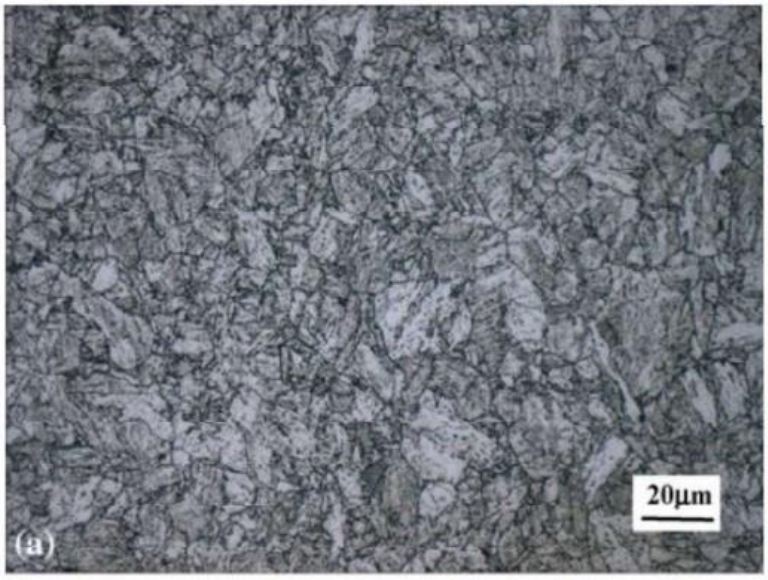


Figura 7 - Microscopia óptica de chapa de aço 9% Ni temperada e revenida.
Fonte: adaptado de [44]

A Figura 8 apresenta o resultado da análise microestrutural de uma amostra do aço 9% Ni na condição somente temperada a 820°C através de MEV e modo de detector de elétrons secundários (SE - "*secondary electron*", o qual permite obtenção de imagens com diferenciação de relevo e contraste na topografia) e ataque químico com Nital 2%. Observa-se uma microestrutura de martensita sem apresentar a característica de ripas de martensita revenida e a presença de bainita (destacado em amarelo). A bainita, que pode ser identificada em microscopia óptica como uma fase mais clara com presença de precipitados dispersos mais escuros, em microscopia eletrônica de varredura apresenta morfologia muito similar à ferrita (contraste cinza escuro e baixo relevo na amostra), porém com a presença de precipitados (comumente alinhados) [25].

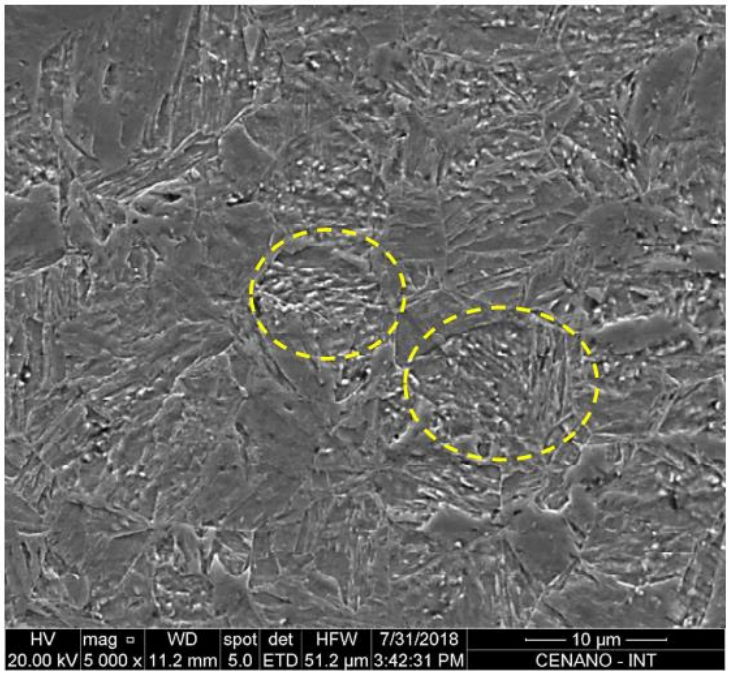


Figura 8 - Microscopia obtida em MEV do aço 9% Ni somente temperado a 820°C.
Fonte: [25]

Já a Figura 9 apresenta o resultado da análise microestrutural através de MEV (SE) de uma amostra do aço 9% Ni na condição temperada a 820°C e revenida a 400°C, atacada com Nital 2%. Observa-se uma quantidade significativa de fase branca e algumas em formato alongado ou aglomerado. De acordo com a autora [25], a parte clara e em maior quantidade poderia ser austenita retida ou, devido ao fato do material estar na condição de fragilização ao revenimento, carboneto precipitado, o que justificaria a fragilização ao revenimento do material a 400°C. Observa-se também maior dificuldade em identificar presença de bainita, surgindo, assim, a hipótese de segregação de cementita nos contornos de grão, motivo de fragilização do material.

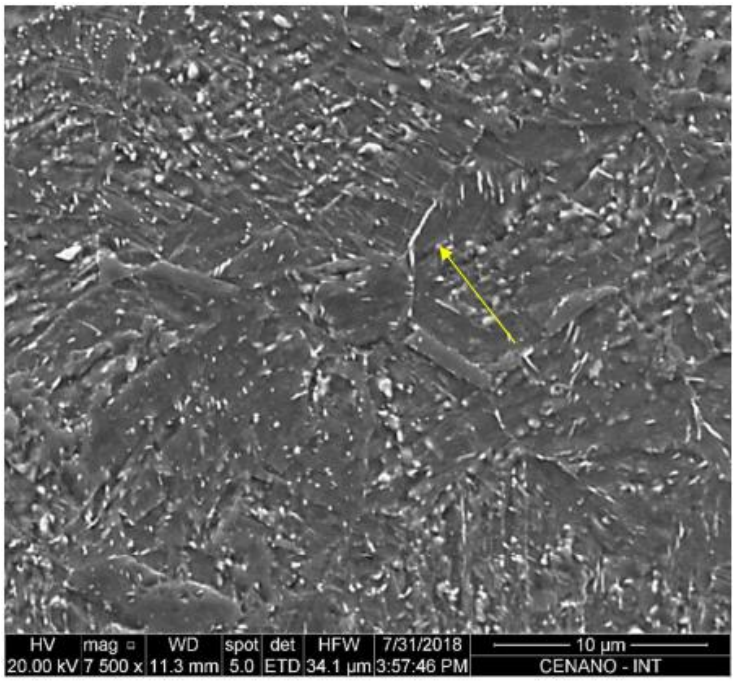


Figura 9 - Microscopia obtida em MEV do aço 9% Ni temperado e revenido a 400°C.
Fonte: [25]

Por fim, a Figura 10 apresenta o resultado da análise microestrutural através de MEV (SE) de uma amostra do aço 9% Ni temperada a 820°C e revenida a 600°C, também com ataque de Nital 2%. Nessa condição, observa-se a presença significativa da precipitação de uma fase branca e alongada entre as ripas de martensita, que pode ser austenita retida em matriz de martensita revenida.

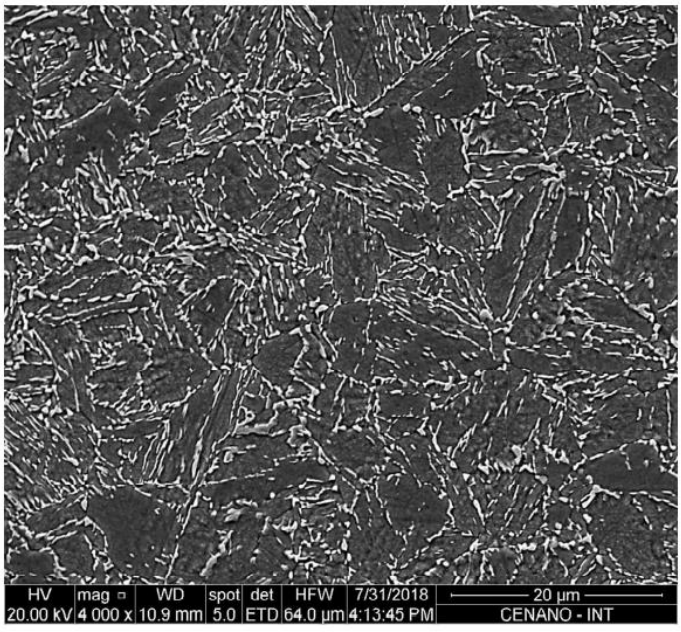


Figura 10 - Microscopia obtida em MEV do aço 9% Ni temperado e revenido a 600°C.
Fonte: [25]

1.3 - Norma ASTM A333/A333M − 18

A norma ASTM A333 engloba tubos de aço carbono e aços-liga sem costura e soldados, destinados a uso em baixas temperaturas e em outras aplicações que requeiram tenacidade ao entalhe. Os aços ferríticos incluídos na ASTM A333 estão listados na Tabela 5 [6].

Tabela 5 - Requisitos de composição química (grau 8), conforme norma ASTM A333.

Elemento	Composição, %
C	0,13
Mn, máx	0,90
P, máx	0,025
S, máx	0,025
Si	0,13-0,32
Ni	8,40-9,60

Fonte: adaptado de [6]

De acordo com essa especificação, todos os tubos sem costura ou soldados devem ser submetidos a tratamentos térmicos específicos, de acordo com a sua classificação, visando o controle microestrutural [6].

O aço 9% Ni é classificado como grau 8. Nesse caso, a norma determina que o aço deve ser tratado termicamente pelo fabricante por uma das formas a seguir:

• têmpera seguida de revenimento;

• dupla normalização seguida de revenimento.

A primeira opção de controle microestrutural deve ser feita aquecendo-se o material a 800 ± 15°C, mantendo nesta temperatura por um tempo mínimo de 2 minutos por milímetro de espessura (mas não menos de 15 minutos). Posteriormente, deve-se resfriar o material imergindo-o em água circulante. Em seguida, deve-se reaquecer o tubo de 565 a 605°C e manter nesta temperatura também por uma proporção mínima de 2 minutos por milímetro de espessura (mas não menos de 15 minutos). Por fim, deve-se resfriar o tubo ao ar ou em água em uma taxa de resfriamento não inferior a 165°C por hora [6].

Para aferir se o material fabricado está em conformidade com a norma ASTM A333, alguns ensaios devem ser realizados após o tratamento térmicos, entre eles o ensaio de impacto. Exceto quando o tamanho do tubo acabado é insuficiente para permitir a obtenção de amostras de impacto, o material fornecido com esta especificação deve ser testado quanto à tenacidade ao impacto à temperatura para as

respectivas classes, conforme mostrado na Tabela 6 [6].

Tabela 6 - Temperatura do teste de resistência ao impacto para diferentes classes de aço, de acordo com norma ASTM A333.

Grau	Temperatura do Teste de Impacto Charpy	
	°F	°C
1	–50	–45
3	–150	–100
4	–150	–100
6	–50	–45
7	–100	–75
8	–320	–195
9	–100	–75
10	–75	–60
11	–320	–195

Fonte: adaptado de [6]

O ensaio de impacto deve ser realizado de acordo com o procedimento ASTM E23 (*Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*) para o teste de viga simples tipo Charpy. As amostras para esse teste devem ser fabricadas com entalhe em V, padrão de 10x10 mm na seção transversal [6].

Os testes de impacto especificados para temperaturas inferiores a 20°C devem ser realizados com as seguintes precauções:

• as amostras e as pinças de manipulação devem ser resfriadas por tempo suficiente em um recipiente adequado, para que ambas atinjam a temperatura desejada;

• a temperatura deve ser medida com termopares, termômetros ou qualquer outro dispositivo adequado e deve ser controlada de acordo a especificação ASTM A370, Seção 25. As amostras devem ser rapidamente transferidas do dispositivo de resfriamento para a bigorna da máquina de teste de impacto Charpy e quebrado com um lapso de tempo não superior a 5 segundos [6].

Para o material ser classificado como grau 8, após o ensaio de impacto, as amostras devem apresentar, no lado aposto ao entalhe, uma expansão lateral de pelo menos 0,38 mm. Quando o valor médio de expansão lateral para três amostras submetidas ao teste de impacto for igual ou superior a 0,38 mm, mas o valor de uma das amostras estiver entre 0,25 mm e 0,38 mm, um novo teste pode ser feito em três amostras adicionais. A expansão lateral de cada uma das amostras de reteste deve ser igual ou superior a 0,38 mm. Os valores de expansão lateral devem ser determinados pelo procedimento descrito na norma ASTM A370 (*Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*) [6].

1.4 - Fragilidade ao Revenimento

Há uma faixa de temperatura de revenimento (entre 550°C e 600°C) em que o aço 9% Ni exibe uma tenacidade maior. O revenimento após têmpera produz uma microestrutura de ferrita e carbonetos de ferro (martensita revenida) com austenita retida, que consiste em uma combinação que fornece uma resistência ao impacto Charpy elevada a -196°C. No entanto, se o aço é revenido em torno de 400°C, a tenacidade à baixa temperatura é severamente diminuída [6, 7, 9, 25].

Na Figura 11 é ilustrado o efeito da temperatura de revenimento na tenacidade de um aço 9% Ni (0,05C-0,25Si-0,53Mn-9,09Ni). Observa-se que, quando esse tratamento térmico é realizado a temperaturas abaixo 550°C e acima 605°C, há uma deterioração na tenacidade [19].

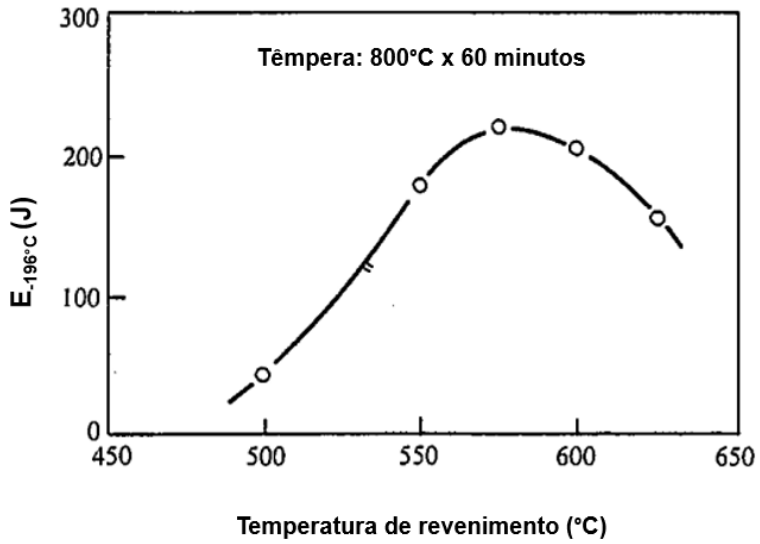


Figura 11 - Efeito da temperatura do revenimento (20 minutos) na tenacidade em um aço 9% Ni temperado e revenido (0.05C-0.25Si-0.53Mn-9.09Ni).
Fonte: adaptado de [19]

As causas de fragilização nessas duas faixas de temperatura são identificadas como [19]:

- 400 a 500 °C: fragilização intergranular ou fragilização ao revenido
- Acima de 600°C: fragilização devido à instabilidade da austenita formada durante o revenimento.

A suscetibilidade do aço de 9% Ni à fragilização ao revenimento pode ser efetivamente mitigada pela redução de elementos de segregação intergranular, como o fósforo (P) e o manganês (Mn). Nas adições de elementos de liga, deve-se sempre considerar o equilíbrio entre resistência e tenacidade [19].

Outra característica metalúrgica do aço 9% Ni é a presença de austenita retida ou reversa (formada durante o revenimento). A utilização eficaz de austenita retida estável é um dos requisitos essenciais para melhorar a tenacidade do aço de 9% de Ni, o que ocorre quando o revenimento é realizado na faixa ideal (550-600°C). A partir de 600°C, a austenita formada é menos rica em Ni e C e fica menos estável [19].

Na Figura 12 (a) e na Figura 12 (b) são ilustradas as transformações de estado dos carbonetos para austenita durante o revenimento a 575°C e 625°C, respectivamente. Na temperatura de 575°C (dentro da faixa recomendada), muitos carbonetos (escuros na foto), precipitam junto com uma pequena quantidade de austenita retida nos contornos de grão de austenita prévia e nos contornos das ripas de martensita [19].

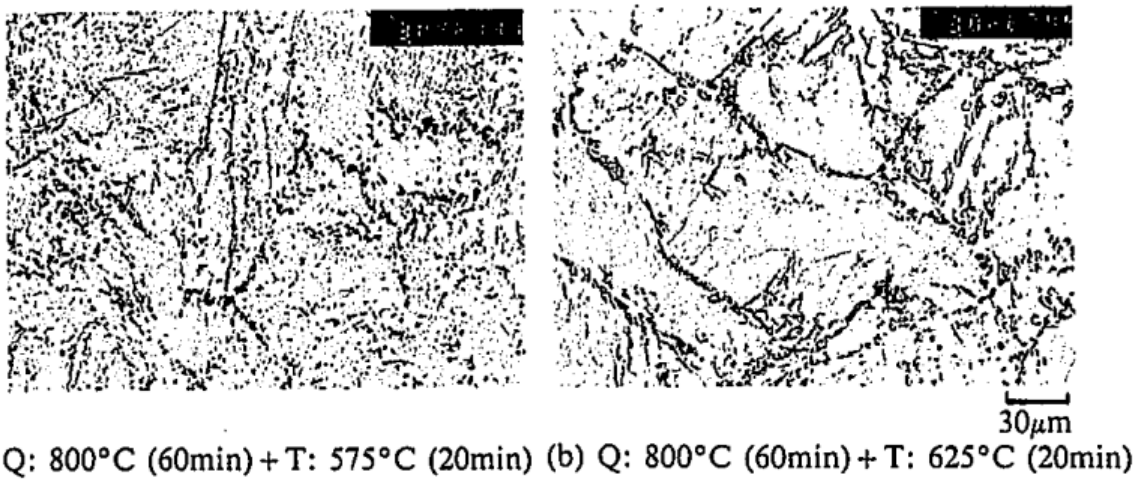


Figura 12 - Alteração na microestrutura do aço 9%Ni temperado e revenido em função da temperatura de revenimento.
Fonte: [19]

A fragilização ao revenido também pode ocorrer se esses aços forem submetidos a revenimento na faixa de 370 a 540°C por períodos prolongados [25].

Tavares et al. [9] estudaram a correlação entre as características microestruturais e de fratura do aço baixo carbono com 9% Ni revenido a 400°C. As superfícies de fratura das amostras estudadas foram caracterizadas por trincas intergranulares e facetas de quase-clivagem. Segundo os autores, partículas

intergranulares de Fe_3C foram a principal evidência microestrutural e a causa da fragilização ao revenimento no material, conforme observado por MEV com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS).

A Figura 13 mostra a tenacidade ao impacto e a variação da dureza com os tratamentos térmicos. O revenimento a 400°C causou uma fragilização severa nos aços 9% Ni, como ilustrado na Figura 13 (a). No entanto, a fragilização ocorreu sem endurecimento, conforme mostrado na Figura 13 (b). A Figura 14 mostra a fractografia da amostra, evidenciando uma fratura frágil, com trincas intergranulares e facetas de quase-clivagem [9].

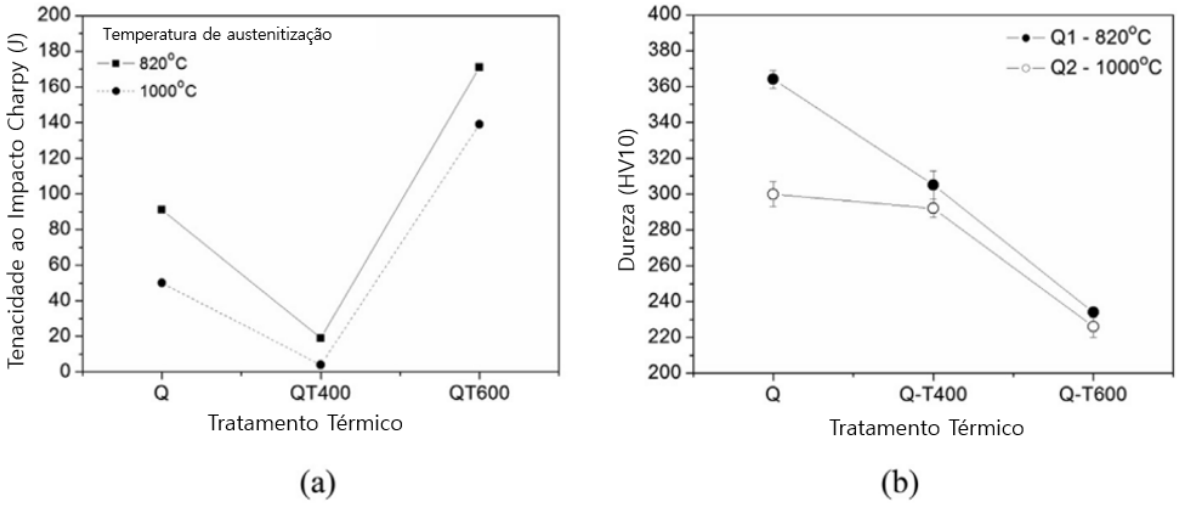


Figura 13 - Variação de tenacidade (a) e dureza (b) em função da temperatura de têmpera e revenimento.
Fonte: adaptado de [9]

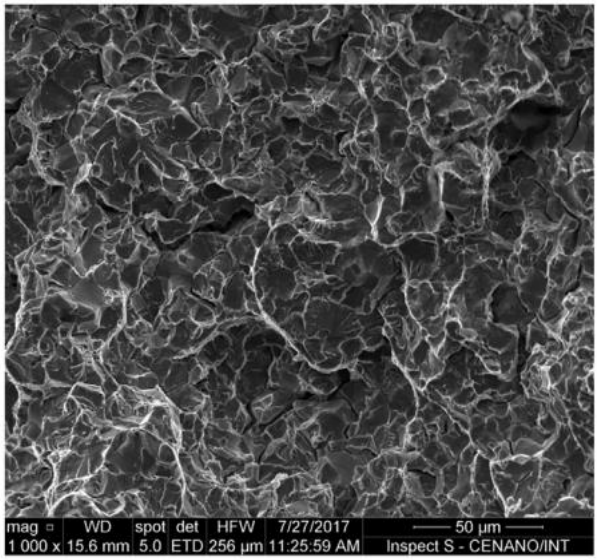


Figura 14 - Superfície da fratura da amostra temperada a 820°C e revenida a 400°C.
Fonte: adaptado de [9]

A fratura por quase-clivagem está relacionada, mas é distinta da fratura por clivagem, sendo frequentemente observada em fraturas de baixa temperatura de aços temperados e revenidos. As facetas de quase-clivagem não são planos de clivagem verdadeiros, mas correspondem em tamanho aos grãos de austenita prévia [9].

A Figura 15 mostra a caracterização microestrutural por MEV da amostra de aço 9% Ni atacada com Nital 2%. Observam-se microconstituintes finos ao longo dos grãos de austenita prévia que, de acordo com os autores que estudaram a amostra, possivelmente seriam constituintes martensita e austenita (M-A) ou carbonetos Fe_3C precipitados nos contornos de grão de austenita prévia e entre ripas de martensita [9].

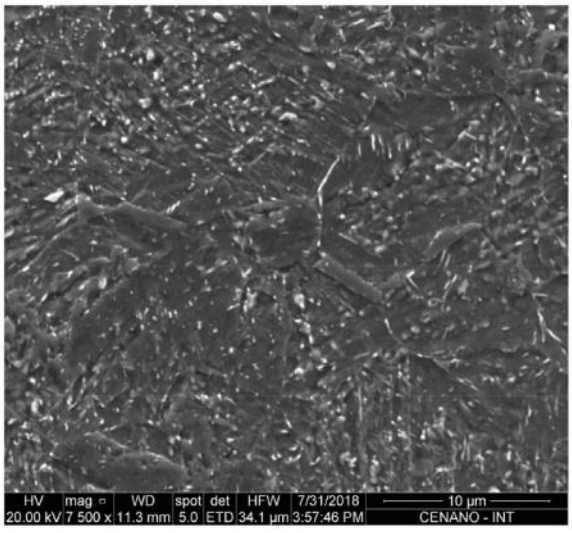


Figura 15 - Microestrutura de amostra 9% Ni temperada a 820°C em água e revenida a 400°C.
Fonte: adaptado de [9]

As Figuras 16*16161616* e 17 mostram partículas intergranulares com grande ampliação da amostra de 9% Ni baixo carbono [9].

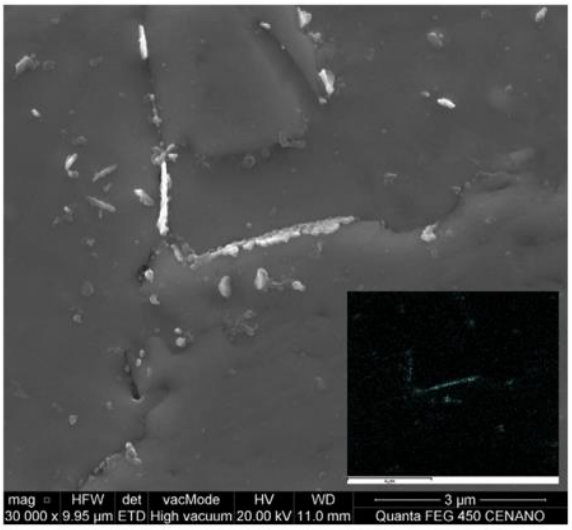


Figura 16 - Partículas intergranulares e mapa EDS do carbono em detalhes.
Fonte: [9]

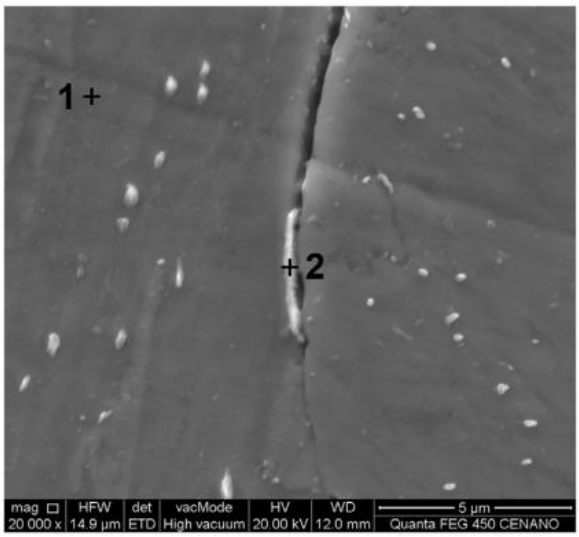


Figura 17 - Microestrutura com identificação de pontos analisadas por WDS
(1: matriz / 2: partícula intergranular).
Fonte: [9]

Na Tabela 7, é indicado o resultado da análise WDS realizada nos pontos 1 e 2, localizados na matriz e partícula intergranular, respectivamente, conforme indicado na Figura 17. Considerando que a partícula é muito pequena para ser analisada isoladamente, esses resultados são semiquantitativos. Apesar disso, o alto teor de carbono (4,03%) e o menor teor de níquel (8,46%) obtidos no ponto 2 sugerem que a partícula intergranular é um carboneto de ferro do tipo Fe_3C. Essas partículas

intergranulares foram relacionadas como a causa da fragilização do aço 9% Ni baixo carbono revenido à 400°C [9].

Tabela 7 - Resultado WDS nos pontos 1 e 2 indicados na figura anterior.

Elemento	Ponto 1 (matriz)	Ponto 2 (partícula)
C	0.197	4.03
Al	0.021	0.019
Si	0.236	0.256
S	0.001	0.002
Ni	8.581	8.460
Fe	Bal.	Bal.

Fonte: adaptado de [9]

1.5 - Ruído Magnético de Barkhausen

1.5.1 - Teoria de domínios magnéticos

O magnetismo é o fenômeno pelo qual os materiais apresentam uma força atrativa ou repulsiva, ou influem em outros materiais. [10]

Os momentos magnéticos são a origem do magnetismo. Para a explicação do conceito, adota-se o modelo atômico simplificado, com elétrons de carga negativa orbitando ao redor de um núcleo positivo. O momento magnético atômico é gerado pela soma de dois momentos magnéticos: um relacionado à rotação dos elétrons em torno do seu eixo (spin do elétron) e outro em consequência de seu movimento de translação nos átomos. A órbita do elétron é similar a uma espira de corrente com o sentido oposto ao do movimento do elétron e o seu deslocamento produz um campo magnético perpendicular à sua órbita. A aplicação de um campo externo ao sistema tende a alinhar o campo magnético próprio dos elétrons com o campo externo. [10]

Em cada orbital, cabem dois elétrons, com spins contrários. Orbitais completos não resultam em campo magnético (o campo de um elétron anula o do outro). [10]

Na natureza existem materiais que respondem de forma diferente quando submetidas a um campo magnético, de forma que se pode caracterizá-los pela sua

permeabilidade magnética (μ) (relação entre o fluxo magnético (B) e a intensidade do campo magnético exterior ao objeto). As três classes mais conhecidas são: os diamagnéticos, os paramagnéticos e os ferromagnéticos. Os diamagnéticos têm o comportamento de repulsão, enquanto os paramagnéticos são atraídos, e os ferromagnéticos são fortemente atraídos. [10] [26]

Materiais diamagnéticos caracterizam-se por possuírem átomos com todos os orbitais preenchidos, não possuindo momento magnético. Apenas átomos com orbitais não completamente preenchidos terão momento magnético atômico, o que é o caso dos materiais paramagnéticos e ferromagnéticos. [10]

Quando materiais diamagnéticos são submetidos a um campo magnético, são geradas correntes induzidas nos átomos que, por sua vez, geram momentos magnéticos com sentido oposto ao do campo aplicado. Nesse caso, a sua suscetibilidade magnética (capacidade de um material em magnetizar-se sob a ação de um campo magnético externo) é negativa e pequena, e a permeabilidade magnética é menor que 1. [10]

Os materiais paramagnéticos se caracterizam por ter uma distribuição de momentos magnéticos atômicos nula (a soma de todos os momentos magnéticos é zero), que tendem a se alinhar no sentido do campo aplicado. A sua suscetibilidade magnética é positiva, porém pequena, e a permeabilidade é ligeiramente maior que 1. [10]

Já os materiais ferromagnéticos se caracterizam por possuírem momentos magnéticos individuais de grandes grupos de átomos ou moléculas alinhadas, mesmo na ausência do campo externo. Esses grupos são chamados de domínios magnéticos, e agem como um pequeno ímã permanente. Na ausência de campo aplicado, os domínios têm seus momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente e, ao serem submetidos a um campo externo, os domínios tendem a se alinhar com o campo. A susceptibilidade magnética é positiva e grande, e a permeabilidade relativa é muito maior que 1. A representação esquemática dos domínios magnéticos é ilustrada na Figura 18. [10]



Figura 18 - Representação esquemática de domínios magnéticos.
Fonte: [10]

Na região entre dois domínios adjacente e com direção de magnetização relacionada por um ângulo existe uma interface limitada chamada de parede de domínio. Existem diferentes tipos de paredes de domínio magnético. O que as diferenciam é ângulo de interface entre os momentos de domínios vizinhos, sendo as de 90° e 180° mais comuns. A Figura 19 ilustra uma parede de 180° separando dois domínios adjacentes. [27]

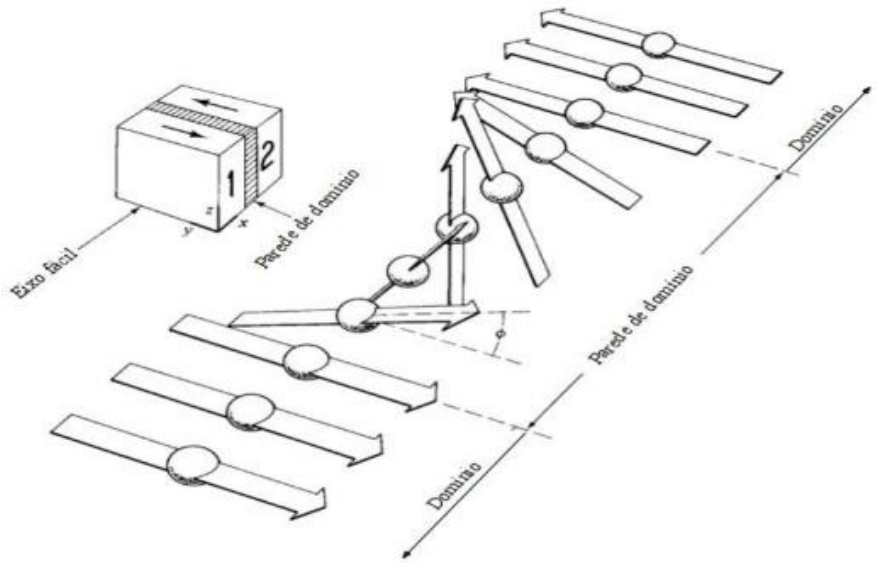


Figura 19 - Estrutura de uma parede de domínio de 180°.
Fonte: adataptado de [27]

O processo de magnetização de materiais ferromagnéticos pode ocorrer por movimentação das paredes de domínio e/ou por rotação da direção de magnetização

dos domínios e, conforme a intensidade e direção do campo, esses processos podem ser reversíveis ou irreversíveis. [28]

A facilidade com que as paredes dos domínios se movimentam e rotacionam está relacionada com a energia magnetostática total, que depende do tamanho, forma e a microestrutura do material. A movimentação é afetada pela presença de tensões e defeitos, tais como vazios, inclusões, partículas de segunda fase, discordâncias e contornos de grão. Esses locais que dificultam a passagem das paredes são chamados de centros de ancoragem ou *pinning*. Caso a parede não tenha energia suficiente para superar essas regiões, ficará aprisionada. [10] [26] [28]

Dependendo da intensidade do campo externo, as paredes podem apresentar dois comportamentos diferentes, que podem ser utilizados para determinar/avaliar se o processo de magnetização é reversível ou irreversível. Quando apenas a borda da parede fica aprisionada e sua superfície pode se mover livremente, possibilitando que a parede se deforme como uma membrana e preencha toda a região de aprisionamento, aumentando assim sua área e consequentemente sua energia magnética, tem-se um processo reversível porque a parede pode retornar a sua posição original com a diminuição do campo. Para o caso em que a energia externa aumente suficientemente a energia da parede, fazendo com que toda a parede salte o obstáculo, tem-se um processo irreversível. [26] [28]

Após ultrapassar um obstáculo, a parede se movimenta rapidamente até que novamente fica ancorada em um novo defeito. Portanto, o processo de magnetização não é contínuo, mas se compõe de pequenos saltos produzidos pela movimentação das paredes de domínio de defeito em defeito. Estes saltos que são responsáveis por um fenômeno magnético conhecido como “ruído magnético de Barkhausen”. [10]

1.5.2 - Curva de magnetização e Ciclo de histerese magnética

A curva de magnetização é uma ferramenta que possibilita estudar o comportamento dos materiais ferromagnéticos sob ação de um campo magnético externo. Essa curva é construída em um plano cartesiano, onde o eixo horizontal representa o campo magnetizante (H) e o eixo vertical, o campo induzido ou campo molecular (B). O campo B é um campo interno do material, sendo resultado do ordenamento dos domínios magnéticos na direção do campo H aplicado, estando a

origem do campo H associada à existência de eletroímã ou imãs permanentes. Quando o campo H é aplicado sobre um material ferromagnético, inicia-se o processo de magnetização, que, por sua vez, se encerra quando o material atinge a saturação, ou seja, quando a amostra possui um único domínio alinhado com o campo. Se o campo for removido, devido às perdas por histerese, os domínios não se reajustam na direção original, permanecendo o material magnetizado. Desta forma o material passa a ter propriedades magnéticas mesmo na ausência do campo externo.

Os principais parâmetros analisados na curva de magnetização são $B_{máx}$, B_r, H_c e $H_{máx}$. Resumidamente, eles representam:

- $B_{máx}$: campo de indução relativo à magnetização máxima (m_s), ou seja, à saturação.
- B_r: campo de indução remanescente. Corresponde ao campo remanente depois da saturação, em H=0.
- H_c: campo coercitivo. Corresponde ao campo necessário para levar a indução de volta a zero após a saturação.
- $H_{máx}$: amplitude de campo necessário para levar o material à sua saturação magnética m_s.

A partir do ponto (0,0), estado desmagnetizado do material, o campo de indução segue a “curva inicial”, com o aumento de H. Em $H = H_{máx}$, o material atinge o estado de magnetização máxima ou saturação magnética ($B = B_{máx}$). Conforme dito, os valores de $B_{máx}$ e $H_{máx}$ são alcançados quando os domínios se ajustam à direção de H.

Invertendo o sentido do campo H a partir de $H_{máx}$ até zero, o caminho percorrido pela curva de magnetização não é o mesmo. Surge uma curva mais larga que representa as perdas energéticas, que são originadas pelo aprisionamento das paredes de domínio, ocasionado pelo aparecimento de inclusões, precipitado, óxidos e, principalmente, na passagem pelas fronteiras de grãos, que são regiões de alta energia e que propiciam a nucleação ou aniquilação de domínios. Quando H se iguala a zero, o material permanece magnetizado com um campo residual ou remanente (B_r), e, para zerá-lo, é necessário inverter o campo a um valor de $–H_c$ e aplicá-lo na direção oposta ao campo remanente. H_c é chamado de campo coercitivo. Se continuar a magnetizar o material até o valor de $-H_{máx}$ e depois invertê-lo novamente para $H_{máx}$, passando antes por H_c, tem-se uma curva fechada chamada ciclo de histerese magnética. A abertura da curva ($2H_c$) é devido ao comportamento irreversível presente no processo de inversão da magnetização: o movimento interrompido (por tempos muito pequenos) de paredes de domínio. [10]

Um exemplo dessa curva é ilustrado na Figura 20 para uma indução magnética H em relação ao campo gerado B de um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. [29]

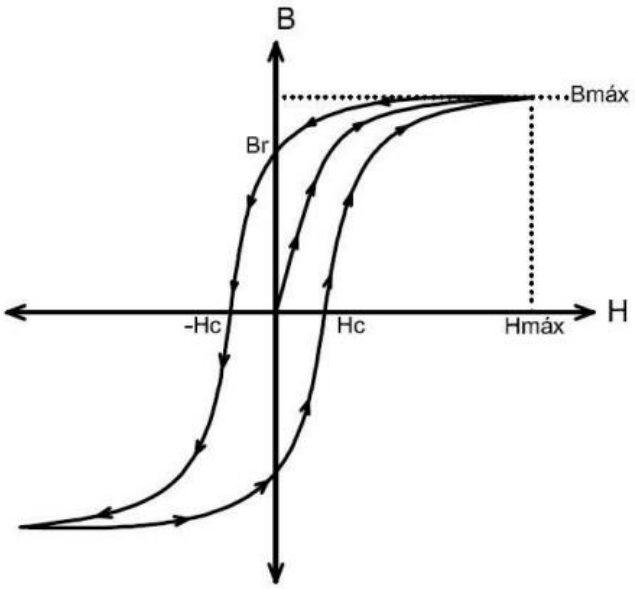


Figura 20 - Curva de histerese para amostra inicialmente desmagnetizada.
Fonte: adaptado de [29]

O valor do campo coercitivo é a propriedade mais sensível dos materiais ferromagnéticos. Os materiais com H_c < 103 A/m são caracterizados como de baixa coercividade, enquanto os com H_c > 103 A/m, de alta, e são classificados, respectivamente, como materiais “macios” e “duros”, já que a magnetização é fácil ou difícil de inverter. Alguns *permalloys* (ligas Ni-Fe) possuem campo coercitivo muito baixo (em torno de H_c=1A/m) e são exemplos de materiais macios, enquanto os ímãs permanentes possuem valores na faixa de 106 A/m e podem ser classificados como materiais duros. [10]

Dessa forma, a partir da curva de histerese é possível extrair informações importantes para caracterizar o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos, como o campo coercivo, as regiões de perda de energia magnética, e as regiões de maior emissão de Barkhausen, que correspondem à magnetização por movimento de paredes de domínio. [10]

1.5.3 - O ruído magnético de Barkhausen

O Ruído Magnético de Barkhausen (RMB) é um fenômeno de mudanças descontínuas na densidade de fluxo (B) dentro de um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético externo variável. Esse efeito foi descoberto pelo professor alemão Heinrich Barkhause em 1919. Ele observou que materiais ferromagnéticos submetidos a campos magnéticos externos emitiam ruídos sonoros e que os sons variavam de material para material a partir da utilização das mesmas frequências e/ou amplitudes. A origem destes ruídos foi associada a pequenas variações na densidade do fluxo magnético e em consequência das mudanças descontínuas na direção de magnetização e movimentação de paredes de domínios, principalmente as de 180°. Essas variações podem ser observadas ao longo da curva de histerese, surgindo como pequenos incrementos (ver Figura 21), com intensidade que aumenta nas regiões próximas ao campo coercitivo do material em análise. [10] [27] [30]

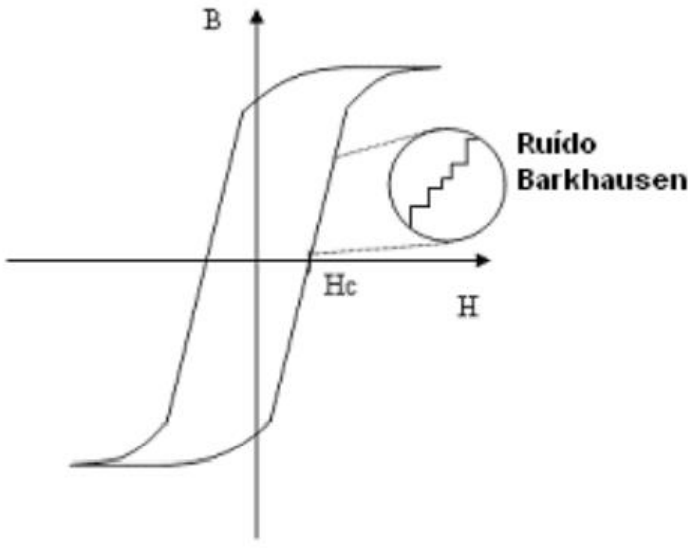


Figura 21 - Ruído magnético de Barkhausen na curva de histerese.
Fonte: [10]

A Figura 22 ilustra o experimento realizado por Heinrich Barkhausen: durante a magnetização de uma barra de ferro, pulsos de tensão elétrica de curta duração eram induzidos em uma bobina enrolada em torno da barra. Esses pulsos foram detectados como cliques audíveis em um alto-falante. [10][11]

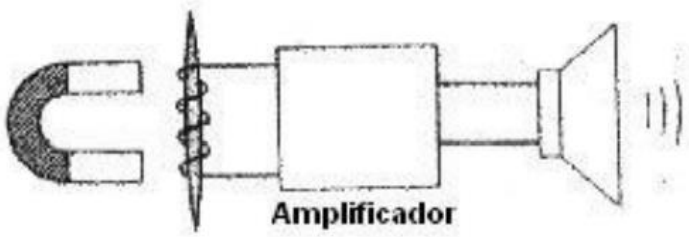


Figura 22 - Experimento realizado por Heinrich Barkhausen.
Fonte: [10]

O RMB é sensível a mudanças microestruturais, tensões e deformações plásticas e, como decorrência, pode ser utilizado como ensaio não destrutivo (END) em uma grande variedade de aplicações, como no monitoramento de alterações microestruturais devido a processos mecânicos ou térmicos, controle de qualidade de tratamentos superficiais, acompanhamento de processo de envelhecimento, de fadiga, avaliação de textura microestrutural e de alteração de microestrutura em superfícies trabalhadas mecanicamente (usinagem e conformação), entre outras. [10] [31]

O RMB é uma alternativa tecnológica com grande potencial, principalmente pelo seu baixo custo, simplicidade de utilização e por abrir possibilidades de análise de variações microestruturais, deformações plásticas e tensões mecânicas em materiais ferromagnéticos. [10]

1.5.4 - Medição do RMB

O método para capturar o RMB é fundamentado no princípio da indução magnética. Uma bobina indutora magnetiza o material com uma corrente elétrica alternada e uma bobina sensora colocada sobre a superfície do material captura os pulsos elétricos causados pelos movimentos descontínuos das paredes de domínio. Esses pulsos representam o ruído magnético de Barkhausen. [10]

A base de um sistema de medição do RMB é composto por um gerador de funções senoidal ou triangular; um amplificador de tensão para aumentar a intensidade do sinal de tensão do gerador; um *yoke* constituído por uma bobina de magnetização enrolado sobre um núcleo ferromagnético em forma de U com alta permeabilidade magnética, cujo objetivo é induzir um campo magnético variável sobre a amostra em

teste; uma bobina leitora capaz de captar pulsos elétricos muito baixos emitidos pelas variações magnéticas causadas pela movimentação de paredes de domínio; um amplificador para que os sinais possam ser amplificados; um filtro passa-banda para eliminar algumas bandas de frequência desnecessárias; um osciloscópio; e um computador para o processamento dos sinais coletados. A Figura 23 ilustra esse esquema. [10][32]

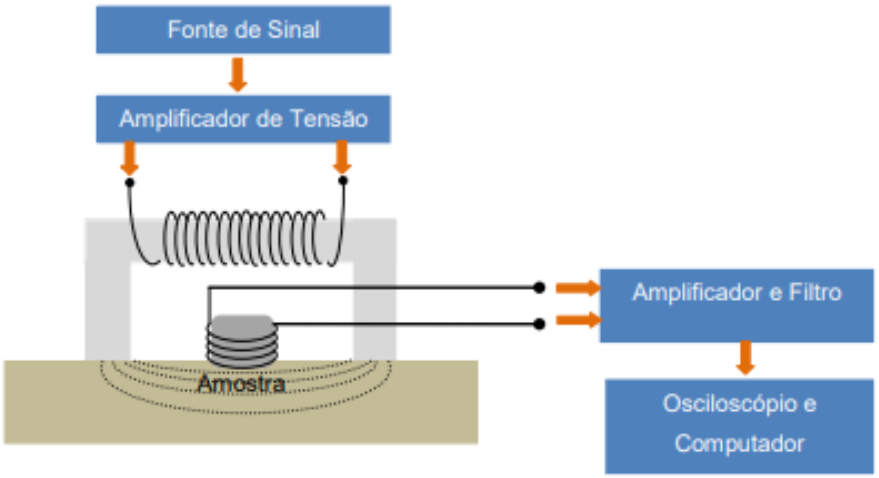


Figura 23 - Modelo simplificado para medição do ruído de Barkhausen.
Fonte: adaptado de [32]

Na Figura 24, é mostrado um exemplo de medição de sinal do RMB no tempo (linha branca) e a corrente de excitação aplicada (linha vermelha). [10]

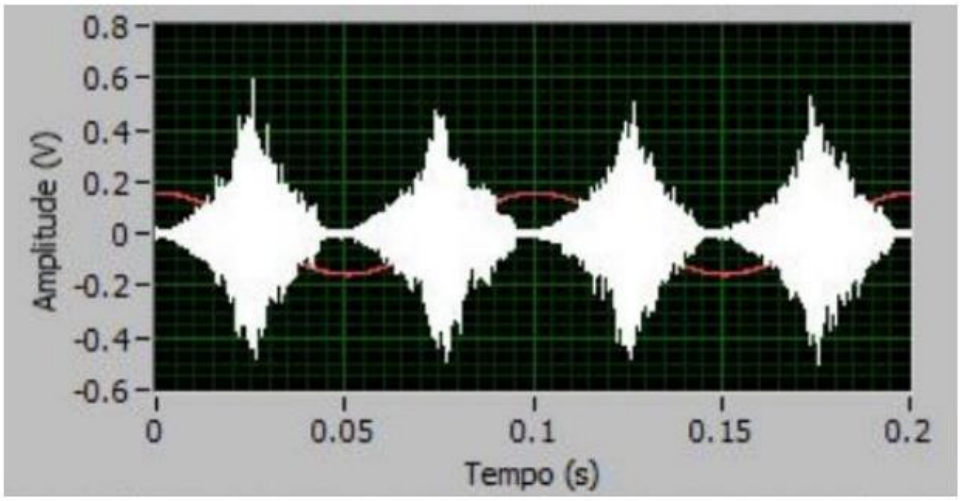


Figura 24 - Sinal de RMB (branco) e da corrente de excitação (vermelho).
Fonte: [33]

A Figura 25 mostra a evolução do RMB durante um ciclo de histerese. O efeito é produzido principalmente devido ao movimento irreversível de paredes de domínio de 180°, e acontecem na região de maior inclinação da curva de magnetização. No avanço do processo de magnetização, outros fatores influenciam no fenômeno (movimento de paredes de 90°, rotação de domínios e aniquilação de paredes). Assim que o processo se aproxima da saturação magnética, o movimento de paredes desaparece. [10]

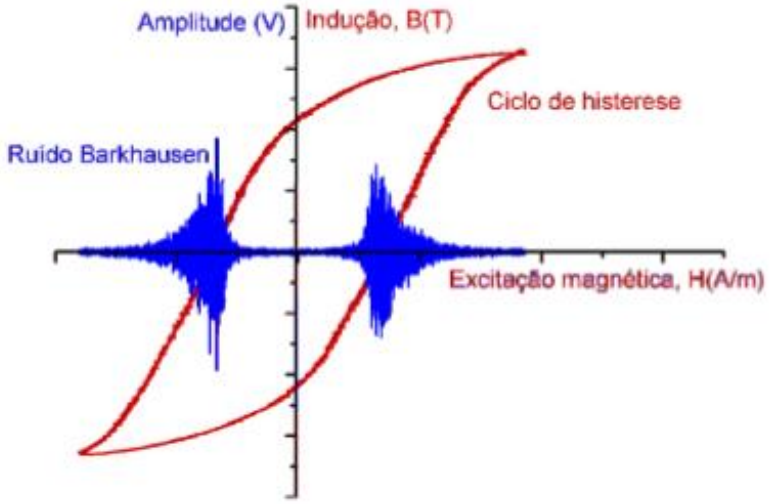


Figura 25 - Evolução do RMB durante um ciclo de histerese.
Fonte: [10]

As frequências do RMB mais representativas são desde 1 ou 2 kHz até 100 ou 200 kHz, no entanto, nenhuma pesquisa apresenta afirmações e conclusões sobre os limites inferior e superior dos sinais. [34] [35]

1.5.5 - Análise dos sinais

O RMB é um sinal aleatório, não estacionário e que deve ser tratado por cálculos estatísticos para ser analisado. Diferentes métodos podem ser adotados para analisar o efeito Barkhausen, como o *Root Mean Square* (RMS), a Energia do RMB e o Envelope do Sinal. [10]

O valor RMS do RMB representa a raiz quadrada do valor quadrático médio em volts dos sinais Barkhausen ao longo do tempo e é definido conforme a Equação (1). Esse método possibilita calcular importantes parâmetros utilizados em estudos do RMB.

$$RMS_{RMB} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (V_i - V_m)^2}{n-1}}, \quad (1)$$

Onde:

RMS_{RMB}: valor RMS dos sinais Barkhausen em volts;

V_i: valor da voltagem medida em um determinado instante;

V_m: valor médio do sinal;

n: número de pontos do sinal.

Como o sinal de RMB é centrado em amplitude, ou seja, tem média nula, o valor RMS é equivalente ao desvio padrão, e, portanto, representa uma medida do tamanho médio das flutuações ao redor da média. [10]

1.5.6 - RMB e dureza

Estudos têm sido publicados acerca do RMB como uma ferramenta para caracterizar microestruturas de aços afetadas por diferentes tratamentos térmicos. Em várias análises, as medições de RMB foram comparadas com medidas de dureza e altos índices de correlação linear foram observados. [10]

Tavares et al. investigaram a fragilização ao revenimento de um aço inoxidável supermartensítico microligado ao titânio com 12,2% Cr, 2,0% Mo e 5,8% Ni. A inspeção com o RMB foi realizada como uma tentativa de identificar de forma não destrutiva a condição de tratamento térmico em que a fragilização ao revenimento é observada. Eles concluíram que a fragilização ao revenimento desse material pode ser detectada pelo aumento do RMB se a fração de volume de austenita for extremamente baixa. Nesse estudo, foi verificado também que o resfriamento lento após o revenimento gerou queda de tenacidade e aumento da dureza, porém, como houve aumento no conteúdo de austenita, a inspeção magnética com o RMB não foi capaz de detectar essas alterações nas propriedades no resfriamento lento. [11]

Kaplan et al. usaram o RMB para caracterizar de forma não destrutiva a microestrutura bifásica do aço AISI 8620 quando tratado termicamente em diferentes condições. Com os tratamentos térmicos (têmpera seguida de recozimento intercrítico

a variadas temperaturas) foram obtidos aços bifásicos com diferentes morfologias e frações de volume de martensita. Observou-se que, quanto maior for a temperatura intercrítica, maior a quantidade de martensita e, por sua vez, menor a altura de pico do RMB da ferrita. Segundo os autores, a martensita mais fina e a densidade de discordância mais alta em grãos de ferrita resultam em uma dificuldade adicional para a nucleação e movimento de domínios e, portanto, menores emissões de RMB localizadas em campos de excitação magnética mais elevados. Boas correlações entre a fração de volume da martensita, dureza e emissão de RMB foram obtidas. A altura do sinal do RMB diminuiu claramente com o aumento da fração do volume de martensita. [36]

Davut e Gür estudaram o efeito de diferentes condições de revenimento (temperaturas entre 200°C e 600°C) do aço SAE 5140 e encontraram uma correlação entre a dureza e o pico do RMB e a RMS_{RMB}. De acordo com o estudo, conforme a temperatura de revenimento aumenta, a dureza diminui e o valor de RMS_{RMB} aumenta. Eles atribuíram os baixos valores de RMS_{RMB} do aço temperado a paredes de domínio fixadas devido à alta densidade de discordância e pequenas agulhas de martensita. Com o aumento da temperatura de revenimento, a densidade de discordância diminui e a martensita é gradualmente decomposta em ferrita mais carbonetos. Com o aumento da mobilidade da parede de domínio, o RMS_{RMB} aumenta. [37]

Parketal estudou dois tipos de ligas Fe-Cu termicamente envelhecidas com diferentes proporções de Cu (0,05% e 0,45%). Inicialmente, a liga foi 10% laminada a frio e então envelhecida isotermicamente a 500°C e 400°C, com diferentes tempos de envelhecimento até 1000 horas, a fim de criar precipitados de Cu na matriz ferro-metálica. Foi constatado que o RMB diminuiu pelo envelhecimento térmico. De acordo com os autores, as alterações desses parâmetros seriam explicadas pela formação de precipitações ricas em cobre (CRPs), interação com as paredes do domínio e movimento de discordâncias fixado por CRPs. [38]

Gür e Çam compararam o desempenho do ruído magnético de Barkhausen com os métodos ultrassônicos para avaliação da microestrutura de aços comerciais SAE 4140 e SAE 1040. Após a austenitização das amostras, vários tratamentos térmicos foram realizados para a obtenção de diferentes microestruturas (martensita, martensita revenida, perlita-ferrita fina e perlita-ferrita grosseira). As microestruturas foram inicialmente caracterizadas por investigação em MEV e medidas de dureza. Observou-se que a resposta do RMB e a velocidade do som são menores para a martensita, e ambas tendem a aumentar na seguinte sequência: martensita revenida, perlita-ferrita

fina e perlita-ferrita grosseira. No entanto, as características magnéticas são mais sensíveis às variações da microestrutura do que à velocidade do som. Com a amostra temperada (microestrutura martensítica), a amplitude máxima do pico do RMB é muito baixa e situada em um campo magnético mais alto em comparação com outras fases, uma vez que as paredes do domínio são fixadas como resultado da alta densidade de discordâncias e pequenas agulhas de martensita. A amplitude do pico do RMB aumenta notavelmente e a posição do pico muda para os valores mais baixos do campo magnético de excitação após revenimento a 600°C, como resultado da redução da densidade de discordância e esferoidização e crescimento de precipitados de cementita na matriz de ferrita. O pico do RMB atinge seu máximo e a posição do pico muda para valores de campo de excitação muito baixos nas amostras perlítico-ferríticas devido à microestrutura mais grosseira e menos dura, que requer menor energia magnética para o movimento do domínio. [39]

Singh et al. estudaram o efeito de diferentes processos de tratamento térmico (recozimento, normalização e têmpera) na microestrutura de um aço médio carbono (EN8), usando técnicas não destrutivas, entre elas o RMB. Esses processos de tratamento térmico causam variações significativas na microestrutura em termos de transformação de fase, alongamento de contornos de grão, variação de tamanho de grão e precipitação de carboneto. O pico de RMB mais alto foi obtido sob amostra recozida na temperatura de austenitização de 900°C. A razão, de acordo com os autores, é que a estrutura de perlita mais grosseira ajuda no movimento da parede do domínio magnético. [40]

2 - Materiais e métodos

2.1 - Metal de base

Para a realização desse estudo, foi utilizado o trecho de um tubo sem costura de aço baixo carbono com 9% de níquel. O material foi cortado e usinado para a obtenção de amostras em formatos de barra de aproximadamente 11 x 11 x 55 mm.

Uma dessas barras foi utilizada para analisar a composição química do material, enquanto as demais foram utilizadas para realizar tratamentos térmicos em diferentes condições de temperatura e resfriamento, e, posteriormente, ensaios para estudar os impactos das variações desses parâmetros sobre as propriedades mecânicas.

Também foi cortado um cilindro de 3,5 mm de diâmetro e aproximadamente 15 mm de comprimento visando a confecção de discos para a realização de ensaios de magnetização para a quantificação de austenita retida.

2.2 - Análise química

A composição química do material foi obtida através de análise por espectroscopia de emissão óptica, cujo resultado é indicado na Tabela 8 .

Tabela 8 - Resultado do ensaio químico (% em peso).

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Al	V	Nb	Mo	Co
0,061	0,520	0,005	< 0,001	0,208	9,590	0,056	0,383	0,014	0,002	0,011	0,016	0,009

Comparando o resultado com os requisitos químicos da norma ASTM A333 (

Tabela 9), conclui-se que a composição química do aço estudado enquadra-se na especificação para um aço 9% Ni ASTM A333 do tipo grau 8.

Tabela 9 - Requisitos químicos do aço ASTM A333 Grau 8.

$C_{máx}$	$Mn_{máx}$	$P_{máx}$	$S_{máx}$	Si	Ni
0,130	0,900	0,025	0,025	0,13-0,32	8,40-9,60

Fonte: adaptado de [6]

2.3 - Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno de mufla da marca Quimis com resistência convencional e faixa de temperatura de 0 a 1200°C, no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF). Foram utilizadas amostras identificadas conforme indicado na Tabela 10.

Tabela 10 - Identificação das amostras e respectivas condições de tratamento térmico. As amostras resfriadas no forno foram identificadas com a letra “F”, do inglês “furnace”.

Identificação	Temperatura Têmpera (°C)	Tempo Têmpera (min)	Tipo de resfriamento Têmpera	Temperatura Revenimento (°C)	Tempo Revenimento (min)	Tipo de resfriamento Revenimento
Q	800	30	água	-	-	-
QT350	800	30	água	350	30	água
QT400	800	30	água	400	30	água
QT450	800	30	água	450	30	água
QT500	800	30	água	500	30	água
QT565	800	30	água	565	30	água
QT585	800	30	água	585	30	água
QT605	800	30	água	605	30	água
QT565-F	800	30	água	565	30	forno
QT585-F	800	30	água	585	30	forno
QT605-F	800	30	água	605	30	forno

Após a realização do tratamento térmico, as amostras foram usinadas para as dimensões finais 10x10x55 (mm^3) com entalhe em V, conforme especificado nas normas ASTM A333 e E23, para a realização do ensaio de tenacidade ao impacto charpy.

2.4 - Ruído magnético de Barkhausen

O ensaio de RMB foi realizado no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos (LEND) da UFF. Foi utilizado o equipamento “Barktech”, desenvolvido no Laboratório de Dinâmica e Instrumentação (LADIN) da Universidade de São Paulo (USP) e doado à UFF (Figura 26).

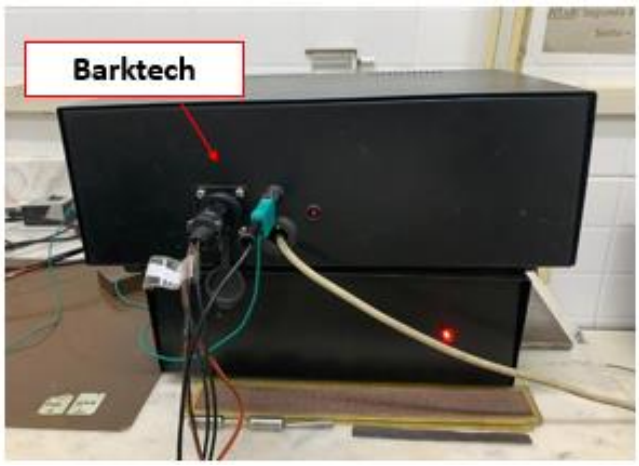


Figura 26 - Equipamento “Barktech”, utilizado na medição do RMB.

O Barktech é responsável tanto pela geração e controle da corrente de excitação, quanto pela aquisição e filtragem dos sinais de voltagem gerados pelo sensor de RMB. Ele é integrado a uma sonda cuja função é aplicar campo magnético de excitação aos materiais e detectar o ruído magnético de Barkhausen gerado. O sistema de medição também é composto por um núcleo de Fe-Si em forma de “U” (Yoke), enrolado por bobinas de fios de cobre, que tem a função de gerar indução magnética no circuito magnético formado pelo Yoke e pela amostra. Entre os pólos do Yoke está colocado o sensor de RMB, que consiste em uma bobina leitora de alta sensibilidade. Assim, quando no material é induzido o campo magnético variável, os pulsos magnéticos produzidos pela movimentação discreta das paredes de domínio geram pulsos de voltagem na bobina leitora posicionada na superfície. Na Figura 27 são ilustrados a sonda e o Yoke que compõe o sistema de medição.

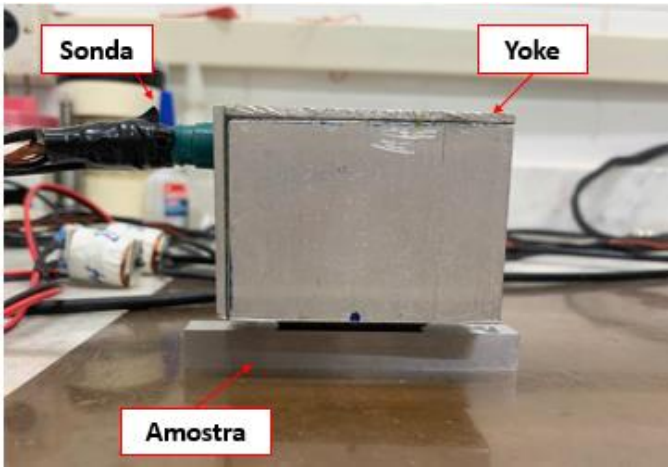


Figura 27 - Yoke e sonda utilizados na medição do RMB.

Os sinais de RMB foram adquiridos com os parâmetros de medida indicados na

Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros utilizados para a medição do RMB.

Parâmetro	Amplitude (V)	Frequência de Excitação (Hz)
RMB	1,5	10
Fluxo	3	5

A visualização e gravação dos sinais obtidos foram feitas com o *software* “BarktechDAQmx.vi”. Os sinais do RMB foram gravados para posterior cálculo do RMS_{RMB}.

2.5 - Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy

O ensaio de tenacidade ao impacto Charpy foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) da UFF e seguiu as orientações da norma ASTM E23-18.

O teste foi realizado a -196°C. Para se atingir essa temperatura, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido. Duas amostras por condição de tratamento térmico foram produzidas e testadas, e os valores médios estão presentes nos resultados.

2.6 - Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) da UFF. Utilizou-se o método Vickers com carga de 10 kgf para analisar a dureza das amostras, seguindo as orientações da norma ASTM E92-17. O tempo de aplicação de carga foi de 20 segundos.

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de dureza após o teste de impacto Charpy e, para isso, foram preparados com lixamento, com a utilização de lixas de granulometria 220, seguida de 300 e 400, sob refrigeração com água.

2.7 - Fração volumétrica de austenita

A quantificação da austenita retida foi realizada através de método magnético, por medidas da magnetização de saturação em um magnetômetro de amostras vibrantes. O ensaio foi realizado no Centro Brasilieiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A fração de volume de austenita ou AVF (do inglês “austenite volume fraction”) pode ser calculada pela Equação (2):

$$AVF = 1 - \frac{m_s}{m_{s(i)}} \tag{2}$$

O valor de m_s corresponde à saturação de magnetização da amostra analisada e foi medido plotando a magnetização (M) versus 1/H (sendo H o campo magnético aplicado), através da extrapolação de 1/H=0. Uma descrição detalhada do método é descrita em [41]. O valor $m_{s(i)}$ é a saturação de magnetização intrínseca. Para se obter esse valor é necessário produzir uma amostra 100% martensítica, o que se faz temperando o material e realizando o revenimento a 250°C (amostra AVF-QT250) ou aplicando deformação plástica (amostra AVF-Q), para transformar a austenita retida em martensita.

Para a obtenção da curva de magnetização, foram confeccionados pequenos

discos de 3,5 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura de aço 9% Ni (ASTM A333 Grau 8), que foram tratados termicamente, conforme descrito na Tabela 12. Na Tabela 13, são indicadas as massas das amostras.

Tabela 12 - Identificação e tratamento térmico das amostras confeccionadas para o ensaio de quantificação de austenita retida.

Identificação	Descrição do tratamento térmico
AVF-QT565	Têmpera e revenimento a 565°C (resfriamento em água após o revenimento)
AVF-QT565-F	Têmpera e revenimento a 565°C (resfriamento em forno após o revenimento)
AVF-QT585	Têmpera e revenimento a 585°C (resfriamento em água após o revenimento)
AVF-QT585-F	Têmpera e revenimento a 585°C (resfriamento em forno após o revenimento)
AVF-QT605	Têmpera e revenimento a 605°C (resfriamento em água após o revenimento)
AVF-QT605F	Têmpera e revenimento a 605°C (resfriamento em forno após o revenimento)
AVF-QT250	Têmpera e revenimento a 250°C
AVF-Q	Têmpera a 800°C e deformação a frio (laminação)

Tabela 13 - Massa, em gramas, das amostras do ensaio para quantificação de austenita retirada.

Amostra	Massa (g)
AVF-QT565	0,0299
AVF-QT565-F	0,0298
AVF-QT585	0,0300
AVF-QT585-F	0,0295
AVF-QT605	0,0296
AVF-QT605F	0,0283
AVF-QT250	0,0293
AVF-Q	0,0302

2.8 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

2.8.1 - Análise das superfícies de fratura

Após a realização dos ensaios de tenacidade ao impacto Charpy a -196°C, foram observadas as superfícies de fratura das amostras QT400, QT585 e QT 585-F em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o MEV Inspect S50 (ensaio alto vácuo 20 kV) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

2.8.2 - Análise microestrutural

A microestrutura das amostras QT400, QT585 e QT585-F também foram observadas no MEV. Para a investigação microestrutural, as amostras foram preparadas através de lixamento em uma máquina politriz da marca Struers, com lixas d'água de granulometria 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200, a fim de melhorar gradativamente a rugosidade superficial da amostra analisada. Terminada a limpeza, as amostras foram polidas, também em uma máquina politriz da marca Struers, com solução de alumina normal (alumina e água destilada). Após a etapa de polimento, as amostras foram submetidas ao ataque metalográfico. O ataque realizado para revelar a microestrutura do aço 9% Ni foi o Nital 2% (solução com 2% de ácido nítrico e 98% de álcool), com tempo de exposição de aproximadamente 10 segundos. Essas etapas foram realizadas no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da UFF. Após o ataque, as amostras foram caracterizadas por MEV, utilizando o equipamento FEI Quanta FEG 450 do INT.

3 - Resultados e discussões

3.1 - Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy

Na Tabela 14, são indicados os resultados obtidos no ensaio de tenacidade ao impacto Charpy a -196°C para cada experimento.

Tabela 14 - Resultado do ensaio de tenacidade ao impacto Charpy a -196°C.

Amostra	Energia absorvida (J)	Expansão lateral (mm)
Q	71,3	0,8
QT350	22,0	0,1
QT400	15,5	0,4
QT450	39,5	0,5
QT500	155,0	1,7
QT565	212,8	1,6
QT585	201,3	1,6
QT605	221,5	1,7
QT565-F	143,8	1,1
QT585-F	169,3	1,6
QT605-F	113,3	1,2

Para auxiliar na análise, foram gerados os gráficos ilustrados nas Figuras 28 e 29. Na Figura 28, podem-se observar as variações de tenacidade ao impacto e expansão lateral, em função dos diferentes tratamentos térmicos, nas amostras resfriadas em água após o revenimento. Observam-se melhores resultados de tenacidade ao impacto à -196°C para a condição de revenimento a 605°C. Para o revenimento realizado a 400°C, observa-se uma significativa queda na energia de impacto, como esperado de estudos anteriores [5] [9] [41]. Essa redução é associada à temperatura de fragilização ao revenimento. Além disso, observa-se que, excetuando-se a amostra QT350, as amostras apresentaram expansão lateral dentro do estabelecido na norma ASTM A333 para o aço 9 Ni grau 8 (acima de 0,38 mm).

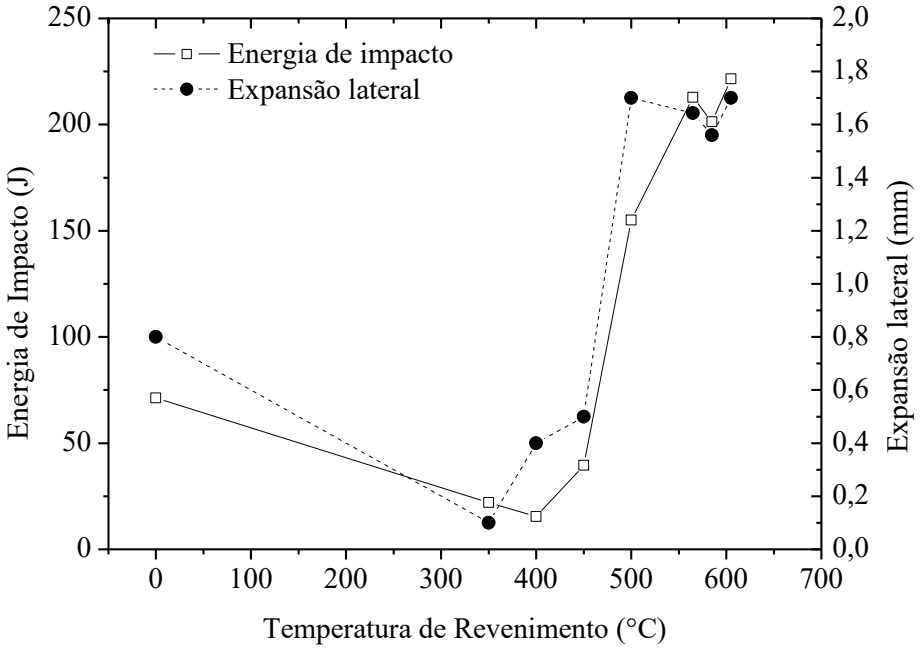


Figura 28 - Variação da tenacidade ao impacto e da expansão lateral com a temperatura de revenimento.

Na Figura 29, são comparados os resultados das amostras resfriadas em forno após o revenimento com os das amostras resfriadas em água. Observa-se uma queda na quantidade de energia absorvida em todas as amostras resfriadas lentamente. No revenimento a 605°C com resfriamento no forno, por exemplo, houve uma redução de 48,9% na tenacidade quando comparado com o resfriamento em água. As amostras QT565F, QT585F e QT605F sofreram fragilização provavelmente porque foram resfriadas lentamente na faixa de temperatura de fragilização do aço 9%Ni (370–540°C). Acredita-se que um período prolongado nessa faixa torna a austenita instável, levando à formação de martensita durante o resfriamento e diminuindo, assim, a tenacidade ao impacto do material. [5]

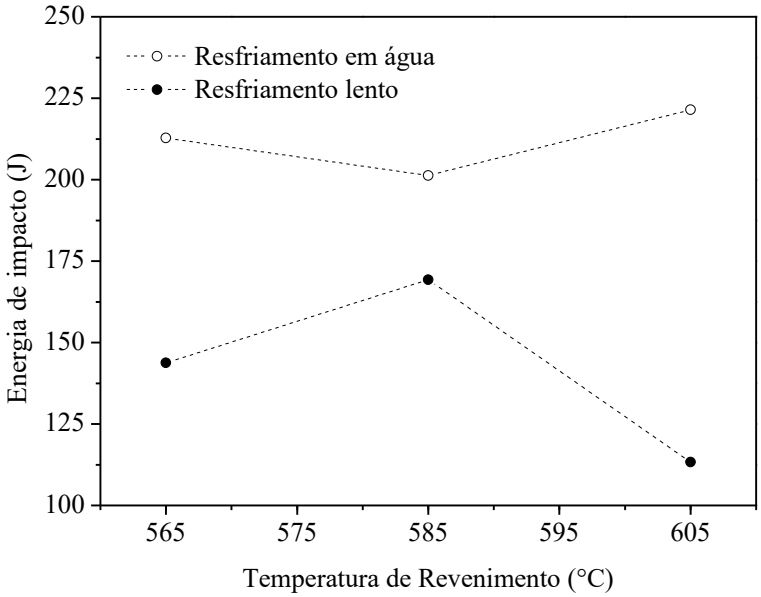


Figura 29 - Variação da energia de impacto (J) em função das condições de revenimento (temperatura e condição de resfriamento).

A quantidade de energia absorvida em função da expansão lateral dos corpos de prova no ensaio Charpy V a -196°C apresentaram forte correlação linear (Figura 30), com um valor de R_2 igual a 0,9083, de acordo com a Equação (3):

$$y = 123{,}87x - 14{,}38 \quad (3)$$

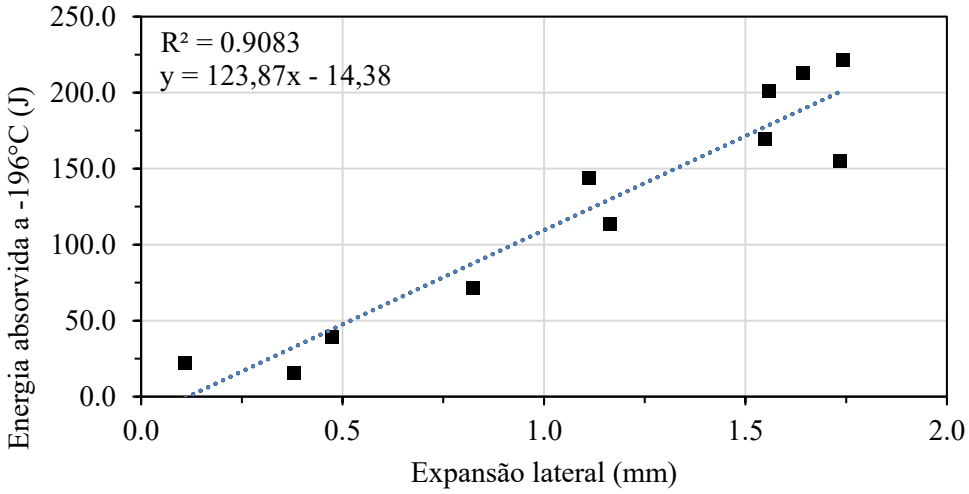


Figura 30 - Relação entre a energia absorvida no ensaio Charpy V e os valores obtidos de expansão lateral.

3.2 - Ensaio de dureza

A média das medidas de dureza Vickers são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultado ensaio de dureza Vickers (HV10).

Amostra	Dureza (HV10)
Q	331
QT350	308
QT400	299
QT450	281
QT500	263
QT565	245
QT585	242
QT605	240
QT565-F	242
QT585-F	238
QT605-F	239

O gráfico da Figura 31 apresenta o comparativo dos valores encontrados de dureza e energia de impacto Charpy em função da temperatura de revenimento nas amostras resfriadas em água. Observa-se que a dureza diminuiu com o aumento da temperatura de revenimento entre 350 e 500°C (faixa de fragilização do 9% Ni). Nota-se que, apesar dos menores resultados de tenacidade ao impacto encontrados nas amostras revenidas nessa faixa, a dureza máxima (331 HV10) ocorreu na amostra somente temperada, o que indica que a fragilização ao revenimento do aço 9% Ni não está relacionada com algum processo de endurecimento.

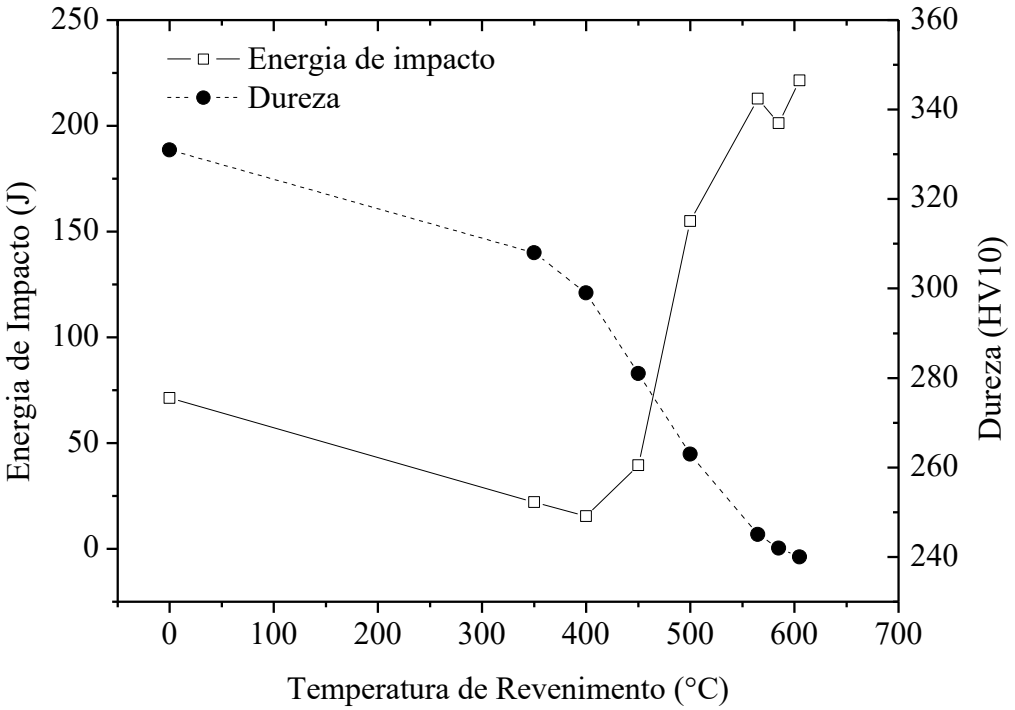


Figura 31 - Variação da energia de impacto e dureza com temperatura de revenimento.

Para analisar o impacto do resfriamento lento pós-revenimento, pode-se observar os resultados da Tabela 16, que compara a tenacidade e a dureza das amostras resfriadas em água com aquelas resfriadas no forno após o tratamento térmico. Apesar da significativa redução da tenacidade ao impacto em todas as amostras resfriadas lentamente, os valores de dureza foram muito semelhantes, o que ratifica que a fragilização ao revenimento do aço 9% Ni não coincide com o processo de endurecimento do material.

Tabela 16 - Tenacidade ao impacto e dureza de amostras resfriadas com água e resfriadas ao forno (lentamente) após o revenimento.

Propriedades	QT565	QT565F	QT585	QT585F	QT605	QT605F
Tenacidade (J)	212	144	201	169	221	113
Dureza (HV10)	245	242	242	238	240	239

3.3 - Fração volumétrica de austenita

As frações de austenita, calculadas usando a Equação (2), são apresentadas na

Tabela 17. Observa-se que, exceto para a amostra revenida à 605°C, as amostras resfriadas lentamente apresentaram menor fração volumétrica de austenita.

Tabela 17 - Fração volumétrica de austenita medida por método magnético.

Amostra	QT565	QT565-F	QT585	QT585-F	QT605	QT605F
AVF	9,30%	6,90%	9,00%	7,60%	7,20%	15,40%

3.4 - Ruído magnético de Barkhausen (RMB)

As propriedades magnéticas do aço 9% Ni foram avaliadas através da medição da raiz quadrada média (RMS) do sinal RMB, obtido pela Equação (1), cujos resultados estão apresentados na Tabela 18. A Figura 32 mostra a variação do RMS_{RMB} com a temperatura de revenimento para as amostras resfriadas em água após o revenimento. As variações de dureza e tenacidade ao impacto também foram incluídas.

Tabela 18 - RMS do RMB das amostras resfriadas em água após o revenimento e da amostra somente temperada (Q).

Amostra	RMS_{RMB} (V)
Q	0,42
QT350	0,43
QT400	0,43
QT450	0,41
QT500	0,45
QT565	0,28
QT585	0,23
QT605	0,12

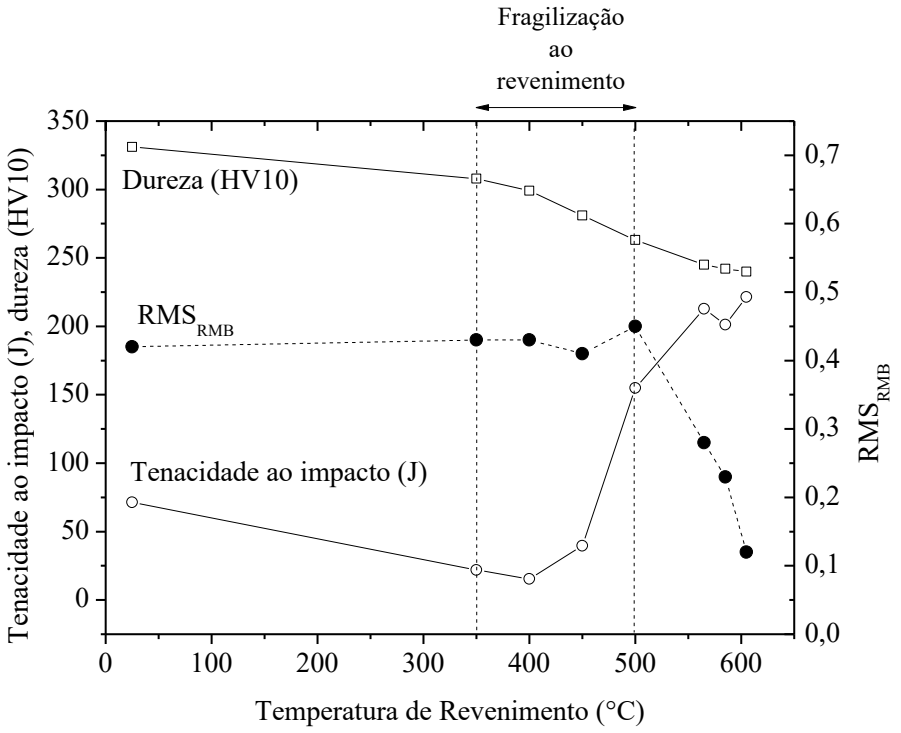


Figura 32 - Variação do RMS_{RMB}, tenacidade ao impacto e dureza em função da temperatura de revenimento.

Com base na tabela e na figura apresentadas, pode-se observar que a amostra somente temperada e as amostras revenidas na faixa de fragilização (350 – 500°C) apresentaram maiores valores de RMS em comparação com as amostras revenidas na faixa de temperatura recomendada (565 – 605°C) e que o menor valor de RMS ocorreu na condição de revenimento a 605°C.

A diminuição do ruído na faixa 565 – 605°C pode ser atribuída em parte ao aumento da fase austenita em relação à faixa 350-500°C.

No entanto, conforme mostrado no capítulo anterior e ilustrado na Figura 33 - Fração volumétrica de austenita (AVF) e RMS_{RMB} em função da temperatura de revenimentoFigura 33, com o aumento da temperatura de revenimento, o percentual de austenita começa a diminuir a partir de 565°C, o que indica que outros fatores também estão associados à queda do sinal RMB.

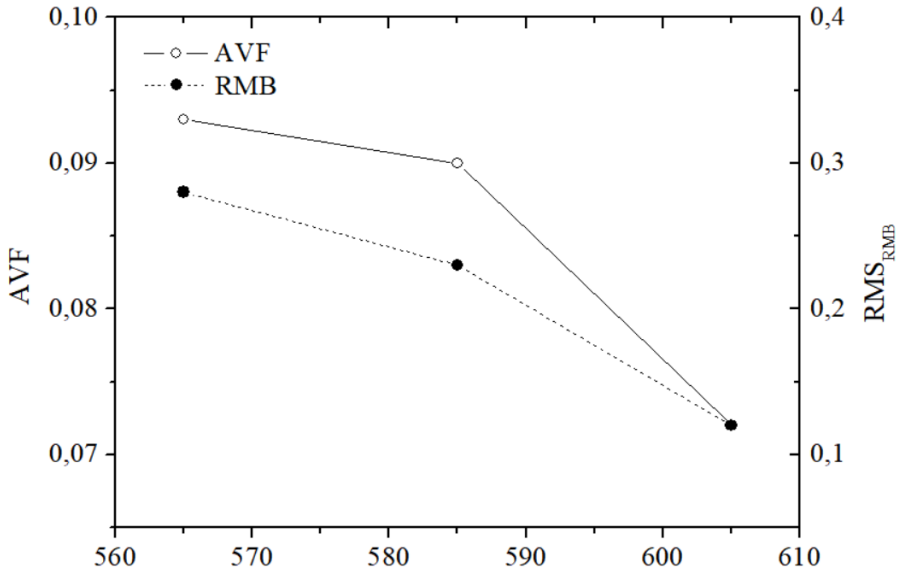


Figura 33 - Fração volumétrica de austenita (AVF) e RMS_{RMB} em função da temperatura de revenimento.

Yu Deng et al. [43] estudaram o ruído magnético de Barkhausen em aços comerciais AISI SAE 1025, 1035, 1045, 1055, 1065, 1075, 1084. De acordo com esse estudo, o aumento da dureza torna o movimento da parede de domínio mais difícil, devido à presença de carbonetos finos que aumentam a força de fixação, o que resulta em sinais de RMB menores.

No estudo do RMB no aço SAE 5140 temperado e revenido, feito por Kemal Davut e C. Hakan Gür [37], uma excelente correlação também foi encontrada entre os parâmetros de Barkhausen e os valores de dureza. No aço somente temperado, que apresentou maior nível de dureza, obteve o menor valor de RMS_{RMB}, já o material revenido a 600°C, com menor dureza, obteve o maior valor de RMS_{RMB}. Conforme explicado pelo autor, à medida que a temperatura de revenimento aumenta, a densidade de discordância diminui, as tensões residuais diminuem e a estrutura magnética se aproxima das de uma ferrita. Assim, a atividade do RMB fica mais alta devido ao aumento do deslocamento da parede do domínio.

No entanto, conforme ilustrado na Figura 34, no caso do aço 9% Ni, observou-se baixa correlação entre dureza e RMS_{RMB} no ajuste linear (0,57). Além disso, as amostras que apresentaram maiores níveis de dureza (somente temperada e revenida a 400°C com resfriamento em água) foram as que apresentaram os maiores resultados de RMS_{RMB}, diferentemente do que ocorreu nos materiais estudados por [43] e [37] em outros materiais.

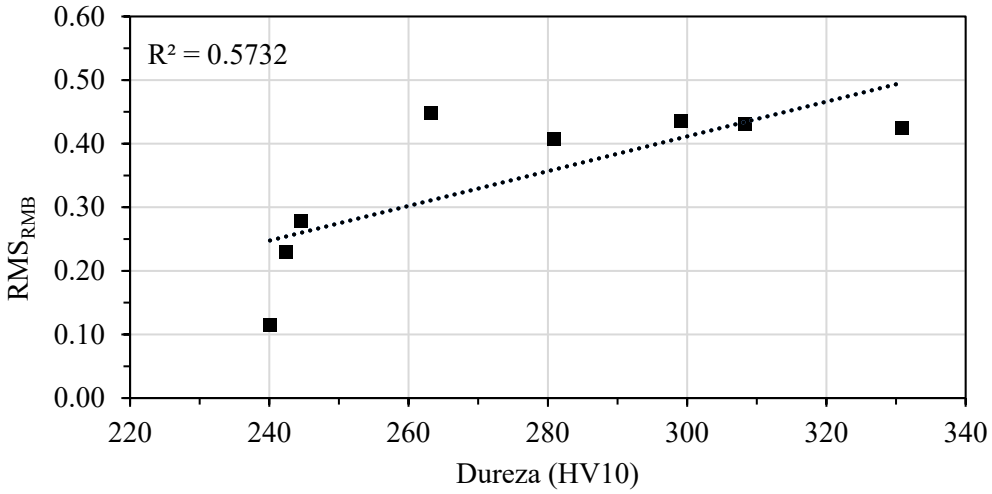


Figura 34 - Relação entre RMS_{RMB} e os valores obtidos de dureza.

A Figura 35 compara o RMS_{RMB} das amostras resfriadas em água após o revenimento com as amostras resfriadas lentamente no forno após o tratamento térmico. Os resultados das Figuras 32 e 35 mostram que o RMS_{RMB} foi maior nas amostras que sofreram fragilização ao revenimento e na amostra somente temperada (Q), exceto para a amostra QT605F, que, apesar de ter sofrido fragilização ao revenimento devido ao resfriamento lento, apresentou RMS_{RMB} (0,118) muito semelhante ao da amostra QT605 (0,115). Essa diminuição do RMS_{RMB} provavelmente ocorreu em parte devido à maior fração de volume de austenita (fase paramagnética) medida na amostra QT605F (conforme mostrado na Tabela 17).

Em um trabalho anterior [17], a fragilização ao revenimento de um aço supermartensítico com 12% de Cr e revenido a 500°C foi detectada por análise de RMB, mas o efeito de fragilização da amostra revenida a 620°C e resfriada lentamente não pode ser detectado porque, segundo os autores, essa amostra continha uma quantidade significativa de austenita. O revenimento acima da temperatura A_1 do aço e resfriamento lento foram os fatores responsáveis pelo alto teor de austenita. Como consequência, o RMS_{RMB} medido foi muito baixo e semelhante ao da amostra resfriada em água, que não sofreu fragilização. Esse foi o mesmo comportamento observado na amostra QT605F do presente trabalho, como pode ser observado na Figura 35.

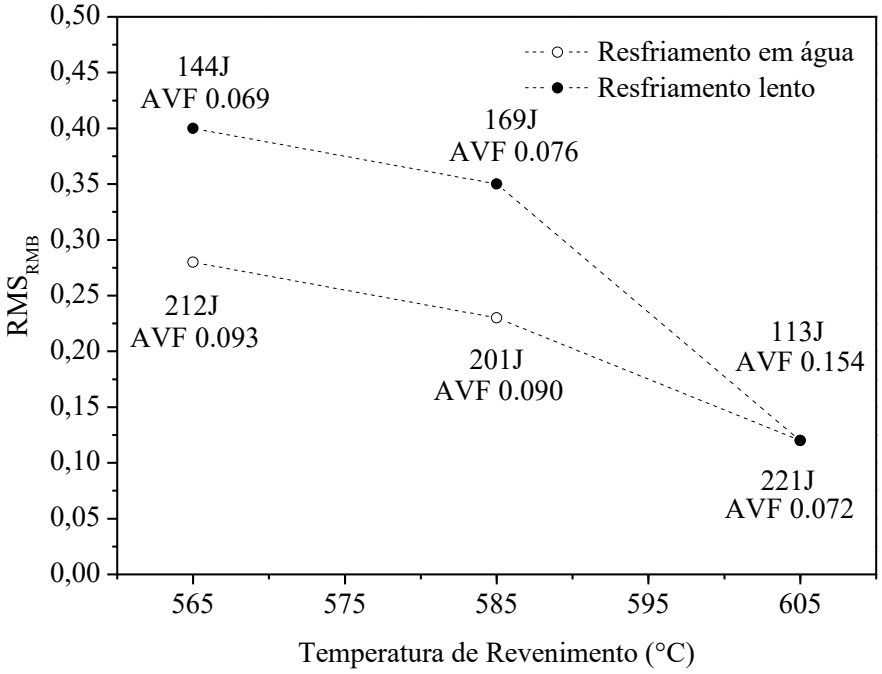


Figura 35 - Influência do resfriamento após revenimento no RMS_{RMB}. Tenacidade ao impacto e quantidade de austenita retida (AVF) também foram incluídos.

3.5 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3.5.1 - Análise das superfícies de fratura

As Figuras apresentadas nesta seção mostram a caracterização feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV) das superfícies de fratura das amostras QT400, QT585 e QT585-F após o ensaio Charpy a -196°C.

A observação da superfície da fratura da amostra QT400 através do MEV revela, conforme esperado, um aspecto frágil com facetas de clivagem e trincas intergranulares (Figura 36).

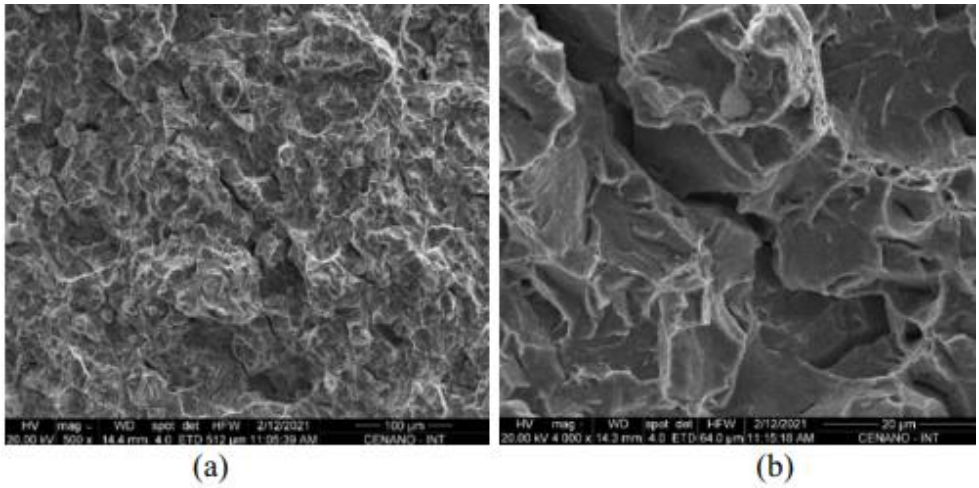


Figura 36 - Superfície de fratura da amostra QT400 no centro: (a) baixa e (b) alta ampliação (medida de energia absorvida: 15,5 J).

A observação da superfície de fratura da amostra QT585F (resfriamento no forno após o revenimento) revela um aspecto predominantemente frágil, mas com uma camada de ductilidade na parte lateral. A Figura 37 (a) mostra o aspecto da fratura frágil na parte central deste corpo de prova, onde pode ser observada uma trinca intergranular e facetas de clivagem. Por outro lado, a fratura do corpo de prova QT585 (resfriada em água após o revenimento) foi completamente dúctil, com *dimples* nucleados em inclusão não metálica (Figura 37 (b)). Esse resultado é coerente com o resultado do ensaio de tenacidade ao impacto Charpy, pois, para a condição de resfriamento lento, a energia absorvida encontrada foi inferior à obtida na condição de resfriamento em água (169,3 J x 201,3 J).

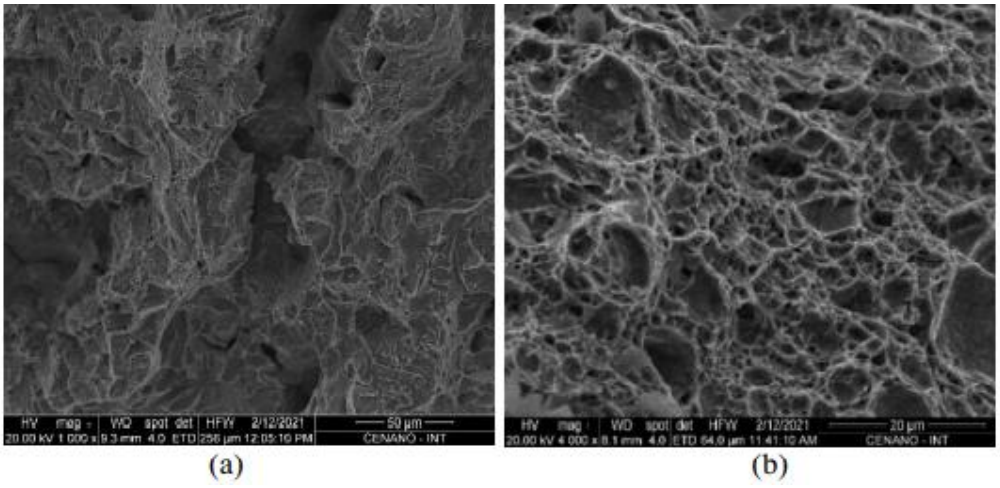


Figura 37 - Superfície de fratura (a) QT585F mostrando clivagem e trincas intergranulares no centro da amostra, indicando baixa tenacidade (medida de energia absorvida: 169,3 J); (b) QT585 com dimples indicando alta tenacidade (medida de energia absorvida: 201,3 J).

3.5.2 - Análise microestrutural

As Figuras apresentadas nesta seção mostram as microestruturas obtidas por MEV das amostras QT400, QT585 e QT 585-F.

A Figura 38 mostra a caracterização microestrutural por MEV da amostra QT400. É possível notar uma microestrutura do tipo mista, composta por ripas e algumas grandes placas de martensita revenida. A fragilização ao revenimento do aço 9% Ni é atribuída a carbonetos intergranulares de Fe_3C e/ou segregação intergranular de fósforo [9] [42]. A parte clara, observada em maior quantidade, pode ser austenita retida ou, pelo fato de estar na condição de fragilização ao revenido, carboneto precipitado, o que justifica a fragilização do material quando revenido nessa temperatura. Para a determinação do tipo de carboneto formado, seria necessária a utilização de microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo esta caracterização sugerida como trabalho futuro.

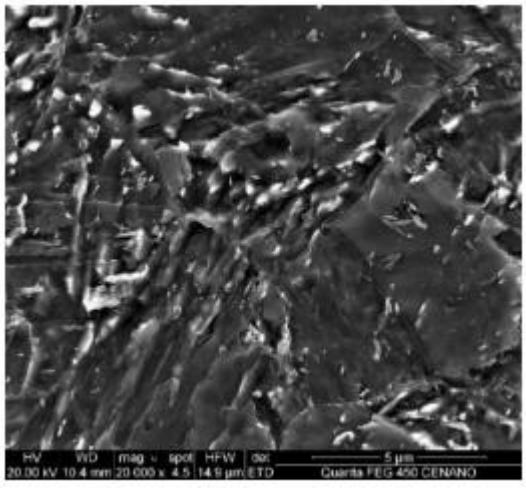
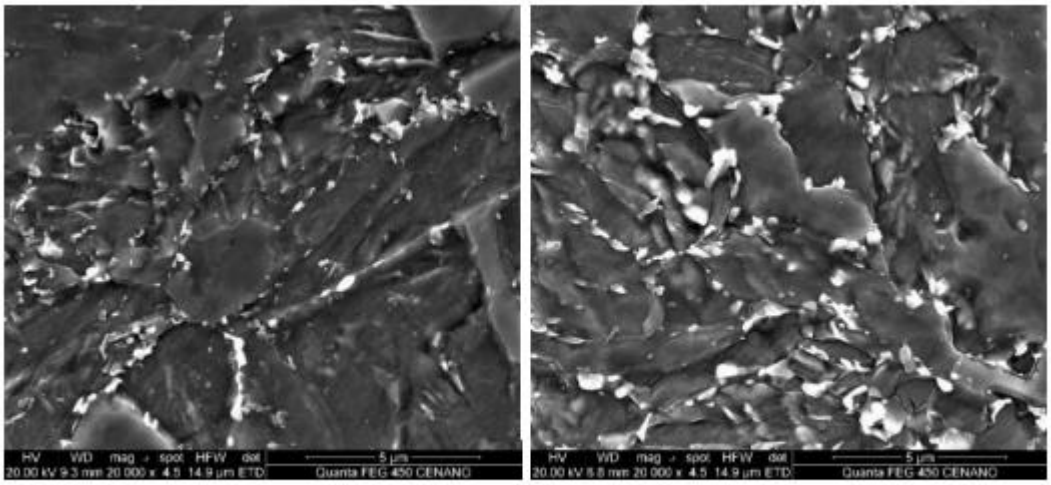


Figura 38 - Microestrutura da amostra QT400.

A Figura 39 mostra a caracterização microestrutural por MEV das amostras QT585 e QT585F. É revelada, em ambos os casos, uma microestrutura de martensita revenida, apresentando a formação de ferrita e carbonetos mais grosseiros e arredondados. Desta maneira, as discordâncias podem se movimentar mais facilmente, ocasionando uma acentuada queda na dureza do material. A amostra resfriada lentamente (QT585F) tem precipitados (carbonetos) mais grosseiros e em maior quantidade, o que sugere precipitação adicional durante o resfriamento lento.



(a) (b)

Figura 39 - Microestrutura das amostras: (a) QT585 and (b) QT585F.

4 - Conclusão

Os resultados obtidos no presente trabalho, que teve como objetivo verificar a possibilidade de identificar de forma não destrutiva, através do RMB, as condições de tratamento térmico nas quais ocorre a fragilização ao revenimento no aço 9%Ni e, além disso, correlacionar os resultados da análise por RMB com as variações microestruturais e de propriedades mecânicas geradas com a realização de revenimento a diferentes temperaturas e condições de resfriamento, permitem as seguintes conclusões:

1. A clássica fragilização ao revenimento do aço baixo carbono 9%Ni ocorreu quando este material foi revenido na faixa de 350 – 450°C e resfriado em água. As amostras que sofreram fragilização puderam ser distinguidas pelo ruído magnético de Barkhausen (RMB). A raiz quadrada média do sinal RMB (RMS_{RMB}) das amostras temperadas e revenidas na faixa de 350 – 450°C foi significativamente maior do que a encontrada nas amostras revenidas corretamente na faixa de 565 – 605°C.

2. Amostras que foram revenidas em temperaturas corretas (565 – 605°C), mas resfriadas lentamente em forno, também sofreram alguma redução na energia de tenacidade ao impacto em comparação ao resfriamento a água. Nesse caso, a medição do RMB foi eficaz para separar as amostras resfriadas em forno das amostras resfriadas a água se a temperatura de revenimento fosse 565°C ou 585°C. No entanto, nenhuma diferença foi observada no revenimento a 605°C. Esse comportamento foi atribuído ao alto teor de austenita da amostra resfriada lentamente a partir de 605°C, o que resultou em um sinal de RMB baixo e semelhante ao da amostra resfriada em água.

3. As microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram compatíveis com os tratamentos térmicos realizados.

5 - Sugestões para trabalhos futuros

1. Caracterizar o tipo de carboneto formado após os tratamentos térmicos através da análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e verificar a correlação com o RMB.

2. Medir a densidade de discordância do 9% Ni nas diferentes condições de tratamento térmico (temperatura e resfriamento) e verificar se há correlação com o RMB.

Referências

1. YUSSOFF, I. I. Gas development and monetization via floating facilities FLNG, FCNG, FGTL and FSRU. In: ABU DHABI INTERNATIONAL PETROLEUM EXHIBITION & CONFERENCE, 2019, Abu Dhabi. **Paper presented at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference**. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2019. DOI: https://doi.org/10.2118/197341-MS.

2. CHOI, J. K. et al. High manganese austenitic steel for cryogenic applications. In: INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, 22., 2012, Rodes. **Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference**. Rodes: International Society of Offshore and Polar Engineers, 2012. p. 29-35.

3. RUESTER, S.; NEUMANN, A. The prospects for liquefied natural gas development in the US. **Energy Policy**, Dresden, v. 36, p. 3160-3168, 2008.

4. WU, H. et al. Stability of Reversed Austenite in 9Ni Steel. **Advanced Materials Research**, Trans Tech Publications Ltd, v. 535-537, p. 580-585, 2012. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.580.

5. AHSAN, Q. et al. 9% Nickel Steels and Their Welding Behavior. **Comprehensive Materials Processing**, [s. l.], v. 6, p. 135-149, 2014. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00614-2.

6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A333/A333M – 18**: Standard specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service and Other Applications with Required Notch Toughness. West Conshohocken: ASTM, 2018.

7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A353/A353M – 17**: Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9 % Nickel. West Conshohocken: ASTM, 2017.

8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A553/A553M – 17**: Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 7, 8, and 9 % Nickel. West Conshohocken: ASTM, 2017.

9. TAVARES, S. S. M. et al. Temper embrittlement of 9%Ni low carbon steel. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 96, p. 538-542, 2018. DOI:

https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.11.011.

10. GRIJALBA, F. A. F. **Desenvolvimento de ensaio não destrutivo baseado no ruído magnético de Barkhausen para caracterização de tensões elásticas e deformações plásticas em aços**. Orientador: Linilson Rodrigues Padovese. 2010. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

11. TAVARES, S. S. M. et al. Temper embrittlement of supermartensitic stainless steel and nondestructive inspection by magnetic Barkhausen noise. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 100, p. 322-328, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.02.034.

12. KAMEDA, J. Characterization of tempered martensite microstructure and embrittlement by acoustic and/magnetic Barkhausen signal measurement. **Scr. Metall.**, Ames, v. 22, n. 9, p. 1487-1492,1988.

13. O caminho do gás natural. [S. l.: s. n.], 2015. 1 vídeo (6 min). Publicado pelo canal Petrobras. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=Y_CuYA_Pj8g. Acesso em: 13 out. 2020.

14. YOON, Y. K. et al. Mechanical characteristics of 9% Ni steel welded joint for LNG storage tank at cryogenic. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 6, p. 355-360, 2012. DOI: https://doi.org/10.1142/S2010194512003431.

15. STRIFE, J. R.; PASSOJA, D. E. The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel. **Metallurgical Transactions A**, [s. l.], v. 11A, p. 1341-1350, 1980. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02653488.

16. AVERY, R. E.; PARSONS, D. Welding stainless and 9% nickel steel cryogenic vessels. **Welding Journal**, [s. l.], v. 74, n. 11, p. 45-50, 1995. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/media/1855/weldingstainlessand9_nickelsteelcryogenicvessels_14037_.pdf>. Acesso em: 20 out. 2020.

17. PENSE, A. W.; STOUT, R. D. Fracture toughness and related characteristics of the cryogenic nickel steels. **Welding Research Council Bulletin 205**, [s. l.], 1975. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/media/1684/fracturetoughnessandrelatedcharacteristicsofthecryogenicnickelsteels_1232_.pdf>. Acesso em: 17 out. 2020.

18. FLOREZ, M. A. C. **Estudo comparativo da resistência a corrosão entre aços alto manganês e o aço 9% níquel em soluções aquosas de H2SO4 e NaCl**. Orientador: Marcelo José Gomes da Silva. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

19. SAITOH, N. et al. Development of Heavy 9% Nickel Steel Plates with Superior Low-Temperature Toughness for LNG Storage Tanks. **Nippon Steel Technical Report**, [s. l.], 1993. Disponível em: <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/5802.pdf>. Acesso em: 10 out. 2020.

20. JUNIOR, J. C. S. **Soldabilidade metalúrgica do aço ASTM A553 tipo I com 9% de níquel**. Orientador: Sérgio Duarte Brandi. 2017. 374 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

21. THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY, INC. **Low Temperature Properties of Nickel Alloy Steels**. New York: INCO, 1975. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/media/1716/low_temperaturepropertiesofnickelalloysteels_1238_.pdf>. Acesso em: 18 out. 2020.

22. NAKANISHI, D.; KAWABATA, T.; AIHARA, S. Investigation of stress relaxation effect of retained γ-fe using 9% Ni steel. In: INTERNATIONAL OCEAN AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, 27., 2017, San Francisco. **Conference Paper of the International Ocean and Polar Engineering Conference**. San Francisco: ISOPE, 2017.

23. TOUSSAINT, P.; PILLOT, S.; CHAUVY, C. Challenges, properties, and features of 9% nickel steel plates for LNG storage and transport: towards ultra-large designs, [s. l.], 2007. Disponível em: http://www.ivt.ntnu.no/ept/fag/tep4215/innhold/LNG%20Conferences/2007/fscommand/PO_20_Toussaint_s.pdf. Acesso em: 19 out. 2020.

24. SÁ, J. S. **Estudo de resistência a rorrosão e fragilização por hidrogênio em aço 9% Ni**. Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes. 2015. 45 f. Projeto de Graduação (Curso de Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

25. CUNHA, R. P. C. **Caracterização microestrutural de aço 9% Ni com baixo**

carbono e correlação com as propriedades mecânicas. Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares. 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, 2019.

26. GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. São Paulo: Edusp, 2009.
27. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2009.
28. CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2005.
29. CALLISTER, W. D. **Ciências e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
30. LANDGRAF, F. J. G. Propriedades Magnéticas de Aços para fins Elétricos. In: BOTT,Ivani; RIOS, Paulo; PARANHOS, Ronaldo (Org.). **Aços**: perspectivas para os próximos 10 anos. Rio de Janeiro, 2002, p. 109-128
31. DOBMANN, G. et al. Physical Basics and Industrial Applications of 3MA – Micromagnetic Multiparameter Microestructure and Stress Analysis. In: ENDE 2007 Conference, 2007, Cardiff. **Electromagnetic Nondestructive Evaluation (XI)**. Amsterdam: IOS Press, 2008. p. 18-25.
32. PADOVESE, L.; MARTIN, N.; MILLIOZ, F. Time-frequency and Time-Scale analysis of Barkhausen noise signals. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part G, Journal of Aerospace**, [s. l.], v. 223, n. 5, p. 577-588, 2009.
33. LIMA JUNIOR, Joveniano Vieira de. **Avaliação microestrutural do Aço ASTM A516 grau 60 através de técnicas não destrutivas: ruído magnético Barkhausen (RMB) e correntes parasitas (CP)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
34. CHIKAZUMI, S. **Physics of Magnetism**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1966.
35. JILES, D.C. Dynamics of domain magnetization and the Barkhausen effect. **Czechoslovak Journal of Physics**, [s. l .], v. 50, n. 8, p. 893-924, 2000.

36. KAPLAN, M.; GUR, H.; ERDOGAN, M. Characterization of dual-phase steels using Magnetic Barkhausen Noise technique. **Journal of Nondestructive Evaluation**, [s. l.], v. 26, p. 79-87, 2019. DOI: https://doi.org/10.1007/s10921-007-0022-0.

37. DAVUT, K.; GUR, H. Monitoring the microstructural changes during tempering of quenched SAE 5140 steel by magnetic Barkhausen noise. **Journal of Nondestructive Evaluation**, [s. l.], v. 26, p. 107-113, 2007. DOI: https://doi.org/10.1007/s10921-007-0025-x.

38. PARK, D. G. et al. A study of microstructural analysis for nondestructive evaluation of thermal annealing using magnetic properties. **NDT & E International**, [s. l.], v. 89, p. 14-18, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2017.01.012.

39. GUR, H.; ÇAM, I. Comparison of magnetic Barkhausen noise and ultrasonic velocity measurements for microstructure evaluation of SAE 1040 and SAE 4140 steels. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 58, p. 447-454, 2007. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.06.008.

40. SINGH, S. S. et al. Monitoring the microstructural changes of heat treated medium carbon steel by Barkhausen noise and hysteresis loop techniques. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 1198-1202, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.241.

41. TAVARES, S. S. M. et al. Influence of heat treatments on microstructure and toughness of 9% Ni steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s.l.], v. 27, p. 1530-1536, 2018. DOI: https://doi.org/10.1007/s11665-018-3257-2

42. FURUKIMI, O.; SAITO, Y. The Effects of Grain Boundary Phosphorus Segregation and Heat Treatment on Toughness of 9%Ni Steel and Its Welded Joint. **Isij International**, [s.l.], v. 30, n. 5, p. 390-396, 1990. DOI: https://doi.org/10.2355/isijinternational.30.390

43. DENG, Y. et al. The effects of the structure characteristics on Magnetic Barkhausen noise in commercial steels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 451, p. 276-282, 2018. DOI: https://doi.org/ 10.1016/j.jmmm.2017.11.041

44. ZHANG, J. M. et al. Effect of Heat Treatment Process on Mechanical Properties

and Microstructure of a 9% Ni Steel for Large LNG Storage Tanks. **ASM International**, p. 3867-3871, 2013.