

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS - DOUTORADO

MAURICIO DE CASTRO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-DEFORMAÇÃO NA FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO DO AÇO UNS S32750

PONTA GROSSA

2024

MAURICIO DE CASTRO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-DEFORMAÇÃO NA FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO DO AÇO UNS S32750**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa para obtenção do título de doutor.

Área de Concentração: Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

PONTA GROSSA

2024

C355 Castro, Maurício de
Estudo da influência da pré-deformação na fragilização po hidrogênico do
aço UNS S32750 / Maurício de Castro. Ponta Grossa, 2024.
172 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

1. Fragilização - hidrogênio. 2. Pré-deformação. 3. Aço inoxidável - super
duplex. 4. Difração - raios x in-situ. I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

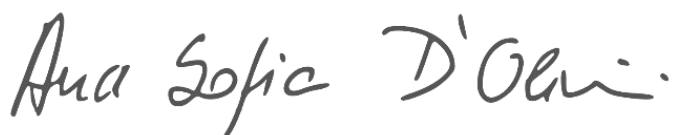
CDD: 620.11

MAURICIO DE CASTRO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-DEFORMAÇÃO NA FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO DO AÇO UNS S32750**

Tese apresentada para obtenção do título de doutor ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de Concentração: Caracterização de Materiais.

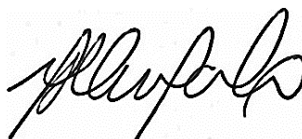
Ponta Grossa, 05 de Abril de 2024.



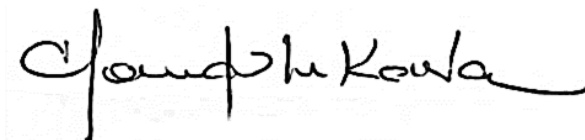
Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira
Doutora – Universidade Federal do Paraná



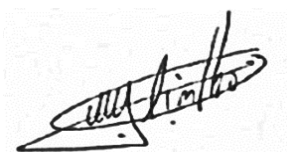
Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz
Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa



Marcio Ferreira Hupalo
Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa



Tomaz Toshimi Ishikawa
Doutor – Universidade Federal de São Carlos



Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico esse trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Muitas foram as pessoas e instituições que contribuíram no desenvolvimento desse trabalho, de modo que faço alguns agradecimentos especiais citando algumas das tantas que ajudaram esse trabalho a ser concluído. A todos e todas o meu mais sincero agradecimento.

Em primeiro lugar aos meus pais Amarildo e Ilze, e a minha irmã Larissa, pelo amor, educação, paciência, apoio e suporte afetivo. Se não sou tão bom filho ou irmão, ao menos talvez eu seja um bom homem graças à vocês. Nunca serei capaz de agradecer por tudo o que vocês fizeram por mim.

Ao professor Osvaldo, por ter aceitado me orientar novamente, depois de IC, TCC, mestrado e agora doutorado. Pela dedicação e amizade, que com o seu exemplo, incentiva em nós, seus alunos, a busca permanente pela excelência em todas as atividades desenvolvidas.

Aos meus colegas de doutorado, em especial aos alunos do grupo de pesquisa em fragilização por hidrogênio do professor Osvaldo: Ana Luísa, Letícia, Marcel e Milene, amigos com os quais aprendi muito, me diverti muito, e pelos quais hoje torço muito pelo sucesso e felicidade de cada um.

Pela disponibilização de suas estruturas para a condução dos experimentos, bem como pelo apoio do corpo técnico, agradeço à Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por meio das propostas XTMS: 20170256, 20170966, 20190047 e 20190101.

À PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A., pelo financiamento do projeto “Fragilização por Hidrogênio de Aços Inoxidáveis”, que possibilitou o desenvolvimento de diversos trabalhos dentro dessa linha de pesquisa, dentre os quais o essa tese de doutorado, incluindo o financiamento da bolsa de pesquisa, e em especial, ao interlocutor técnico do projeto, Pedro Craidy (*in memoriam*).

Por fim, agradeço a Deus, pelas oportunidades que tive em minha vida, pelas pessoas que colocou em meu caminho, pessoas que me ajudaram a crescer.

*“Como gota de orvalho, nascemos.
Como gota de orvalho, morremos.
Tudo na vida é passageiro,
como um sonho efêmero.”*

Akira Toriyama

RESUMO

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno recorrente especialmente em peças metálicas de alta resistência que atuam em meios com alta concentração deste elemento. A absorção de hidrogênio promove a redução da ductilidade de componentes metálicos, tornando-os frágeis e susceptíveis a falhas catastróficas. Dentre os materiais mais comumente usados pelas indústrias química e petrolífera em meios agressivos contendo hidrogênio em abundância destacam-se os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD). O presente trabalho investiga como a pré-deformação pode influenciar na fragilização por hidrogênio do aço inoxidável super duplex UNS S32750. Para tanto, corpos de prova deste aço com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação foram hidrogenados e ensaiados em tração uniaxial no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas - SP. A estação experimental em que os testes foram conduzidos possibilitou a captação de perfis de difração de raios X a partir dos corpos de prova enquanto ensaiados mecanicamente. Além dos resultados mecânicos, com o devido tratamento, os perfis de difração coletados *in-situ* permitiram a avaliação do comportamento de parâmetros microestruturais, como o tamanho médio de cristalito e a densidade de discordâncias. Realizou-se também a análise fractográfica e por EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) dos corpos de prova ensaiados com o intuito de investigar-se a superfície fraturada, bem como as componentes de textura presentes nas regiões próximas a fratura. Através dos resultados mecânicos constatou-se a intensificação da fragilização por hidrogênio nos corpos de prova pré-deformados. Os índices de fragilização variaram entre 29,6% e 38,1% para a condição sem pré-deformação (0%), enquanto que para os pré-deformados variaram entre 52% e 60,6%. O alongamento total foi cada vez menor com o aumento da pré-deformação, em especial para 11%, 22% e 33%, e ainda mais reduzido para o material hidrogenado, evidenciando a fragilização, bem como confirmando a influência da pré-deformação no fenômeno.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio; Pré-deformação; Aço inoxidável super duplex; Difração de raios X *in-situ*.

ABSTRACT

Hydrogen embrittlement is a recurring phenomenon, especially in high-strength metallic components operating in hydrogen-rich environments. Hydrogen absorption promotes the reduction of ductility in metallic components, making them brittle and susceptible to catastrophic failures. Among the materials commonly used in aggressive environments containing abundant hydrogen, duplex stainless steels (DSS) and super duplex stainless steels (SDSS) stand out, particularly in the chemical and petroleum industries. This study investigates how pre-strain can influence hydrogen embrittlement in super duplex stainless steel UNS S32750. For this purpose, specimens with different pre-strain levels were hydrogen charged and tested in uniaxial tensile at the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in Campinas - SP. The experimental station where the tests were carried out allowed the capture of X-ray diffraction profiles from the specimens while they were mechanically tested. In addition to the mechanical results, with proper treatment, the diffraction profiles enabled the evaluation of microstructural parameters, such as the average crystallite size and the dislocation density. Fractographic analysis and Electron Backscatter Diffraction (EBSD) were also performed on the tested specimens to investigate the fractured surface and the texture components present in the regions near the fracture. The mechanical results revealed an intensification of hydrogen embrittlement in the pre-strained specimens. The embrittlement indices ranged from 29.6% to 38.1% for the non-pre-strained condition (0%), while for the pre-strained specimens, they ranged from 52% to 60.6%. The total elongation decreased with increasing pre-deformation, especially for 11%, 22%, and 33%, and was further reduced for the hydrogen charged material, highlighting the embrittlement and confirming the influence of pre-strain on the phenomenon.

Keywords: Hydrogen embrittlement; Pre-strain; Super duplex stainless steel; *In-situ* x-ray diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Microestruturas duplex: (a) Estrutura duplex idealizada; (b) Micrografia de um aço duplex UNS S32750.....	24
Figura 2	Microestruturas típicas de aços duplex em diferentes condições: (a) Laminado à quente; (b) Fundido.....	25
Figura 3	Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio do sistema ferro-cromo-níquel.....	28
Figura 4	Diagrama de equilíbrio ferro-cromo para aços inoxidáveis.....	29
Figura 5	Diagrama pseudo-binário cromo-níquel para aços duplex com 70% de ferro.....	31
Figura 6	Diagrama TTT apresentando a cinética e as faixas de temperaturas para a precipitação de fases secundárias em aços duplex.....	32
Figura 7	Comparação do comportamento sob tração uniaxial entre aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex.....	33
Figura 8	Limite de resistência de aços duplex em função da porcentagem de ferrita em diferentes temperaturas.....	34
Figura 9	Curvas tensão-deformação da microestrutura bifásica, ferrita e austenita do SAF 2507: (a) Material como recebido; (b) Material trabalhado à frio em 8%.....	35
Figura 10	Posições intersticiais octaédricas e tetraédricas das estruturas CFC e CCC.....	39
Figura 11	Esquema ilustrativo mostrando a trajetória disponível para difusão de átomos de hidrogênio através da microestrutura bifásica de um aço duplex.....	41
Figura 12	Níveis de energia dos diferentes sítios presentes na estrutura cristalina.....	42
Figura 13	Sítios aprisionadores em um reticulado cristalino: (a) Posição intersticial da matriz, (b) posição intersticial superficial, (c) posição intersticial subsuperficial, (d) contornos de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas.....	43

Figura 14	Bolhas na superfície de ferro submetido à ambiente rico em hidrogênio por 1h: (a) Superfície. (b) Detalhe da sessão transversal.....	47
Figura 15	Diferentes sítios para a fragilização por decoesão: (a) Hidrogênio adsorvido em uma região com alta triaxialidade de tensões; (b) Adsorção de hidrogênio em uma ponta de trinca; (c) Decoesão em uma interface de partícula com a matriz.....	49
Figura 16	Ilustração esquemática do modelo de adsorção.....	50
Figura 17	Ilustração esquemática da teoria de fragilização por hidrogênio promovida pelo aumento local de plasticidade por hidrogênio – HELP.....	51
Figura 18	Fluxograma descrevendo a metodologia adotada neste trabalho: Procedimentos, ensaios e análises realizados no estudo da influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio no aço UNS S32750.....	53
Figura 19	Descrição esquemática do processo de confecção dos corpos de prova.....	57
Figura 20	Desenho do corpo de prova padronizado utilizado.....	59
Figura 21	Disposição dos aparatos do sistema de carregamento catódico. (a) Representação esquemática; (b) Foto do sistema de hidrogenação.....	60
Figura 22	Representação esquemática do sistema de hidrogenação dos bastonetes utilizados na determinação do teor de hidrogênio total.....	62
Figura 23	Anel síncrotron UVX, linha XRD1 e Estação Experimental XTMS.	63
Figura 24	Simulador termomecânico Gleeble 3S50®: (a) Visão externa da câmara, com as garras móveis, blocos de ajuste e a célula de carga. (b) Vista interna da câmara, com um corpo de prova posicionado pronto para ensaio.....	64
Figura 25	Curvas de Crussard-Jaoul modificadas para: (a) Amostras de aço compostas por ferrita e martensita tratadas por três tratamentos térmicos diferentes. (b) Dois aços duplex hidrogenados e não hidrogenados.....	68

Figura 26	(a) Representação da região mapeada por EBSD em um corpo de prova fraturado. Em (b) destaca-se a região mapeada por EBSD na borda da face longitudinal do corpo de prova ensaiado.	69
Figura 27	“ <i>Williamson-Hall plot</i> ”, onde o tamanho de cristalito pode ser obtido pelo coeficiente linear da reta e a microdeformação pelo coeficiente angular.....	74
Figura 28	Cubo construído a partir de micrografias de amostras das diferentes faces da chapa do UNS S32750 como recebido. Ao lado, exemplo da orientação adotada para os corpos de prova cortados da chapa, alinhados conforme a direção de laminação (RD).....	76
Figura 29	Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada com o reagente Beraha II modificado.	77
Figura 30	Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada com o reagente Beraha II modificado, com uso do filtro Nomarski.....	78
Figura 31	Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada por aquecimento com chama incidente.....	79
Figura 32	Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada por aquecimento com chama incidente, com utilização de filtro Nomarski.....	80
Figura 33	Micrografias das faces longitudinais de amostras do UNS S32750 com diferentes graus de pré-deformação, atacadas com reagente Beraha II modificado.....	81
Figura 34	Microindentações usadas para as medidas de microdureza das fases do UNS S32750 na condição inicial: (a) Uma das malhas produzidas; (b) Uma das microindentações com sua diagonal destacada pelo software ImageJ®.....	82

Figura 35	EBSD de amostra do UNS S32750 como recebido: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (c) Mapa de orientações dos grãos de austenita; (d) Mapa de contraste de banda da ferrita; (e) Mapa de contraste de banda da austenita.....	84
Figura 36	Principais FDO da ferrita e da austenita no UNS S32750 em amostra do material em condição inicial.....	86
Figura 37	Resultados da análise do teor de hidrogênio total contido pelas amostras hidrogenadas com diferentes graus de pré-deformação.....	88
Figura 38	Curvas tensão de engenharia <i>versus</i> deformação de engenharia dos ensaios de tração realizados na XTMS.....	90
Figura 39	Evolução de parâmetros em função do grau de pré-deformação para os resultados mecânicos do aço UNS S32750 nas condições de hidrogenado e não hidrogenado. (a) Limite de escoamento; (b) limite de resistência; (c) alongamento total; (d) redução de área.....	92
Figura 40	Evolução dos índices de fragilização determinados com base nas perdas no alongamento total e na redução de área a partir dos resultados dos ensaios de tração.....	95
Figura 41	Análise de Crussard-Jaoul modificada realizada com base nos resultados dos ensaios de tração. Em (a) 0%; (b) 11%.....	97
Figura 42	Análise de Crussard-Jaoul modificada realizada com base nos resultados dos ensaios de tração. Em (a) 22%; (b) 33%.....	98
Figura 43	Superfícies de fratura dos corpos de prova não hidrogenados ensaiados mecanicamente.....	102
Figura 44	Superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados ensaiados mecanicamente.....	103
Figura 45	Detalhes da superfície de fratura de um corpo de prova hidrogenado com 11% de pré-deformação. (a) Vista geral da superfície; (b) Detalhe do lado direito; (c) Região interna dúctil; (d) Regiões intermediária e de bordas fragilizadas.....	105

Figura 46	Espessura medida da camada fragilizada pelo hidrogênio e coeficiente de difusão calculado.....	110
Figura 47	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 0% de pré-deformação não hydrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	112
Figura 48	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 0% de pré-deformação hydrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	113
Figura 49	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 11% de pré-deformação não hydrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	114
Figura 50	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 11% de pré-deformação hydrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	115
Figura 51	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 22% de pré-deformação não hydrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	116
Figura 52	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 22% de pré-deformação hydrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	117

Figura 53	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 33% de pré-deformação não hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	118
Figura 54	Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 33% de pré-deformação hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.....	119
Figura 55	Principais seções de ϕ_2 avaliadas na ferrita das amostras não hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.....	123
Figura 56	Principais seções de ϕ_2 avaliadas na austenita das amostras não hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.....	124
Figura 57	Principais seções de ϕ_2 avaliadas na ferrita das amostras hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.....	125
Figura 58	Principais seções de ϕ_2 avaliadas na austenita das amostras hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.....	127
Figura 59	Perfis de difração (<i>scans</i>) iniciais dos corpos de prova ensaiados na XTMS: (a) não hidrogenados (vermelho); (b) hidrogenados (verde).....	131
Figura 60	Frações volumétricas das fases determinadas a partir do tratamento dos perfis de difração (<i>scans</i>) iniciais dos corpos de prova ensaiados.....	132
Figura 61	Perfis de difração coletados <i>in-situ</i> do UNS S32750 ensaiado com 0% de pré-deformação selecionados para o tratamento.....	135
Figura 62	Perfis de difração coletados <i>in-situ</i> do UNS S32750 ensaiado com 11% de pré-deformação selecionados para o tratamento.....	136
Figura 63	Perfis de difração coletados <i>in-situ</i> do UNS S32750 ensaiado com 22% de pré-deformação selecionados para o tratamento.....	137
Figura 64	Perfis de difração coletados <i>in-situ</i> do UNS S32750 ensaiado com 33% de pré-deformação selecionados para o tratamento.....	138

Figura 65	Perfis de difração selecionados para tratamento e como seus resultados foram posteriormente representados juntos das curvas tensão-deformação de engenharia.....	139
Figura 66	Evolução do tamanho médio de cristalito de acordo com a deformação dos corpos de prova não hidrogenados (vermelho) e hidrogenados (verde). Em (a) 0%; em (b) 11%.....	140
Figura 67	Evolução do tamanho médio de cristalito de acordo com a deformação dos corpos de prova não hidrogenados (vermelho) e hidrogenados (verde). Em (a) 22%; em (b) 33%.....	141
Figura 68	Evolução da densidade de discordâncias de acordo com a deformação dos corpos de prova não hidrogenados (vermelho) e hidrogenados (verde). Em (a) 0%; em (b) 11%.....	143
Figura 69	Evolução da densidade de discordâncias de acordo com a deformação dos corpos de prova não hidrogenados (vermelho) e hidrogenados (verde). Em (a) 22%; em (b) 33%.....	144
Figura 70	Ábacos utilizados para análise das FDO geradas pelos mapeamentos via EBSD do UNS S32750.....	180

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química e índice PRE de alguns aços duplex.....	26
Tabela 2	Descrição dos interstícios das estruturas CFC da austenita e CCC da ferrita.....	38
Tabela 3	Sítios aprisionadores e suas respectivas energias de ativação.....	44
Tabela 4	Composição do aço UNS S32750 segundo a norma ASTM A240/A240M-17 e a composição química medida da chapa inicial por espectrometria de emissão ótica.....	54
Tabela 5	Ataques e reagentes utilizados na prática metalográfica deste trabalho.....	55
Tabela 6	Graus de pré-deformação, espessura pós-fresagem e deformação equivalente calculados em função dos processos de fresagem e laminação.....	58
Tabela 7	Quantidade de fases, tamanho de grão, contraste de banda médio e MAD médio do UNS S32750 em condição inicial.....	85
Tabela 8	Parâmetros avaliados a partir dos ensaios de tração na XTMS.....	91
Tabela 9	Índices de fragilização calculados em função da redução do alongamento total e da redução de área a partir dos resultados dos ensaios de tração.....	95
Tabela 10	Espessura da camada fragilizada pelo hidrogênio medida na superfície de fratura das amostras hidrogenadas do UNS S32750.....	109
Tabela 11	Resultados dos mapeamentos por EBSD das amostras ensaiadas do UNS S32750.....	121

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVO GERAL.....	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID).....	23
3.1.1	Microestrutura e Processamento dos Aços Duplex.....	24
3.1.2	Elementos de Liga dos Aços Duplex.....	25
3.1.3	Aços Inoxidáveis Super Duplex (AISD).....	26
3.1.4	Metalurgia dos Aços Duplex.....	27
3.1.5	Propriedades Mecânicas dos Aços Duplex.....	32
3.1.6	Resistência à Corrosão dos Aços Duplex.....	36
3.2	FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....	36
3.2.1	Penetração do Hidrogênio em Aços.....	37
3.2.2	Difusividade e Solubilidade do Hidrogênio em Aços Duplex.....	38
3.2.3	Armadilhas Estruturais (Sítios Aprisionadores).....	41
3.2.4	Fragilização por Hidrogênio em Aços Duplex.....	44
3.2.4.1	<i>Trincamento sob Tensão Induzido por Hidrogênio (HISC – Hydrogen Induced Stress Cracking)</i>	45
3.2.5	Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio.....	46
3.2.5.1	<i>Teoria do Aumento da Pressão Interna</i>	47
3.2.5.2	<i>Teoria da Decoção (HEDE – Hydrogen Enhanced Decohesion)</i>	47
3.2.5.3	<i>Teoria da Adsorção (AIDE – Adsorption Induced Dislocation Emission)</i>	49
3.2.5.4	<i>Teoria do Aumento Local de Plasticidade por Hidrogênio (HELP – Hydrogen Enhanced Localized Plasticity)</i>	50
3.3	SÍNTESE INTEGRADORA.....	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53

4.1	MATERIAL.....	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO INICIAL.....	55
4.2.1	Análise Metalográfica.....	55
4.2.2	Microdureza.....	55
4.2.3	Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD - <i>Electron Backscatter Diffraction</i>).....	56
4.3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	57
4.3.1	Preparação dos Corpos de Prova.....	57
4.3.2	Hidrogenação.....	59
4.3.3	Determinação do Teor de Hidrogênio Total.....	61
4.3.4	Ensaio Mecânico com Difração de Raios X <i>In-situ</i> - Anel Síncrotron UVX, Linha XRD1 e Estação Experimental XTMS.....	62
4.3.5	Índices de Fragilização.....	65
4.3.6	Análise de Crussard-Jaoul Modificada (C-J).....	66
4.3.7	Análise Fractográfica e EBSD das Amostras Ensaadas.....	68
4.3.7.1	<i>Espessura da Camada Fragilizada e Difusividade</i>	69
4.3.8	Ajuste e Correção dos Perfis de Difração.....	70
4.3.8.1	<i>Correção do Fator Instrumental</i>	70
4.3.8.2	<i>Correções pela Mudança nas Dimensões da Amostra e pela Absorção na XTMS</i>	72
4.3.8.3	<i>Quantificação das Fases</i>	72
4.3.8.4	<i>Tamanho Médio de Cristalito, Microdeformação e Densidade de Discordâncias</i>	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1	CARACTERIZAÇÃO INICIAL.....	76
5.1.1	Análise Metalográfica.....	76
5.1.2	Microdureza.....	82
5.1.3	Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD - <i>Electron Backscatter Diffraction</i>).....	83
5.2	MEDIDA DO TEOR DE HIDROGÊNIO TOTAL.....	87
5.3	RESULTADOS MECÂNICOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	89
5.3.1	Índices de Fragilização.....	94

5.3.2	Análise de Crussard-Jaoul (C-J) Modificada.....	96
5.4	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....	101
5.4.1	Espessura da Camada Fragilizada <i>versus</i> Difusividade.....	109
5.5	DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (EBSD).....	111
5.5.1	Análise dos Mapas de EBSD.....	111
5.5.2	Análise de Microtextura por EBSD.....	122
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X <i>IN-SITU</i>	129
5.6.1	Profundidade de Penetração dos Raios X Incidentes.....	129
5.6.2	Perfis de Difração (<i>Scans</i>) Iniciais.....	130
5.6.3	Seleção dos Perfis de Difração Tratados.....	134
5.6.4	Tamanho Médio de Cristalito.....	139
5.6.5	Densidade de Discordâncias.....	142
6	DISCUSSÃO INTEGRADA DOS RESULTADOS.....	147
7	CONCLUSÕES.....	154
	REFERÊNCIAS.....	155
	ANEXO A – ÁBACOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DAS FDO.....	172

1 INTRODUÇÃO

A elevada demanda mundial por petróleo e gás, sua relativa baixa oferta, e as constantes altas nos preços destas *commodities* são fatores que impulsionam continuamente a indústria petrolífera na busca por campos e reservas de petróleo e gás em águas cada vez mais profundas. A exploração das reservas da camada pré-sal em águas brasileiras é um exemplo dessa tendência, sendo o Brasil atualmente o nono maior produtor mundial de petróleo. Consta em levantamento de dados de 2023 que a partir de 136 poços operacionais, foram produzidos 2,5 milhões de barris de petróleo por dia, e 111,5 milhões de metros cúbicos de gás natural por dia. Estes campos encontram-se em profundidades de até 8.000 metros e foram responsáveis por 78,1% da produção total brasileira.

Poucos materiais são capazes de suportar com segurança as elevadas pressões das profundezas oceânicas, bem como a agressividade química destes meios e dos fluidos bombeados. Dentre estes materiais sobressaem-se os aços inoxidáveis duplex (AID). A denominação “duplex” advém de sua microestrutura, constituída pelas fases ferrita e austenita coexistindo em equilíbrio e em quantidades semelhantes. Destacam-se entre suas propriedades a resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão. Considerando tais características, os aços duplex vêm sendo empregados com êxito pela indústria *offshore* na fabricação de equipamentos e componentes submetidos à elevadas pressões de trabalho, em sistemas atuantes em meios agressivos, como os marítimos.

Os aços inoxidáveis super duplex (AISD) são uma subdivisão destes aços, composta por aços duplex de alta liga e baixo teor de carbono. Essa subclasse pode ser classificada a partir do índice PRE (*Pit Resistance Equivalent Number*), calculado em função de sua composição química, e usado para quantificar comparativamente a resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis. São considerados como super duplex os aços duplex com índice PRE superior a 40.

Os metais e ligas usados na exploração de petróleo e gás sofrem com a agressividade dos meios em que atuam e dos fluidos que bombeiam na indústria *offshore*, principalmente por causa da fragilização por hidrogênio. São recorrentes os casos de falhas catastróficas em peças e componentes que sofrem perdas em sua ductilidade e tenacidade devido a contaminação com hidrogênio. Quando absorvido, o hidrogênio pode difundir-se pela estrutura do aço até ter seu movimento dificultado

ou eventualmente ser retido por sítios aprisionadores. Mesmo em pequenas quantidades, o hidrogênio acumulado é capaz de enfraquecer as ligações da estrutura metálica e promover a nucleação de trincas, que eventualmente se propagarão até causar a fratura frágil.

O trincamento sob tensão induzido por hidrogênio (HISC – *Hydrogen Induced Stress Cracking*), é o mecanismo associado às falhas advindas da fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência como os super duplex. É ocasionado pelo surgimento e propagação de trincas em peças hidrogenadas submetidas a tensões mecânicas. Para que esse fenômeno ocorra, além das tensões geradas pelo hidrogênio absorvido, é necessária a ação conjunta de solicitações mecânicas (residuais ou aplicadas), modo a promover a nucleação e a propagação de trincas.

A deformação, ou pré-deformação também tem influência na fragilização por hidrogênio de aços. A quantidade de hidrogênio retido na estrutura tende a aumentar quanto mais deformado for o reticulado. Isso se deve ao aumento da capacidade de retenção de hidrogênio pelos sítios aprisionadores originais, e também pela contribuição no acúmulo de hidrogênio por parte dos novos sítios aprisionadores surgidos a partir das discordâncias, defeitos e microtrincas gerados na deformação plástica.

Neste trabalho, a partir de corpos de prova do aço super duplex UNS S32750 com diferentes graus de pré-deformação (0%, 11%, 22% e 33%), hidrogenados e não hidrogenados, foram realizados ensaios mecânicos de tração uniaxial com difração de raios X *in-situ* na estação experimental XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station*) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), parte da estrutura do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas - SP.

Além das informações acerca do comportamento mecânico dos corpos de prova, obtidas pelos ensaios de tração, e da análise do encruamento através das curvas de *Crussard-Jaoul* (C-J) modificadas, analisou-se também os perfis de difração de raios X captados dos corpos de prova enquanto ensaiados. Por meio de tratamentos matemáticos, com ajustes de largura, posição e intensidade dos picos, estes perfis de difração possibilitaram a avaliação da evolução de parâmetros microestruturais das fases presentes no material ensaiado, tais como o tamanho médio de cristalito, a microdeformação e conseqüentemente a densidade de discordâncias.

Em adição a esses resultados, foi realizada também a análise fractográfica, o mapeamento microestrutural e a análise de microtextura por EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) dos corpos de prova ensaiados mecanicamente. Também foram medidas as espessuras das camadas fragilizadas nas superfícies de fratura, bem como realizou-se experimentos para determinar o teor de hidrogênio total contido pelo aço pré-deformado carregado catodicamente.

Dessa forma, neste trabalho desenvolvido em parceria com a Petrobras estudou-se a influência da deformação plástica prévia na fragilização por hidrogênio do aço super duplex UNS S32750. Com o intento de avaliar em como a pré-deformação influencia no carregamento catódico e nas propriedades mecânicas do material hidrogenado, e como a microestrutura do aço se comporta sob tração quando pré-deformada e carregada com hidrogênio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar a influência da pré-deformação na hidrogenação e no comportamento mecânico do aço inoxidável super duplex UNS S32750.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência de diferentes graus de pré-deformação na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do aço super duplex UNS S32750;
- Avaliar a evolução de parâmetros microestruturais como: Tamanho médio de cristalito e densidade de discordâncias do material hidrogenado em comparação com suas contrapartes não hidrogenadas;
- Estudar os mecanismos de fragilização por hidrogênio atuantes no aço UNS S32750 pré-deformado, e as formas pelas quais estes se manifestam no material hidrogenado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID)

O surgimento dos aços inoxidáveis duplex (AID) remonta às investigações acerca do sistema ternário ferro-cromo-níquel promovidas por Bain e Griffith, que em 1927 relataram a existência de um campo bifásico composto por ferrita e austenita coexistindo em equilíbrio. Percebeu-se que a presença de grãos austeníticos dispersos em uma matriz ferrítica promovia incrementos na resistência mecânica e à corrosão dos aços inoxidáveis [1-4].

Estes aços tem sua microestrutura composta por grãos de ferrita (fase α , com átomos de ferro arranjados em estrutura cúbica de corpo centrado) e de austenita (fase γ , em que os átomos de ferro estão arranjados em estrutura cúbica de face centrada), com essas fases coexistindo no aço em proporções semelhantes. Embora não haja definição formal, convencionou-se que a fase em maior quantidade deve representar até 70% do volume de um aço para que este seja considerado duplex. Dentre os principais aços dessa classe destacam-se os graus UNS S31803, S32101, S82441 e S32750 [3,5,6].

As propriedades dos aços duplex resultam da combinação das características dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos em um único material, buscando a sinergia entre as propriedades advindas de ferrita e austenita. Quando comparados aos demais aços inoxidáveis, os duplex destacam-se por sua elevada resistência mecânica e à corrosão. Sua tenacidade e ductilidade são geralmente superiores às dos aços ferríticos, enquanto que seus limites de resistência e módulo de elasticidade são superiores aos dos aços austeníticos. Com estas propriedades, os aços duplex tornaram-se materiais muito atrativos para a fabricação de tubulações e equipamentos destinados às plataformas de exploração e produção de petróleo *offshore* [3,7].

Apesar do menor coeficiente de expansão térmica em comparação com os aços austeníticos, reduzindo o risco de trincamento a quente, os aços duplex demandam o controle das variáveis de processo quando submetidos a procedimentos com aporte térmico, como a soldagem. Aços duplex soldados podem sofrer com a promoção do desequilíbrio entre suas fases, e/ou o surgimento de fases secundárias. Estas fases resultantes de aquecimento ou resfriamento descontrolado representam uma ameaça significativa à muitas das propriedades dos aços duplex, inclusive

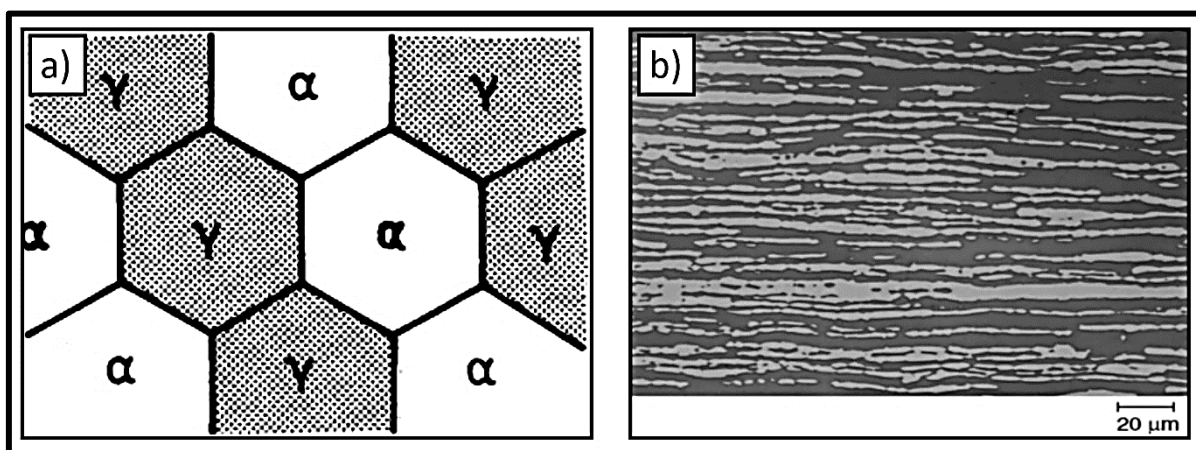
resistência mecânica e à corrosão. Dentre essas fases, destacam-se a sigma (σ), a austenita secundária (γ_2) e a alfa linha (α') [3,7-9].

O equilíbrio entre as fases nos aços duplex pode ser controlado por tratamentos térmicos em temperaturas entre 1050°C e 1200°C. Entretanto, esse balanço também é sujeito à influência de fatores como a rota adotada para o tratamento termomecânico, os teores e a natureza dos elementos de liga, a interação entre as diferentes fases, e até mesmo a difusividade lenta dos elementos não-intersticiais [7,10].

3.1.1 Microestrutura e Processamento dos Aços Duplex

Na figura 1 a seguir são mostrados exemplos de microestruturas duplex austeno-ferríticas. Em (a) observa-se uma microestrutura duplex idealizada, composta por grãos equiaxiais alternados de ferrita (α) e austenita (γ); enquanto que em (b) observa-se a micrografia de um aço duplex UNS S32750 [11,12].

Figura 1 - Microestruturas duplex: (a) Estrutura duplex idealizada; (b) Micrografia de um aço duplex UNS S32750.



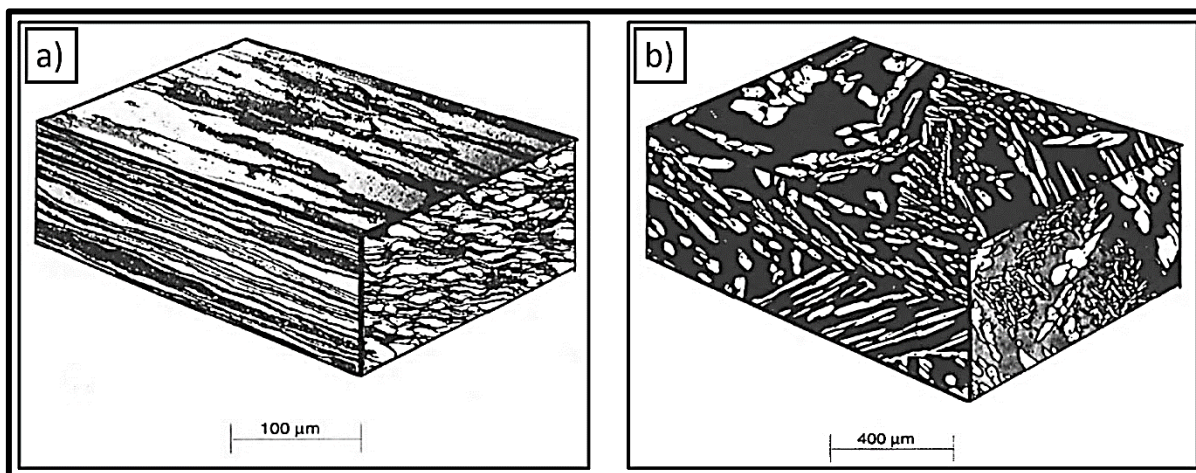
Fonte: Adaptado de [11,12].

Na segunda imagem, o que vemos são grãos mais claros, austeníticos, separados pelos grãos mais escuros da matriz ferrítica. Os grãos são alongados e provavelmente estão orientados de acordo com a direção de laminação da amostra.

A rota de processamento tem consequências diretas na microestrutura e nas propriedades dos aços duplex. Na figura 2: em (a) observa-se a microestrutura duplex resultante do material laminado à quente e tratado termicamente, evidenciando a

direção de laminação em vista dos grãos alongados; enquanto que em (b) a microestrutura é a típica de duplex fundidos, constituída por ilhas de grãos austeníticos dispersas pela matriz ferrítica. Novamente a ferrita é identificada pelas regiões escuras, enquanto que a austenita corresponde às regiões mais claras [3,13,14].

Figura 2 - Microestruturas típicas de aços duplex em diferentes condições: (a) Laminado à quente; (b) Fundido.



Fonte: Adaptado de [3,13].

3.1.2 Elementos de Liga dos Aços Duplex

Os elementos de liga presentes nos aços duplex podem ser classificados como ferritizantes ou austenitizantes. Os elementos austenitizantes favorecem a estabilização e formação de maiores quantidades de austenita, enquanto que os ferritizantes tem o mesmo efeito, mas em benefício da ferrita. Dentre os elementos de liga mais relevantes e comumente encontrados nos aços duplex; cromo, molibdênio, silício, nióbio, vanádio, alumínio, titânio e tungstênio são elementos ferritizantes, enquanto que; níquel, carbono, nitrogênio, manganês e cobre são austenitizantes [15-17].

Além da resistência mecânica, a resistência à corrosão é a outra propriedade fundamental para as principais aplicações às quais os aços duplex são destinados. Para se quantificar comparativamente a resistência à corrosão entre os aços inoxidáveis existe o índice de resistência à corrosão por pites equivalente (PRE – *Pitting Resistance Equivalent Number*), calculado segundo a equação (1), em função das porcentagens em peso de alguns de seus elementos de liga [3,6,18].

$$PRE = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

Outros elementos além dos presentes na equação (1) também influenciam na resistência à corrosão dos aços duplex. Na tabela 1 são dadas as composições químicas de alguns dos principais aços duplex com suas nomenclaturas segundo a UNS (*Unified Number System*) e AISI (*American Iron and Steel Institute*), em ordem crescente de resistência à corrosão de acordo com o índice PRE. Destaque para o UNS S32750, o aço estudado neste trabalho em negrito [8,19].

Tabela 1 - Composição química e índice PRE de alguns aços duplex.

UNS	AISI	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	N (%)	PRE
S32101	2101	21,5	0,3	1,5	0,22	26
S82441	2404	24	1,6	3,6	0,27	33,6
S31803	2205	22	3,1	5,7	0,17	35
S32750	2507	25	4	7	0,27	42

Fonte: Adaptado de [8].

O índice PRE de um aço não deve ser considerado como uma grandeza absoluta que represente sua resistência à corrosão em qualquer situação ou meio. O PRE é apenas uma estimativa da resistência à corrosão por pites para comparação entre diferentes aços. O índice PRE foi usado também posteriormente como parâmetro de classificação dos aços duplex, sendo um desses grupos o grupo dos aços inoxidáveis super duplex (AISD).

3.1.3 Aços Inoxidáveis Super Duplex (AISD)

Os aços inoxidáveis super duplex podem ser definidos como aços duplex de alta liga, cujo índice PRE varia na faixa entre 40 e 45. Estes aços foram desenvolvidos a partir de aços duplex convencionais, especialmente o grau UNS S31803. Tais estudos envolveram principalmente o balanço de sua composição química, consequentemente o balanço entre ferrita e austenita, e a adição de nitrogênio [3,4].

O teor de cromo presente nos aços super duplex é de no mínimo 25%, podendo exceder até 30%, com mais molibdênio e nitrogênio que os aços duplex convencionais. Sendo assim, os super duplex são aços da mais alta resistência mecânica e à corrosão por pites, em especial quando comparados aos duplex com

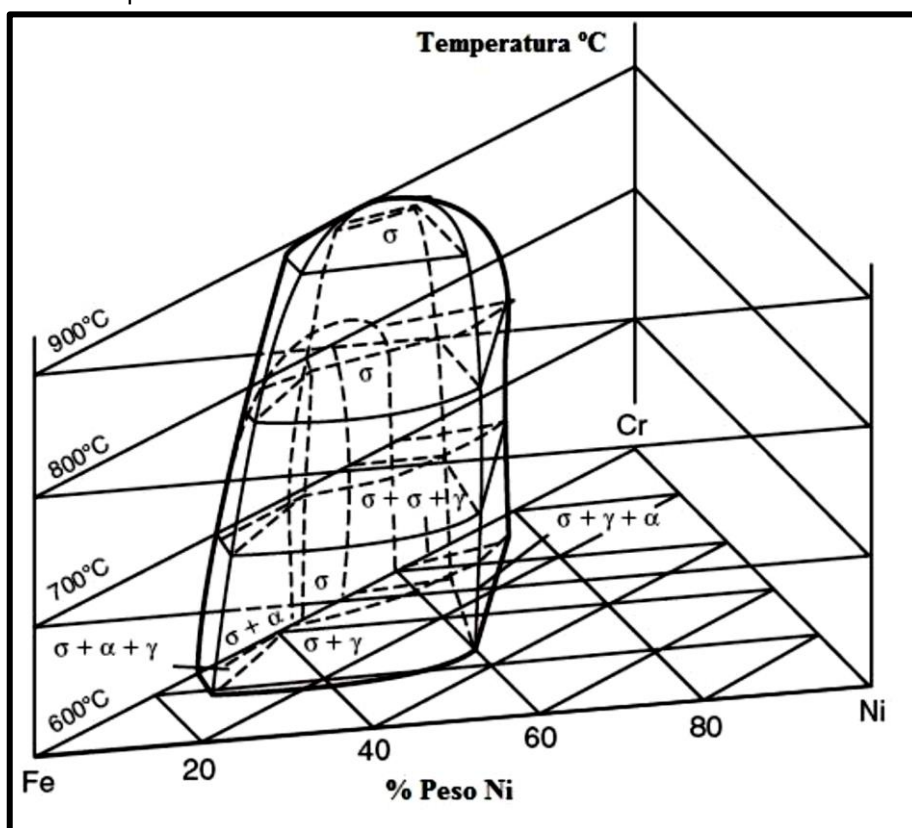
22% de cromo. Exemplos de aços desta classe são os graus UNS S32750, UNS S32760 e UNS S32960 [20-22].

A partir de suas propriedades, os aços super duplex consolidaram-se como uma alternativa competitiva em desempenho, especialmente aos aços inoxidáveis austeníticos. Substituindo-os em serviço nos ambientes mais agressivos na indústria *offshore*, tais como: Vasos de pressão, trocadores de calor, reatores, bombas, resfriadores, blocos de pressão, blocos de válvulas, unidades de dessalinização e destilação, bombas de dessulfuração, tubulação para meios contendo cloro ou ácido clorídrico, digestores, evaporadores e equipamentos de branqueamento contendo cloretos [1,2,13,15,23,24].

3.1.4 Metalurgia dos Aços Duplex

A compreensão da metalurgia dos aços duplex parte do estudo do sistema ternário ferro-cromo-níquel. Percebe-se no diagrama de fases desse sistema a existência de um campo bifásico com ferrita e austenita coexistindo em equilíbrio. No diagrama ternário exibido em projeção tridimensional na figura 3, constata-se a existência de três fases no estado sólido: Austenita (γ); Ferrita (α) e Sigma (σ) [3,4,25,26].

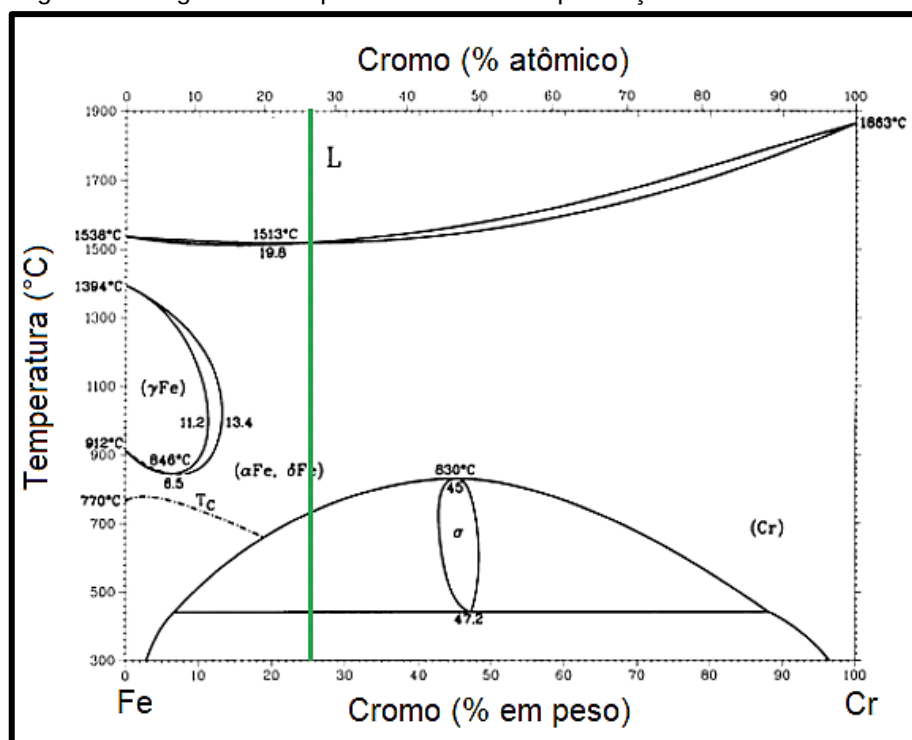
Figura 3 - Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio do sistema ferro-cromo-níquel.



Fonte: Adaptado de [26].

Sendo o ferro o elemento mais abundante em aços, e o cromo o elemento de liga fundamental aos aços inoxidáveis, na figura 4 é apresentado o diagrama de fases formado pelo sistema ferro-cromo. Esse diagrama é capaz de prover boa parte das informações a respeito das composições químicas e temperaturas importantes para o surgimento das fases mais relevantes aos aços inoxidáveis. Em verde é destacado o teor de cromo contido pelo aço super duplex UNS S32750. Tal faixa de composição não atinge o campo austenítico, mas através da adição de elementos austenitizantes acontece a expansão do campo austenítico, que propicia o desenvolvimento da microestrutura bifásica [26-28].

Figura 4 - Diagrama de equilíbrio ferro-cromo para aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de [28].

Apesar dessas ponderações, os aços duplex ainda são aços de complexa previsão microestrutural. Mesmo o ternário ferro-cromo-níquel visto na figura 3 não é capaz de exprimir a influência dos demais elementos de liga, que afetam não só na quantidade das fases que serão formadas, bem como quais fases surgirão.

Para avaliar os potenciais efeitos que os elementos de liga e seus teores exercem na composição microestrutural dos aços duplex, foram desenvolvidas formulações empíricas que quantificam a influência dos elementos estabilizadores de ferrita e austenita. Tais relações são expressas em termos dos índices de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}). Esses índices representam o potencial efeito microestrutural dos elementos austenitizantes e ferritizantes, de modo que, quão maior for o índice de cromo ou níquel equivalente, maior será a quantidade de ferrita ou austenita formada respectivamente.

Essas equações, desenvolvidas inicialmente por Schaeffler [29] eram designadas apenas para a predição das quantidades de fases que se formariam em aços duplex submetidos à soldagem. Entretanto, outras formulações foram desenvolvidas posteriormente, como as apresentadas nas equações (2) e (3), que são as mais comumente aplicadas em aços duplex, desenvolvidas por Kotecki e Siewert [3,29]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7(\%Nb) \quad (2)$$

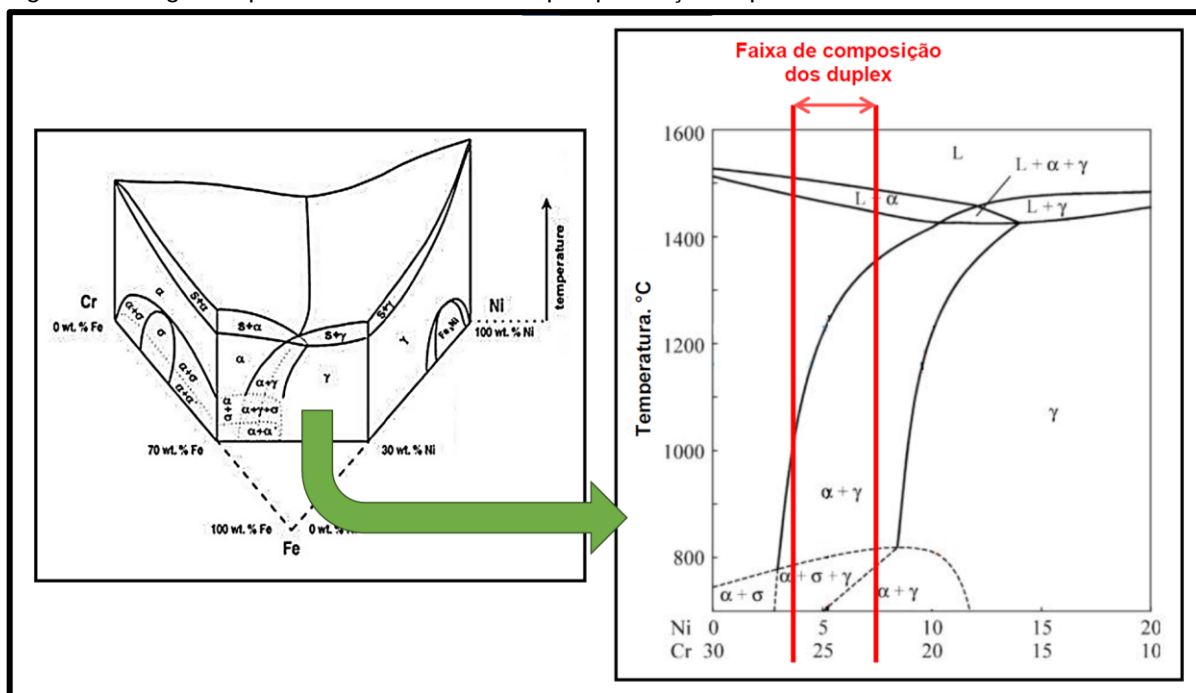
$$Ni_{eq} = \%Ni + 35(\%C) + 20(\%N) + 0,25(\%Cu) \quad (3)$$

Ao verificar-se a equação (3), constata-se o elevado potencial austenitizante do nitrogênio. No entanto, seu teor deve ser controlado por causa da facilidade com que pode promover a formação de nitretos em conjunto com o cromo. A temperatura de estabilização da microestrutura bifásica também sofre influência do teor de nitrogênio, sendo que, para tal aspecto o nitrogênio é tão importante quanto elementos como cromo ou molibdênio. Logo, o nitrogênio é um elemento cujo controle de seu teor é primordial no equilíbrio entre as fases [3,7].

De modo a facilitar a aplicação dos diagramas ternários no estudo e na previsão das fases e microestruturas nos aços duplex, é possível simplificar o raciocínio ao “fatiar” o diagrama ternário visto na figura 3 em diagramas pseudo-binários para teores fixos de ferro. Na figura 5 é exibido um diagrama pseudo-binário cromo-níquel para um teor de ferro fixo de 70%. É possível identificar dentre as faixas composição dos aços duplex (entre as faixas vermelhas) a presença de campos bifásicos para diferentes temperaturas, com início de formação da fase sigma em aproximadamente 800°C [30].

O diagrama exibido na figura 5 permite a observação da evolução microestrutural de um aço duplex de composição típica durante sua solidificação. O aço solidifica-se totalmente na forma de ferrita em torno de 1450°C. Enquanto o resfriamento continua, parte desta ferrita em estado sólido transforma-se em austenita, obtendo-se então uma microestrutura bifásica em temperatura ambiente, caso o resfriamento seja controlado de modo a impedir a formação de outras fases [6,7,28].

Figura 5 - Diagrama pseudo-binário cromo-níquel para aços duplex com 70% de ferro.



Fonte: Adaptado de [30].

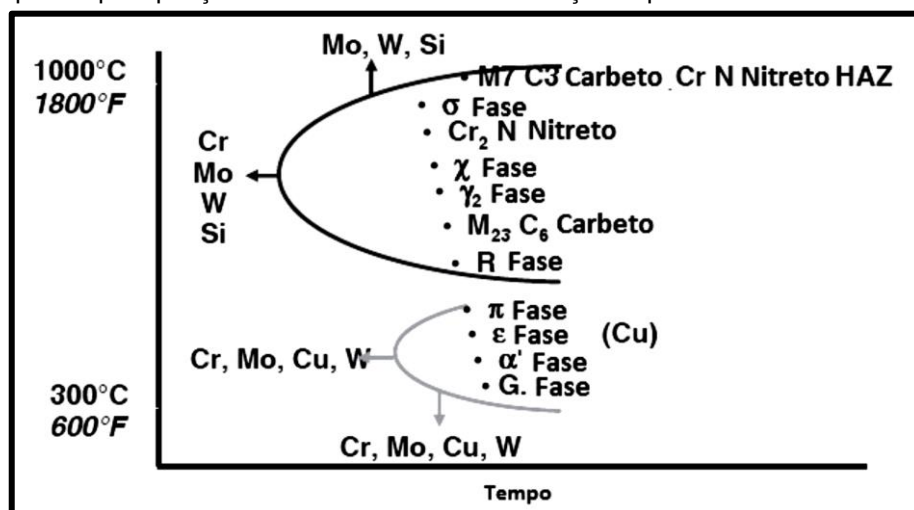
A nucleação e o crescimento da fase austenítica são processos difusionais. Se durante o resfriamento do aço ainda com estrutura totalmente ferrítica não houver tempo suficiente para que os elementos de liga formadores de austenita se difundam para promover a transformação de regiões da matriz ferrítica em austenita, a formação da fase austenítica pode ser parcialmente impedida. A transformação austenítica depende não somente do equilíbrio entre Ni_{eq} e Cr_{eq} , mas também da cinética da transformação.

Além de austenita e ferrita, percebe-se no diagrama ternário ferro-cromo-níquel a presença de uma terceira fase conhecida como sigma (σ). Na verdade diversas outras fases secundárias ou intermetálicas que não constam nos diagramas pseudo-binários podem precipitar. Um agravante que favorece a precipitação dessas fases é o elevado teor de elementos de liga presentes nos aços duplex. Estas fases surgem em temperaturas entre 300°C e 1000°C, e promovem perdas nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços duplex. A exposição dos aços duplex a temperaturas elevadas pode ocorrer por tratamentos termomecânicos ou até mesmo em condições de serviço [1,3,31].

Na figura 6 é apresentado um diagrama transformação-tempo-temperatura (TTT) com as duas janelas críticas de temperaturas onde ocorrem o surgimento de fases secundárias nos aços duplex. A primeira encontra-se entre 600°C e 1000°C,

sendo a precipitação da fase sigma (σ) o fenômeno mais prejudicial à resistência mecânica e à corrosão dos aços duplex. A segunda faixa, encontra-se entre 300°C e 600°C, nesta faixa de temperaturas a fase secundária de maior importância é a alfa linha (α'), também conhecida por “fragilização à 475°C” [3,7,32,33].

Figura 6 - Diagrama TTT apresentando a cinética e as faixas de temperaturas para a precipitação de fases secundárias em aços duplex.

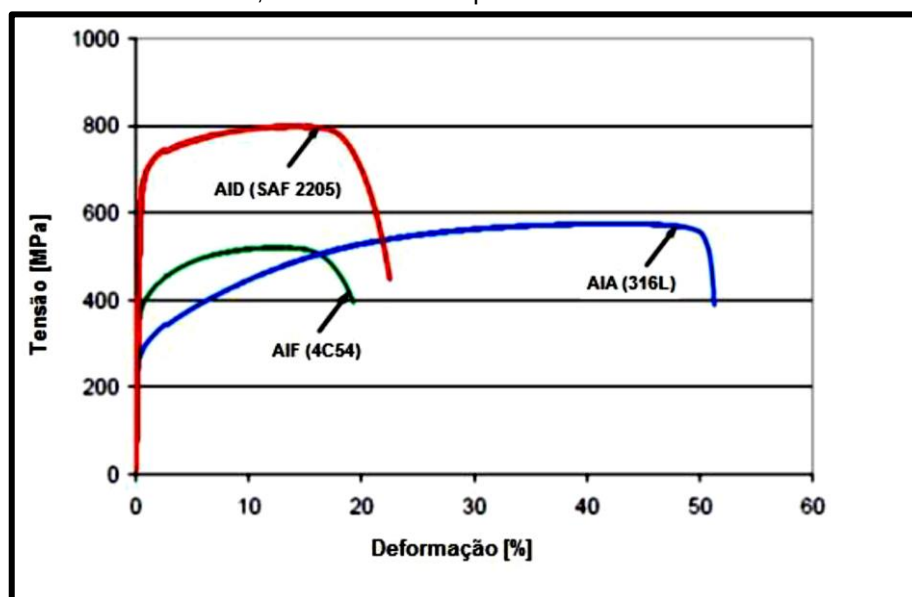


Fonte: Adaptado de [3].

3.1.5 Propriedades Mecânicas dos Aços Duplex

Na figura 7 são mostradas as curvas tensão-deformação de engenharia de três aços inoxidáveis ensaiados sob tração: Em vermelho temos um aço inoxidável duplex (AID) SAF 2205, em azul um aço inoxidável austenítico (AIA) 316L, e em verde um aço inoxidável ferrítico (AIF) 4C54. Nesta comparação evidencia-se a maior resistência mecânica (maior limite de escoamento e limite de resistência) do aço duplex em comparação com os outros dois, enquanto que, sua deformação total é inferior à do austenítico e superior à do ferrítico [27].

Figura 7 - Comparação do comportamento sob tração uniaxial entre aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex.



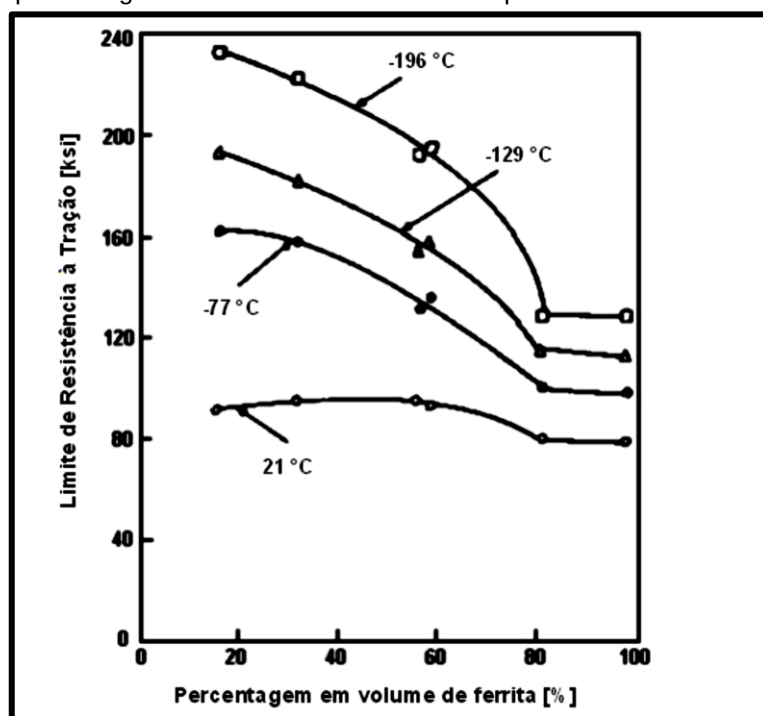
Fonte: Adaptado de [27].

A resposta de um aço duplex quando solicitado por uma carga externa é produto não só do somatório da deformação de cada fase (que depende do módulo de elasticidade e da taxa de encruamento de cada fase), mas também do quanto cada fase recebe, suporta e transfere de carga/deformação para a outra enquanto solicitada mecanicamente [3,6,17].

A resistência mecânica de um aço duplex quando tracionado é produto do somatório de mecanismos concorrentes, como: O endurecimento por solução sólida intersticial (principalmente por carbono e nitrogênio); o endurecimento por solução sólida substitucional (principalmente por cromo, níquel e molibdênio); a presença de partículas dispersas de segunda fase; o refino do tamanho de grão e das eventuais transformações martensíticas [6,15,17].

Na figura 8 a seguir é mostrada a relação entre o limite de resistência dos aços duplex com a quantidade de ferrita contida para amostras ensaiadas em diferentes temperaturas [34].

Figura 8 - Limite de resistência de aços duplex em função da porcentagem de ferrita em diferentes temperaturas.

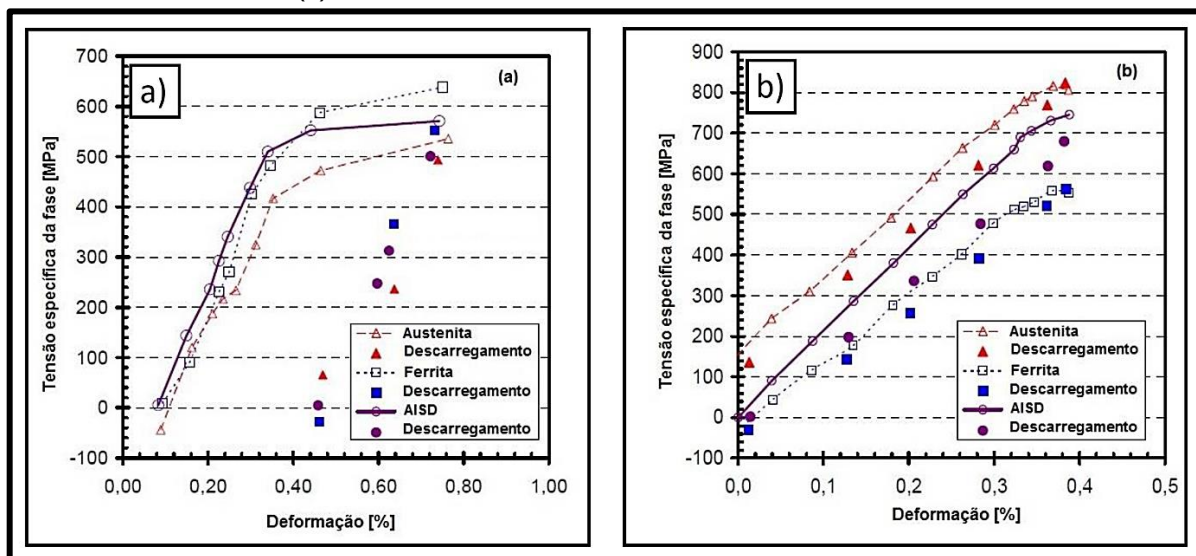


Fonte: Adaptado de [34].

O limite de resistência apresenta uma tendência de redução conforme aumenta a quantidade de ferrita. Com mais ferrita, conseqüentemente diminui a quantidade de austenita. Sob esse ponto de vista, a redução do limite de resistência pode ser atribuída: À capacidade de encruamento da austenita, que eleva o limite de resistência de aços duplex com mais austenita; ao volume de martensita formada, que diminui assim como a proeminência do encruamento da austenita diminui quando da supressão dessa fase; ao favorecimento da fratura por clivagem, vez que a austenita em menor volume não consegue inibir a fratura por clivagem da ferrita [1,34].

Nilsson e Chai [27] investigaram a relação entre a deformação macro de aços duplex e a deformação associada a cada fase no aço super duplex UNS S32750 (SAF 2507) por meio de ensaios de tração com difração de raios X *in-situ*. Além da curva com o desempenho de tração-deformação da estrutura bifásica do aço, na figura 9 são apresentadas em (a) e (b) as curvas tensão-deformação de cada fase em separado. Em (a) estão os resultados do experimento com o material no estado “como recebido”; e em (b) “trabalhado à frio em 8%”.

Figura 9 - Curvas tensão-deformação da microestrutura bifásica, ferrita e austenita do SAF 2507: (a) Material como recebido; (b) Material trabalhado à frio em 8%.



Fonte: Adaptado de [27].

No super duplex como recebido (a), a ferrita apresentou tensão residual quase nula, enquanto que a austenita tinha tensão residual compressiva de 50 MPa. Quando iniciado o ensaio, ferrita e austenita deformaram-se elasticamente. Em aproximadamente 425 MPa começou o escoamento da austenita, enquanto que na ferrita o escoamento só foi ocorrer em torno de 565 MPa. A tensão de escoamento do aço foi de 545 MPa. O escoamento na austenita ocorreu para tensões menores devido aos seus planos de deslizamento mais efetivos. No material trabalhado à frio (b), a austenita demandou tensões maiores que a ferrita para escoar, graças a sua maior capacidade de encruamento [27].

Em temperatura ambiente a tenacidade dos aços duplex é ao menos superior à dos ferríticos. Além da austenita ser mais resistente, ela também retarda a fratura por clivagem dos grãos ferríticos. Entretanto, a matriz ferrítica é extremamente sujeita à fragilização, tanto pela formação da fase alfa linha, como também pela presença de elementos intersticiais (especialmente oxigênio e hidrogênio) [3,6,10,15].

A tenacidade dos aços duplex tende a variar de acordo com a fração volumétrica de ferrita, sendo que, quanto menor a quantidade de ferrita, maior será a tenacidade. Nos duplex laminados, austenita e ferrita encontram-se conformadas na forma de lamelas, e consequentemente a tenacidade também pode ser correlacionada à orientação dos grãos. Nesses casos, a máxima tenacidade é verificada quando a trinca se propaga transversalmente à direção de laminação, orientação na qual a resistência à propagação da trinca será maior [10,15].

3.1.6 Resistência à Corrosão dos Aços Duplex

A corrosão é o fenômeno de deterioração de um material metálico decorrente de ação química ou eletroquímica externa. A resistência à corrosão é estabelecida como a capacidade que aços e ligas têm de se passivar e permanecer neste estado em diferentes meios [35-37].

A passivação ocorre quando os metais conseguem formar uma camada ou película fina de óxido sob sua superfície. Essa camada de óxido é compacta e protege o metal do meio agressivo, reduzindo sua susceptibilidade aos processos corrosivos em algumas ordens de magnitude. Em geral, a interface em contato com o meio eletrólito é rica em hidróxidos ou substâncias hidratadas, ao passo que na interface em contato com o metal predominam óxidos. A capacidade de um aço formar esta camada é relacionada principalmente aos seus elementos de liga, apesar de que outros fatores como o tamanho de grão, a presença, a distribuição e a morfologia das diferentes inclusões/fases também tem influência no fenômeno [9,35].

Os aços duplex possuem resistência à corrosão localizada elevada em meios contendo cloretos, bem como elevada resistência aos mecanismos de corrosão em altas temperaturas. O alto teor de cromo é o principal responsável pela formação da camada de óxido passivante nestes aços. A elevada resistência à corrosão dos aços duplex também se deve à interação eletroquímica entre ferrita e austenita. Entretanto, mesmo os aços duplex não são imunes a processos corrosivos. Algumas transformações de fase que ocorrem nos duplex promovem o desbalanceamento na composição das fases, com a formação de fases secundárias ricas em cromo, que roubam o cromo de outras regiões, afetando sua distribuição uniforme ao longo da matriz, tornando as regiões empobrecidas em cromo mais suscetíveis à corrosão localizada. As principais formas sob as quais a corrosão pode se manifestar nos aços duplex são a corrosão por pites e a corrosão sob tensão [34,36,38].

3.2 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um elemento químico simples, leve, não poluente, capaz de penetrar e difundir-se pelo reticulado de materiais metálicos. Ao adentrar e concentrar-se em meio a microestrutura de aços e ligas de alta resistência, o hidrogênio favorece a nucleação de trincas que podem se propagar até a fratura catastrófica. A fragilização

por hidrogênio é caracterizada por acentuada redução na ductilidade, e por vezes na resistência mecânica de aços e ligas de alta resistência, promovida pela absorção e retenção de hidrogênio na microestrutura. É um fenômeno recorrente, que assola diversos ramos industriais, desde as indústrias química, petroquímica, de celulose e papel, até mesmo a naval e aeroespacial [39-45].

Após a adsorção na superfície metálica, os átomos de hidrogênio são absorvidos e transportados por difusão para interior do aço. A fragilização por hidrogênio em materiais metálicos é tão deletéria que pode ocorrer com a absorção de pequenas porções, ou seja, uma concentração relativamente baixa de hidrogênio é capaz de fragilizar o material. Ao nuclear uma trinca, sob condições apropriadas esta coalescerá e se propagará de forma instável, promovendo a fratura frágil dos componentes metálicos contaminados [46-50].

O hidrogênio que contamina aços e ligas metálicas pode originar-se de várias maneiras. As fontes de hidrogênio podem ser quaisquer processos e reações que promovam a descarga de hidrogênio atômico ou molecular sobre a superfície do metal. Algumas das fontes mais comuns podem ser: Processos corrosivos, processos de eletrodeposição, soldagem, limpeza química, reações químicas diversas, e até mesmo a proteção catódica por corrente [51-54].

3.2.1 Penetração do Hidrogênio em Aços

A penetração do hidrogênio em aços envolve diferentes fenômenos sucessivos e que ocorrem continuamente. As etapas envolvendo a dissolução e a penetração do hidrogênio nos metais são:

1. Adsorção física - As moléculas dispersas contendo o hidrogênio aproximam-se da superfície metálica, aderindo à ela por meio de ligações secundárias fracas de Van der Waals. As moléculas ainda mantêm-se móveis sob a superfície podendo formar camadas;
2. Adsorção química – Por meio de interações entre as moléculas contendo o hidrogênio e os átomos metálicos da superfície metálica, ocorre a dissociação da molécula em átomos de hidrogênio individuais. Os átomos de hidrogênio dissociados são mais facilmente absorvidos pela superfície do metal. A reação citada é expressa na equação 4 abaixo:



3. Absorção – Os átomos de hidrogênio difundem-se para outras regiões da superfície que oferecem menores barreiras energéticas à penetração, permitindo assim que o hidrogênio adentre a microestrutura. Entretanto, muitos desses átomos de hidrogênio podem recombinar-se, formando o gás diatômico H_2 , e até mesmo eventualmente retornar para a atmosfera;

4. Difusão – Completada a penetração do hidrogênio para uma camada sub-superficial do metal, esse hidrogênio se desloca pelos interstícios em direção ao interior do volume através de difusão via estado sólido, diluindo-se na forma de solução sólida intersticial [39,55-58].

3.2.2 Difusividade e Solubilidade do Hidrogênio em Aços Duplex

O hidrogênio se dissolve intersticialmente em praticamente todos os metais. Sua mobilidade pelo reticulado cristalino é condicionada pela maneira segundo a qual os átomos do metal se ordenam, ou seja, sua estrutura cristalina. Dentre as características da matriz que influenciarão a mobilidade do hidrogênio, incluem-se o tamanho dos interstícios e os defeitos presentes no reticulado [45,54,59].

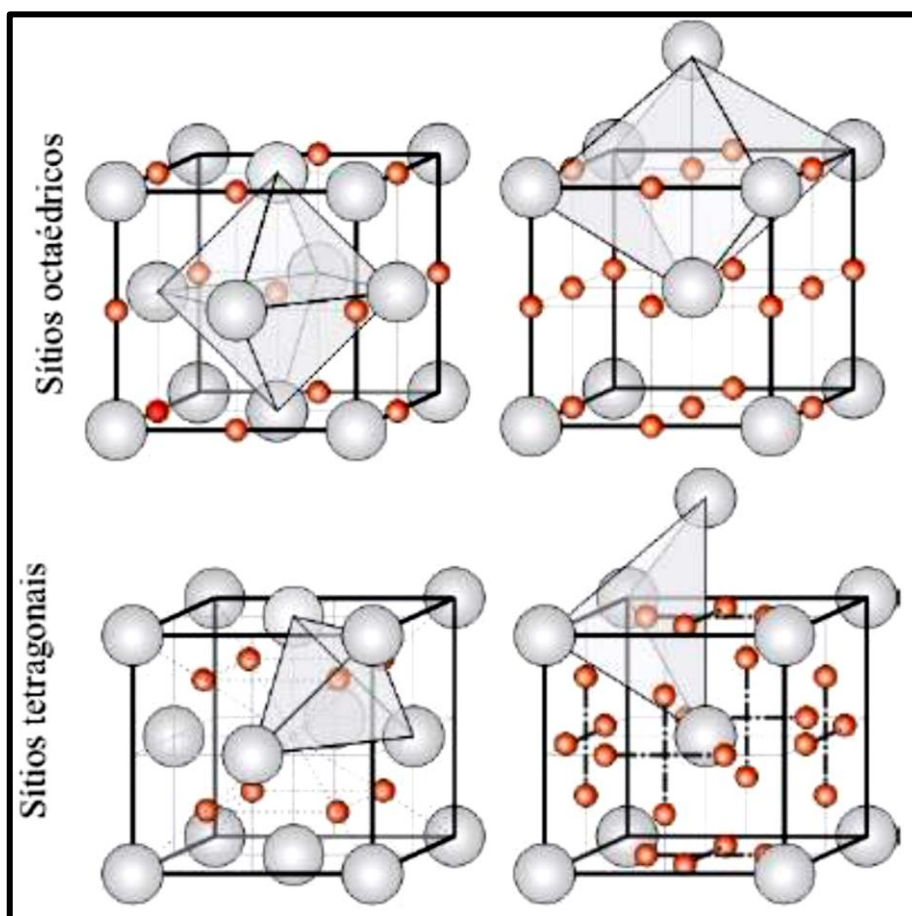
Na tabela 2 são comparados os tamanhos e a quantidade das posições intersticiais (octaédricas e tetraédricas) presentes nas estruturas cúbica de corpo centrado (CCC) da ferrita e a cúbica de face centrada (CFC) da austenita. Enquanto que na figura 10 são indicadas as posições desses sítios que podem ser ocupados em meio ao reticulado [50,60].

Tabela 2 - Descrição dos interstícios das estruturas CFC da austenita e CCC da ferrita.

Sítio Intersticial	CFC (Austenita)		CCC (Ferrita)	
	Octaédrico	Tetraédrico	Octaédrico	Tetraédrico
Raio (nm)	0,052	0,028	0,014	0,036
Sítios por átomo	1	2	3	6

Fonte: Adaptado de [50].

Figura 10 - Posições intersticiais octaédricas e tetraédricas das estruturas CFC e CCC.



Fonte: Adaptado de [60].

Conforme visto na figura 10, os interstícios octaédricos da estrutura CCC encontram-se no centro da face entre duas células unitárias, correspondendo a um espaço que segundo a tabela 2 comporta um volume esférico com raio de apenas 0,014 nm. Já no caso da estrutura CFC da austenita, seus interstícios octaédricos comportam um volume esférico de até 0,052 nm de raio [50,60].

Ao se atentar aos dados da tabela 2, observa-se que na célula unitária CCC da ferrita os sítios intersticiais de maior volume são os tetraédricos, enquanto que na austenita os maiores sítios intersticiais são os octaédricos. Consequentemente, na ferrita o hidrogênio se difundirá preferencialmente por sítios tetraédricos, enquanto na austenita pelos octaédricos. Ainda segundo a tabela 2 também é possível inferir que, sendo o raio do átomo de hidrogênio da ordem de 0,053 nm, sua presença acabará promovendo o tensionamento da rede cristalina em quaisquer sejam os interstícios ocupados [58,59,61].

A solubilidade do hidrogênio nas fases de um aço duplex pode ser compreendida de acordo com o grau de empacotamento das estruturas cristalinas de suas fases. A estrutura CCC da ferrita, com fator de empacotamento de 0,68 é menos compacta que a CFC da austenita, que tem fator de empacotamento de 0,74. Entretanto, conforme visto na tabela 2, os interstícios da austenita são maiores que os da ferrita, permitindo que mais hidrogênio consiga se acomodar nesta estrutura. Dessa forma, dois apontamentos podem ser feitos acerca da solubilidade e da difusividade do hidrogênio na ferrita e na austenita [45,62,63]:

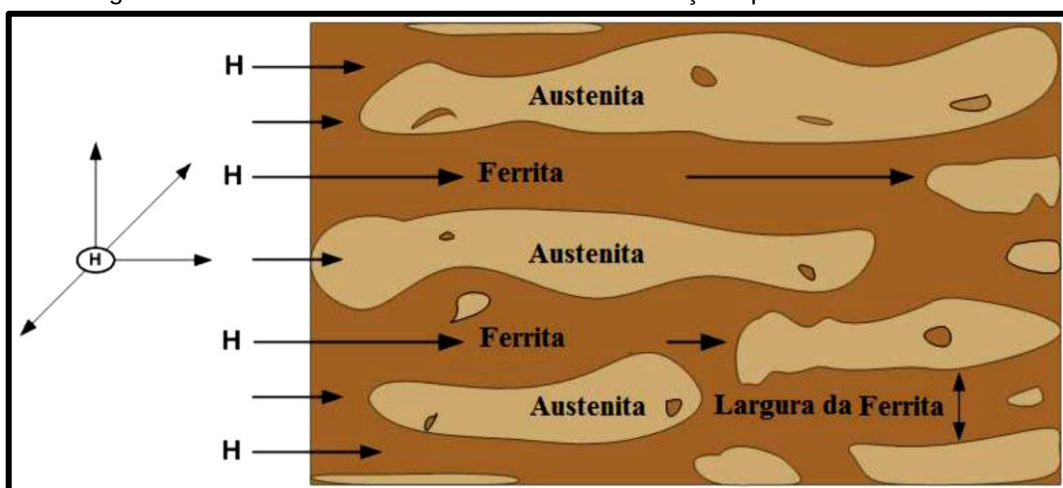
- Solubilidade – Será maior na austenita do que na ferrita (aproximadamente 100 vezes), pois os interstícios da austenita são maiores, e quando ocupados resultarão em menor tensionamento elástico da rede. Para o fenômeno da fragilização por hidrogênio representam maior capacidade de aprisionamento e retardamento do hidrogênio em sítios promotores de falha;
- Difusividade – Será maior na ferrita do que na austenita (podendo ser 5 ordens de grandeza maior), pois além de sua estrutura ser menos compacta, os sítios intersticiais da ferrita são mais rasos, e a distância entre seus interstícios também é menor que na austenita. Consequentemente as barreiras para a movimentação do hidrogênio pelo do reticulado da ferrita são menores do que na austenita, dessa forma, provendo maior mobilidade para o hidrogênio na ferrita.

Em aços bifásicos, o comportamento sinérgico entre as duas fases também deve ser levado em conta quando se analisa a difusividade e a solubilidade do hidrogênio. A maneira segundo a qual os grãos de ferrita e austenita estão dispostos espacialmente pela microestrutura duplex é um fator que afeta diretamente a difusividade do hidrogênio pela microestrutura, pois em função desse aspecto o hidrogênio terá maior ou menor facilidade em se difundir pela microestrutura. Nos aços duplex, os grãos austeníticos e os contornos de grão atuam como aprisionadores para o hidrogênio que se difunde pela ferrita. De acordo com Turnbull e Hutchings [64] o coeficiente de difusão de um aço duplex varia conforme a disposição morfológica dos grãos austeníticos. Para um fluxo de hidrogênio perpendicular à orientação dos grãos de austenita, o coeficiente de difusão do hidrogênio pode ser cerca de uma ordem de grandeza menor em comparação ao observado em um duplex que tenha suas ilhas austeníticas orientadas paralelamente ao fluxo difusivo [63-65].

Este efeito da austenita na difusividade é conhecido como fator de tortuosidade. Aspectos como forma, orientação, tamanho, espaçamento inter-austenítico (largura da ferrita) e fração volumétrica de austenita influenciam diretamente na sinuosidade imposta ao fluxo difusivo. A austenita finamente dispersa proporciona caminhos de difusão mais complexos, tortuosos e provavelmente com maior potencial aprisionador, em comparação com uma microestrutura contendo austenita grosseira. Sendo assim, a difusão do hidrogênio pela austenita tende a reduzir o coeficiente de difusão nos aços duplex [64-67].

Na figura 11 é ilustrada uma porção de uma microestrutura austeno-ferrítica, de modo a exemplificar como a difusividade é afetada pelo arranjo microestrutural. A difusão do hidrogênio se dá preferencialmente pela matriz ferrítica, que sofre uma drástica redução em sua mobilidade ao encontrar as ilhas compostas pelos grãos de austenita, regiões de baixa difusividade com elevada capacidade de aprisionamento. Os grãos austeníticos dificultam a movimentação do hidrogênio difusível, bloqueando sua trajetória ou eventualmente aprisionando-o [59-61].

Figura 11 - Esquema ilustrativo mostrando a trajetória disponível para difusão de átomos de hidrogênio através da microestrutura bifásica de um aço duplex.



Fonte: Adaptado de [64,65].

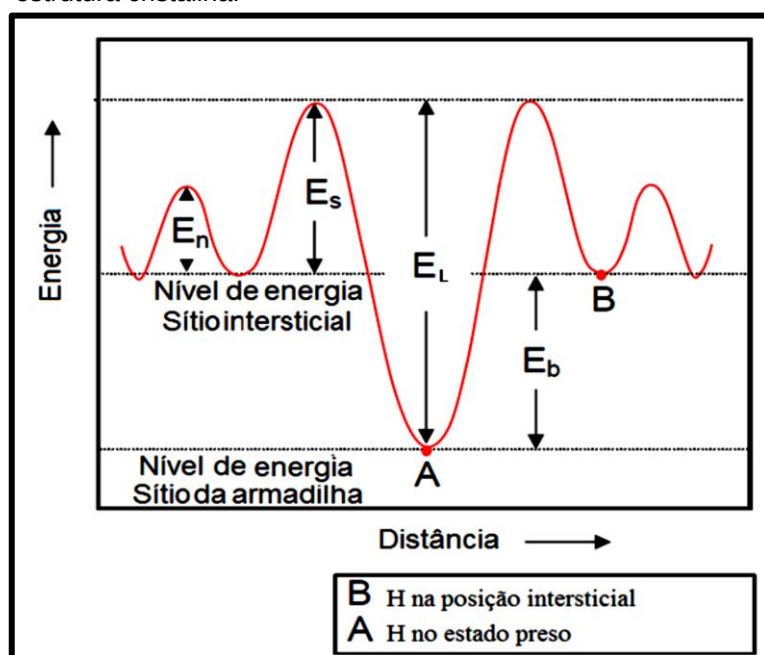
3.2.3 Armadilhas Estruturais (Sítios Aprisionadores)

Ao adentrar no metal o hidrogênio se difunde rumo ao interior do material, mas não se distribui uniformemente pela microestrutura. Ao se difundir pelos interstícios, também é possível que o hidrogênio acabe retido, ou tenha seu movimento retardado por imperfeições microestruturais como: Lacunas, átomos intersticiais ou

substitucionais, discordâncias, contornos de grão, contornos de fases e precipitados insolúveis. Estes defeitos são regiões da microestrutura com níveis de energia livre inferiores às posições intersticiais comuns, tornando-se assim, regiões com elevado potencial de promover o acúmulo de hidrogênio, acomodando-o e aprisionando-o. Esses defeitos que atuam como armadilhas estruturais para o hidrogênio são denominados sítios aprisionadores [42,54,62,64].

O modo como os sítios aprisionadores interagem com o hidrogênio pode ser mais facilmente compreendido quando avaliado do ponto de vista energético, como visto na figura 12. Segundo Oriani [68], o sítio aprisionador (armadilha) é um poço de energia potencial de maior profundidade (E_b) se comparado aos demais sítios presentes no reticulado. Este poço é delimitado por uma barreira energética (E_s) onde (E_n) é a energia de ativação necessária para promover a movimentação do átomo de hidrogênio entre sítios intersticiais. A energia necessária para que um átomo de hidrogênio preso no sítio aprisionador consiga se desvencilhar da armadilha será equivalente a soma das energias da profundidade do poço (E_b) com a barreira energética no entorno da armadilha (E_s), ou seja, equivalente a E_L . A profundidade E_b de uma armadilha representa o seu potencial de retenção, ou seja, quão difícil será para um átomo aprisionado em tal sítio conseguir retornar para o reticulado [45,68-71].

Figura 12 - Níveis de energia dos diferentes sítios presentes na estrutura cristalina.



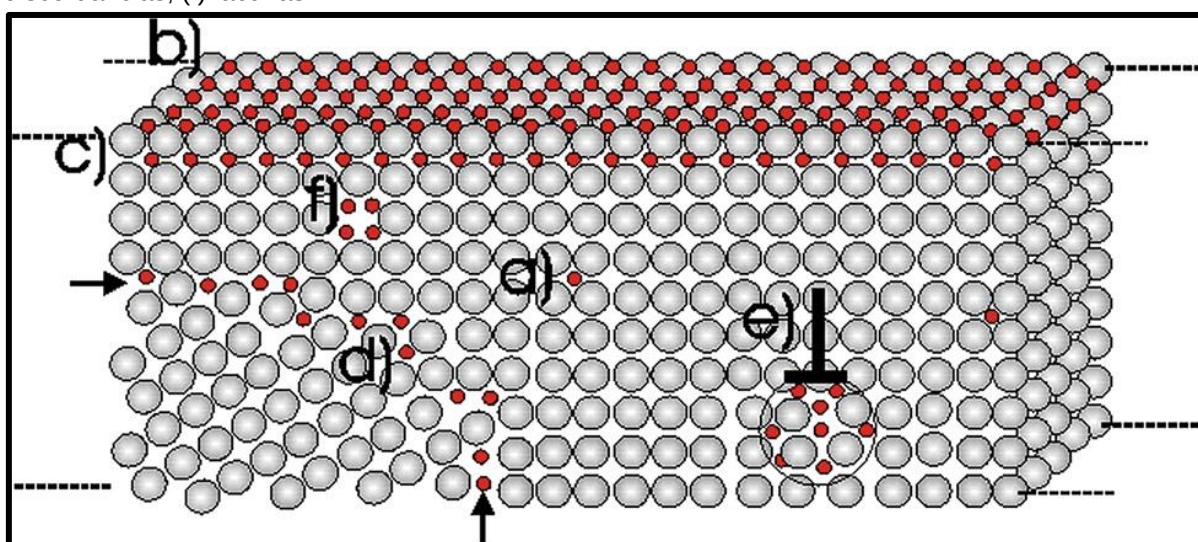
Fonte: Adaptado de [45,68,71].

Existem dois tipos de sítios aprisionadores, classificados de acordo com o grau de dificuldade que oferecem à soltura de um átomo de hidrogênio aprisionado [54,64,69,72]:

- **Armadilhas Reversíveis** – O hidrogênio preso tem um tempo de confinamento limitado dentro da armadilha, e consegue escapar dessas armadilhas com temperaturas não tão altas, devido à não tão elevada energia de interação do sítio. Lacunas, átomos substitucionais, discordâncias e contornos de grão são armadilhas reversíveis para o hidrogênio. Sua energia de ativação (E_L) é inferior a 60 kJ/mol.
- **Armadilhas Irreversíveis** – O hidrogênio preso passa por um confinamento permanente, onde dependerá de temperaturas elevadas para poder se desvencilhar destes sítios aprisionadores com energia de interação superior. Alguns exemplos de armadilhas irreversíveis são as interfaces da ferrita com alguns compostos como TiC, austenita retida, NbC, Fe₃C e MnS.

Na figura 13 é exibida a representação esquemática de alguns sítios aprisionadores. Em (a) posição intersticial da matriz, (b) posição intersticial superficial, (c) posição intersticial subsuperficial, (d) contornos de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas [73].

Figura 13 - Sítios aprisionadores em um reticulado cristalino: (a) Posição intersticial da matriz, (b) posição intersticial superficial, (c) posição intersticial subsuperficial, (d) contornos de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas.



Fonte: Adaptado de [73].

Na tabela 3 a seguir são elencados os valores de energia de ativação, correlata à capacidade de aprisionamento dos diferentes tipos de armadilhas presentes em aços [71-75].

Tabela 3 - Sítios aprisionadores e suas respectivas energias de ativação.

<i>Tipo de Armadilha</i>	<i>Sítios Aprisionadores</i>	<i>EA (kJ/mol)</i>
Reversíveis	Contorno de grão	9,6
	Discordância no campo de tensão elástica	20
	Lacuna	46
	Núcleo de discordâncias	59
Irreversíveis	Interface Ferrita-AlN	65
	Interface Ferrita-Fe ₃ C	84
	Interface Ferrita-Al ₂ O ₃	79
	Interface Ferrita-TiC	87
	Interface Ferrita-MnS	72

Fonte: Adaptado de [71-75].

As armadilhas reversíveis com baixa energia de ativação são reservatórios contendo hidrogênio de alta mobilidade, com capacidade de se difundir para regiões de alta triaxialidade de tensões, como regiões tensionadas em pontas de trincas. Assim ocorre por exemplo, a fragilização por hidrogênio em aços de baixa liga. As armadilhas de baixa energia também fornecem o hidrogênio que propicia processos de fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência, onde o aumento da concentração de hidrogênio em certas regiões pode elevar a pressão sobre o reticulado a um patamar capaz de superar a força de coesão entre os átomos da rede cristalina, bastando uma tensão crítica concentrada atuar sobre o material para induzir a fragilização por hidrogênio [76-80].

3.2.4 Fragilização por Hidrogênio em Aços Duplex

Para os aços duplex e super duplex, a fragilização por hidrogênio é resultado da combinação entre os efeitos induzidos pelo acúmulo de hidrogênio na ferrita e na austenita. Novamente, ao investigar-se determinada característica dos aços duplex, o adequado é considerar-se o efeito sinérgico entre as duas fases. De acordo com Craidy [44], a fragilização nos aços duplex ocorre a partir da redução na resistência coesiva entre os átomos metálicos no reticulado ferrítico, e de um aumento de

plasticidade localizada na austenita. A ferrita acaba por ser a fase mais susceptível à fragilização, enquanto que a austenita pode performar o papel de barreira à propagação de trincas [42,44,77,81].

A suscetibilidade dos aços à fragilização por hidrogênio tende a aumentar a medida que estes são deformados. A deformação do reticulado promove o surgimento de novos vazios, defeitos e distorções, bem como o aprofundamento dos sítios aprisionadores já existentes. Se a quantidade e o tamanho dos sítios aprisionadores de hidrogênio aumentar, aumenta também a suscetibilidade do aço à fragilização por hidrogênio. Mesmo peças e componentes feitos de aço de alta resistência, quando deformadas, tornam-se mais propensas a esse fenômeno [62,81-84].

As formas mais comuns de manifestação da fragilização por hidrogênio em aços e ligas são definidas pela norma NACE MR0175. Destacam-se o trincamento induzido por hidrogênio (HIC – *Hydrogen Induced Cracking*), e o trincamento sob tensão induzido por hidrogênio (HISC – *Hydrogen Induced Stress Cracking*), este último o fenômeno de fragilização por hidrogênio associado aos aços duplex [42,44,83,85].

O HIC ocorre principalmente em aços carbono e baixa liga, causado pelo hidrogênio advindo de proteções catódicas ou processos de soldagem, sem a necessidade de uma tensão externa atuante. Este tipo de fragilização ocorre quando os átomos de hidrogênio recombina-se em sítios aprisionadores formando hidrogênio molecular (H_2). Surgem então as trincas como resultado do aumento da pressão local nos sítios aprisionadores pela presença do hidrogênio gasoso. Após a nucleação da trinca, forma-se um campo de tensões próximo em sua ponta, que facilita o aumento da concentração de hidrogênio nesta região. Estas pressões podem se elevar a ponto de gerar tensões na estrutura acima da tensão necessária para o escoamento, promovendo deformação plástica localizada e a propagação da trinca. Esse processo se repete ciclicamente até a trinca atingir um tamanho crítico, onde se propagará de maneira instável, culminando na fratura [40,54,86-89].

3.2.4.1 Trincamento sob Tensão Induzido por Hidrogênio (HISC – *Hydrogen Induced Stress Cracking*)

Conforme relatado anteriormente, o trincamento sob tensão induzido por hidrogênio (HISC), também conhecido como “fragilização por hidrogênio com tensões

atuantes” é o fenômeno de fragilização por hidrogênio que assola aços e ligas de alta liga e alta resistência, incluindo nesta gama de materiais os aços duplex e super duplex. Esse processo de fragilização é comum em equipamentos e peças submetidos à proteção catódica. Diferente do HIC, para o hidrogênio promover a fragilização do metal por meio do HISC faz-se necessária a presença de esforços mecânicos atuantes ou até mesmo tensões residuais sob a estrutura [54,77,83].

Os aços de alta resistência são os que mais apresentam o fenômeno do HISC, por causa das elevadas tensões atuantes a que são submetidos em suas aplicações. O fato de que os aços de alta resistência são mais suscetíveis a fragilização por hidrogênio pode ser analisado segundo o ponto de vista de que: Como estes aços foram desenvolvidos para atuar sob cargas e tensões elevadas, também acabam sendo capazes de suportar maiores concentrações de hidrogênio nas pontas de suas trincas, demandando assim a presença de cargas atuantes sob sua estrutura para que o hidrogênio seja capaz de fragilizá-los. Geralmente o HISC se manifesta nos aços duplex e super duplex pela clivagem da ferrita, com a propagação da trinca podendo ser barrada pela austenita, ou até mesmo se propagar através dela dependendo do tamanho da estrutura e do nível das tensões [90-93].

3.2.5 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

Os modos segundo os quais a interação entre o hidrogênio e a microestrutura ocorre resultam em diferentes mecanismos de fragilização possíveis. Os fenômenos de fragilização e trincamento promovidos pela contaminação com hidrogênio dependem de diversos fatores, como: aspectos ambientais (fonte de hidrogênio), temperatura, características do material (como sua microestrutura, seus elementos de liga e respectivos teores) e até mesmo do tipo e da intensidade do carregamento e da deformação. Todas essas variáveis influenciarão no mecanismo de fragilização atuante. Diversas teorias e mecanismos foram propostos ao longo dos anos para elucidar a fragilização por hidrogênio de materiais metálicos, sendo inadequado assumir que apenas um mecanismo é capaz de descrever plenamente os fenômenos envolvendo o processo. Pelo contrário, estes mecanismos podem até mesmo ocorrer de modo concorrente [42,43,45,49,53,77,83,93-98].

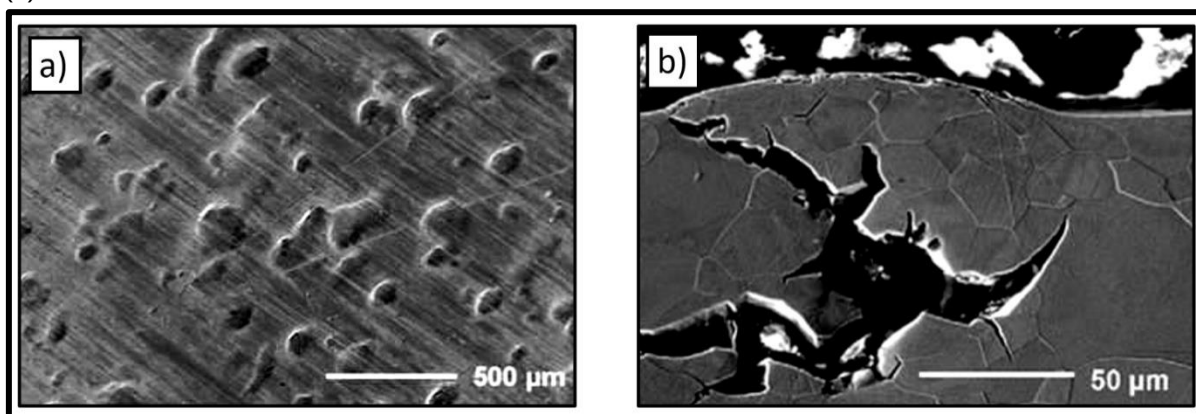
Nos aços inoxidáveis duplex e super duplex a fragilização por hidrogênio acontece por uma combinação de mecanismos devido à microestrutura bifásica.

Postula-se que dentre as principais teorias desenvolvidas para explicar a interação hidrogênio-microestrutura, nos aços duplex a teoria da decoesão (HEDE – *Hydrogen Enhanced Decohesion*) pode ser aplicada para explicar a fragilização da ferrita, enquanto que, a teoria do aumento local de plasticidade por hidrogênio (HELP – *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) elucida o fenômeno para a austenita. Algumas dessas teorias serão abordadas a seguir [42,44,59,63,66,84].

3.2.5.1 Teoria do Aumento da Pressão Interna

Esta teoria foi desenvolvida por Zapfe e Sims (1941) e é a mais antiga sobre a interação hidrogênio-microestrutura responsável pela fragilização por hidrogênio. É caracterizada pela formação de bolhas na superfície da amostra (empolamento ou *blistering*), conforme visto na figura 14. Esta teoria atribui a fragilização ao acúmulo do hidrogênio atômico em vazios ou superfícies internas da microestrutura. O hidrogênio atômico acumulado se recombina formando hidrogênio molecular, aumentando a pressão interna no seu entorno, favorecendo o crescimento desses vazios e fomentando o surgimento de trincas [40,51,98-100].

Figura 14 - Bolhas na superfície de ferro submetido à ambiente rico em hidrogênio por 1h: (a) Superfície. (b) Detalhe da sessão transversal.



Fonte: Adaptado de [98].

3.2.5.2 Teoria da Decoesão (HEDE – *Hydrogen Enhanced Decohesion*)

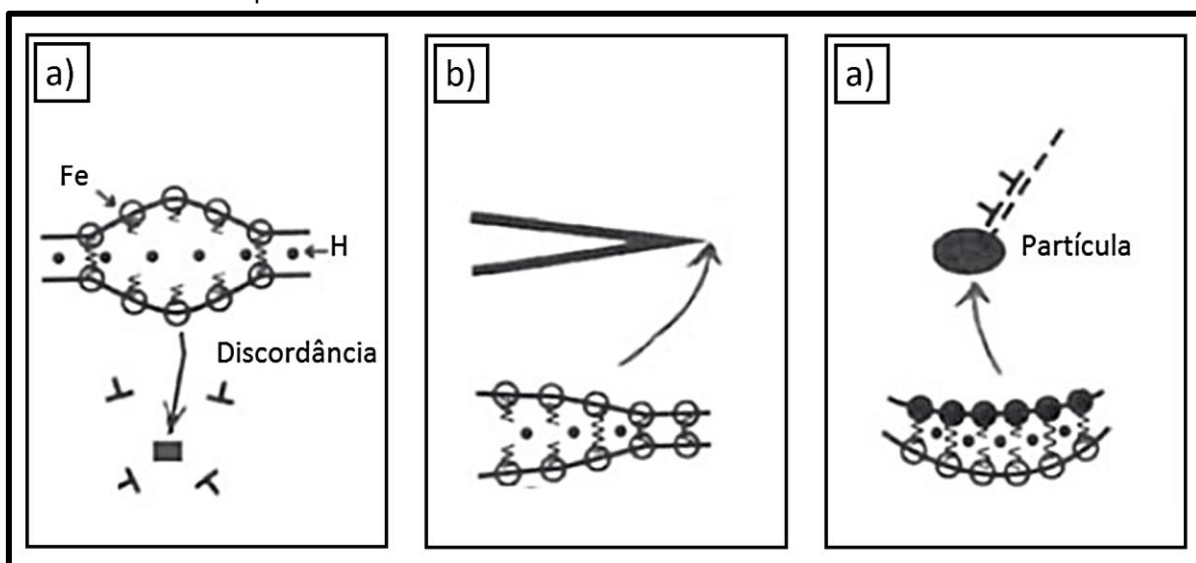
A teoria da decoesão promovida pelo hidrogênio foi proposta inicialmente por Troiano (1960), sendo o mecanismo de fragilização comumente associado à ferrita constituinte dos aços duplex. De acordo com essa teoria, o hidrogênio se difunde para

regiões do reticulado com alta triaxialidade de tensões, regiões em que o reticulado cristalino esteja distorcido/dilatado, como em pontas de trincas ou interfaces. O acúmulo do hidrogênio nessas regiões, bem como sua adsorção nas superfícies e interfaces internas promove não só mais distorções no reticulado, como também a redução das forças de ligação entre os átomos da estrutura, facilitando a propagação de trincas de forma descontínua, diminuindo a barreira energética da estrutura que impedia até então a decoesão de contornos de grão ou planos de clivagem [42,43,61,83,95].

Segundo Oriani (1972), a suposição de que a nucleação e propagação de trincas decorrentes da decoesão da matriz poderia ser atingida apenas com o acúmulo de hidrogênio (e consequente acúmulo de pressão/tensão na região) não se confirmaria para os metais dúcteis, pois nesses materiais os níveis de tensão propiciados pelo acúmulo de hidrogênio na estrutura seriam amortizados pela deformação plástica. Complementarmente, Troiano (1984) postulou então que os orbitais 3d incompletos dos átomos de ferro do reticulado são preenchidos pelos elétrons 1s dos átomos de hidrogênio. Como consequência, o aumento na densidade de elétrons promove o aumento do espaçamento interatômico, reduzindo a força de coesão entre os átomos da estrutura, facilitando sua separação e a consequente propagação da trinca [96,100-102].

Na figura 15 é ilustrado esse fenômeno, considerando-se três possibilidades de sítios para o acúmulo de hidrogênio: (a) Região da matriz deformada; (b) a ponta de uma trinca; (c) uma região contendo uma partícula dispersa em meio a matriz.

Figura 15 - Diferentes sítios para a fragilização por decoesão: (a) Hidrogênio adsorvido em uma região com alta triaxialidade de tensões; (b) Adsorção de hidrogênio em uma ponta de trinca; (c) Decoesão em uma interface de partícula com a matriz.

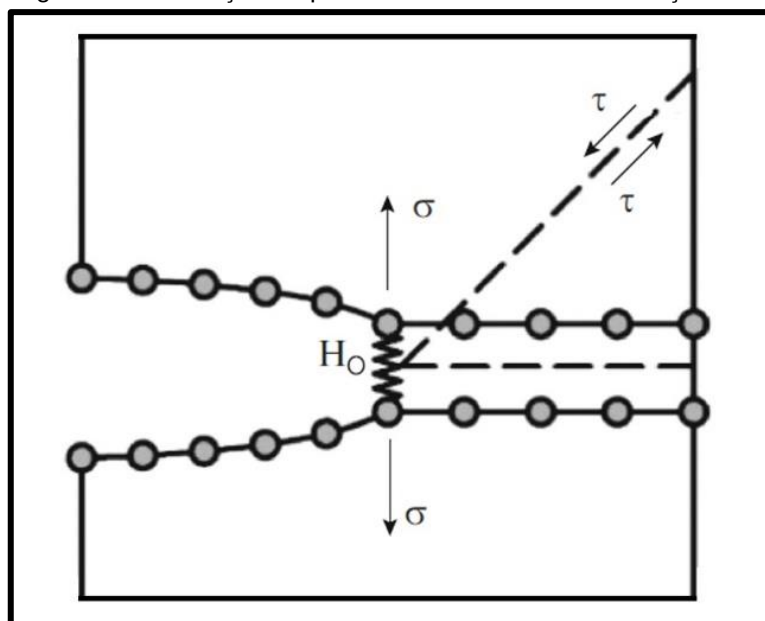


Fonte: Adaptado de [102].

3.2.5.3 Teoria da Adsorção (AIDE – Adsorption Induced Dislocation Emission)

A teoria da emissão de discordâncias induzida pela adsorção, ou simplesmente teoria da adsorção foi desenvolvida por Petch e Stables (1953) e se baseia no efeito conjunto entre a adsorção de hidrogênio com a emissão de discordâncias. A energia superficial nas paredes internas do metal diminui pela adsorção de hidrogênio, reduzindo a energia necessária para a propagação da trinca pelo coalescimento de microcavidades. O hidrogênio ao ser adsorvido pelas paredes do reticulado da matriz reduz a energia das ligações atômicas entre os átomos que a compõem, favorecendo a nucleação e a emissão de discordâncias a partir da ponta da trinca. O que resulta em um maior número de discordâncias se deslocando por planos e direções favoráveis à propagação da trinca. Esse fenômeno culmina na redução da tensão necessária para o coalescimento de microcavidades e posterior trincamento. Na figura 16 é apresentada uma representação desse mecanismo [83,102-104].

Figura 16 - Ilustração esquemática do modelo de adsorção.



Fonte: Adaptado de [104].

3.2.5.4 Teoria do Aumento Local de Plasticidade por Hidrogênio (HELP – Hydrogen Enhanced Localized Plasticity)

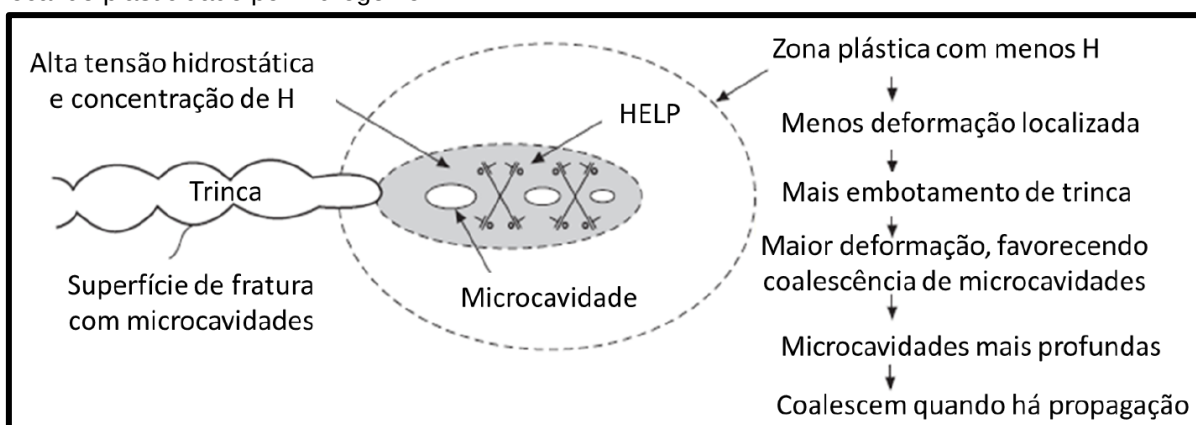
Associada principalmente à austenita presente nos aços duplex, esta teoria desenvolvida por Birnbaum e Sofronis (1994) é baseada na hipótese de que a fragilização por hidrogênio decorre do aumento da plasticidade na ponta da trinca, através da interação entre o hidrogênio e as discordâncias. No princípio do fenômeno, o hidrogênio se difunde para acumular-se em regiões de alta triaxialidade de tensões, mais especificamente no núcleo das discordâncias e nas regiões de reticulado disformes no entorno destas, semelhante com o que se observa nas atmosferas de Cottrell. O hidrogênio minimiza a energia elástica dos campos de deformação, reduzindo a repulsão entre discordâncias e com os diversos obstáculos ao seu movimento, como quaisquer interfaces, sejam elas contornos de grãos ou até mesmo precipitados. Desse modo, facilitando a mobilidade das discordâncias. Quando aplicada uma carga no material a distribuição do hidrogênio nos defeitos ocorrerá de maneira não uniforme, favorecendo a ocorrência de deformações localizadas em regiões adjacentes à futura superfície de fratura [54,83,102-106].

Em vista de que no HELP os processos de deformação são favorecidos, levando ao surgimento de cavidades com maiores profundidades do que quando estas se formam em ambientes inertes, o aumento da plasticidade em uma região saturada

de hidrogênio a princípio parece um conceito contra intuitivo ao se estudar um fenômeno de fragilização. Apesar da fratura ocorrer em virtude da deformação plástica localizada, a fragilização do material é constatada pela redução macroscópica da ductilidade. Vez que, de acordo com o HELP o carregamento com hidrogênio viabiliza a propagação de trincas em níveis de tensão menores que a tensão de escoamento nominal do material [83,97,104-108].

Na figura 17 observa-se uma ilustração representando o funcionamento da teoria HELP. A região plástica mais distante da ponta da trinca possui uma menor concentração de hidrogênio, o que faz com que a deformação não seja localizada. Favorecendo desse modo o embotamento da trinca (estufando-a) e culmina no surgimento de mais microcavidades. À medida que a trinca se propaga, o hidrogênio se difunde em direção à região desses vazios, promovendo a coalescência [83,102].

Figura 17 - Ilustração esquemática da teoria de fragilização por hidrogênio promovida pelo aumento local de plasticidade por hidrogênio - HELP.



Fonte: Adaptado de [102].

Conforme indicado por diversos trabalhos, é de suma importância para este processo que os átomos de hidrogênio sejam capazes de se difundir acompanhando o movimento das discordâncias. Consequentemente, há uma notável dependência do mecanismo de fragilização por hidrogênio HELP à taxa de deformação [40,57,71,109-111].

3.3 SÍNTESE INTEGRADORA

As peças e componentes produzidos a partir de aços inoxidáveis duplex (AID) aproveitam o que de melhor as propriedades da microestrutura austeno-ferrítica têm

a oferecer, especialmente a elevada resistência mecânica e à corrosão destes aços, considerados como de excelente desempenho quando designados para atuar em ambientes corrosivos e ricos em hidrogênio.

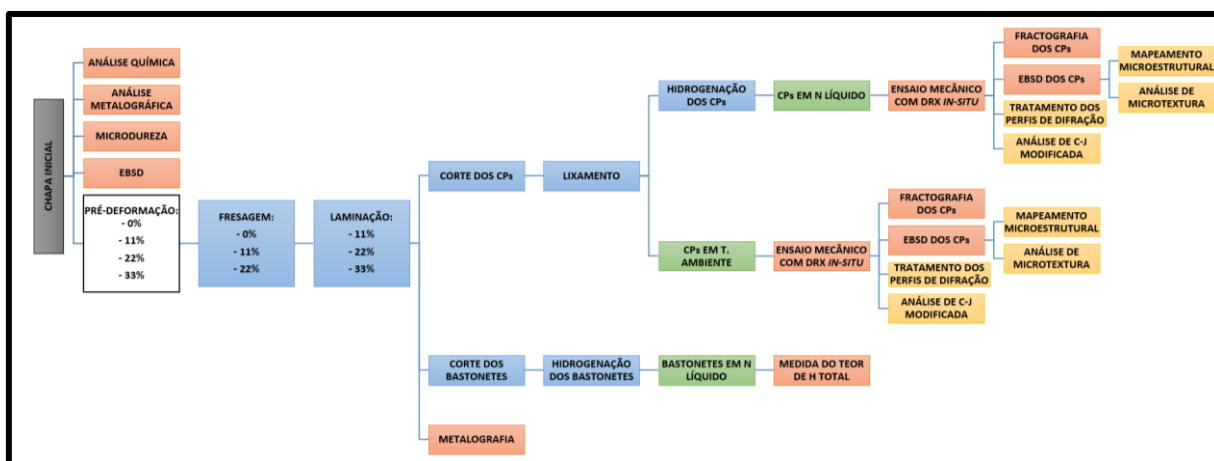
A fragilização por hidrogênio é um problema recorrente na indústria química e petrolífera, responsável por causar muitos problemas de ordem técnica e financeira. Em aços de alta resistência esse fenômeno ocorre principalmente na forma do trincamento sob tensão induzido por hidrogênio – HISC, onde, a partir da contaminação com hidrogênio em teores relativamente baixos a fragilização do aço acontece por um efeito combinado do hidrogênio com as cargas e tensões atuantes. É possível identificar a fragilização por hidrogênio em aços e ligas por meio de perdas na ductilidade, tenacidade e pelo trincamento e fratura com características frágeis de peças contaminadas.

Dado este contexto, este trabalho estudou a influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio do aço inoxidável super duplex UNS S32750. Baseando-se principalmente em ensaios de tração uniaxiais de corpos de prova hidrogenados com uso da difração de raios X *in-situ*, avaliando a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do aço com diferentes graus de pré-deformação. Além disso, estudou-se a influência microestrutural da pré-deformação e do carregamento catódico, por meio da análise dos perfis de difração coletados *in-situ*, avaliando a evolução do comportamento do tamanho médio de cristalito, e da densidade de discordâncias durante o ensaio. Em adição aos resultados mecânicos e aos advindos da análise dos perfis de difração de raios X, foi realizada a análise fractográfica e de EBSD dos corpos de prova ensaiados, bem como foram também medidas a camada superficial mais fragilizada das superfícies de fratura e o teor total de hidrogênio absorvido nas amostras hidrogenadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 18 é apresentado um fluxograma contendo todos os procedimentos e análises realizados nesse trabalho. Nas caixas laranjas estão representados os testes/ensaios realizados, a caixa branca representa os diferentes níveis de pré-deformação estudados (0%, 11%, 22% e 33%), as caixas azuis representam os processos aos quais o material estudado foi submetido ao longo do trabalho, as caixas verdes discriminam as formas de armazenamento das amostras entre a confecção/preparo até o ensaio das mesmas, por fim, as caixas amarelas representam as análises realizadas com base nos resultados obtidos.

Figura 18 - Fluxograma descrevendo a metodologia adotada neste trabalho: Procedimentos, ensaios e análises realizados no estudo da influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio no aço UNS S32750.



Fonte: O autor.

Neste capítulo, o material estudado, os procedimentos, ensaios e análises realizados serão abordados e detalhadamente descritos.

4.1 MATERIAL

O material investigado neste trabalho foi o aço inoxidável super duplex UNS S32750. A prática experimental foi desenvolvida a partir de uma chapa recebida deste aço com 3 mm de espessura. A composição química desta foi mensurada por espectrometria de emissão ótica, realizada em espectrômetro da marca AMETEK®, modelo SPECTROMAXx® pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia

(LNNano), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas – SP [112].

As amostras do material foram lixadas em lixas de gramatura 80# e 150# mesh, e sua composição química foi medida a partir de três “queimas” na superfície destas. Na tabela 4 são apresentados os resultados da análise, sendo os elementos destacados nessa tabela os que tem seu teor delimitado pela norma ASTM A240/A240M-17. Os teores de enxofre e fósforo apontados pela norma são os teores máximos permitidos [112].

Tabela 4 - Composição do aço UNS S32750 segundo a norma ASTM A240/A240M-17 e a composição química medida da chapa inicial por espectrometria de emissão ótica.

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
ASTM						24	6	3	0,24	
A240/A240M-17	0,03	1,2	0,04	0,02	0,8	~ 26	~ 8	~ 5	~ 0,32	0,5
Análise química	0,02	0,88	0,02	0,02	0,38	24,88	7,11	3,86	0,25	0,26

Fontes: Adaptado de [112]; O autor.

Praticamente todos os teores dos elementos medidos mantiveram-se dentro da concentração designada pela norma ASTM. Apenas o silício (elemento ferritizante) e o manganês (elemento austenitizante) estavam com teores um pouco abaixo do recomendado pela norma [112].

A partir da composição química da chapa, foi possível determinar os índices de PRE (*“Pitting Resistance Equivalent Number”*), e de cromo e níquel equivalentes (Cr_{eq} e Ni_{eq}), conforme apresentados pelas equações (1), (2) e (3). O PRE calculado foi igual a 41, e os índices de cromo e níquel equivalente foram estimados em 28 e 13 respectivamente. Aplicando-se estes valores de cromo e níquel equivalentes em um diagrama WRC-1992, obteve-se a proporção de fases teórica desta chapa, sendo de 60% de ferrita e 40% de austenita. Mesmo que este diagrama seja mais adequado para materiais soldados, o mesmo possibilita uma primeira estimativa da proporção de fases teórica em aços inoxidáveis duplex [113].

4.2 CARACTERIZAÇÃO INICIAL

4.2.1 Análise Metalográfica

Para a análise metalográfica, o lixamento das amostras foi realizado em lixas d'água de gramatura 80# a 1200# *mesh*, e o polimento em dispositivo de eletropolimento da marca Buehler®, modelo ElectroMet 4® pertencente aos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (DEMA - UEPG). Os melhores resultados no polimento eletrolítico foram obtidos com um eletrólito próprio para aços inoxidáveis, composto por 800 ml de etanol, 60 ml de ácido perclórico (HClO_4) e 140 ml de água destilada, com tensão suficiente para manter a corrente em aproximadamente 1,8 A por 15 segundos. Estes parâmetros variaram ligeiramente para cada amostra em função da área polida.

A composição dos agentes de ataque e o tempo de aplicação destes são descritos na Tabela 5 [114,115].

Tabela 5 - Ataques e reagentes utilizados na prática metalográfica deste trabalho.

<i>Tipo de ataque / Reagente</i>	<i>Tempo de ataque</i>	<i>Composição do agente de ataque</i>
Ataque por Imersão / Beraha II modificado	Entre 20 e 30 segundos	- 80 ml de água destilada - 40 ml de ácido clorídrico - HCl - 4,8 g de bifluoreto de amônio - $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ - 1 g de metabissulfito de potássio ou de sódio - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Ataque oxidante por aquecimento / Chama	Aproximadamente e 3 minutos	Propano 6%, Nor-Butano 60%, Iso-Butano 34%

Fonte: Adaptado de [114,115].

As imagens das microestruturas atacadas foram captadas em microscópio óptico da marca Olympus®, modelo BX-51®, parte da estrutura dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

4.2.2 Microdureza

Pela natureza bifásica do aço e sua fina granulometria fez-se necessário que se medisse as microdurezas de ferrita e austenita em separado, por meio de microindentações. As medidas de microdureza foram feitas a partir de um total de 72

microindentações, divididas em duas amostras da face superior da chapa inicial, cada uma contendo uma matriz de 6x6 microindentações. A carga aplicada foi de 0,098 N, com tempo de aplicação de 15 segundos. As microindentações obedeceram a uma distância mínima de pelo menos três diagonais entre indentações vizinhas, conforme recomendado pela norma ASTM E384-17 [116].

O preparo para as medidas incluiu o lixamento, polimento eletrolítico e ataque por imersão das amostras com o reagente Beraha II modificado. As microindentações foram realizadas em microdurômetro da marca Leica®, modelo VMHT MOT®, e as imagens das microindentações captadas em microscópio óptico da marca Olympus®, modelo BX-51®, ambos pertencentes aos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Os valores de microdureza Vickers foram calculados a partir da medida das diagonais dos losangos microimpressos, por meio do software ImageJ® [114-116].

4.2.3 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*)

Neste trabalho a técnica de EBSD foi empregada na caracterização do material em sua condição inicial, e posteriormente na investigação dos efeitos microestruturais decorrentes da pré-deformação, da hidrogenação, e da deformação sofrida durante o ensaio de tração dos corpos de prova [117,118].

Todas as práticas envolvendo microscopia eletrônica, os mapeamentos por EBSD e as análises fractográficas, foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG – *Field Emission Gun*) da marca TESCAN®, modelo Mira 3®, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (CLABMU-UEPG). O detector de EBSD deste equipamento é da marca Oxford®, modelo NordlysNano®. Os programas utilizados para a coleta e análise dos dados de EBSD foram os softwares AZTec®, MAMBO®, TANGO® e SALSA®. Todos pertencentes ao pacote de programas fornecido pela Oxford Instruments®. Os resultados de microtextura foram processados e analisados com o auxílio do software ATEX® [119].

As amostras foram lixadas com lixas de 80# a 2000# *mesh*. Os melhores resultados no polimento foram obtidos por meio de polimento manual em suspensão de diamante de 3 µm e 1 µm, complementado com polimento vibratório em sílica

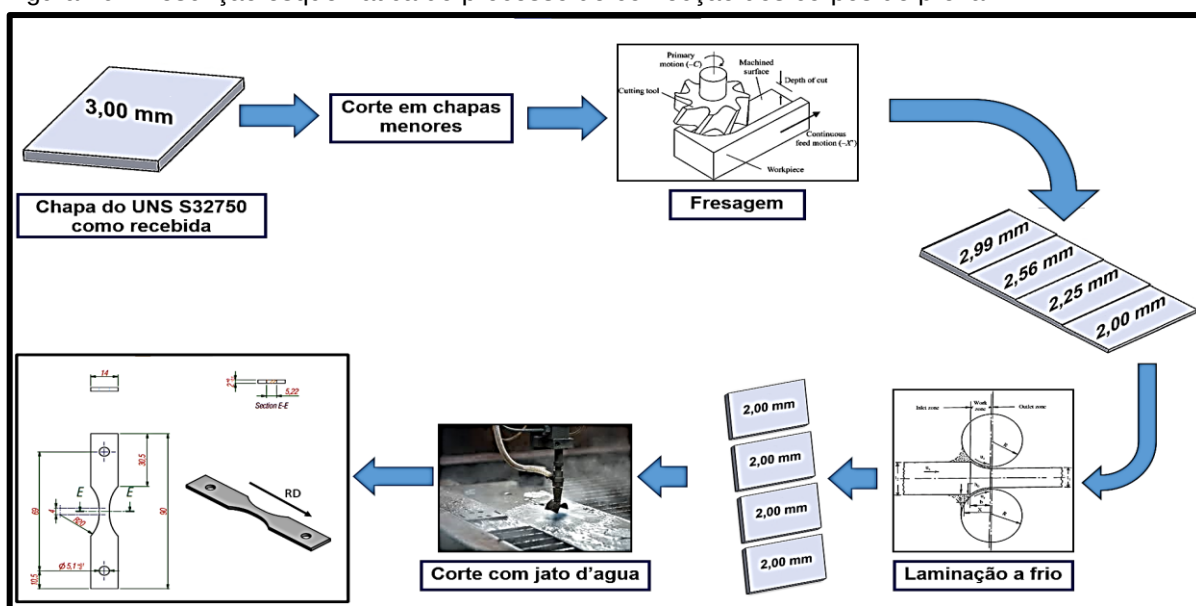
coloidal de 0,04 μm por 6 horas. No polimento vibratório utilizou-se a politriz vibratória da marca Buehler®, modelo Vibromet 2®, pertencente ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais – C²MMA, parte da estrutura da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa (UTFPR-PG) [120].

4.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 Preparação dos Corpos de Prova

A metodologia empregada na confecção dos corpos de prova é apresentada na figura 19 na forma de um fluxograma, exibindo as diferentes etapas envolvidas no processo.

Figura 19 - Descrição esquemática do processo de confecção dos corpos de prova.



Fonte: O autor.

A chapa inicial com 3 mm de espessura foi dividida em quatro faixas menores orientadas de acordo com a direção de laminação da chapa inicial. Os graus de pré-deformação (0%, 11%, 22% e 33%) foram impostos às chapas menores através de laminação a frio. Entretanto, antes de laminadas, estas chapas foram fresadas até atingirem espessuras específicas, de modo que, quando laminadas até 2 mm atingissem a redução percentual de espessura desejada. Os valores de espessura

que deviam ser atingidos pelas chapas na fresagem e posteriormente na laminação, para cada um dos quatro graus de pré-deformação, bem como a deformação equivalente para cada nível de pré-deformação são exibidos na tabela 6 [121].

Tabela 6 - Graus de pré-deformação, espessura pós-fresagem e deformação equivalente calculados em função dos processos de fresagem e laminação.

<i>Grau de Pré-Deformação (Redução de Espessura) Resp</i>	<i>Espessura da Chapa Inicial (mm)</i>	<i>Espessura pós-fresagem h_0 (mm)</i>	<i>Espessura Final da Chapa pós Laminação (mm)</i>	<i>Deformação Equivalente ϵ_{equ}</i>
(0%) 0	3	2	2	0
(11%) 0,11	3	2,25	2	0,12
(22%) 0,22	3	2,56	2	0,25
(33%) 0,33	3	2,99	2	0,4

Fonte: O autor.

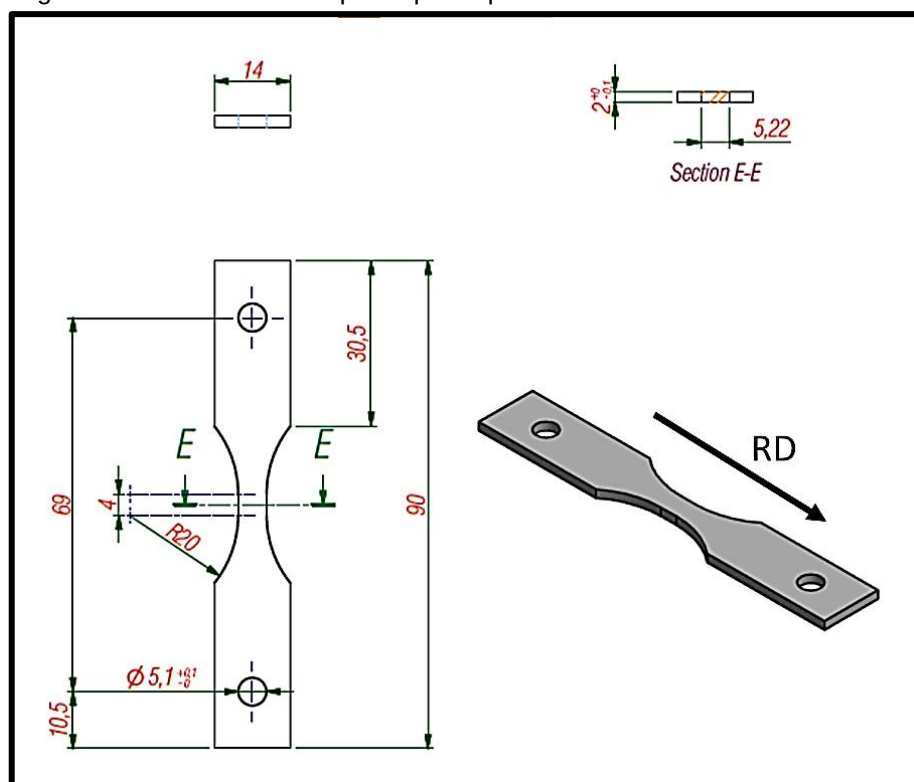
A laminação das chapas foi realizada em laminadora da marca Fenn, modelo 042/4 - 046, pertencente aos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. O fator delta de laminação foi mantido inferior a 1,0 em todos os passes na laminadora, de modo que a deformação imposta ocorresse da maneira menos heterogênea possível [121].

De acordo com a tabela 6, é possível descrever os processos de fresagem e laminação realizados nas chapas da seguinte maneira:

- **Para 0%** - Fresagem até 2 mm;
- **Para 11%** - Fresagem até 2,25 mm, seguida de laminação até 2 mm;
- **Para 22%** - Fresagem até 2,56 mm, seguida de laminação até 2 mm;
- **Para 33%** - Laminação até 2 mm.

Depois das chapas serem pré-deformadas, os corpos de prova foram cortados destas em jato d'água. O desenho dos corpos de prova usados neste trabalho é exibido na figura 20. Os corpos de prova foram cortados com dimensões padronizadas, orientados de acordo com a direção de laminação (RD - *Rolling Direction*), seguindo o design padrão para a realização de ensaios mecânicos na estação experimental XTMS.

Figura 20 - Desenho do corpo de prova padronizado utilizado.



Fonte: O autor.

Além dos corpos de prova destinados aos ensaios mecânicos, as chapas pré-deformadas forneceram também amostras para as análises do teor total de hidrogênio, e para análise metalográfica do material pré-deformado.

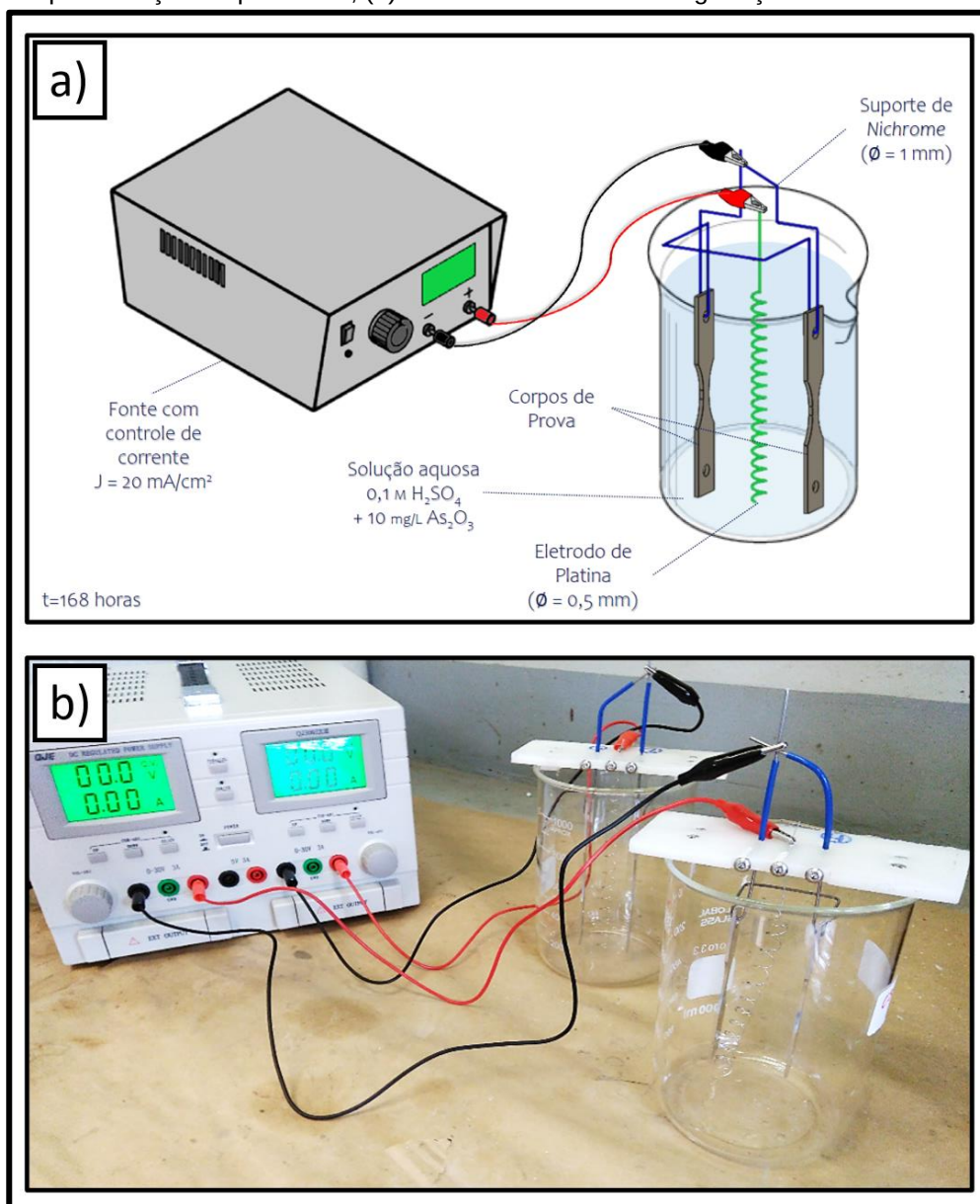
Em suma, neste trabalho foram estudados quatro graus de pré-deformação, e para cada um desses graus de pré-deformação, foram preparados corpos de prova em duas condições: Hidrogenados e não hidrogenados. Considerando-se esse espaço amostral, este trabalho abrange um total de oito condições estudadas, sendo que todas as condições tiveram corpos de prova preparados em duplicata. Todos os corpos de prova antes de serem ensaiados (ou hidrogenados) foram lixados em lixas de 80# a 1200# mesh, de modo a minimizar potenciais efeitos de oxidação e defeitos superficiais.

4.3.2 Hidrogenação

A hidrogenação dos corpos de prova foi realizada por carregamento catódico com dissociação de hidrogênio, em solução eletrolítica com densidade de corrente controlada. Na figura 21 mostra-se como era ajustado todo o aparato para o

carregamento catódico dos corpos de prova através de uma representação esquemática em (a); e de uma foto do sistema pronto para a hidrogenação de corpos de prova em (b) [122-124].

Figura 21 - Disposição dos aparatos do sistema de carregamento catódico. (a) Representação esquemática; (b) Foto do sistema de hidrogenação.



Fonte: Gentilmente cedido por Marcel Tadashi Izumi; O autor.

A solução eletrolítica aquosa condutora era composta por 5,5 mL de ácido sulfúrico e 0,01 g de trióxido de arsênio dissolvidos em 1 L de água deionizada. Esta solução tem pH equivalente a 1, caracterizando-se como altamente ácida. Devido aos vapores de alta toxicidade eliminados pela solução, os sistemas de hidrogenação foram

montados dentro de capela com exaustor nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

Os corpos de prova foram colocados nos béqueres, aos pares, sempre com o mesmo grau de pré-deformação. Cada sistema era composto por uma fonte com controle de corrente da marca QJE®, modelo QJ3003XIII®, com um conjunto de Nobreak e temporizador acoplados, um suporte feito de Nichrome® com 1 mm de diâmetro para sustentar os corpos de prova, cabos e plugs para conectar os corpos de prova à fonte, e um eletrodo de platina de 0,5 mm de diâmetro enrolado em espiral. A densidade de corrente foi mantida em 20 mA/cm², e os ciclos de hidrogenação tiveram duração padronizada de 7 dias (168 horas).

Para minimizar possíveis perdas de hidrogênio para o meio, os corpos de prova hidrogenados foram armazenados em *dewar* contendo nitrogênio líquido até o momento de serem ensaiados mecanicamente. A baixa temperatura do nitrogênio líquido (aproximadamente -196°C) reduz a difusividade dos átomos de hidrogênio, diminuindo as perdas do hidrogênio difusível que penetrou nos corpos de prova via carregamento catódico. O período de armazenamento dos corpos de prova em nitrogênio líquido foi de até duas semanas. Os corpos de prova não hidrogenados não foram armazenados em nitrogênio líquido.

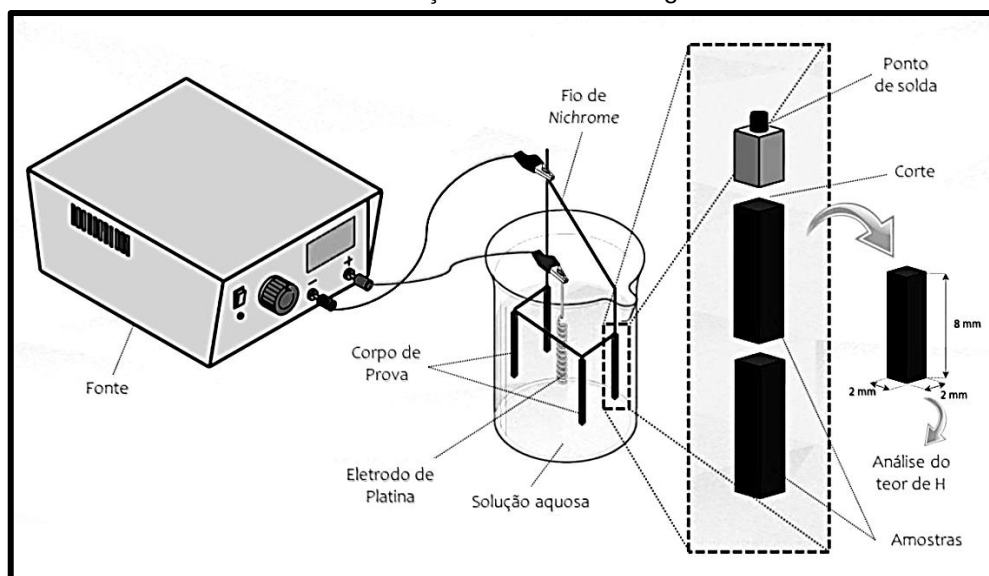
4.3.3 Determinação do Teor de Hidrogênio Total

As análises para determinação do teor de hidrogênio total foram conduzidas em um analisador elementar de gases (HNO) da marca LECO®, modelo TCH 600®, pertencente ao SENAI de Rio Claro/SP. Este equipamento funciona baseado na técnica de fusão por gás inerte, possibilitando a medição simultânea de uma gama de teores de elementos em aços, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio [125-129].

Devido às limitações dimensionais desse equipamento, foram produzidas amostras na forma de bastonetes com perfil quadrado de 2 mm, com 23 mm de comprimento a partir das chapas pré-deformadas. Estes bastonetes foram soldados nos suportes de nichrome e hidrogenados da mesma maneira que os corpos de prova. A composição da solução eletrolítica, os procedimentos e parâmetros para o carregamento catódico dos bastonetes foram semelhantes aos descritos na hidrogenação dos corpos de prova. Na figura 22 é exibida uma representação esquemática demonstrando como era o sistema de hidrogenação montado para a

hidrogenação dos bastonetes, bem como a forma com que os bastonetes foram cortados posteriormente [122-124].

Figura 22 - Representação esquemática do sistema de hidrogenação dos bastonetes utilizados na determinação do teor de hidrogênio total.



Fonte: Gentilmente cedido por Marcel Tadashi Izumi.

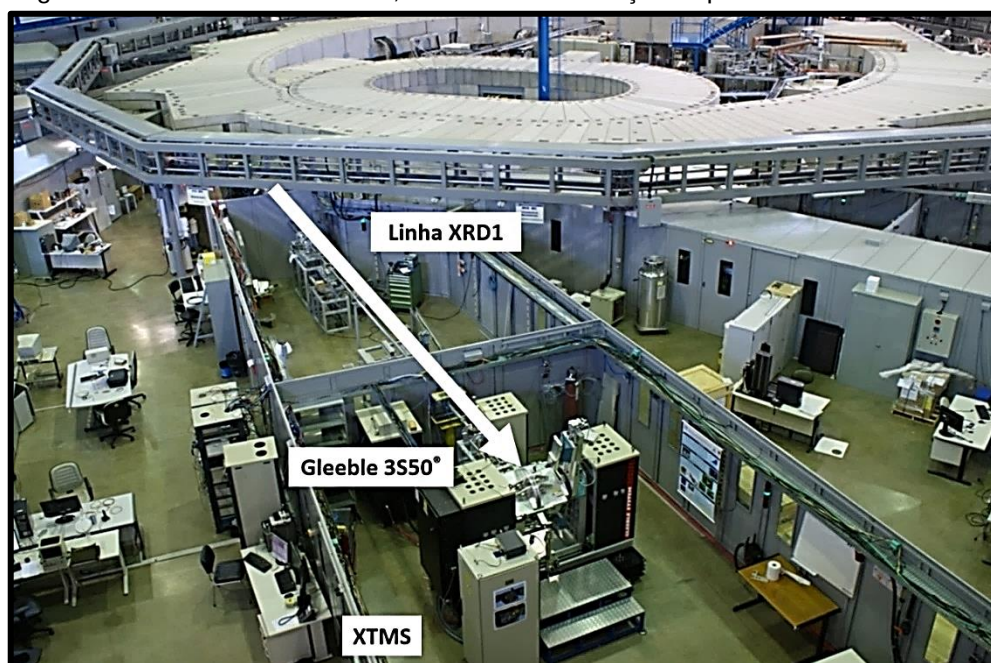
Depois de hidrogenados, os bastonetes foram cortados em disco diamantado com resfriamento contínuo, a cada 8 mm de seu comprimento. Essas pequenas amostras foram armazenadas em *dewar* com nitrogênio líquido até serem analisadas. Além das amostras hidrogenadas com os diferentes graus de pré-deformação estudados neste trabalho, foram preparadas também amostras do material como recebido (não hidrogenado), referenciado como amostra de controle.

4.3.4 Ensaios Mecânicos com Difração de Raios X *In-situ* - Anel Síncrotron UVX, Linha XRD1 e Estação Experimental XTMS

O anel síncrotron UVX onde foram realizados os ensaios mecânicos deste trabalho é localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), nas dependências do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas/SP. Composto por um anel de armazenamento com capacidade de 1,37 GeV, com injeção de corrente da faixa de 250 mA. Na figura 23 a foto apresentada exhibe a vista superior do anel síncrotron, com as diversas linhas dispostas ao seu redor. Destaca-se na foto a linha XRD1, a estação experimental XTMS (X-ray

Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station), e o simulador termomecânico Gleeble 3S50®.

Figura 23 - Anel síncrotron UVX, linha XRD1 e Estação Experimental XTMS.

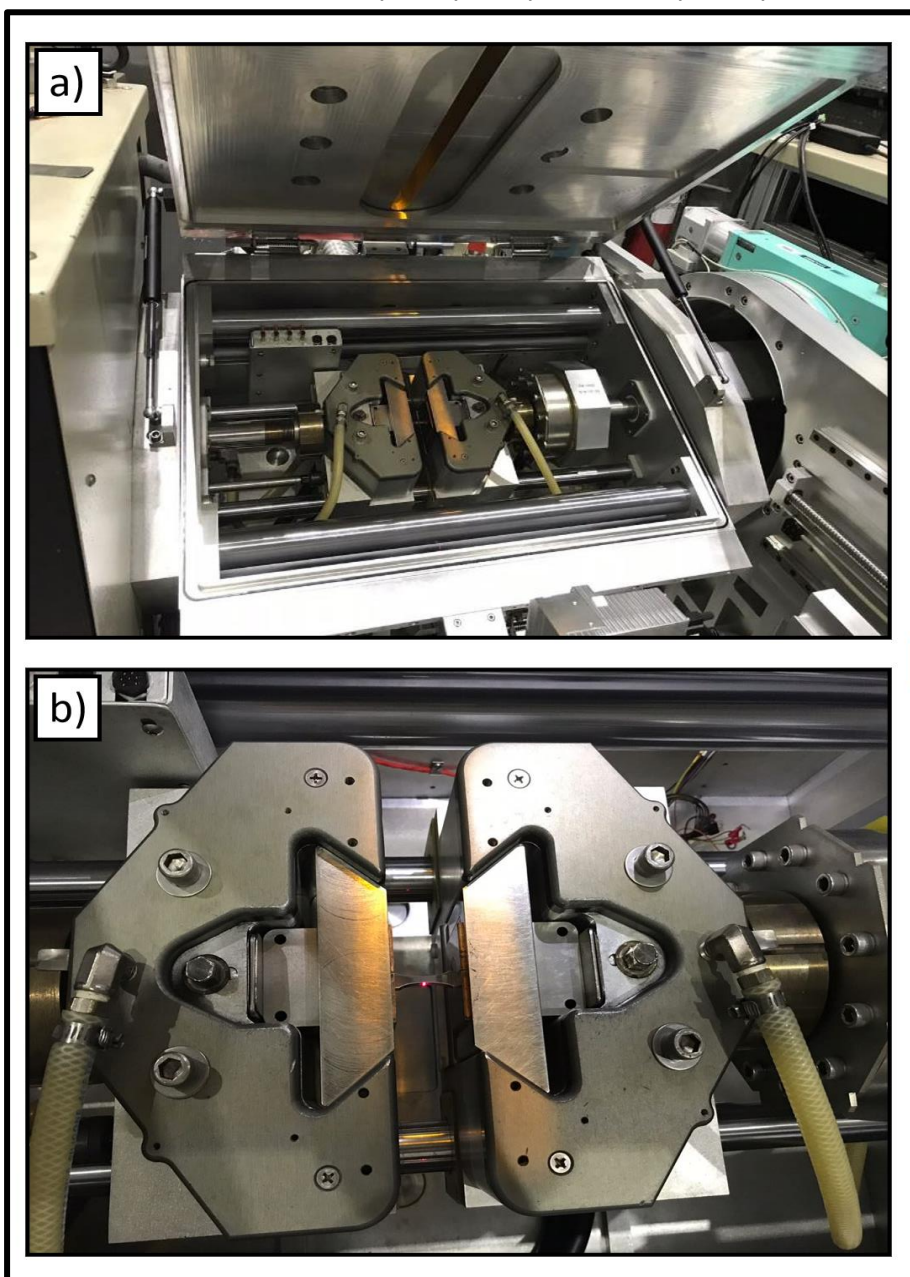


Fonte: Divulgação CNPEM.

A linha XRD1, voltada para análises envolvendo difração de raios X em policristais na faixa de energia dos raios X considerados duros (de 5,5 KeV a 14 KeV), operava com energia de 12 KeV, provendo comprimento de onda de 1,0332 Å. O diâmetro do feixe disponível possuía largura média de 1,2 mm (na vertical) e 3,6 mm (na horizontal) [130].

O simulador termomecânico Gleeble 3S50® foi o equipamento designado para a realização dos ensaios. Na figura 24, em (a) e (b) é possível ter uma visão geral da câmara do simulador termomecânico, onde podem ser vistas a célula de carga, as garras móveis, os blocos de ajuste, e um corpo de prova devidamente posicionado, com sua angulação adequada para a captação dos perfis de difração durante o ensaio mecânico. Através do ajuste dos blocos entre as garras do simulador era possível regular a angulação do corpo de prova, para que o posicionamento deste estivesse de acordo com o ângulo de inclinação desejado (geralmente de 15°).

Figura 24 - Simulador termomecânico Gleeble 3S50®: (a) Visão externa da câmara, com as garras móveis, blocos de ajuste e a célula de carga. (b) Vista interna da câmara, com um corpo de prova posicionado pronto para ensaio.



Fonte: O autor.

O simulador termomecânico Gleeble 3S50® permite elevado controle das variáveis de teste (carga, temperatura, taxa de deformação), além de admitir o uso simultâneo da difração de raios X, com a captação de perfis de difração dos corpos de prova ao longo do ensaio mecânico, a partir da luz síncrotron fornecida à linha. Com célula de carga de 44 kN, resolução de 0,1 kN, e deslocamento das garras (*stroke*) com resolução de 0,01 mm. Os ensaios mecânicos foram conduzidos com taxa de deformação de $6,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e velocidade de deslocamento das garras de

0,0025 mm/s. Os programas de aquisição e instrumentação usados foram desenvolvidos através de parceria entre a Dynamic System Inc. (DSI)[®] e equipes próprias do LNLS [130].

Na XTMS, o simulador termomecânico operava com dois detectores lineares Mythen 1K, posicionamento radial variável de 360 mm a 600 mm da superfície dos corpos de prova, e um detector de área Rayonix SX165CCD[®]. Cada detector Mythen abrangia uma faixa de aproximadamente 9,15°, com um intervalo de cerca de 0,5°. Os corpos de prova na câmara eram mantidos à vácuo durante o ensaio, podendo alcançar 10⁻⁵ Torr de pressão. A tampa da câmara ficava a 280 mm do corpos de prova, com uma janela transparente à raios X, permitindo uma faixa cujo ângulo de difração variava entre -5° e 125°. O número de perfis de difração coletados a cada ensaio era variável de acordo com a programação, sendo que, no presente trabalho as aquisições ocorreram a cada 3 segundos. Os perfis de difração foram sincronizados com os resultados dos ensaios mecânicos com o auxílio dos softwares MATLAB[®] e Origin[®] [130].

4.3.5 Índices de Fragilização

Os índices de fragilização (ou fatores de perda) são grandezas que mensuram a intensidade da fragilização sofrida pelo material carregado com hidrogênio em comparação sua contraparte não hidrogenada. O material hidrogenado fragiliza, tendo sua capacidade de deformação total diretamente afetada. Ao se deformar menos antes de fraturar, o alongamento total e a redução de área na superfície de fratura do corpo de prova ensaiado sob tração são reduzidas. Dessa forma, os índices de fragilização podem ser calculados em função da diminuição da redução de área como visto na equação (5), e em função da redução do alongamento de acordo com a equação (6) [131-136]:

$$L\psi(\%) = 100 \cdot \frac{(\psi^{NH} - \psi^H)}{\psi^{NH}} \quad (5)$$

$$L\delta(\%) = 100 \cdot \frac{(\delta^{NH} - \delta^H)}{\delta^{NH}} \quad (6)$$

Onde: “ $L\psi(\%)$ ” é o índice de fragilização percentual em função da redução de área; “ ψ_{NH} ” é a redução de área do corpo de prova não hidrogenado; “ ψ_H ” é a redução de área do corpo de prova hidrogenado; “ $L\delta(\%)$ ” é o índice de fragilização percentual em função da redução no alongamento; “ δ_{NH} ” é o alongamento do corpo de prova não hidrogenado; e “ δ_H ” o alongamento do hidrogenado.

4.3.6 Análise de Crussard-Jaoul Modificada (C-J)

A análise da taxa de encruamento (SHR – *Strain Hardening Rate*), em gráficos de “ $d\sigma_v/d\varepsilon_v$ ” por deformação verdadeira “ ε_v ”, pode ser uma ferramenta muito útil para a compreensão da evolução microestrutural e dos mecanismos de encruamento em materiais submetidos à deformação plástica. A tensão verdadeira “ σ_v ” e a deformação verdadeira “ ε_v ” são relacionadas com a tensão e a deformação de engenharia, segundo as equações (7) e (8) [131,132,137-139]:

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (7)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon) \quad (8)$$

Na região de encruamento uniforme, as curvas tensão-deformação podem ser representadas por uma relação potencial simples, dada pela equação (9) conhecida como equação de Ludwik, ou, assumindo-se uma tensão de escoamento “ σ_0 ” como mostrado na equação (10), também conhecida como equação de Ludwik-Hollomon [121,140,141]:

$$\sigma_v = K \cdot \varepsilon_v^n \quad (9)$$

$$\sigma_v = \sigma_0 + K \cdot \varepsilon_v^n \quad (10)$$

Onde a constante “ K ” e o expoente de encruamento “ n ” dependem da temperatura e da deformação. A partir das equações de Ludwik-Hollomon, a aplicação

do método de Crussard-Jaoul (C-J) reportado na década de 1950, apresenta a derivação das equações de Ludwik-Hollomon e abordagem na forma logarítmica, em relação à deformação verdadeira “ ε_v ”, tal como na equação (11) [142-144]:

$$\log (d\sigma_v/d\varepsilon_v) = \log (kn) + (n - 1) \log \varepsilon_v \quad (11)$$

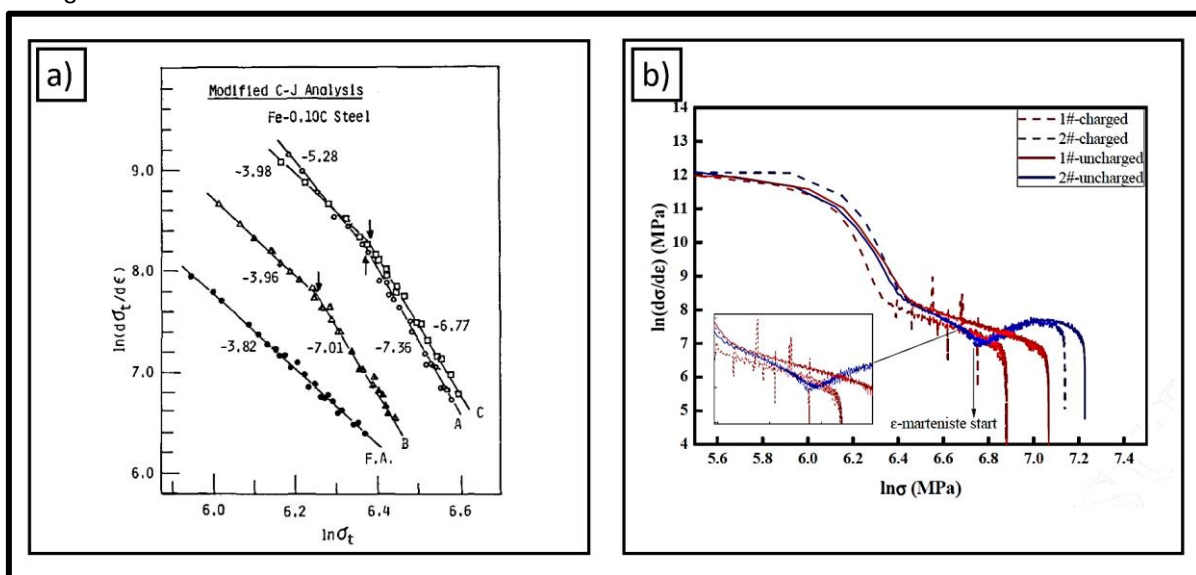
Pesquisas posteriores aplicaram esse método, e através do mesmo conseguiram averiguar o fenômeno de maclação do titânio e do zircônio policristalinos deformados em temperaturas criogênicas. Os diferentes estágios do processo de deformação foram representados por mudanças de inclinações na curva, associados às mudanças no comportamento das maclas. Muitos outros trabalhos vêm fazendo uso desse método na avaliação da deformação de aços inoxidáveis [143-145].

Contudo, em aços bifásicos, ou aços que apresentam mais de um mecanismo de deformação operante na região de encruamento uniforme, faz-se necessária uma análise modificada. Desenvolveu-se então a análise de Crussard-Jaoul (C-J) modificada (baseada na equação de Swift), que é apresentada na equação (12) [146,147]:

$$\ln \left(\frac{d\sigma_v}{d\varepsilon_v} \right) = (1 - n) \ln \sigma_v - \ln Kn \quad (12)$$

Na figura 25 são apresentados dois exemplos do uso da análise de Crussard-Jaoul modificada em aços *dual-phase*. No trabalho de Tomita [148] foi estudado um aço contendo 0,1% de carbono, com microestrutura composta por ferrita e martensita. Três tratamentos térmicos diferentes foram realizados de modo a modificar o tamanho dos grãos da ferrita, bem como a forma e a distribuição dos grãos da martensita. No trabalho de Li [149] foram estudados dois aços duplex diferentes, nas condições de material hidrogenado e não hidrogenado [148,149].

Figura 25 - Curvas de Crussard-Jaoul modificadas para: (a) Amostras de aço compostas por ferrita e martensita tratadas por três tratamentos térmicos diferentes. (b) Dois aços duplex hidrogenados e não hidrogenados.



Fonte: Adaptado de [148,149].

4.3.7 Análise Fractográfica e EBSD das Amostras Ensaeadas

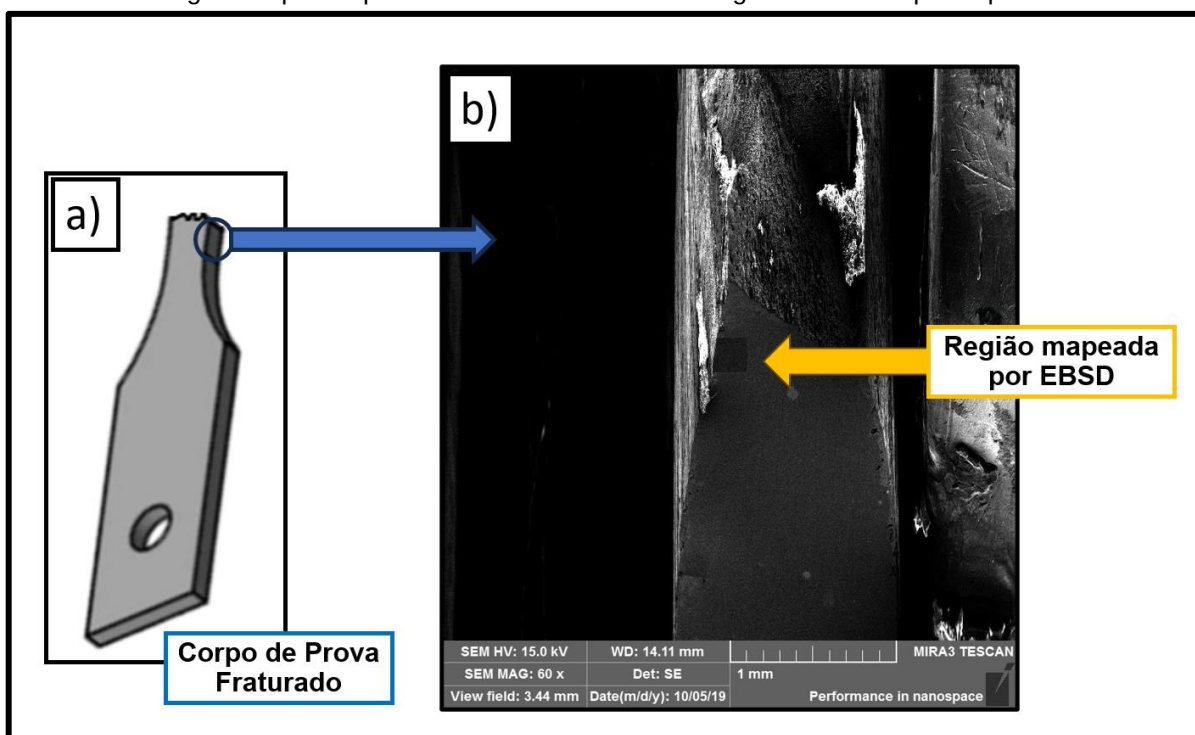
As imagens das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados na XTMS foram produzidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). Através dessas, foi possível não só caracterizar as superfícies de fratura, como também medir a área das superfícies de fratura com o auxílio do software ImageJ®. Com essas áreas medidas, calculou-se a redução de área percentual sofrida por cada corpo de prova ao fraturar. Também estimou-se a atenuação na redução de área ocasionada pela fragilização por hidrogênio para cada grau de pré-deformação estudado, conforme visto na equação (5), na forma do índice de fragilização por redução de área [131-136].

Além da fractografia, foi realizado o mapeamento por EBSD dos corpos de prova ensaiados. Os pormenores dessa técnica, bem como o procedimento necessário para o preparo das amostras para tal análise foram discutidos previamente no tópico 4.2.3. Os mapeamentos foram realizados nas faces longitudinais/laterais dos corpos de prova, em regiões muito próximas das pontas fraturadas. Essa escolha visou a investigação de áreas contendo elevada concentração de deformação, carregamento e defeitos infligidos à microestrutura, evidenciando os efeitos da pré-deformação, da contaminação com hidrogênio e do carregamento mecânico até a

fratura. Os mapeamentos por EBSD viabilizaram também a análise de microtextura [117,120].

Na figura 26, é possível observar em (a) a representação de uma das metades de um corpo de prova fraturado, onde a partir de (b) destaca-se a borda da face longitudinal do corpo de prova, na região mais próxima possível da superfície de fratura, a região escurecida que foi mapeada por EBSD.

Figura 26 - (a) Representação da região mapeada por EBSD em um corpo de prova fraturado. Em (b) destaca-se a região mapeada por EBSD na borda da face longitudinal do corpo de prova ensaiado.



Fonte: O autor.

4.3.7.1 Espessura da Camada Fragilizada e Difusividade

O hidrogênio que contamina o aço no carregamento catódico penetra sua superfície e difunde-se para o seu interior, mas a maior porção do hidrogênio ainda permanece numa camada subsuperficial. Consequentemente, quando do ensaio de tração, essa região mais saturada de hidrogênio irá colapsar primeiro. Ao ensaiar mecanicamente os corpos de prova hidrogenados, as superfícies de fratura do material hidrogenado apresentam uma morfologia que evidencia a fragilização de regiões mais externas.

Conhecendo-se a espessura dessa camada externa mais fragilizada, considerando-se que a maior parte do hidrogênio que contaminou o aço estava concentrado ali, e sabendo que o processo de hidrogenação decorreu pelo período de 168 horas, por meio de um rearranjo na 2ª Lei de Fick, considerando as condições de contorno, é possível estimar o coeficiente de difusão do hidrogênio que penetrou e fragilizou o corpo de prova hidrogenado através da equação (13) [12,54,68-70]:

$$D = \frac{d^2}{2 \cdot t} \quad (13)$$

Onde: “*d*” é a espessura da camada fragilizada; “*D*” é o coeficiente de difusão do hidrogênio no corpo de prova, e “*t*” é o tempo de duração do carregamento catódico.

4.3.8 Ajuste e Correção dos Perfis de Difração

Os parâmetros microestruturais que podem ser determinados a partir dos perfis de difração (quantidade de fases, tamanho médio de cristalito, microdeformação e densidade de discordâncias) advém de cálculos realizados com base em informações extraídas dos seus picos, como a posição, a intensidade, a largura à meia-altura e a intensidade integrada. O tratamento de correção dos perfis de difração foi feito por métodos matemáticos de modo a efetuar o ajuste dos picos, no intento de se reduzir ao mínimo possível eventuais fontes de erro, que influenciarão diretamente na qualidade dos resultados calculados. O software utilizado para o tratamento dos perfis de difração foi o X'Pert HighScore Plus®, da marca Malvern PANalytical®.

4.3.8.1 Correção do Fator Instrumental

Devido a necessidade de obtenção da largura intrínseca dos picos nos perfis de difração, fez-se necessária a correção do fator instrumental. Essa correção do erro instrumental foi feita por meio da equação (14), conhecida como equação de Cagliotti. A determinação do fator de erro instrumental foi realizada a partir de um padrão de Ítria (Y₂O₃) de elevada pureza. Quando da utilização do padrão de Ítria, pode se

considerar o alargamento causado pelos fatores da amostra desprezíveis, restando apenas a se realizar a correção do alargamento por fator instrumental [150].

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (14)$$

Onde: “ β ” é a largura integrada dos picos de difração; “ θ ” é o ângulo de difração e “ U ”, “ V ” e “ W ” são os coeficientes refináveis da equação.

Neste trabalho os perfis de difração foram ajustados com a utilização de uma função de distribuição pseudo-Voigt, que possui uma combinação linear das funções Lorentziana (ou de Cauchy) e Gaussiana. Em geral, as funções mais aplicadas para o ajuste de perfis de difração são as do tipo Gaussiana, Voigt, pseudo-Voigt e Pearson VII. Se os picos do perfil de difração forem aproximados por uma função Gaussiana, a correção dos perfis deve ser feita com a subtração dos quadrados das larguras integradas. Caso os picos sejam aproximados por uma função Lorentziana, a simples subtração das larguras integradas dos picos dos perfis de difração deve ser feita. Tal método é descrito pelas equações (15) e (16) [151-155]:

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} - \beta_{gL} \quad (15)$$

$$(\beta_{fG})^2 = (\beta_{hG})^2 - (\beta_{gG})^2 \quad (16)$$

Onde: “ β_f ” é a largura integrada intrínseca; “ β_h ” é a largura integrada experimental; “ β_g ” é a largura integrada instrumental; Os índices “ L ” e “ G ” discriminam as porções Lorentzianas e Gaussianas dos ajustes respectivamente.

Quando utilizada a função pseudo-Voigt, o software X’Pert HighScore Plus® é capaz de prover a separação dos coeficientes referentes às porções Gaussiana e Lorentziana dos perfis de difração da equação de Cagliotti. Por meio desse software, o perfil de difração ajustado da Ítria foi adotado como um “*template*” para o tratamento dos demais perfis, permitindo que todas essas considerações fossem realizadas quando aplicado um perfil de difração sob tal arquivo.

4.3.8.2 Correções pela Mudança nas Dimensões da Amostra e pela Absorção na XTMS

No decorrer dos ensaios mecânicos conduzidos na XTMS, os corpos de prova sofreram mudanças em suas dimensões. Os planos que promovem os picos de difração também acabavam sendo afetados por essa alteração dimensional. Estas alterações dimensionais podem ser atribuídas à deformação da amostra e a temperatura. Além disso, existe também o efeito da absorção do feixe difratado na XTMS. Esses fatores de erro também tornam necessárias correções na posição e na intensidade dos picos nos perfis de difração. Estas correções podem ser realizadas respectivamente com as equações (17) e (18) [151,156]:

$$\Delta(2\theta) = \tan^{-1} \left((\varepsilon) \left(\frac{t}{detd} \right) \left(\frac{\sin(2\theta_{obs})}{\sin(\omega)} \right) \right) \quad (17)$$

$$I(2\theta) = (I_{obs}(2\theta)) e^{-\left(1 + \left(\frac{\sin(\omega)}{\sin(2\theta - \omega)}\right)\right)} \quad (18)$$

Onde: “ $\Delta(2\theta)$ ” é a posição corrigida do ângulo de difração; “ $2\theta_{obs}$ ” é o ângulo observado; “ t ” é a espessura da amostra; “ ω ” é o ângulo do feixe incidente; “ ε ” é a deformação da amostra; “ $detd$ ” é a distância entre o centro do detector e região irradiada da amostra; “ $I(2\theta)$ ” é a intensidade ajustada; “ $I_{obs}(2\theta)$ ” é a intensidade integrada medida; “ θ ” é o ângulo corrigido do pico de difração.

Como os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente, e essa temperatura não variou durante os ensaios, é possível desconsiderar a influência da temperatura.

4.3.8.3 Quantificação das Fases

A quantificação das fases foi realizada pelo método da comparação direta na análise dos perfis de difração. Este método se baseia no princípio de que o somatório

das intensidades integradas dos picos de difração de determinada fase presente no perfil de difração do material será proporcional à fração volumétrica da fase [157,158].

4.3.8.4 Tamanho Médio de Cristalito, Microdeformação e Densidade de Discordâncias

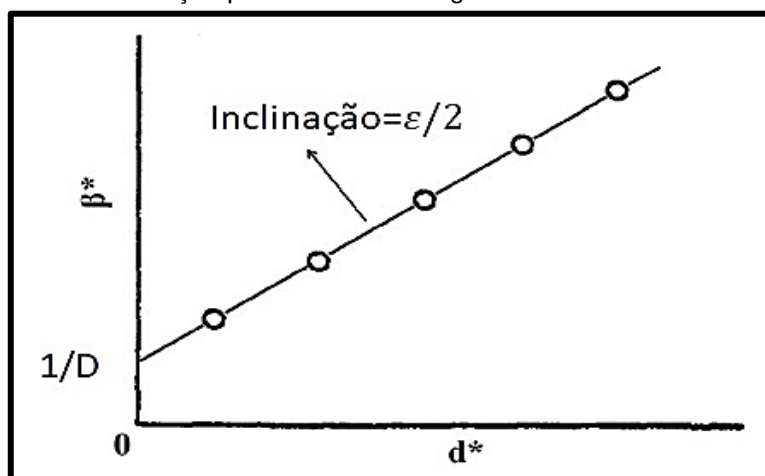
Os cálculos para a determinação do tamanho médio de cristalito e a microdeformação foram realizados seguindo o método de Williamson-Hall. Este método possibilita que seja feita a separação das contribuições relacionadas ao tamanho dos cristalitos e da microdeformação da rede cristalina nos perfis de difração. O método baseia-se na construção de um gráfico, por isso, é conhecido também como “*Williamson-Hall plot*”. Seu cálculo é feito de acordo com a equação (19) [151,159]:

$$\beta^* = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon}{2} d^* \quad (19)$$

Onde: “ β ” é a largura a meia altura do pico analisado; “ λ ” é o comprimento de onda da radiação incidente; “ D ” é o tamanho de cristalito aparente; “ ε ” é a microdeformação aparente; “ $d^* = 1/d$ ” é a distância interplanar.

Considerando esta relação, ao se plotar um gráfico de “ β^* ” em função de “ d^* ” é possível obter o tamanho médio de cristalito “ t ” a partir do coeficiente linear de uma reta ajustada entre os pontos. Enquanto que a microdeformação residual média pode ser determinada a partir do coeficiente angular dessa reta ajustada. Por mais que existam métodos matemáticos com maior precisão para estimativa do tamanho médio de cristalito e da microdeformação aparente, o método de Williamson-Hall permite uma estimativa qualitativa da elevada anisotropia na microdeformação. Este método é incluso no software utilizado no tratamento dos perfis de difração. Na figura 27 apresenta-se um exemplo de uma reta ajustada determinada pelo método de Williamson-Hall e que permite o cálculo destes parâmetros [137,157,159].

Figura 27 - “Williamson-Hall plot”, onde o tamanho de cristalito pode ser obtido pelo coeficiente linear da reta e a microdeformação pelo coeficiente angular.



Fonte: Adaptado de [136].

O método de Williamson-Hall postula que o alargamento dos picos nos perfis de difração é proporcional à microdeformação “ ε ”, segundo a equação (20) [159,160]:

$$\beta \cos \theta = 2\varepsilon \sin \theta \quad (20)$$

Conhecendo-se a microdeformação para ferrita e austenita, é possível estimar a densidade de discordâncias presente em suas microestruturas, como visto na equação (21) para a estrutura CCC da ferrita, e na equação (22) para a estrutura CFC da austenita [161]:

$$\rho = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\varepsilon}{0,258 b} \right)^2 \quad (21)$$

$$\rho = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\varepsilon}{0,244 b} \right)^2 \quad (22)$$

Onde: “ ρ ” é a densidade de discordâncias, “ ε ” é a microdeformação aparente, e (b) é o vetor de burgers (0,248 nm para a CCC e 0,254 nm para a CFC).

Trabalhos anteriores já utilizaram com sucesso o método de Williamson-Hall na análise dos seus perfis de difração, inclusive no estudo de aços contaminados com hidrogênio, como o inoxidável duplex SAF 2205, e o austenítico AISI 316 [160,162].

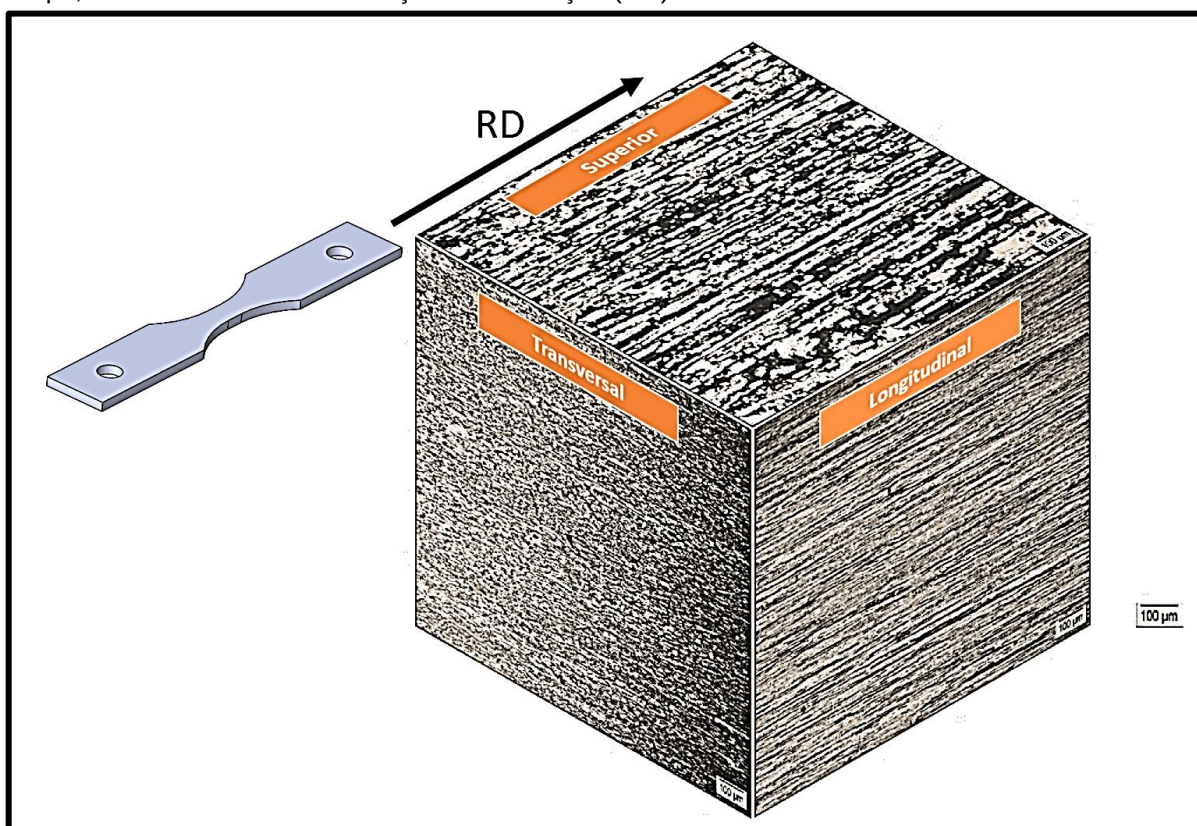
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL

5.1.1 Análise Metalográfica

Na figura 28 é exibida uma composição em forma de cubo, constituída por micrografias provenientes de amostras das três diferentes faces da chapa inicial (superior, longitudinal e transversal), de modo a exemplificar o arranjo microestrutural observado nas faces da chapa. Estas micrografias foram produzidas por ataque com imersão em reagente Beraha II modificado. Ao lado deste cubo é representado um corpo de prova posicionado com suas faces alinhadas de acordo com a orientação da direção de laminação (RD - *rolling direction*).

Figura 28 - Cubo construído a partir de micrografias de amostras das diferentes faces da chapa do UNS S32750 como recebido. Ao lado, exemplo da orientação adotada para os corpos de prova cortados da chapa, alinhados conforme a direção de laminação (RD).



Fonte: O autor.

No ataque com o reagente Beraha II modificado, a camada de filme que se forma recobre as superfícies das amostras atacadas garantindo-lhes uma tonalidade marrom, de modo que, quando observadas em microscópio óptico os grãos da matriz ferrítica apresentem aparência mais escura, enquanto que os grãos de austenita são os grãos mais claros. A microestrutura apresentou o arranjo morfológico comumente observado em produtos laminados, composto por grãos de ferrita e austenita alongados e orientados de acordo com a direção de laminação nas faces superior e longitudinal, ao passo que, os grãos das faces longitudinal e transversal tem suas distâncias interlamelares mais reduzidas [3,13].

Na figura 29 tem-se a micrografia de uma amostra referente a face superior da chapa inicial, obtida via ataque por imersão em reagente Beraha II modificado. Assim como na figura 28, os grãos mais claros são pertencentes à austenita, e os mais escuros à ferrita, dispostos em uma morfologia lamelar e orientados de acordo com a direção de laminação [114].

Figura 29 - Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada com o reagente Beraha II modificado.

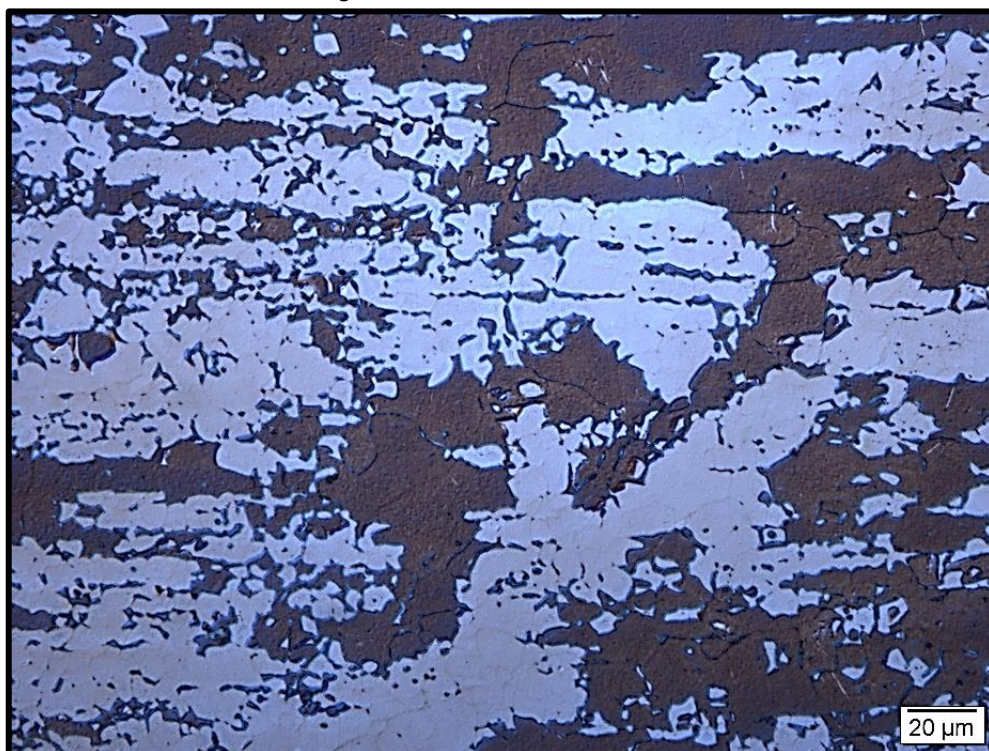


Fonte: O autor.

Na figura 30 observa-se a micrografia de uma amostra proveniente da face superior da chapa inicial, mas com maior ampliação e com a aplicação do filtro

Nomarski na concepção da imagem. O sistema de contraste por interferência diferencial (DIC – *Differential Interference Contrast*), também conhecido como filtro Nomarski pode gerar o contraste na imagem final de acordo com a anisotropia microestrutural do material, ou por variações no relevo da superfície da amostra [163].

Figura 30 - Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada com o reagente Beraha II modificado, com uso do filtro Nomarski.



Fonte: O autor.

As fases observadas nas imagens captadas com o filtro Nomarski tiveram o seu padrão de cores e tonalidades alterado. As imagens que antes tinham um tom marrom, quando submetidas ao filtro Nomarski passaram a exibir tons azulados. No filtro Nomarski, as regiões mais escuras correspondem aos grãos de austenita, enquanto que as regiões mais claras são os grãos de ferrita. A composição morfológica da microestrutura foi a mesma vista nas figuras 28 e 29, formada por grãos austeníticos dispersos em meio à matriz ferrítica. Com o filtro Nomarski foi possível observar diferentes características topográficas na superfície da amostra em função do tipo de grão observado. Os grãos austeníticos destacaram-se com um relevo mais rugoso e aparentemente mais elevado, enquanto que os grãos ferríticos apresentam superfícies menos rugosas e de baixo relevo.

O filtro Nomarski aplicado nas amostras atacadas por imersão no reagente Beraha II delimitou os contornos de grão formados nas interfaces austenita/austenita e ferrita/ferrita através de distinções no relevo da superfície, diferente das imagens sem o filtro, que diferenciaram as fases, mas não evidenciaram tanto os contornos de grão entre dois grãos austeníticos ou dois grãos ferríticos.

Além do ataque com o reagente Beraha II modificado, realizou-se também o ataque oxidante por aquecimento em chama (*heat tinting*). Esse ataque é feito pelo aquecimento da amostra em temperaturas na faixa entre 250°C e 300°C. Na figura 31 é exibida uma micrografia obtida com este tipo de ataque, proveniente de uma amostra da face superior da chapa inicial.

Figura 31 - Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada por aquecimento com chama incidente.



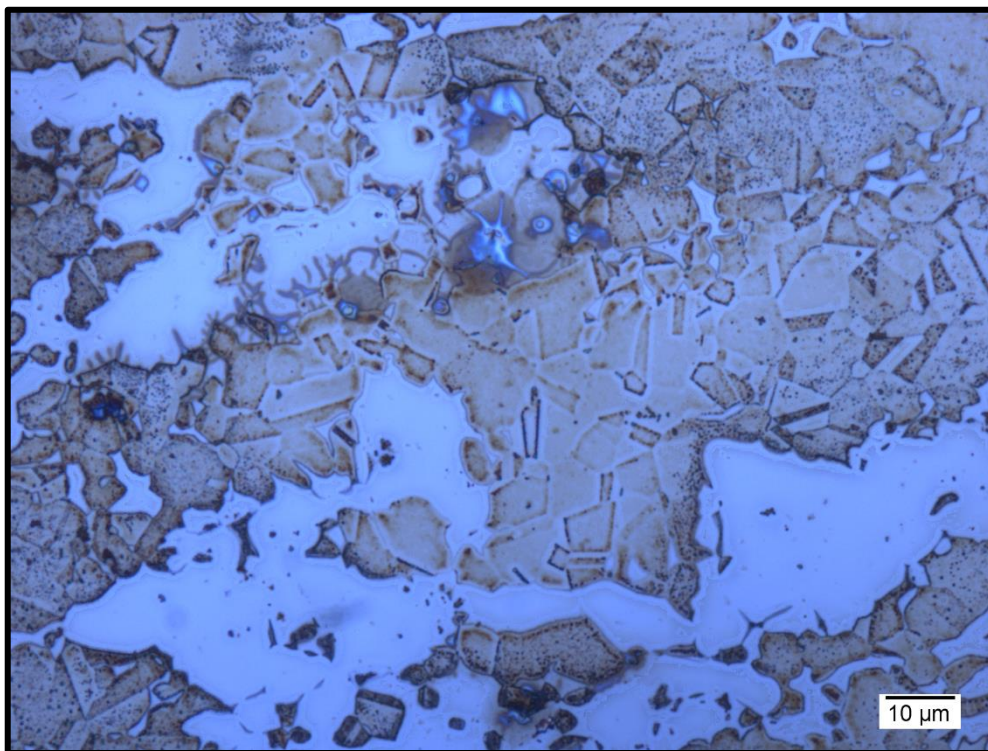
Fonte: O autor.

Nessa imagem sem o filtro Nomarski, a ferrita corresponde às regiões marrons, enquanto que as regiões esbranquiçadas são a parcela austenítica da microestrutura. Morfologicamente, o que se observa novamente são os grãos de ferrita e austenita alongados e orientados de acordo com a direção de laminação da chapa. A força motriz que promove a revelação dos contornos de grão no ataque por aquecimento em chama é oriunda da diferença na capacidade de oxidação entre os

grãos ferríticos e austeníticos. Importante ressaltar que a formação da camada de filme de óxido superficial pode ocorrer de forma heterogênea ao longo da superfície atacada, do mesmo modo que nos ataques por imersão em reagente [115].

Na figura 32 é apresentada uma micrografia obtida a partir de uma amostra da face superior da chapa inicial submetida ao ataque oxidante por aquecimento em chama, com a aplicação do filtro Nomarski. Nessa micrografia, os grãos de ferrita e austenita foram diferenciados pela tonalidade de azul exibida. As regiões de azul mais escuro correspondem aos grãos austeníticos, enquanto que as regiões de tonalidade azul mais claras são atribuídas a fase ferrítica.

Figura 32 - Micrografia da face superior da chapa do UNS S32750 como recebido, amostra atacada por aquecimento com chama incidente, com utilização de filtro Nomarski.



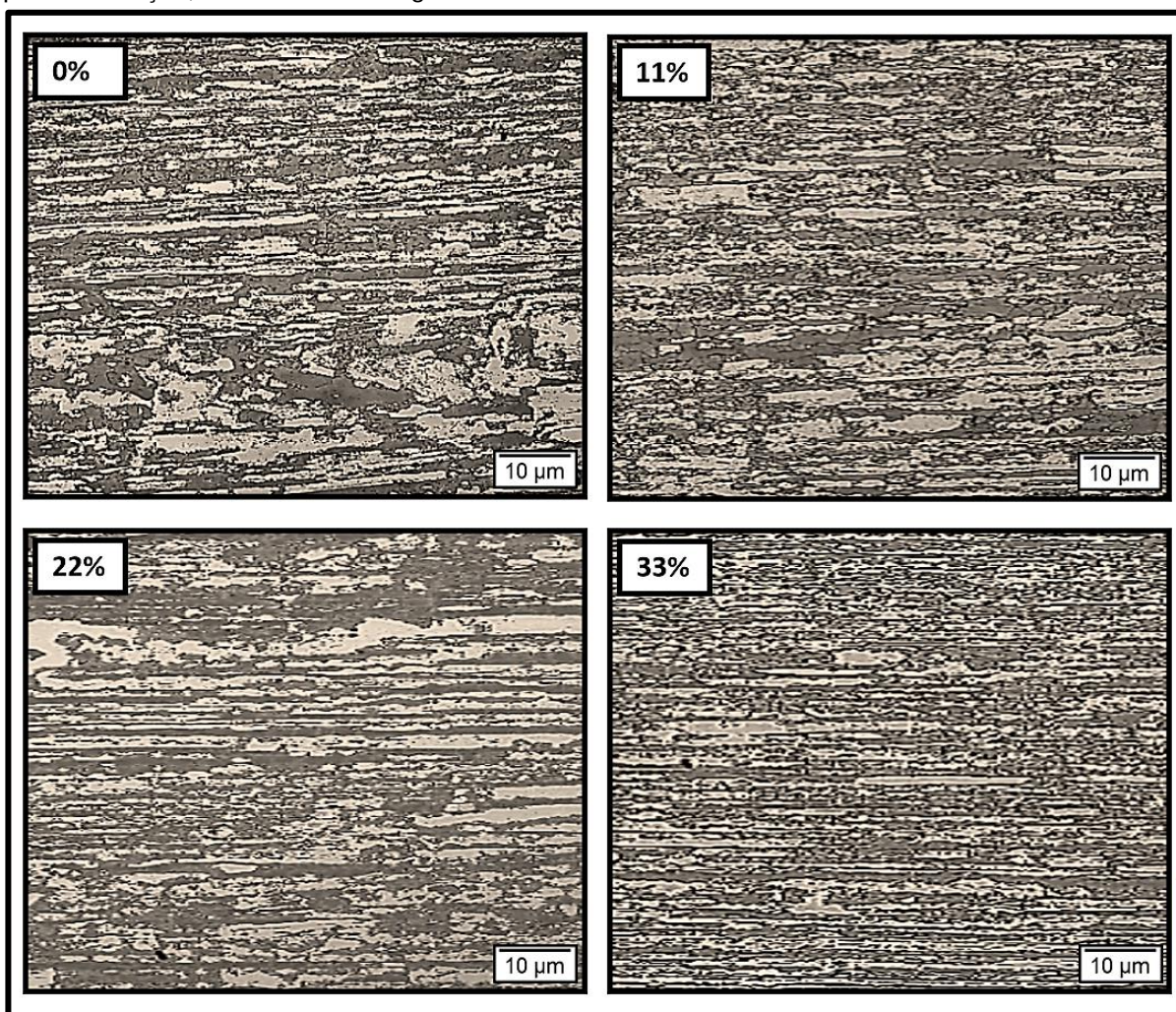
Fonte: O autor.

A utilização do filtro Nomarski na observação da microestrutura da amostra atacada por aquecimento com chama revelou os contornos de grão nas interfaces ferrita/austenita, mas não evidenciou as interfaces ferrita/ferrita ou austenita/austenita. Entretanto, o filtro Nomarski permitiu a observação da presença de maclas nas regiões mais escuras da microestrutura, atribuídas aos grãos austeníticos. Como o material

observado encontra-se em condição inicial, é possível concluir que estas maclas se tratam de maclas de recozimento, características da microestrutura austenítica.

Na figura 33 são exibidas micrografias das faces longitudinais oriundas de amostras pré-deformadas, com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação, atacadas com o reagente Beraha II modificado.

Figura 33 - Micrografias das faces longitudinais de amostras do UNS S32750 com diferentes graus de pré-deformação, atacadas com reagente Beraha II modificado.



Fonte: O autor.

A prática metalográfica desenvolvida com as amostras pré-deformadas seguiu os mesmos procedimentos realizados nas amostras em condição inicial, desde as etapas de lixamento e polimento, até o ataque por imersão. Nestas micrografias não foi usado o filtro Nomarski. Os grãos de ferrita são identificados como os grãos de tonalidade marrom mais escura, enquanto que os grãos de austenita são os marrons

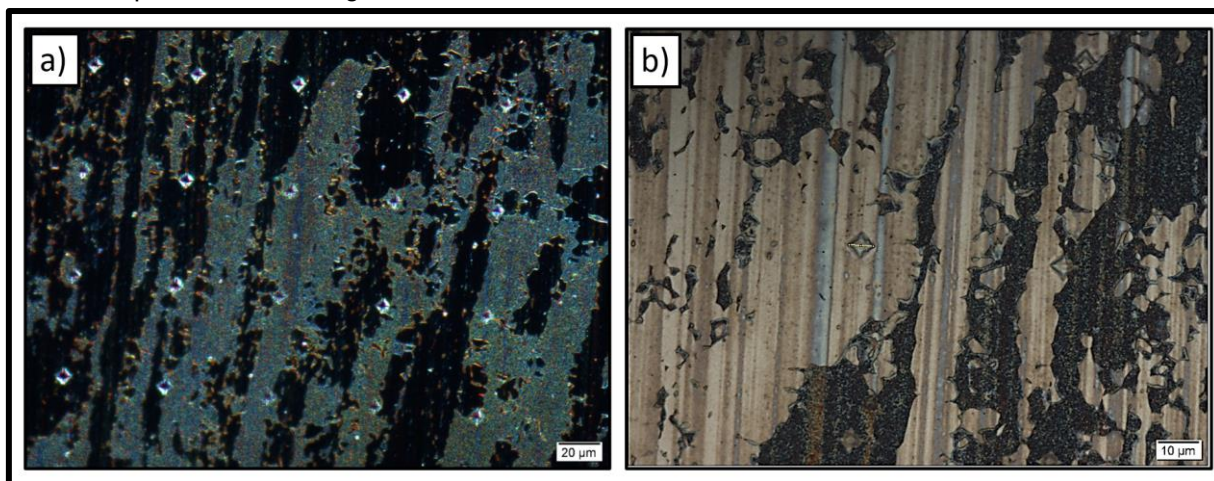
mais claros. As microestruturas observadas podem ser descritas como arranjos lamelares compostos por grãos de austenita dispersos pela matriz ferrítica [114].

Estas micrografias produzidas a partir das amostras pré-deformadas foram captadas com a mesma ampliação, de modo que, é possível observar o refino nas distâncias interlamelares conforme aumenta o grau de pré-deformação. A condição de 0% é aquela onde a chapa não foi laminada, apenas fresada, enquanto que nas condições de 11%, 22% e 33% o material foi laminado com reduções de espessura cada vez maiores.

5.1.2 Microdureza

Na figura 34 é exibida em (a) uma das malhas de microindentações produzidas para viabilizar as medidas de dureza das fases da chapa do aço UNS S32750, enquanto que em (b) é mostrada uma das microindentações cuja diagonal foi medida, marcada pelo software ImageJ®.

Figura 34 - Microindentações usadas para as medidas de microdureza das fases do UNS S32750 na condição inicial: (a) Uma das malhas produzidas; (b) Uma das microindentações com sua diagonal destacada pelo software ImageJ®.



Fonte: O autor.

Dentre as 72 microindentações produzidas, 14 estavam posicionadas exclusivamente sobre grãos ou de ferrita ou de austenita, permitindo que a medida de suas diagonais fosse contabilizada para o cálculo da microdureza Vickers de uma das fases. As microdurezas medidas foram de 228 HV para a ferrita e 298 HV para a austenita, com desvio padrão de 2,7 e 3,6 respectivamente. Os valores médios de

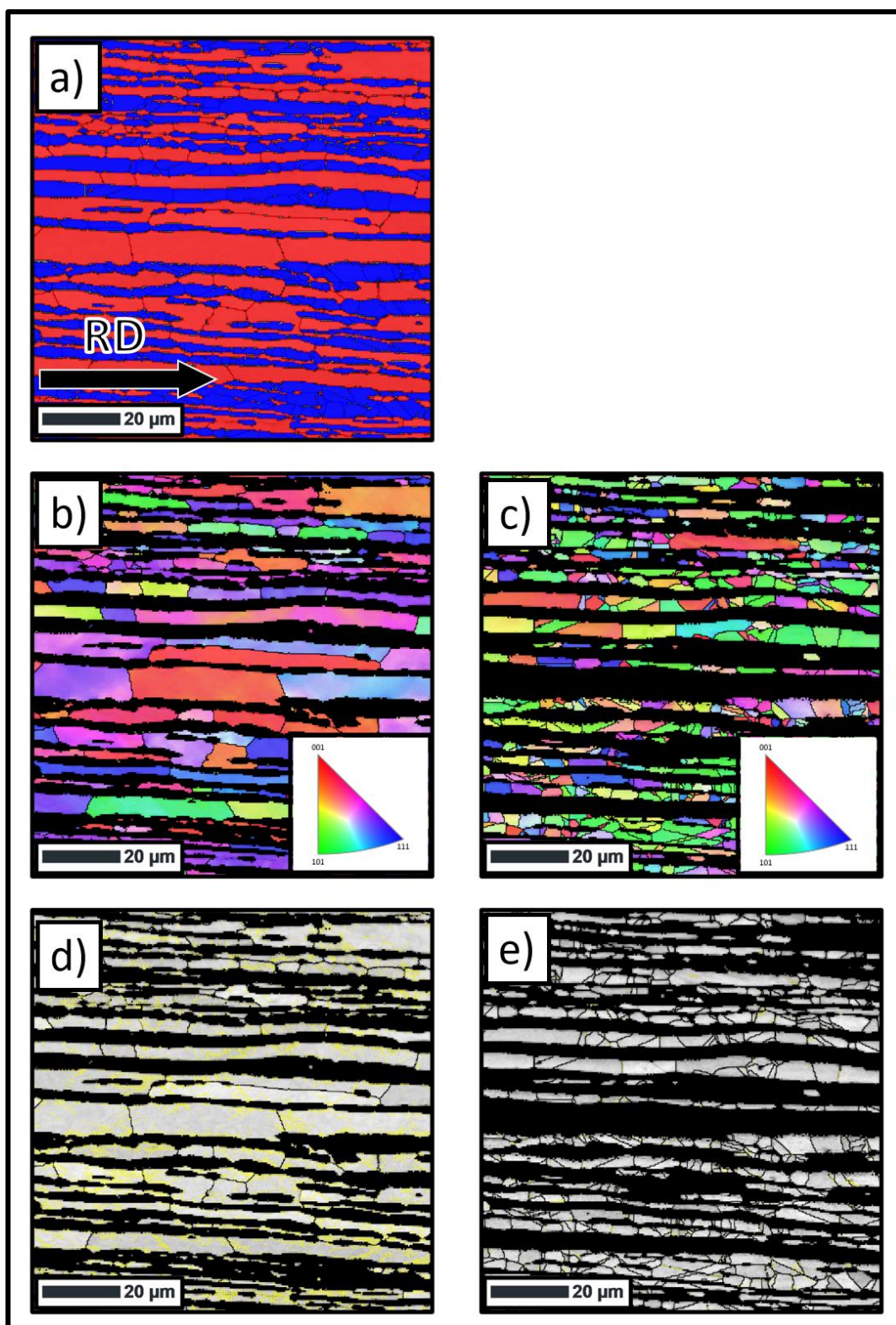
dureza da ferrita foram inferiores aos valores da austenita, possivelmente influenciados pelas diferentes características microestruturais e capacidade de deformação plástica de ferrita e austenita, assim como pelo nitrogênio dissolvido em solução sólida na austenita.

5.1.3 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*)

Na figura 35 são apresentados os mapas de EBSD obtidos de uma amostra da face superior da chapa inicial. Em (a) temos o mapa de fases; em (b) o mapa de orientações que apresenta a orientação cristalográfica dos grãos de ferrita; em (c) o mapa de orientações dos grãos de austenita; em (d) o mapa de contraste de banda (BC - *Band Contrast*) dos grãos de ferrita; e por fim, em (e) o mapa de contraste de banda dos grãos de austenita.

No mapa de fases visto em (a) os grãos são identificados e separados com diferentes cores de acordo com a fase à que pertencem. Em vermelho estão os grãos de ferrita, e em azul os grãos de austenita. Neste mapa é possível observar a orientação da direção de laminação (RD - *Rolling Direction*), bem como a morfologia lamelar dos grãos de austenita e ferrita.

Figura 35 - EBSD de amostra do UNS S32750 como recebido: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (c) Mapa de orientações dos grãos de austenita; (d) Mapa de contraste de banda da ferrita; (e) Mapa de contraste de banda da austenita.



Fonte: O autor.

Os mapas mostrados em (b) e (c) são os mapas de orientações, os quais apresentam as diferentes orientações dos grãos ferríticos em (b), bem como as dos austeníticos em (c), de acordo com suas cores. As orientações dos grãos podem ser interpretadas de acordo com o triângulo de cores RGB presente no canto inferior direito, que indica a orientação cristalográfica representada por cada cor no mapa. Nesses mapas, é possível observar mudanças de orientação gradativas dentro de alguns grãos devido à distorções do reticulado, por meio do gradiente de cores dentro de um mesmo grão.

Os mapas apresentados em (d) e (e) são os mapas de contraste de banda derivados dos grãos ferríticos e austeníticos respectivamente, nos quais foram destacados os contornos de baixo ângulo em amarelo (com ângulos maiores que 2° e menores que 15°). Percebe-se que os contornos de baixo ângulo, decorrentes de pequenos desarranjos no reticulado dos cristais, estão alocados em maior quantidade nos grãos de ferrita do que nos grãos de austenita [117,164-166].

De modo a evitar deturpações nos resultados, em nenhuma das análises envolvendo o mapeamento por EBSD apresentadas neste trabalho foi aplicado o artifício de redução de ruído (*noise reduction*), ou qualquer iteração entre pontos vizinhos com o intuito de diminuir o número de pontos não indexados nos mapas. Na tabela 7 são apresentados alguns dos resultados desse mapeamento por EBSD do material inicial.

Tabela 7 - Quantidade de fases, tamanho de grão, contraste de banda médio e MAD médio do UNS S32750 em condição inicial.

<i>Parâmetro</i>	<i>CCC (Ferrita)</i>	<i>CFC (Austenita)</i>
Quantidade de Fase (%)	56,9	43,1
Tamanho de Grão (μm)	5,3 +/- 3,8	2,9 +/- 1,4
Contraste de Banda Médio	143	144
MAD Médio	0,62	0,55
Não indexações (%)	6,9	

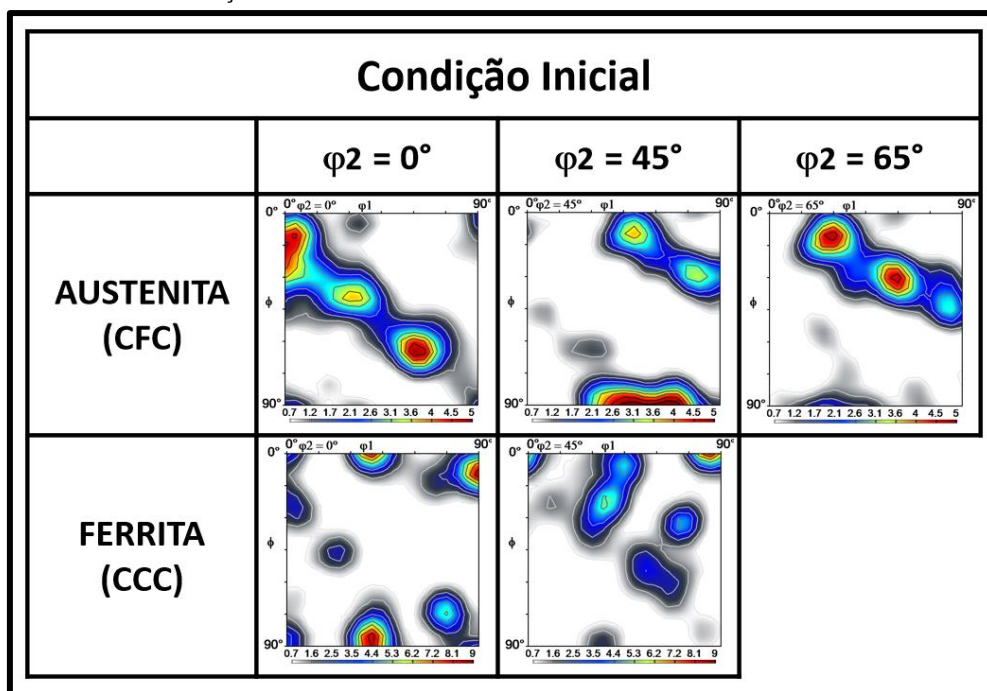
Fonte: O autor.

O tamanho de grão médio para os grãos de ferrita foi de 5,3 μm , enquanto que para os grãos de austenita foi de 2,9 μm . A proporção entre as fases foi de 56,9% de ferrita e 43,1% de austenita. O contraste de banda médio foi equivalente a 143 para as regiões ferríticas, e 144 para as austeníticas. O desvio médio angular (MAD - *Mean Angular Deviation*) ficou em 0,62 para a ferrita, e 0,55 para a austenita. O MAD médio

é um índice que quantifica o grau de desalinhamento angular entre as bandas captadas em relação aos ângulos teóricos presentes na base de dados do software, de acordo com a estrutura cristalina do material mapeado. Valores elevados de MAD podem indicar a presença de tensões residuais no reticulado ou de elevada densidade de defeitos na rede. Para se considerar uma boa indexação, valores de MAD menores que 1,0 são desejados. Por fim, o índice de não indexações (*zero solutions*) total do mapa foi de 6,9% [165,166].

De modo a avaliar a presença de componentes de textura no material como recebido, na figura 36 são exibidas as Funções de Distribuição de Orientações (FDO) projetadas a partir dos mapas de EBSD vistos na figura 35. Para os aços duplex, as seções de ϕ_2 mais comumente analisadas na ferrita são as de $\phi_2 = 0^\circ$ e $\phi_2 = 45^\circ$, enquanto que na austenita, além de 0° e 45° costuma-se verificar $\phi_2 = 65^\circ$. Os ábacos usados na interpretação das FDO deste trabalho encontram-se no Anexo A [118,164].

Figura 36 - Principais FDO da ferrita e da austenita no UNS S32750 em amostra do material em condição inicial.



Fonte: O autor.

Nas FDO da austenita a máxima intensidade percebida entre as componentes de textura identificadas foi igual a 5. Na seção de $\phi_2 = 0^\circ$ identificou-se a presença das componentes $(0\ 1\ 3)\ [1\ 0\ 0]$, $(0\ 1\ 0)\ [1\ 0\ 0]$ (textura Cubo), $(0\ 1\ 1)\ [2\ \bar{1}\ 1]$ (textura Latão) e $(0\ 2\ 1)\ [1\ \bar{1}\ 2]$. Na FDO de $\phi_2 = 45^\circ$ foram identificadas as componentes $(0\ 0$

1) $[0 \bar{1} 0]$ (textura Cubo), $(1 \ 1 \ 2) [\bar{1} \bar{1} 1]$ (textura Cobre), $(1 \ 1 \ 0) [0 \ 0 \ 1]$ (textura Goss) e $(1 \ 1 \ 0) [1 \ \bar{1} \ 2]$. Na FDO de $\varphi_2 = 65^\circ$ foram encontradas as componentes $(0 \ 0 \ 1) [\bar{2} \ \bar{3} \ 0]$, $(2 \ 1 \ 3) [\bar{1} \ \bar{1} \ 1]$ e $(2 \ 1 \ 2) [\bar{2} \ \bar{2} \ 3]$.

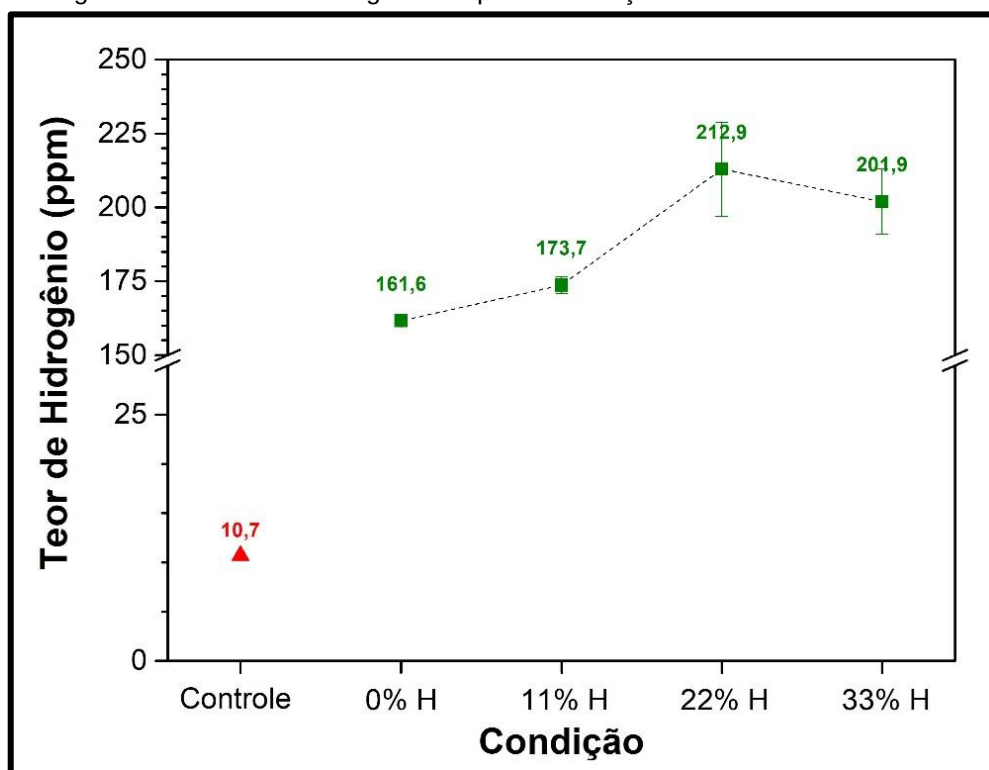
Dentre as seções de φ_2 da ferrita a máxima intensidade detectada foi equivalente a 9. Na FDO de $\varphi_2 = 0^\circ$ identificou-se as componentes $\{0 \ 0 \ 1\} \langle 0 \ 1 \ 0 \rangle$ e $\{0 \ 0 \ 1\} \langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$. Em $\varphi_2 = 45^\circ$ as componentes encontradas foram $(0 \ 0 \ 1) [0 \ \bar{1} \ 0]$, $(1 \ 1 \ 2) [1 \ \bar{3} \ 1]$ e $\{0 \ 0 \ 1\} \langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$.

A ferrita deformada à frio possui componentes características, como as fibras α (DL) e γ (DN), entretanto, nessa amostra em condição inicial tais fibras não foram detectadas, provavelmente por terem sido eliminadas em um tratamento térmico da chapa, restando apenas orientações isoladas. Ainda assim, essas componentes isoladas apresentaram intensidade ligeiramente superior às componentes identificadas na austenita, que por sua vez apresentou suas componentes mais características, como as texturas do tipo Goss, Latão e Cobre.

5.2 MEDIDA DO TEOR DE HIDROGÊNIO TOTAL

Na figura 37 são apresentados os resultados obtidos a partir da análise do teor de hidrogênio total contido pelos bastonetes hidrogenados do aço inoxidável super duplex UNS S32750. Os valores estão em ppm (partes por milhão), indicando a massa (em gramas) de hidrogênio presente em 10^6 gramas do material analisado.

Figura 37 - Resultados da análise do teor de hidrogênio total contido pelas amostras hidrogenadas com diferentes graus de pré-deformação.



Fonte: O autor.

As amostras hidrogenadas apresentaram incremento considerável no teor de hidrogênio em comparação com a amostra não hidrogenada, aqui referenciada como “controle” que continha 10,7 ppm. A amostra sem pré-deformação (0%) possuía 161,6 ppm. Os teores de hidrogênio contido continuaram aumentando para as amostras de 11% e 22% de pré-deformação, 173,7 ppm e 212,9 ppm respectivamente. Para 33% de pré-deformação notou-se um decréscimo no teor de hidrogênio, com um valor equivalente a 201,9 ppm, mas ainda dentro da margem do desvio padrão com a medida de 22%. É possível supor que entre 22% e 33% de pré-deformação o material atingiu um patamar de estabilidade no teor de hidrogênio contido, aliado ao aumento na densidade de defeitos, no qual a região subsuperficial atingiu a saturação de hidrogênio, dificultando e até mesmo barrando a entrada de mais átomos contaminantes. Sendo esse valor, resultado de uma flutuação, ainda dentro da margem de desvio padrão entre as amostras com 22% e 33% de pré-deformação.

Hadam [167] verificou que quão maior o grau de pré-deformação em aços, maior também é a concentração de hidrogênio contido pelas amostras ensaiadas. O teor de hidrogênio difusível no material tende a manter-se praticamente constante, independentemente do quanto tenha sido trabalho à frio, o aumento na concentração

de hidrogênio em aços e ligas deformados corresponde principalmente a quanto hidrogênio é aprisionado pelas armadilhas na microestrutura [167].

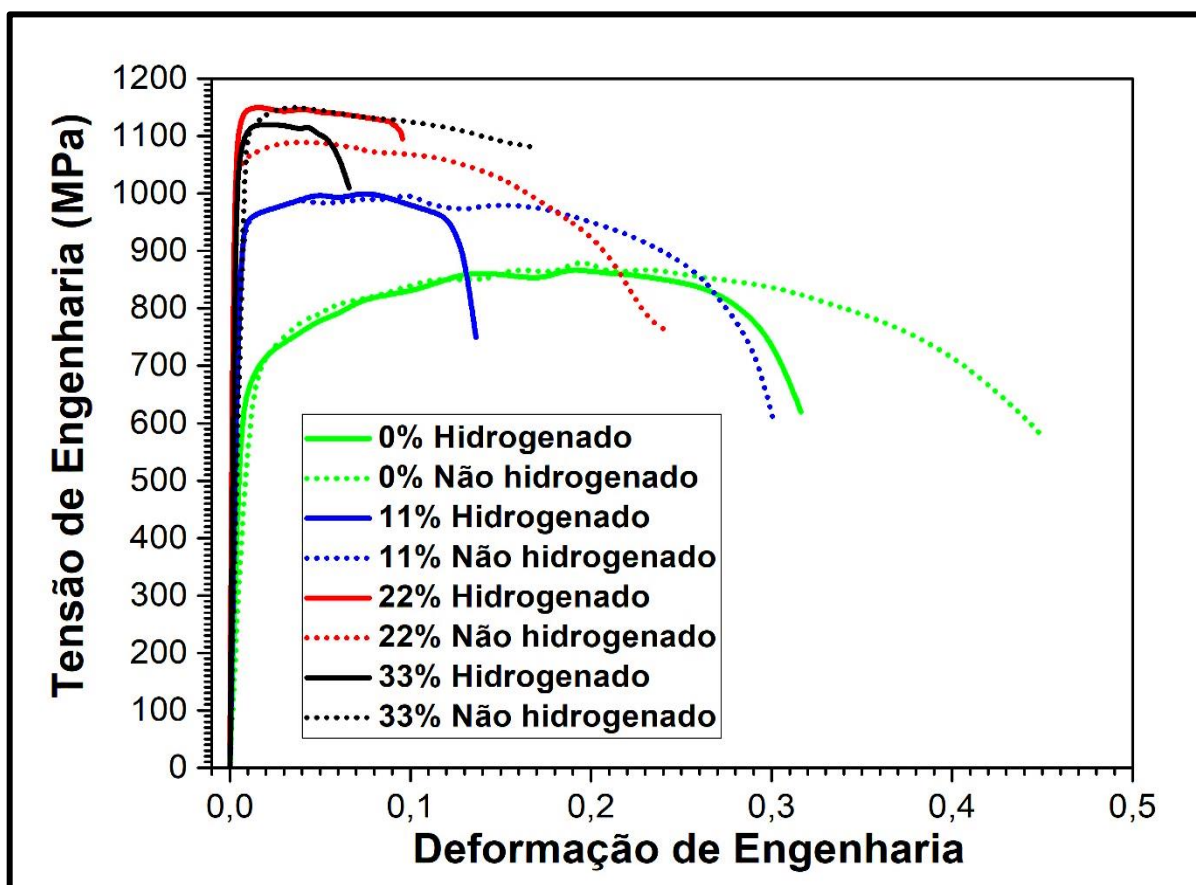
Chen *et al.* [168] constataram que a pré-deformação compromete a camada passivante de óxido na superfície do metal. Essa camada além de proteger o aço da oxidação, dificulta a adsorção e a penetração do hidrogênio, e quando afetada pelo trabalho à frio, promove o surgimento de regiões da superfície metálica expostas, facilitando o acesso do hidrogênio ao metal [168].

5.3 RESULTADOS MECÂNICOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO

Na figura 38 são mostradas as curvas de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia resultantes dos ensaios de tração uniaxial dos corpos de prova do aço UNS S32750 realizados na estação experimental XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station*). A partir desses resultados averiguou-se a influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio no aço estudado.

Foram ensaiados corpos de prova com quatro graus de pré-deformação (0%, 11%, 22% e 33%), hidrogenados e não hidrogenados. Na figura 38, os resultados dos ensaios dos corpos de prova não hidrogenados aparecem na forma de linhas tracejadas, enquanto que os resultados dos hidrogenados são representados por linhas contínuas. Os resultados advindos dos corpos de prova com 0% de pré-deformação têm suas curvas em verde. Para 11% os resultados estão em azul, os resultados de 22% estão em vermelho e os de 33% em preto.

Figura 38 - Curvas tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia dos ensaios de tração realizados na XTMS.



Fonte: O autor.

Os resultados dos ensaios mecânicos confirmaram que o carregamento por hidrogênio no UNS S32750 promoveu a redução na deformação total dos corpos de prova hidrogenados em todos os graus de pré-deformação estudados. As reduções na ductilidade e na tenacidade dos hidrogenados evidenciam a ocorrência do fenômeno de fragilização, em vista da redução na área abaixo da curva tensão-deformação apresentada pelos corpos de prova hidrogenados, em comparação com seus pares de mesmo grau de pré-deformação não contaminados com hidrogênio.

Na tabela 8 é apresentado o levantamento dos principais parâmetros avaliados a partir dos resultados dos testes mecânicos. Para cada uma das curvas tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia resultantes dos ensaios mecânicos são destacados os valores de tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência e alongamento percentual total. Além desses resultados, a última coluna do lado direito da tabela apresenta também os valores calculados da redução de área na região de estricção/fratura dos corpos de prova. A redução de área foi calculada a partir da medida das dimensões das superfícies de fratura (realizada na

análise fractográfica) considerando-se a redução percentual que ocorreu na região da fratura (estricção) com as dimensões conhecidas dos corpos de prova.

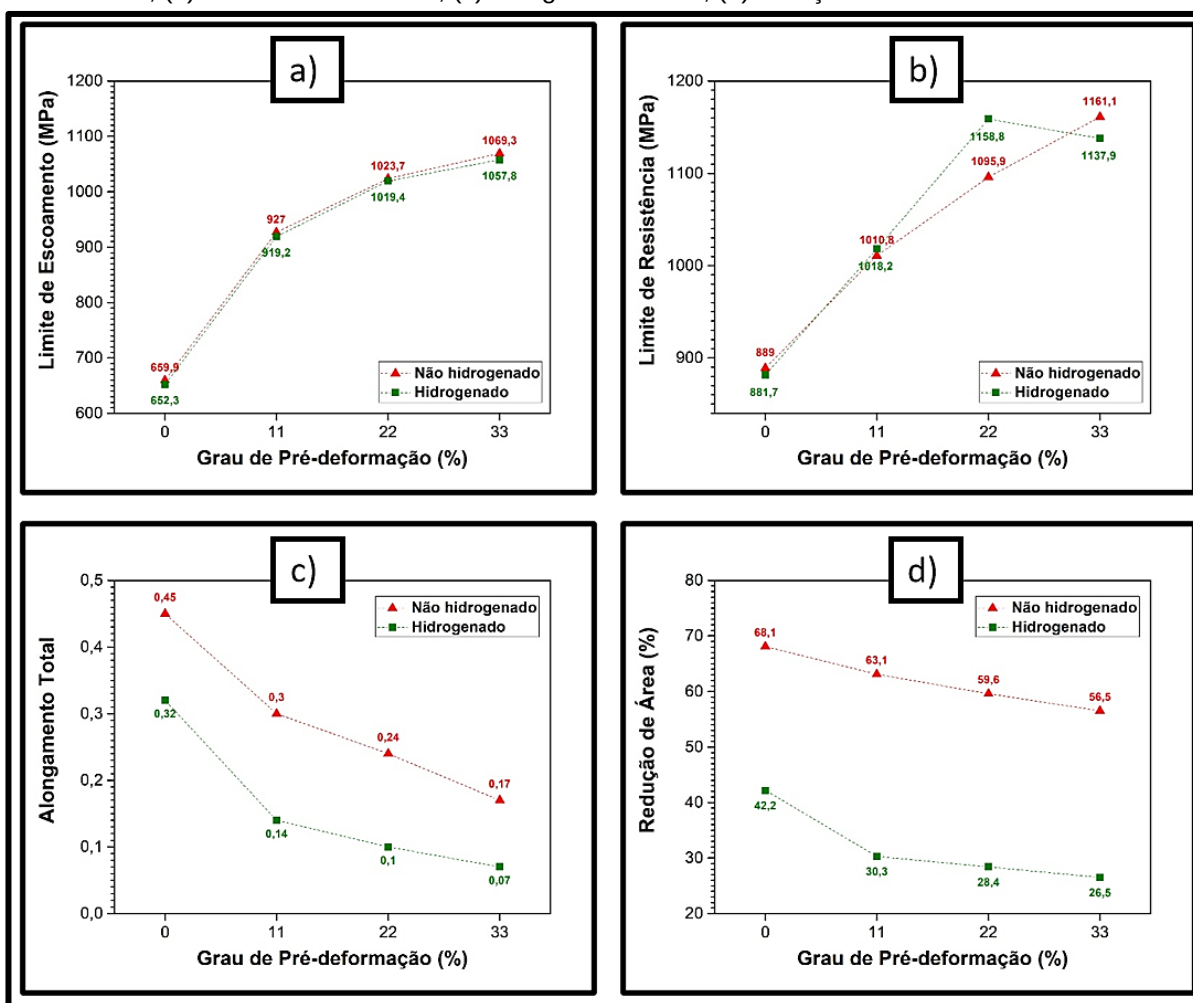
Tabela 8 - Parâmetros avaliados a partir dos ensaios de tração na XTMS.

<i>Pré-deformação</i>	<i>Condição</i>	σ_{Lesc} (MPa)	σ_{LRT} (MPa)	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Redução de Área (%)</i>
0%	Não hydrogenado	659,9	889,0	45	68,1
	Hydrogenado	652,3	881,7	32	42,2
11%	Não hydrogenado	927,0	1010,8	30	63,1
	Hydrogenado	919,2	1018,2	14	30,3
22%	Não hydrogenado	1023,7	1095,9	24	59,6
	Hydrogenado	1019,4	1158,8	10	28,4
33%	Não hydrogenado	1069,3	1161,1	17	56,5
	Hydrogenado	1057,8	1137,9	7	26,5

Fonte: O autor.

Os gráficos exibidos na figura 39 ilustram a evolução dos parâmetros apresentados na Tabela 8, correlacionando-os de acordo com os graus de pré-deformação estudados (0%, 11%, 22% e 33%) e com a condição do material ensaiado (não hydrogenado ou hydrogenado). Em (a) é representada a evolução do limite de escoamento; em (b) o limite de resistência à tração (LRT); em (c) está o alongamento total (em valores absolutos); e em (d) a redução de área.

Figura 39 - Evolução de parâmetros em função do grau de pré-deformação para os resultados mecânicos do aço UNS S32750 nas condições de hidrogenado e não hidrogenado. (a) Limite de escoamento; (b) limite de resistência; (c) alongamento total; (d) redução de área.



Fonte: O autor.

No gráfico visto em (a), a evolução da tensão limite de escoamento mostra que houve um incremento nesse parâmetro em função da pré-deformação, de modo que, quão maior a pré-deformação, maior foi o limite de escoamento. O aumento no limite de escoamento foi um pouco mais pronunciado entre 0% e 11% do que entre 11% e 22% ou entre 22% e 33%. Ou seja, o limite de escoamento do aço UNS S32750 foi consideravelmente influenciado pela pré-deformação. Aparentemente a hidrogenação fez com que esse aumento no limite de escoamento fosse levemente atenuado. A hidrogenação promoveu uma tênue redução no limite de escoamento em cada grau de pré-deformação, sugerindo que o hidrogênio afeta a resistência ao início da deformação plástica. Esse efeito pode ser atribuído à atuação do hidrogênio junto às discordâncias, facilitando o movimento inicial destas.

No gráfico apresentado em (b), a tensão limite de resistência é avaliada em função dos graus de pré-deformação. De modo similar ao limite de escoamento, o limite de resistência aumentou com a pré-deformação devido ao endurecimento por deformação. Para as condições não hidrogenadas o limite de resistência apresentou incremento quase linear de acordo com o aumento da pré-deformação, comportamento que pode ser caracterizado como resultado do encruamento. Nas condições hidrogenadas, o limite de resistência se elevou em uma taxa de incremento quase linear entre 0%, 11% e 22%, com leve decréscimo para 33%. As maiores discrepâncias no limite de escoamento entre o material hidrogenado e o não hidrogenado se deram com 22% e 33% de pré-deformação. Até 11%, o limite de resistência do material hidrogenado era levemente inferior ao observado em sua contraparte não hidrogenada. Para 22% de pré-deformação, o limite de resistência do hidrogenado foi 5,7% maior que o do não hidrogenado, enquanto que para 33% de pré-deformação, o limite de resistência do hidrogenado foi 2% menor que o do não hidrogenado. Ainda assim, são valores muito próximos, podendo-se assumir que para o UNS S32750 hidrogenado o limite de resistência atingiu um patamar assintótico entre 22% e 33%. A hidrogenação também reduz ligeiramente o limite de resistência, indicando que o hidrogênio pode estar facilitando a fratura do material, ao reduzir a quantidade de tensão que o material é capaz de suportar antes de fraturar.

Em (c) o gráfico visto apresenta o alongamento total dos corpos de prova ensaiados *versus* o grau de pré-deformação. A pré-deformação teve influência direta nesse parâmetro. O incremento na redução do alongamento total dos corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados foi mais pronunciado entre 0% e 11% do que entre 11% e 22% ou até mesmo entre 22% e 33%. Também percebe-se neste gráfico que o carregamento com hidrogênio promoveu redução no alongamento total para todos os graus de pré-deformação.

No gráfico visto em (d), que mostra a redução de área dos corpos de prova em função do grau de pré-deformação, observa-se que o grau de pré-deformação também exerceu influência na redução de área. Enquanto que para os não hidrogenados o decréscimo nesse parâmetro foi quase linear conforme aumenta a pré-deformação, os corpos de prova hidrogenados não só apresentaram menor redução de área, como também demonstraram serem mais susceptíveis a influência da pré-deformação. O declínio na redução de área do material hidrogenado foi mais

pronunciado entre 0% e 11%, do que o percebido entre 11% e 22% e entre 22% e 33%.

O nível de pré-deformação influenciou na fragilização por hidrogênio do UNS S32750, especialmente ao evidenciar o quanto os corpos de prova pré-deformados se tornaram mais susceptíveis aos efeitos da contaminação com hidrogênio em comparação com a condição sem pré-deformação. A fragilização por hidrogênio foi verificada em todos os graus de pré-deformação estudados, intensificando-se conforme o grau de pré-deformação aumenta. O fenômeno foi confirmado principalmente pelas perdas no alongamento total e na redução de área do UNS S32750 hidrogenado. A deformação total do material hidrogenado demonstrou ter sido reduzida a 2/3 ou até mesmo 1/3 da deformação total de sua contraparte não hidrogenada, dependendo do grau de pré-deformação. Trabalhos anteriores, como o de Zheng e Hardie [169] indicam redução significativa na ductilidade de aços duplex hidrogenados, avaliados por ensaios de tração uniaxial. O limite de escoamento e a tensão de ruptura não são explicitamente afetados pela contaminação com hidrogênio, sendo que em alguns casos até certo incremento pode ser observado [168-173].

As maiores perdas de ductilidade e tenacidade para o aço UNS S32750 ocorreram para as condições hidrogenadas pré-deformadas (11%, 22% e 33%). A pré-deformação possivelmente criou mais defeitos e sítios aprisionadores, ampliando a capacidade do material pré-deformado em adsorver, dissociar e absorver o hidrogênio presente na superfície metálica. Ao investigarem o efeito da fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço super duplex SAF 2507 San Marchi *et al.* [174] relataram diminuição na ductilidade do aço em amostras hidrogenadas pré-deformadas e recozidas, tanto quando inseridas em meio rico em hidrogênio, ou quando ensaiadas depois de previamente hidrogenadas. Outros trabalhos também constataram perdas de ductilidade no material pré-deformado mais intensas que o percebido em sua contraparte sem pré-deformação [122,168-170,174].

5.3.1 Índices de Fragilização

A evolução dos índices de fragilização determinados a partir das perdas na redução de área e no alongamento por parte dos corpos de prova hidrogenados e os não hidrogenados do aço UNS S32750 foram calculados conforme as equações (5) e

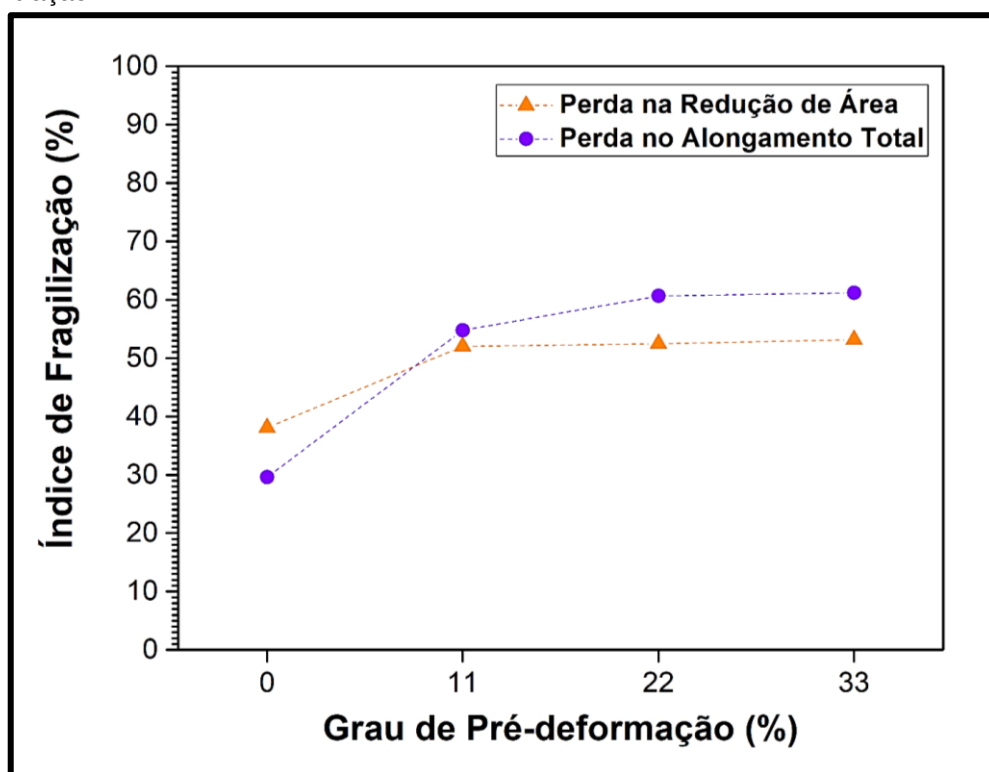
(6), e são apresentados a seguir na tabela 9 e na figura 40. Nesta figura, em azul estão os índices calculados em função da redução do alongamento total, e em laranja a perda percentual percebida na redução de área [131-136].

Tabela 9 - Índices de fragilização calculados em função da redução do alongamento total e da redução de área a partir dos resultados dos ensaios de tração.

Grau de redução de espessura	Índice de Fragilização (%)	
	Alongamento	Redução de Área
0%	29,6	38,1
11%	54,8	52,0
22%	60,6	52,5
33%	61,2	53,1

Fonte: O autor.

Figura 40 - Evolução dos índices de fragilização determinados com base nas perdas no alongamento total e na redução de área a partir dos resultados dos ensaios de tração.



Fonte: O autor.

Os índices de fragilização corroboraram com os resultados vistos nas curvas dos ensaios mecânicos, e nos gráficos da figura 39, confirmando que a pré-deformação intensificou os efeitos da fragilização por hidrogênio na comparação com

os resultados da amostra em condição hidrogenada que não foi pré-deformada (condição de 0%).

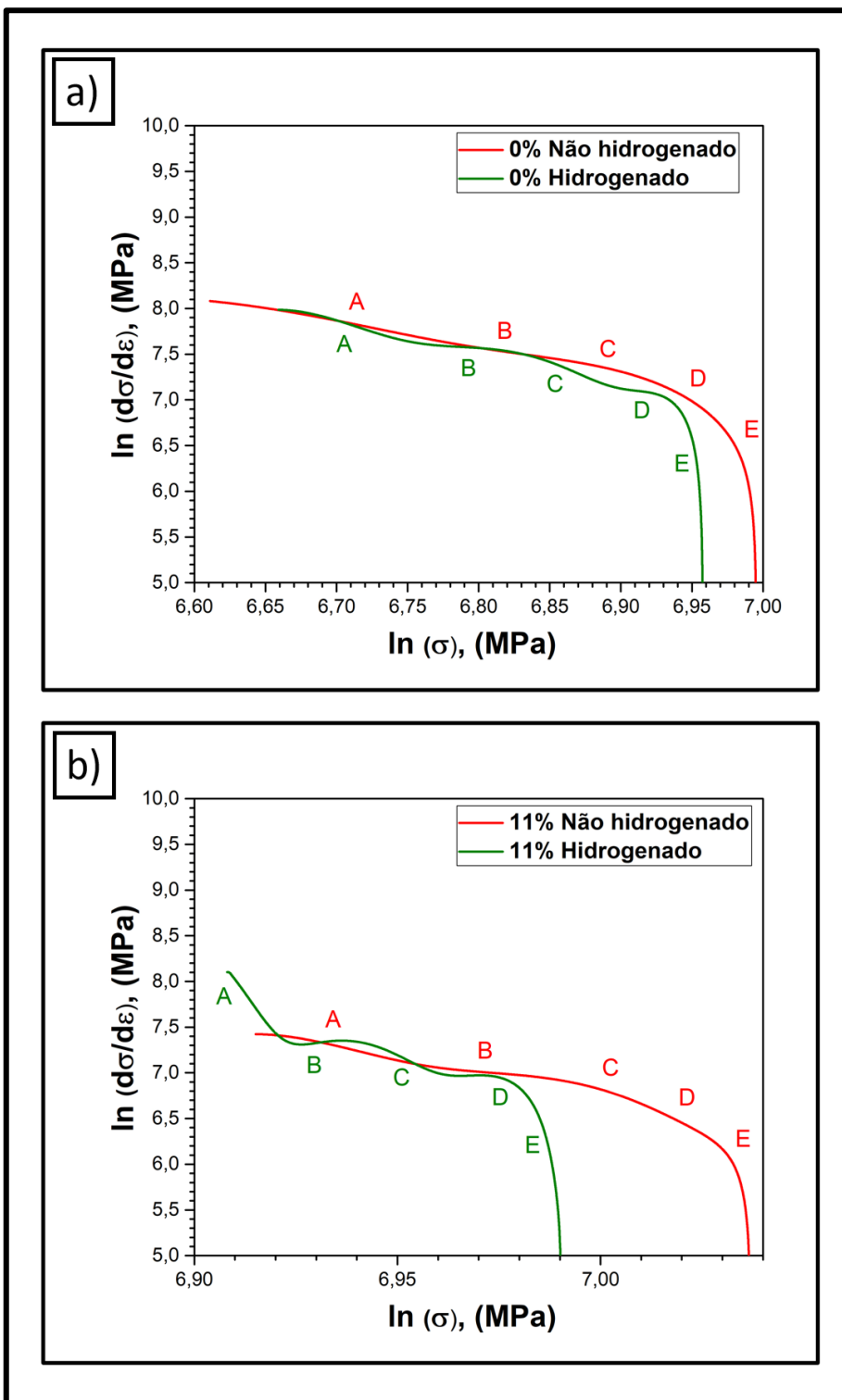
Para ambos os índices, verificou-se um incremento maior entre 0% e 11% de pré-deformação, indicando que a fragilização foi acentuada com a pré-deformação do material. Quanto ao índice de fragilização associado a redução de área, este apresentou comportamento quase de patamar estacionário entre 11%, 22% e 33% com valores aparentemente muito próximos. Quando o material é deformado, o aumento na densidade de defeitos em seu reticulado cristalino eleva a capacidade de solubilização de hidrogênio. A pré-deformação acarreta aumento na concentração de defeitos, criando mais armadilhas capazes de armazenar hidrogênio nessas regiões, multiplicando estes sítios promotores de fragilização [66,91,173].

No caso do alongamento total, o efeito da pré-deformação na quantidade de fragilização percebida foi mais evidente. Entre 0% (sem pré-deformação) e 11% (menor grau de pré-deformação avaliado) o incremento na fragilização também foi mais pronunciado, continuando a crescer, mas sem a mesma intensidade entre 11%, 22% e 33%, com incrementos menos proeminentes entre estes graus de pré-deformação. As perdas observadas no alongamento total e na ductilidade dos hidrogenados pré-deformados são indicadores relevantes, pois evidenciam a susceptibilidade à fragilização da microestrutura pré-deformada do aço UNS S32750 contaminado com hidrogênio.

5.3.2 Análise de Crussard-Jaoul (C-J) Modificada

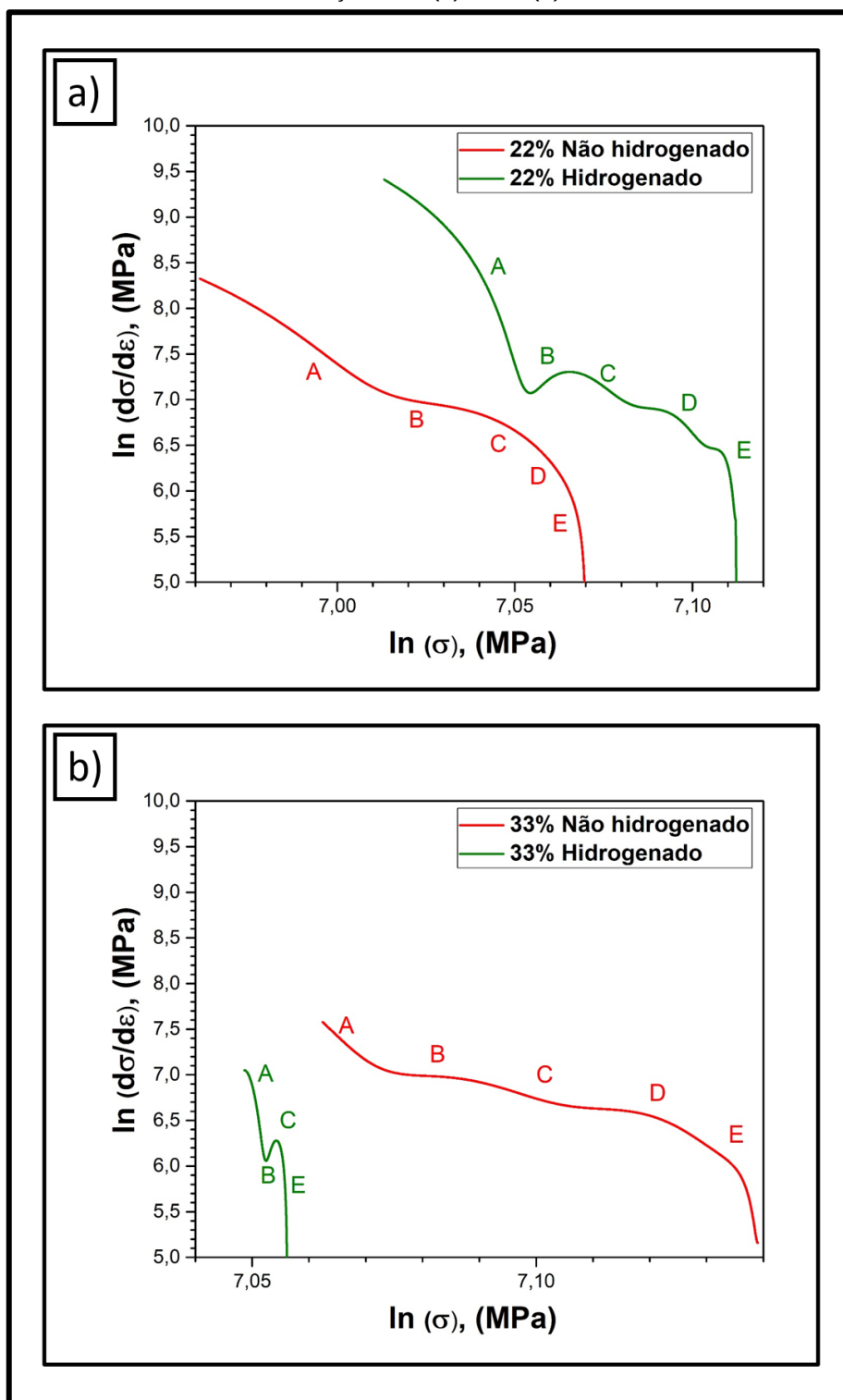
Na figuras 41 e 42 a seguir são apresentadas as curvas resultantes da análise de Crussard-Jaoul modificada aplicada aos resultados dos ensaios mecânicos. Na figura 41: Em (a) para 0% de pré-deformação; e em (b) para 11%. Na figura 42 são apresentadas as curvas: Em (a) para 22%; e em (b) para 33%. As curvas vermelhas são atribuídas à curva derivada do ensaio do material não hidrogenado, e as curvas verdes ao material hidrogenado.

Figura 41 - Análise de Crussard-Jaoul modificada realizada com base nos resultados dos ensaios de tração. Em (a) 0%; (b) 11%.



Fonte: O autor.

Figura 42 - Análise de Crussard-Jaoul modificada realizada com base nos resultados dos ensaios de tração. Em (a) 22%; (b) 33%.



Fonte: O autor.

Com base nas curvas vistas na figuras 41 e 42, verificou-se que o encruamento do aço UNS S32750 nas condições estudadas foi caracterizado por diferentes estágios, o que é um indicativo da atuação de diferentes mecanismos na

deformação que por vezes se sobrepõem, comuns em aços e ligas com baixa EDE (energia de defeito de empilhamento). A presença de vários estágios no encruamento é coerente com a combinação de elevada resistência mecânica e ductilidade encontrada nos aços duplex [175].

Em seus estudos, Keichel *et al.* [176] reportaram que apesar de coexistirem, a ferrita e a austenita dos aços duplex se deformam de modo independente uma da outra, da mesma maneira que nos respectivos aços monofásicos. Ao comparar o comportamento dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, verificou-se que os aços ferríticos tem limite de escoamento relativamente superior (aproximadamente 350 MPa para os graus AISI 430 e 444) ao dos austeníticos (aproximadamente 280 MPa para os graus AISI 304 e 316), o que significa que para uma mesma carga atuante, os aços austeníticos deformariam plasticamente antes dos ferríticos [176].

No decorrer da deformação plástica dos aços duplex, ferrita e austenita não apresentam o mesmo comportamento. Via de regra, no início da deformação plástica a ferrita oferece maior resistência ao escoamento que a austenita. Dessa forma, a austenita começa a se deformar antes. A ferrita, de estrutura CCC e elevada EDE deforma plasticamente pela movimentação de discordâncias através dos seus muitos sistemas de deslizamento. A austenita, com estrutura CFC e baixa EDE, também deforma plasticamente pela movimentação de discordâncias (com menos sistemas de deslizamento, porém mais efetivos). Além disso, a deformação por cisalhamento na austenita pode estimular fenômenos como a maclação (efeito TWIP) e/ou a formação de martensita induzida por deformação plástica (efeito TRIP) [177-180].

A evolução da deformação plástica dos aços duplex é complexa, devido as diferentes capacidades de deformação e encruamento da ferrita e da austenita quando submetidas a esforços mecânicos. Reick *et al.* [181] ao estudarem o aço inoxidável duplex AISI 2205 recozido e laminado à frio, concluíram que no início da deformação plástica a ferrita geralmente é mais dura, e a deformação localizada ocorre primeiro na austenita. Apesar da ferrita isoladamente ser mais dura e ter maior tensão de escoamento, a deformação plástica acontece mais na austenita [181].

- Primeiro estágio (A) – O primeiro estágio observado nas curvas de Crussard-Jaoul modificadas é caracterizado pela queda da taxa de encruamento, fenômeno que pode ser associado ao início da deformação plástica da austenita. Esse comportamento é atribuído a interação entre as discordâncias móveis e ao

amaciamento dinâmico, mecanismos de encruamento predominantes nessa fase com menores deformações [145,182,183].

- Segundo estágio (B) – De acordo com diversos trabalhos, ao final do primeiro estágio pode ocorrer a maclação primária e/ou a formação de martensita, elevando a taxa de encruamento. O aumento no número de concentradores de tensão e o acúmulo de energia proveniente da deformação fomentam a nucleação da martensita em sítios preferenciais, especialmente bandas de cisalhamento. A estabilidade da austenita depende diretamente da sua EDE, influenciada diretamente pelo teor dos elementos de liga presentes. De modo geral, a tendência de formação da martensita induzida por deformação é maior quanto menor for a EDE da austenita. Entretanto, como a transformação martensítica é governada por mecanismos atribuídos a deformação, tanto a deformação plástica quanto o estado de tensões também exercerão influência sobre o fenômeno, fazendo com que a transformação dependa também de parâmetros como a taxa de deformação, a direção de deformação e a temperatura [145,182,184,185].

- Terceiro estágio (C) – O novo decaimento observado na taxa de encruamento depois da saturação do segundo estágio indica que a partir de então os mecanismos de deformação que provém o encruamento do material são atribuídos principalmente à deformação da austenita e ao início da deformação plástica da ferrita. Estudos envolvendo o aço duplex UNS S32404 apuraram que para níveis mais elevados de deformação, são encontradas linhas de cisalhamento uniformemente distribuídas com diferentes orientações nos grãos de austenita. Por outro lado, nos grãos de ferrita, são poucos os sinais notáveis de deformação plástica. Em adendo, podem ainda existir mais dois mecanismos distintos de deformação neste estágio, ambos dependentes da geração de discordâncias na austenita. O primeiro decorrente do acúmulo de discordâncias em grãos austeníticos nos contornos de grão com a ferrita, que acaba promovendo a geração de discordâncias também na ferrita. O outro mecanismo ocorrendo por meio do cisalhamento das discordâncias presentes nos grãos da austenita através dos grãos de ferrita. Assim, presume-se que neste ponto a deformação plástica também ocorre na ferrita, concentrando-se cada vez mais nessa fase à medida em que o material continua sendo deformado [186,187].

- Quarto estágio (D) – Nesse estágio a taxa de encruamento exhibe um comportamento linear quase estacionário, atribuído aos deslizamentos múltiplos na ferrita, desencadeando uma contínua proliferação de discordâncias. Para valores de

deformação ainda maiores observa-se pronunciada deformação plástica desta fase, regida basicamente pela interação entre as discordâncias móveis e pela multiplicação de discordâncias. Devido ao aumento da densidade de discordâncias, são exigidas tensões cada vez maiores para promover a continuidade do deslizamento, capazes de impulsionar a instabilidade na rede. Ou seja, a elevada densidade de discordâncias oferece uma barreira ao próprio movimento das discordâncias, de modo que, o posterior deslizamento nesses sistemas causa a elevação do encruamento. Por essa razão o decaimento da curva acaba sendo muito menos íngreme nessa região [188-190].

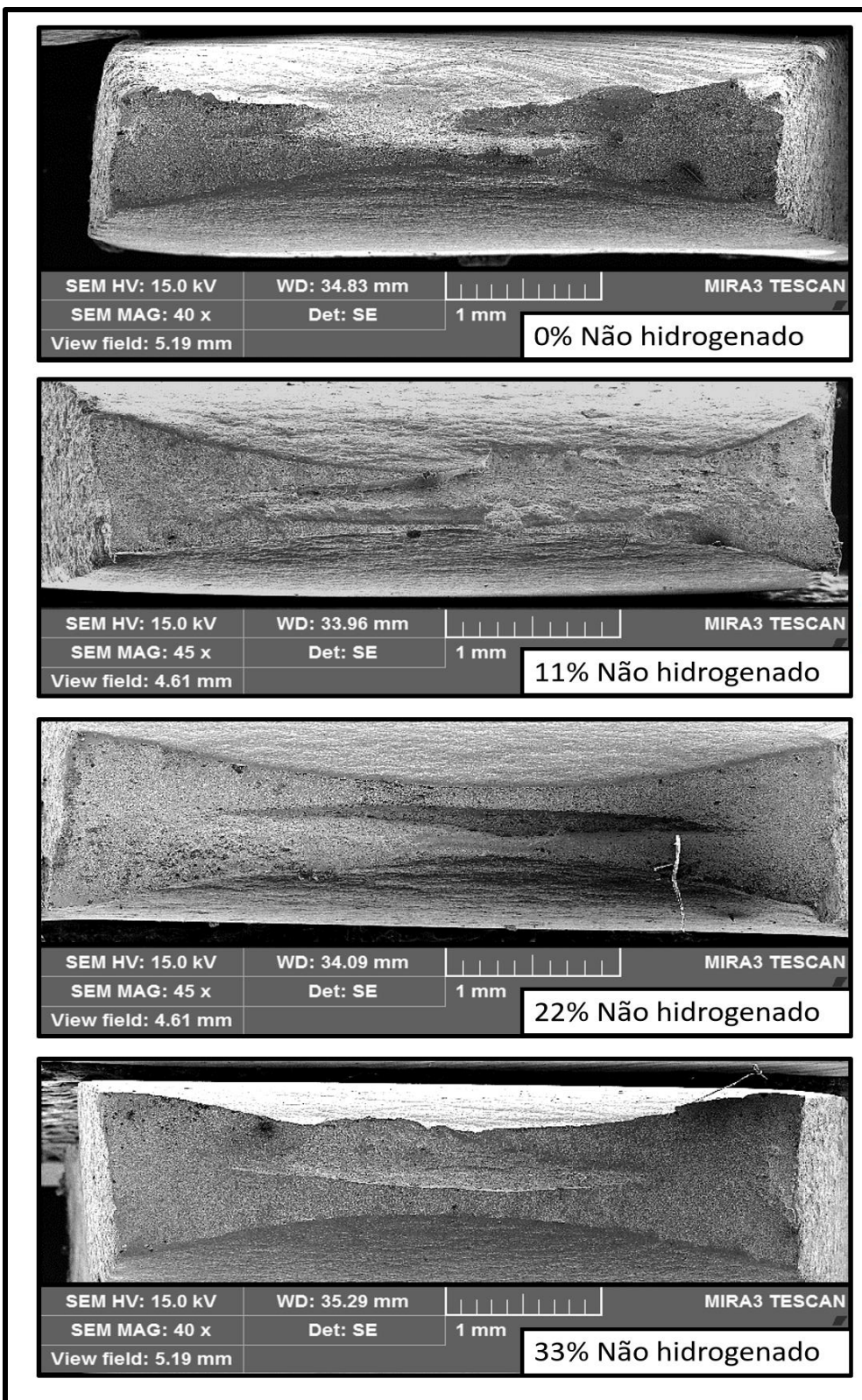
- Quinto estágio (E) - Pela análise de Crussard-Jaoul modificada, esse último estágio é verificado antes da estricção, de acordo com o aumento contínuo da tensão. A curva nesse estágio final apresenta novamente um decaimento, decorrente de processos de recuperação dinâmica, do rearranjo de discordâncias com a formação de paredes altamente densas, da formação de feixes densos de maclas, bem como da diminuição do processo de maclação [145,181,183,184,191].

No que tange ao comportamento das curvas de encruamento, o que se percebeu foi que quanto maior o nível de pré-deformação da amostra, a inflexão associada a mudança dos estágios de encruamento tornou-se mais evidente, indicando que a mudança nos mecanismos de encruamento preponderantes foi cada vez mais severa. Essa tendência foi ainda mais acentuada nas amostras do material hidrogenado, ou seja, o encruamento do material foi diretamente afetado pela presença do hidrogênio contaminante.

5.4 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

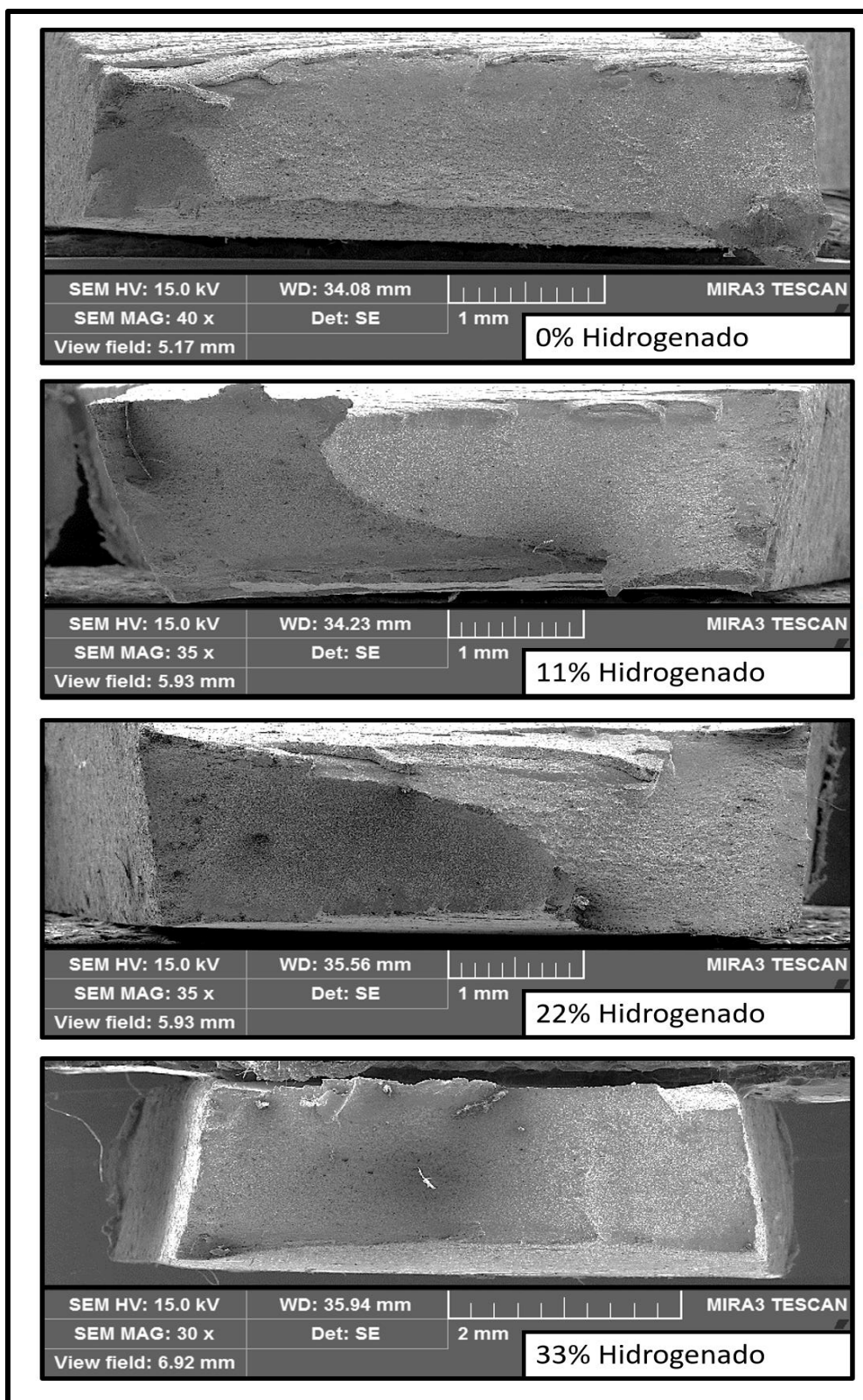
Na figura 43 são apresentadas as imagens captadas para a análise fractográfica das superfícies de fratura dos corpos de prova não hidrogenados ensaiados sob tração uniaxial na XTMS, obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG). Do mesmo modo, na figura 44 são vistas as superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados. Nessas figuras, as superfícies de fratura das amostras ensaiadas são exibidas em grupos, de acordo com a condição (não hidrogenadas e hidrogenadas respectivamente).

Figura 43 - Superfícies de fratura dos corpos de prova não hydrogenados ensaiados mecanicamente.



Fonte: O autor.

Figura 44 - Superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados ensaiados mecanicamente.



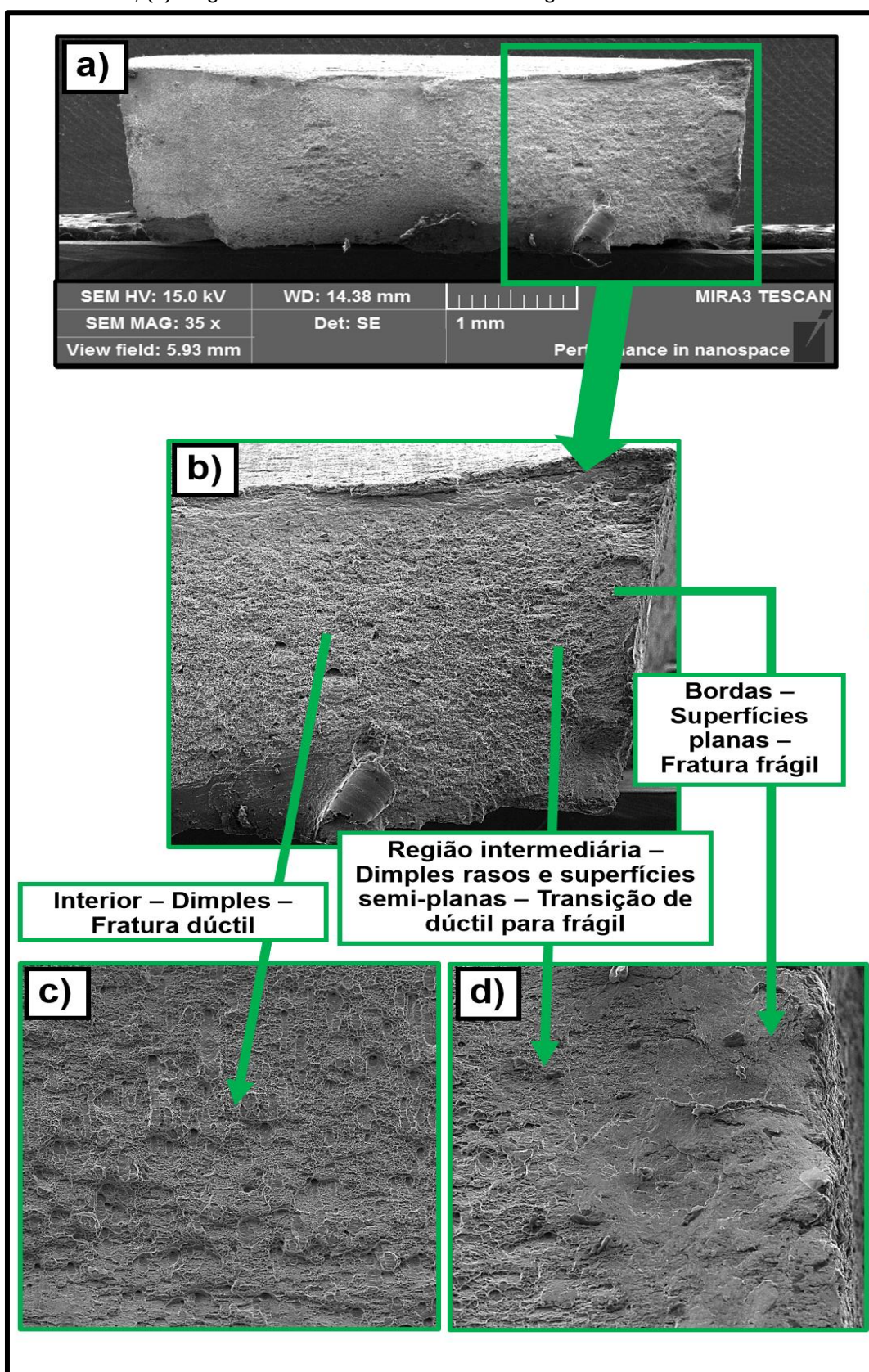
Fonte: O autor.

A morfologia das superfícies de fratura dos corpos de prova não hidrogenados, para todos os níveis de pré-deformação, pode ser descrita como

composta em sua totalidade por microcavidades coalescidas ou alvéolos, dispersos pela superfície, desde a região central até as suas bordas. Essas microcavidades identificadas também são conhecidas como *dimples*, e são características morfológicas atribuídas a superfícies em que a fratura ocorreu de maneira dúctil.

Por outro lado, as superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados demonstraram serem compostas por três regiões distintas. Na figura 45 é exemplificada tal constatação, ao esmiuçar-se em detalhes a superfície de fratura de um corpo de prova hidrogenado com 11% de pré-deformação (a), a partir da análise fractográfica do lado direito da superfície de fratura (b). Por fim, em (c) e (d) são destacadas as diferentes regiões de morfologia característica. A saber: Uma região interna dúctil, uma região de transição intermediária, e por fim, uma região mais externa que foi efetivamente fragilizada, contornando as bordas da superfície de fratura.

Figura 45 - Detalhes da superfície de fratura de um corpo de prova hydrogenado com 11% de pré-deformação. (a) Vista geral da superfície; (b) Detalhe do lado direito; (c) Região interna dúctil; (d) Regiões intermediária e de bordas fragilizadas.



Fonte: O autor.

A região interna destacada na figura 45 em (c) consiste no “miolo” da superfície de fratura, composta majoritariamente pelos microvazios conhecidos como *dimples*, o mesmo componente microestrutural observado na totalidade das superfícies de fratura das amostras não hidrogenadas, associado a fratura dúctil. Tal observação evidencia que ao menos nessa região da superfície de fratura ocorreu a fratura dúctil. A existência dessa região leva a crer que esse “miolo” ainda se deformou um pouco mais que as demais regiões da superfície de fratura até eventualmente colapsar.

A região intermediária vista em (d), encontra-se entre o “miolo” e as bordas mais externas da superfície de fratura. Essa região apresenta uma mistura de características morfológicas atribuídas às fraturas de modo dúctil e frágil. Encontram-se nessa região alvéolos mais rasos que os observados na região interna, bem como facetas semi-planas, associadas à fratura frágil. Por apresentar simultaneamente constituintes morfológicos associados com a ocorrência de fratura de modo dúctil e frágil, estas regiões são conhecidas como regiões de transição entre a área mais interna e as bordas externas da superfície de fratura. Observa-se certo alongamento desses alvéolos (*shallow dimples*), bem como esses microvazios vão se tornando cada vez mais rasos conforme se aproximam das bordas da superfície de fratura. A existência dessa região de transição entre componentes morfológicas de fratura com características dúctil e frágil é um indício da penetração e difusão do hidrogênio a partir da superfície, em direção ao centro da amostra, promovida pelo gradiente de concentração [44,77,122].

A terceira região da superfície de fratura, também presente em (d), corresponde às bordas mais externas da superfície de fratura. Essa área, a mais estreita das três, é composta por facetas planas derivadas de clivagem e trincas maiores, componentes morfológicas características de regiões onde a propagação das trincas ocorreu com pouca deformação plástica. Essa região de superfícies planas é associada à parcela da microestrutura que por ter atingido a concentração limite de saturação de hidrogênio local acabou por fragilizar-se. A restrição dessa região fragilizada às bordas das superfícies de fratura se deve ao coeficiente de difusão do hidrogênio nos aços duplex, e também à capacidade de solubilização e difusividade do hidrogênio pelos grãos de ferrita e austenita.

É crível que os átomos de hidrogênio contaminantes tenham penetrado profundidades maiores do que a espessura dessa borda fragilizada da superfície de

fratura, no entanto, nessas regiões a concentração de hidrogênio não foi suficiente para ocasionar a fragilização. Além das estruturas típicas de clivagem, observou-se nas bordas fragilizadas da superfície de fratura das condições pré-deformadas (11% hidrogenada, 22% hidrogenada e 33% hidrogenada) a presença de degraus e trincas macroscópicas, fortes indicativos de fratura frágil na região.

O que se observou na descrição das superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados são componentes microestruturais típicos da fragilização sob tensão induzida por hidrogênio, comum em aços de alta resistência (HISC – *Hydrogen Induced Stress Cracking*). Partindo das bordas fragilizadas em direção ao núcleo dúctil da superfície, a presença de uma região com macrotrincas e facetas planas produto de clivagem, sinais da fragilização crítica, seguida de uma região intermediária composta por facetas de quase-clivagem e *dimples* rasos, e um “miolo” de área maior constituído por *dimples* mais profundos. A presença dessa região de transição na superfície de fratura também é comum em aços de alta resistência [172].

As facetas planas de clivagem decorrentes da fragilização da ferrita podem ser diretamente associadas com a saturação de hidrogênio local. A decoesão se inicia em microtrincas, planos de clivagem ou contornos de grãos, consuma-se na ferrita preferencialmente com o deslizamento de planos cristalinos. Essas superfícies de fratura planas por vezes exibem irregularidades na forma de estrias ou “marcas de rio”, que indicam que houve certa deformação plástica antes da fratura. A observação dessas regiões fragilizadas permite inferir que mesmo com a contaminação por hidrogênio a ferrita até experimentou pequena deformação plástica antes de sofrer clivagem [106].

Na ferrita carregada com hidrogênio de alta difusividade pelos interstícios rasos da estrutura CCC, a clivagem se dá ao longo dos planos da família {100}. Nos materiais susceptíveis à fragilização por hidrogênio isso pode ser muito danoso, devido a facilidade com que o hidrogênio se difundirá pela microestrutura. Na ferrita o hidrogênio se redistribuirá facilmente pelos concentradores de tensão da estrutura, promovendo a saturação local de hidrogênio. A saturação de hidrogênio ocasiona o aumento das tensões no reticulado, nucleando microtrincas que eventualmente evoluirão e se propagarão até ocasionar a fratura por clivagem da ferrita. Com o hidrogênio sendo levado e se acumulando nessas regiões de alta triaxialidade de tensões o resultado será a falha precoce, gerando uma superfície de fratura com aspectos de fratura frágil [52,192].

Na austenita, o hidrogênio ocasiona a fragilização através do aumento local na plasticidade (HELP). Apesar da fragilização macroscópica, a fragilização induzida pelo hidrogênio na austenita é resultado da redução da barreira energética para a movimentação das discordâncias proporcionada pelo acúmulo de hidrogênio no entorno desses defeitos, favorecendo o deslizamento de discordâncias com tensões muito menores do que seria necessário sem a presença do hidrogênio. Mesmo com a baixa difusividade do hidrogênio pela austenita, a contaminação de grãos austeníticos mais internos e não superficiais nos aços duplex pode ser facilitada por grãos ferríticos vizinhos. Os grãos de ferrita funcionam como uma via de transporte para o hidrogênio, contribuindo para o aumento local de plasticidade na austenita.

Outra possibilidade que explicaria a formação de superfícies de fratura planas e de quasi-clivagem na austenita hydrogenada seria a sua conversão em martensita induzida pelo hidrogênio. A distorção do reticulado cristalino promovida pela presença do hidrogênio é capaz de alterar a estrutura cristalina da austenita, fragilizando-a e levando a uma eventual fratura por clivagem.

Apesar da ferrita e da austenita serem afetadas pelo hidrogênio de maneira distinta pelo hidrogênio contaminante, quando o aço duplex é solicitado mecanicamente é importante considerar também a interação entre os diferentes mecanismos de fratura que atuam em cada uma das fases. De acordo com San Marchi *et al.* [174] a clivagem da ferrita pode ser instigada por concentradores de tensão induzidos pela microestrutura bifásica dos aços duplex através do aumento local de plasticidade na austenita (fragilização por hidrogênio HELP). A deformação induzida pelo hidrogênio na austenita produz um acúmulo de tensões nos contornos de grão entre austenita e ferrita, fomentando a clivagem na ferrita. Configurando-se, portanto, em processos auto catalíticos [174].

Ainda segundo San Marchi *et al.* [174], assim que as microtrincas por clivagem se formam na ferrita, a tensão na estrutura bifásica se transfere para a austenita, instigando a propagação da trinca de modo transgranular pela ferrita. Os grãos de austenita podem até mesmo barrar a propagação das trincas, induzindo a sua propagação pelos contornos entre ferrita e austenita, onde eventualmente encontrarão outras microtrincas advindas da clivagem da ferrita, acumulando-se e culminando na separação das superfícies que darão origem a superfície de fratura [174].

5.4.1 Espessura da Camada Fragilizada *versus* Difusividade

Considerando o coeficiente de difusão do hidrogênio em temperatura ambiente nos aços duplex (da ordem de 10^{-15} m/s²) e o tempo de carregamento catódico adotado nas hidrogenações das amostras (168 horas), é possível inferir que o tempo de hidrogenação provavelmente não foi suficiente para garantir a difusão do hidrogênio até o centro dos corpos de prova hidrogenados. Mesmo não sendo capaz de se difundir em altos teores até o centro das amostras, o relativamente baixo teor de hidrogênio contaminante foi suficiente para promover a fragilização dos corpos de prova [44,45,66].

Conforme verificou-se na análise fractográfica, as bordas mais externas das superfícies de fratura correspondem as regiões mais afetadas pela contaminação com hidrogênio. Uma vez identificada essa camada externa fragilizada, por meio dessas imagens mediu-se a espessura de tal camada hidrogenada em cada amostra. Observou-se que apesar de as espessuras dessas camadas serem irregulares ao longo da superfície de fratura, as espessuras percebidas variaram conforme o grau de pré-deformação da amostra.

A irregularidade na espessura da camada fragilizada pode ser atribuída aos diferentes coeficientes de difusão e concentrações de saturação do hidrogênio em meio aos grãos das fases ferrítica e austenítica. Para contornar tal efeito, os valores considerados para a espessura da camada fragilizada de cada amostra foram calculados a partir de uma média entre dez medidas de espessura da camada fragilizada por amostra. As espessuras foram medidas por meio do software ImageJ®, e os valores médios de espessura da camada fragilizada são apresentados na tabela 10 a seguir:

Tabela 10 - Espessura da camada fragilizada pelo hidrogênio medida na superfície de fratura das amostras hidrogenadas do UNS S32750.

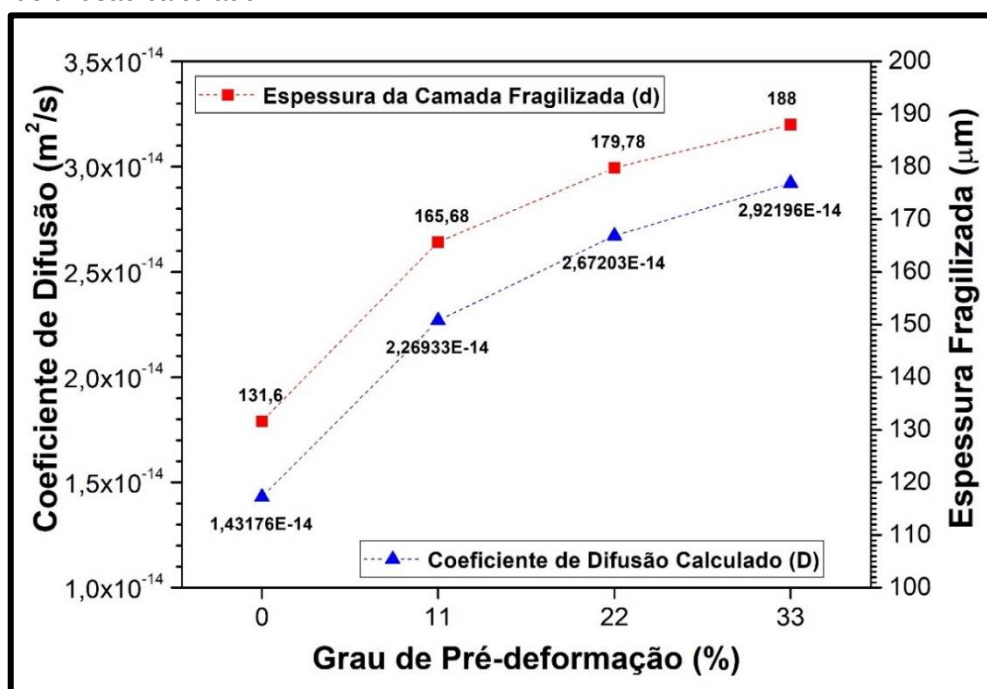
<i>Amostra</i>	<i>Espessura média da camada fragilizada (μm)</i>
0% Hidrogenada	131,6
11% Hidrogenada	165,7
22% Hidrogenada	179,8
33% Hidrogenada	188

Fonte: O autor.

Como visto na tabela 10, ao serem medidas as espessuras das camadas fragilizadas, percebeu-se que quanto maior o grau de pré-deformação, mais espessa foi a camada fragilizada. Os valores medidos variaram entre 131,6 μm para 0% de pré-deformação e 188 μm para 33% de pré-deformação. A pré-deformação imposta ao material afetou sua microestrutura, facilitando sua penetração e multiplicando o volume e a quantidade de defeitos. Conforme abordado na revisão bibliográfica, em certas regiões o reticulado distorcido pode facilitar a difusão do hidrogênio, ou dificultá-la através da geração de mais sítios aprisionadores, elevando a solubilidade do hidrogênio no material e o aumento de concentração do contaminante. Dessa forma, fomentando o fenômeno de fragilização.

Conhecendo a espessura da camada fragilizada, e através das considerações envolvendo as condições de contorno acerca da 2ª Lei de Fick apresentadas no tópico 4.3.7.1, foi possível estimar o coeficiente de difusão responsável por introduzir o hidrogênio que fragilizou o aço em tal profundidade. No gráfico da figura 46 são apresentadas as espessuras das camadas fragilizadas pelo hidrogênio e os coeficientes de difusão calculados para essas amostras a partir da espessura da camada fragilizada, em função do grau de pré-deformação da amostra [12,54,68-70].

Figura 46 - Espessura medida da camada fragilizada pelo hidrogênio e coeficiente de difusão calculado.



Fonte: O autor.

Observa-se que entre 0% e 11%, tanto para a espessura da camada fragilizada quanto para o coeficiente de difusão há uma tendência de crescimento mais proeminente. Entre 11% e 22%, e entre 22% e 33% ainda verificam-se incrementos no coeficiente de difusão e na espessura da camada fragilizada, no entanto, esses incrementos são bem menos pronunciados, de modo que, percebe-se um comportamento quase de atenuação com o aumento da pré-deformação para ambos os parâmetros.

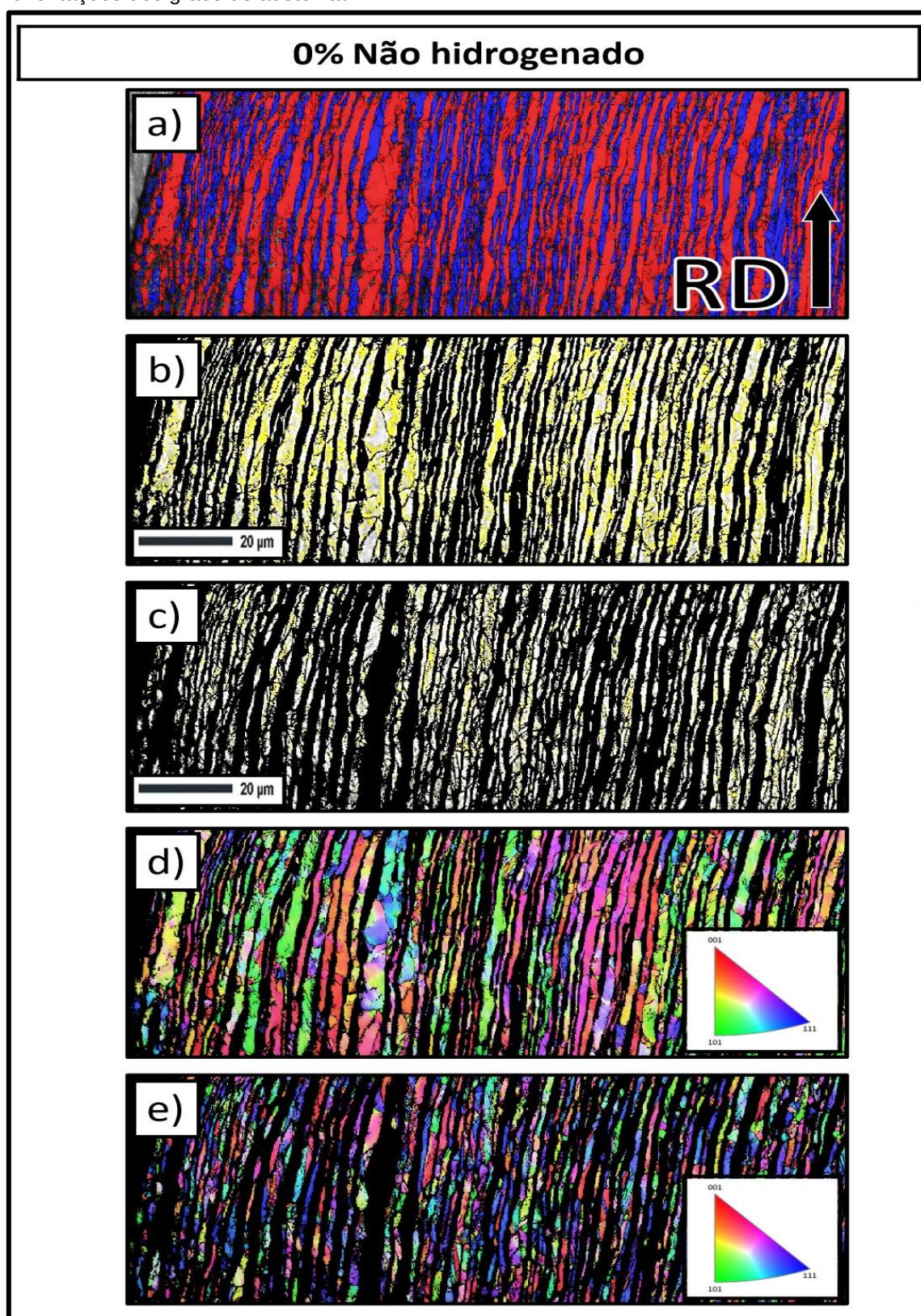
Por meio dessa análise, novamente confirmou-se a influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio do aço UNS S32750, ao avaliarmos a diferença nas grandezas da espessura da camada fragilizada e do coeficiente de difusão do material sem pré-deformação (0%), em comparação com o material pré-deformado (11%, 22% e 33%), cujos parâmetros continuam crescendo, mas com acréscimos bem mais comedidos.

5.5 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (EBSD)

5.5.1 Análise dos Mapas de EBSD

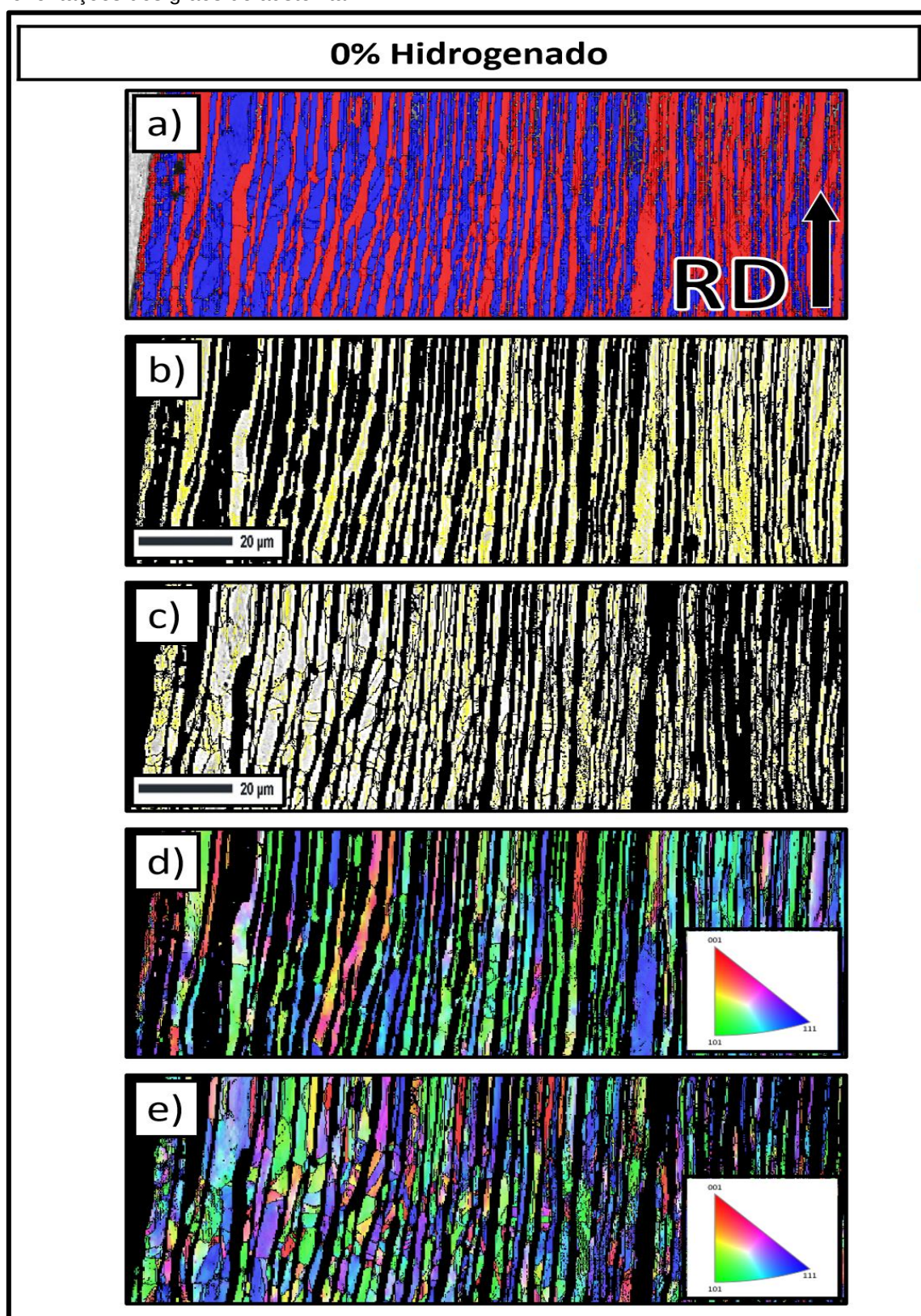
Nas figuras de 47 a 54 são apresentados os mapas obtidos por EBSD das faces longitudinais dos corpos de prova ensaiados mecanicamente com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação, hidrogenados e não hidrogenados. Em cada uma dessas figuras, os mapas estão agrupados de acordo com a respectiva amostra, e são apresentados na seguinte ordem: Em (a) o mapa de cores das fases, onde em vermelho estão os grãos de ferrita e em azul os grãos de austenita, nesses mapas é indicada também a direção de laminação (RD - *rolling direction*); em (b) o mapa de contraste de banda dos grãos de ferrita, onde os contornos de grãos de baixo ângulo são destacados em amarelo; em (c) o mapa de contraste de banda dos grãos de austenita; em (d) são exibidos os mapas de orientações dos grãos de ferrita, que representam a orientação cristalográfica dos grãos mapeados; e por fim em (e) são exibidos os mapas de orientações dos grãos de austenita. A orientação dos grãos de ferrita e austenita pode ser interpretada de através do triângulo de cores RGB presente no canto inferior direito dos mapas (d) e (e).

Figura 47 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 0% de pré-deformação não hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



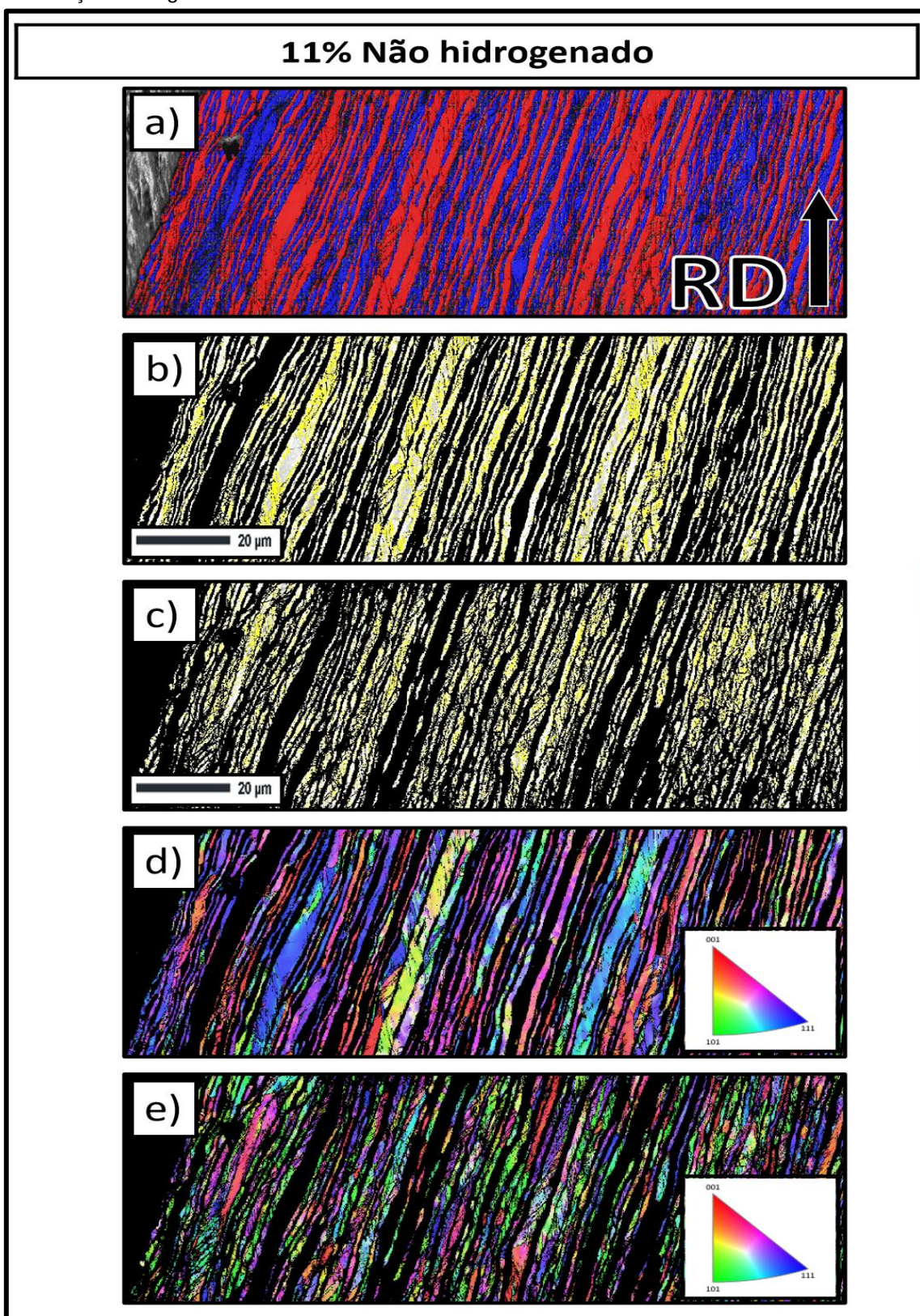
Fonte: O autor.

Figura 48 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 0% de pré-deformação hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



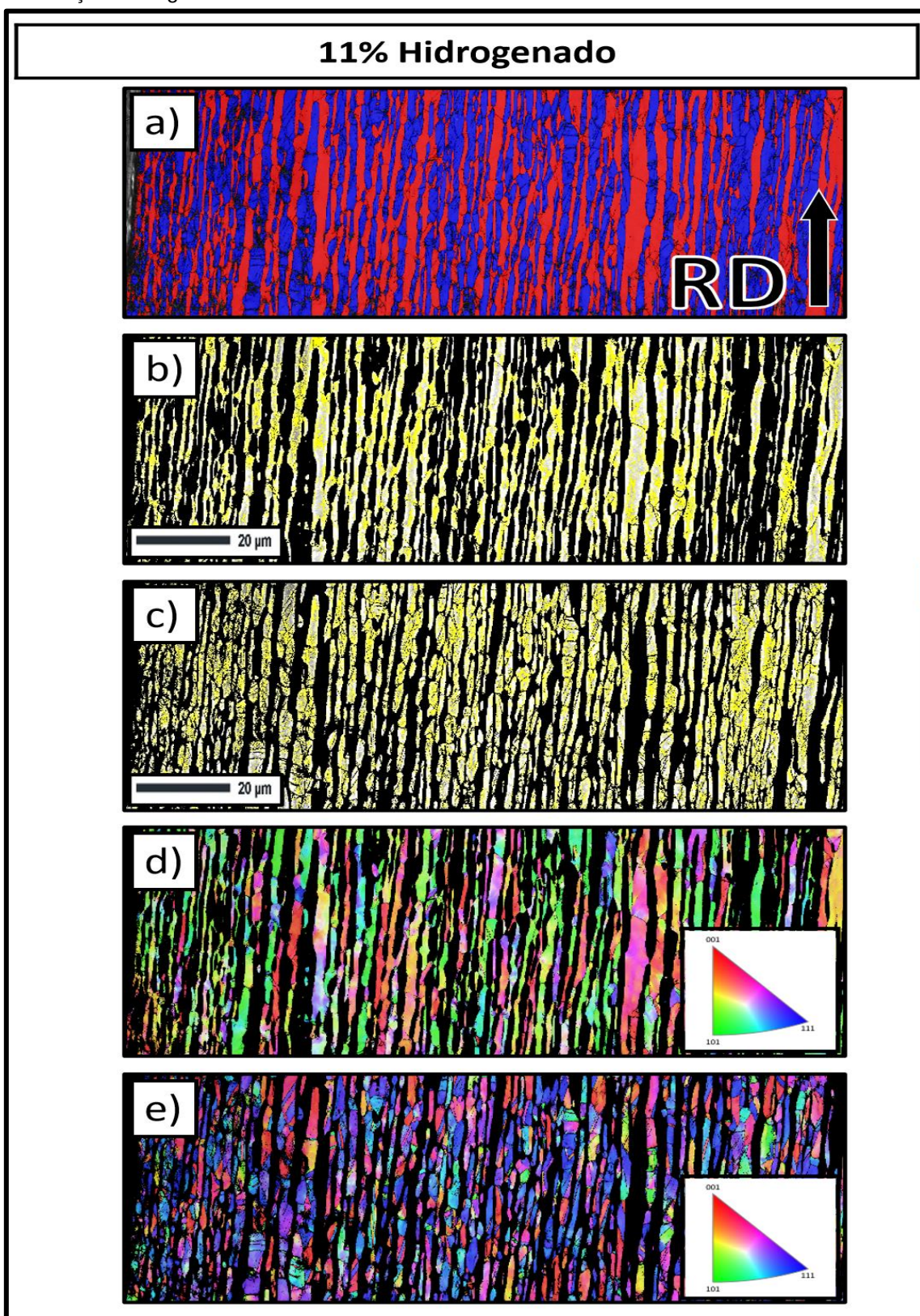
Fonte: O autor.

Figura 49 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 11% de pré-deformação não hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



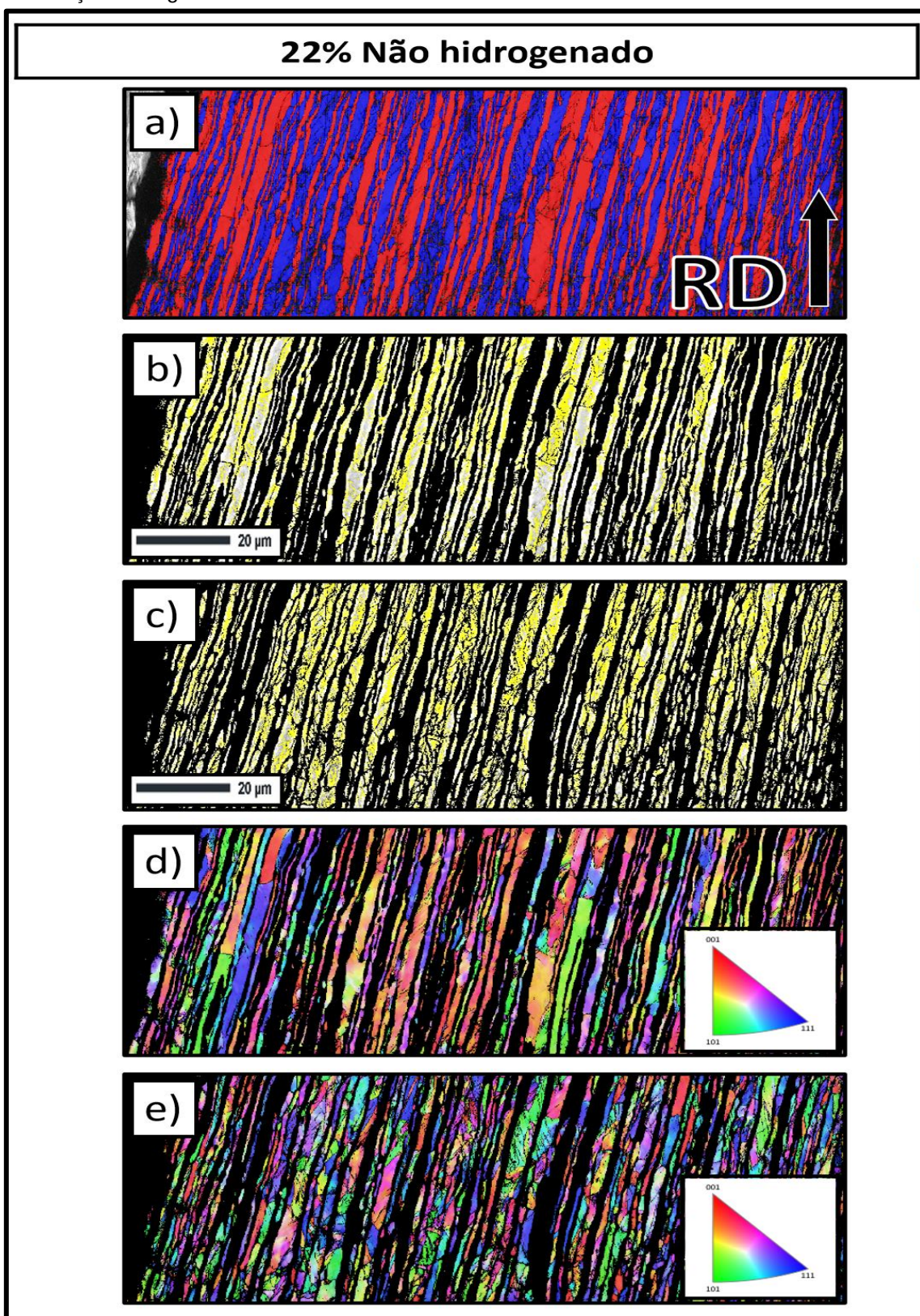
Fonte: O autor.

Figura 50 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 11% de pré-deformação hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



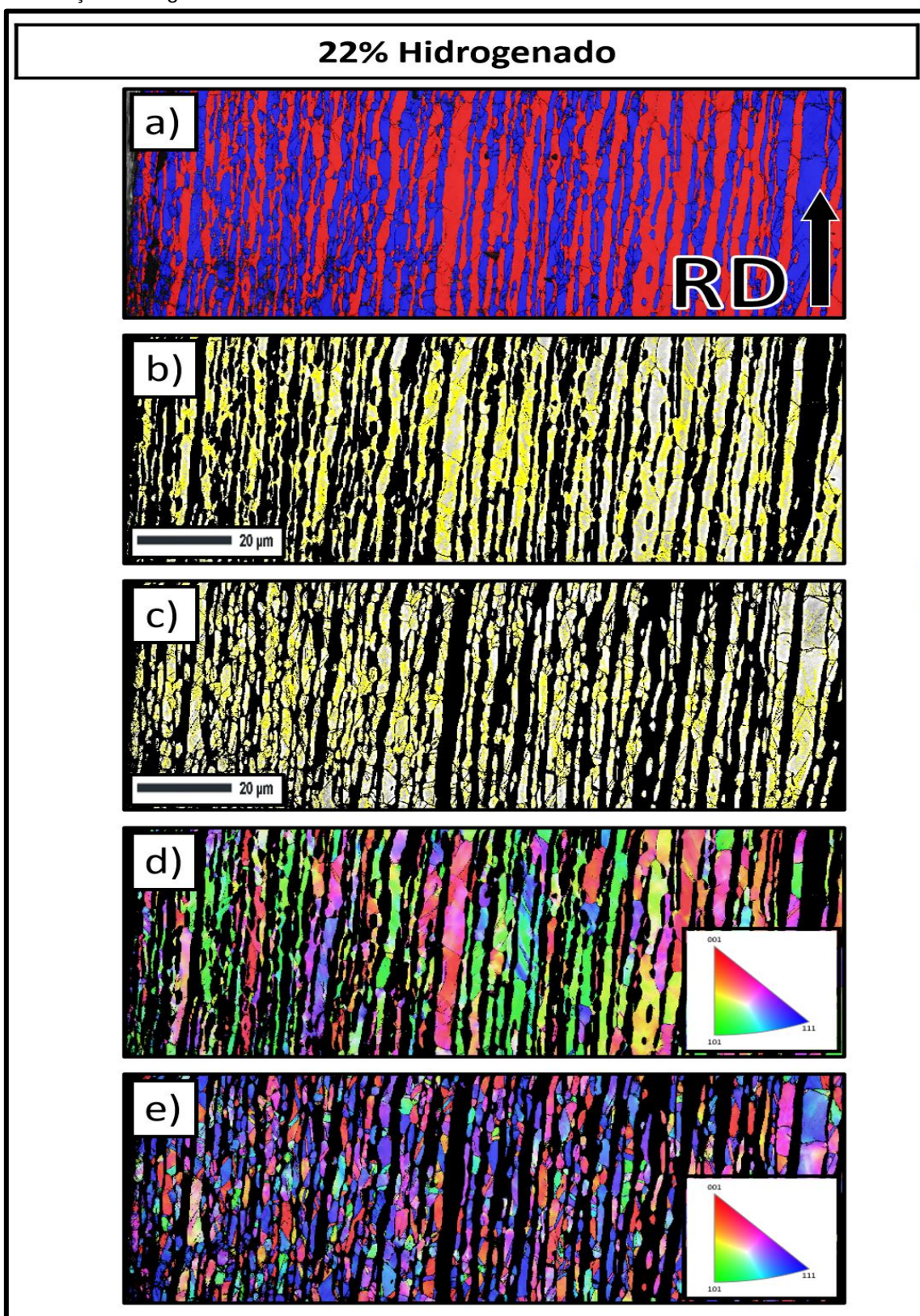
Fonte: O autor.

Figura 51 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 22% de pré-deformação não hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



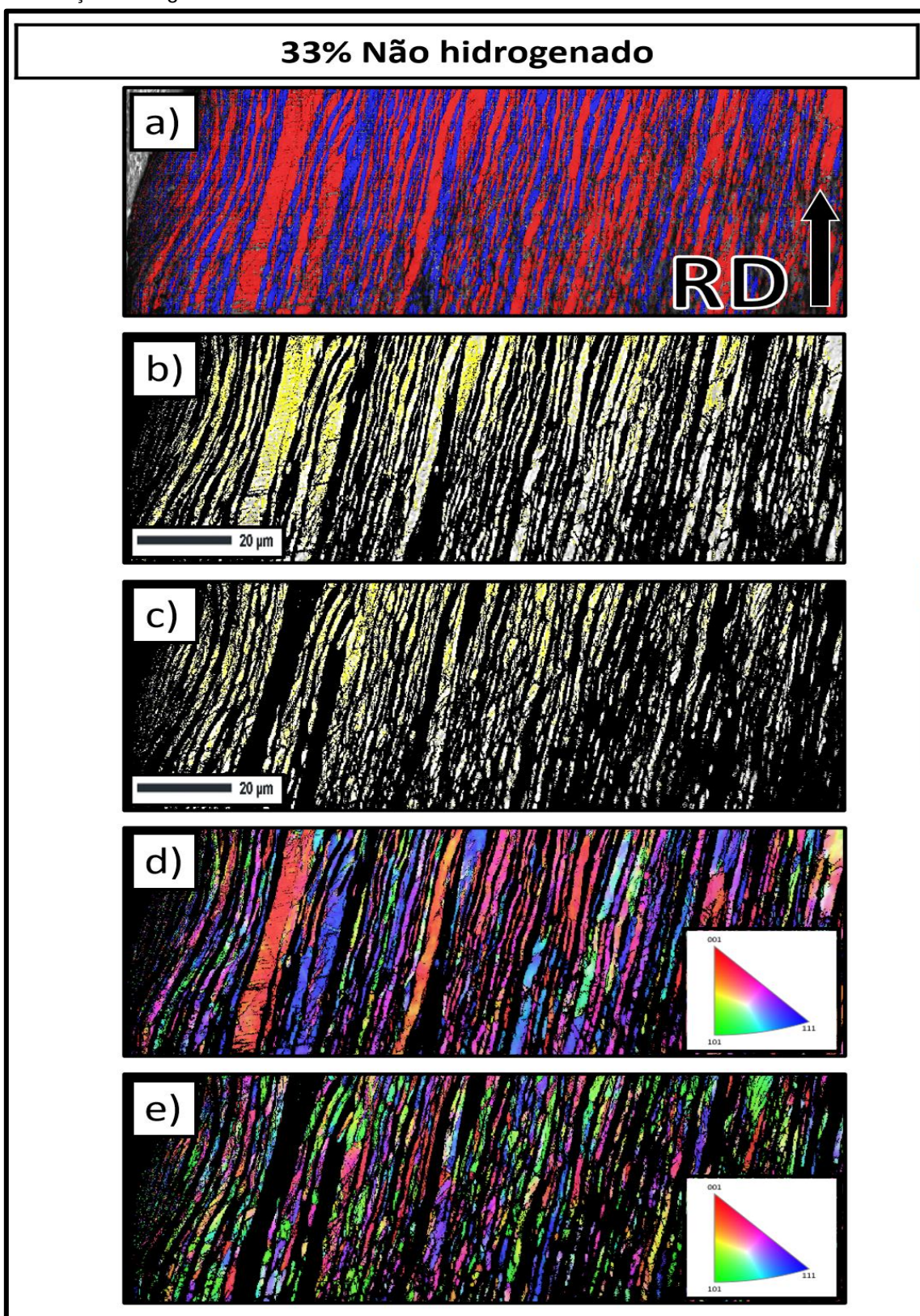
Fonte: O autor.

Figura 52 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 22% de pré-deformação hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



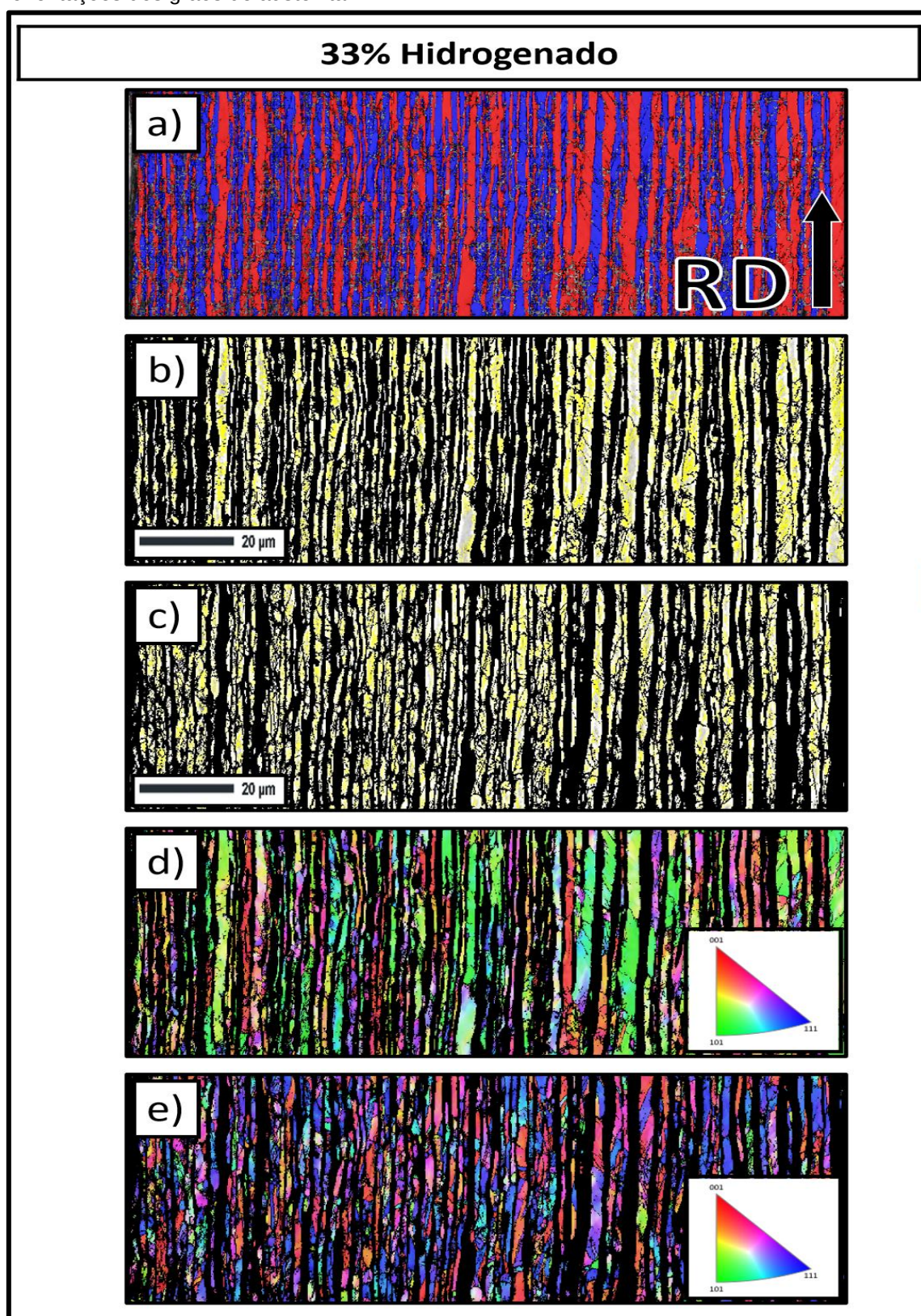
Fonte: O autor.

Figura 53 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 33% de pré-deformação não hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



Fonte: O autor.

Figura 54 - Mapas de EBSD da seção longitudinal da amostra com 33% de pré-deformação hidrogenada: (a) Mapa de cores das fases; (b) Mapa de contraste de banda da ferrita; (c) Mapa de contraste de banda da austenita; (d) Mapa de orientações dos grãos de ferrita; (e) Mapa de orientações dos grãos de austenita.



Fonte: O autor.

O elevado nível de desarranjo microestrutural imposto pela deformação prévia, em conjunto com a distorção do reticulado causada presença do hidrogênio, somados à deformação sofrida pela estrutura do material quando tracionado até a fratura, são os fatores que afetaram a microestrutura original nestas regiões próximas às pontas das superfícies de fratura, ao ponto de dificultar a obtenção dos padrões de Kikuchi por parte do equipamento, reduzindo os índices de indexação dos mapas. Os padrões capazes de serem detectados e ter o seu sinal modulado dependem de estruturas minimamente organizadas e com certo grau de padrão quanto a orientação cristalográfica. Demanda difícil de ser atendida pelas amostras analisadas, considerando-se o quão deformada encontra-se a microestrutura pós-fratura.

A avaliação dos mapas de EBSD indicou o alongamento dos grãos orientados de acordo com a direção segundo a qual os corpos de prova foram tracionados, a mesma direção de laminação. Nas amostras hydrogenadas com 11%, 22% e 33% de pré-deformação constatou-se certo refino no tamanho dos grãos mais próximos das superfícies mais contaminadas. Esse fenômeno pode ser atribuído aos esforços compressivos atuantes na camada subsuperficial da amostra, promovidos pelo elevado teor de hidrogênio contido nessas regiões, bem como ao efeito da adsorção de hidrogênio nessas regiões.

Pelos mapas de contraste de banda das amostras pré-deformadas (as imagens vistas em (b) e (c) nas figuras de 47 a 54, observou-se que após os testes mecânicos os desarranjos microestruturais na forma de contornos de baixo ângulo se redistribuíram em porções mais semelhantes entre os grãos de ferrita e austenita, diferente do material como recebido, em que estes desarranjos estavam mais presentes na ferrita.

Na tabela 11 são apresentadas mais algumas informações obtidas no mapeamento por EBSD das amostras ensaiadas, como a quantificação das fases, os contrastes de banda médios e os índices MAD médios de ferrita e austenita. Quanto aos teores de ferrita e austenita, o equilíbrio entre as fases manteve-se em todas as condições analisadas, sendo o maior desbalanceamento entre ferrita e austenita observado na amostra 0% não hydrogenada, contendo 61,5% de ferrita e 38,5% de austenita. O contraste de banda médio variou entre 118,65 e 177,78, com valores atendendo o que se exige para que as imagens produzidas pelo mapeamento sejam consideradas de boa qualidade. O índice MAD também atendeu as especificações desejadas, variando entre 0,61 e 0,77.

Tabela 11 - Resultados dos mapeamentos por EBSD das amostras ensaiadas do UNS S32750.

<i>Grau de Pré-deformação</i>	<i>Amostra</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>CCC (Ferrita)</i>	<i>CFC (Austenita)</i>
0%	Não hidrogenada	% de Fase	61,5	38,5
		Contraste de Banda Médio	147,06	129,63
		MAD Médio	0,66	0,72
		Não indexações (%)		16,49
	Hidrogenada	% de Fase	48,9	51,1
		Contraste de Banda Médio	177,78	176,72
		MAD Médio	0,63	0,69
		Não indexações (%)		6,35
11%	Não hidrogenada	% de Fase	56,6	43,4
		Contraste de Banda Médio	137,77	118,65
		MAD Médio	0,72	0,77
		Não indexações (%)		13,86
	Hidrogenada	% de Fase	48,4	51,6
		Contraste de Banda Médio	138,23	121,71
		MAD Médio	0,66	0,71
		Não indexações (%)		9,79
22%	Não hidrogenada	% de Fase	50,2	49,8
		Contraste de Banda Médio	151,86	134,52
		MAD Médio	0,65	0,68
		Não indexações (%)		16,24
	Hidrogenada	% de Fase	51,2	48,8
		Contraste de Banda Médio	154,17	142,46
		MAD Médio	0,61	0,68
		Não indexações (%)		14,15
33%	Não hidrogenada	% de Fase	59,6	40,4
		Contraste de Banda Médio	150,81	138,63
		MAD Médio	0,71	0,76
		Não indexações (%)		23,13
	Hidrogenada	% de Fase	52,2	47,8
		Contraste de Banda Médio	167,25	164,44
		MAD Médio	0,69	0,72
		Não indexações (%)		9,79

Fonte: O autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, percebe-se que para cada grau de pré-deformação analisado, a amostra hidrogenada apresentou MAD menor que sua correspondente não hidrogenada. Como o MAD pode ser associado ao nível de tensões contidas no reticulado, é possível inferir que isso se deva a maior deformação experimentada pelos corpos de prova não hidrogenados até a fratura, elevando a densidade de defeitos. Além disso, em todas as condições analisadas o índice MAD da microestrutura austenítica foi levemente superior ao verificado na microestrutura ferrítica.

Do mesmo modo, na comparação entre os índices de não indexações de amostras com o mesmo grau de pré-deformação, percebeu-se que as amostras hidrogenadas invariavelmente apresentaram valores menores que as suas contrapartes não hidrogenadas. Considerando-se cada grau de pré-deformação, mesmo que ambas as amostras (hidrogenada e não hidrogenada) tenham o mesmo histórico de tratamentos termomecânicos, entretanto, as amostras hidrogenadas fragilizaram deformando menos quando ensaiadas mecanicamente.

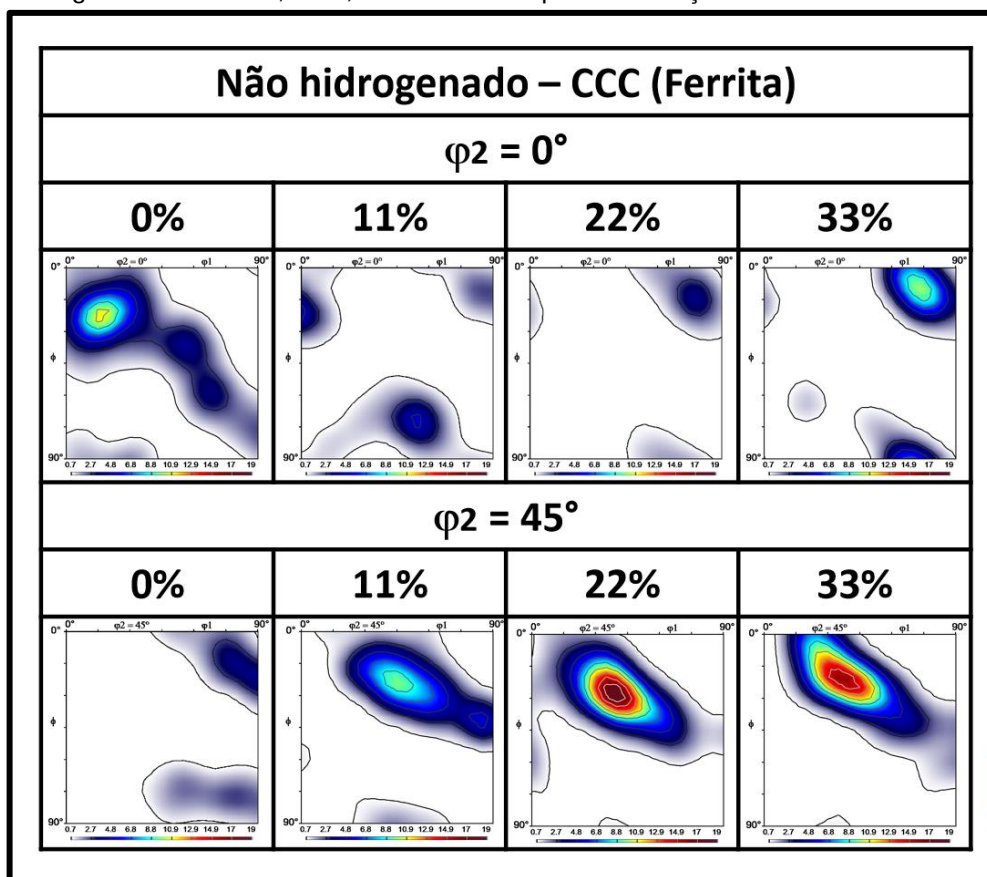
Possivelmente as amostras não hidrogenadas (que deformaram mais) tiveram seus reticulados cristalinos mais afetados do que as hidrogenadas pelo ensaio de tração. Logo, sua estrutura foi de mais difícil detecção e modulação para produzir os padrões de Kikuchi, que são mais facilmente indexados por estruturas em condição mais regularmente ordenada.

5.5.2 Análise de Microtextura por EBSD

As figuras de 55 a 58 exibem as seções de ϕ_2 obtidas a partir do mapeamento por EBSD dos corpos de prova ensaiados. Para a apresentação desses resultados, de modo a facilitar a observação da evolução das componentes de textura desenvolvidas pelas amostras, em suas diferentes condições avaliadas e graus de pré-deformação, optou-se por agrupar as FDO de acordo com as seções de ϕ_2 de mesmo ângulo. As maiores intensidades verificadas nas componentes das amostras analisadas foram de 19 para a ferrita e 10 para a austenita [193,194].

Na figura 55 são apresentadas as FDO da ferrita, avaliadas nas amostras não hidrogenadas.

Figura 55 - Principais seções de ϕ_2 avaliadas na ferrita das amostras não hydrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.



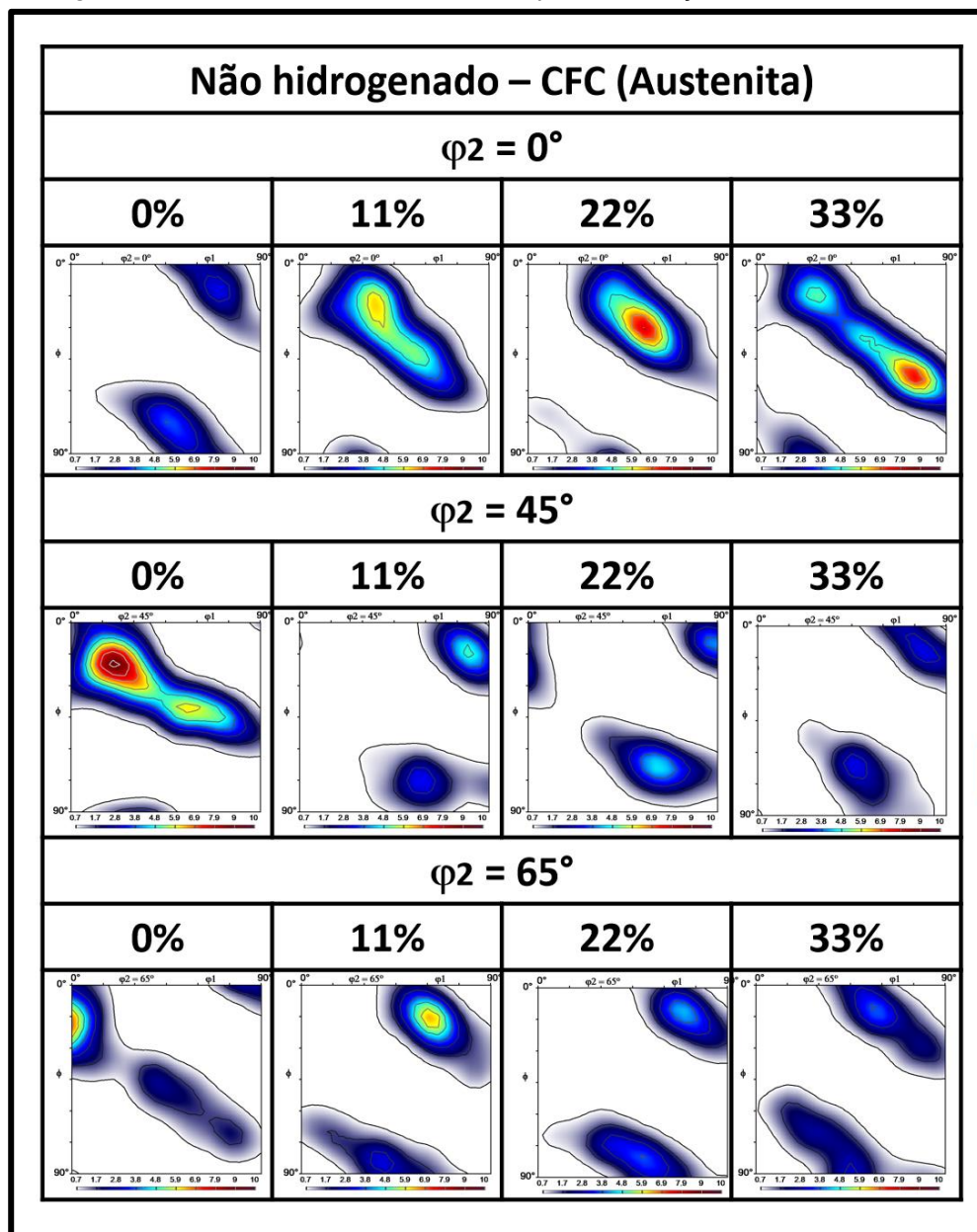
Fonte: O autor.

Em $\phi_2 = 0^\circ$, na amostra de 0% observa-se uma componente $(0\ 1\ 3)\ [1\ 0\ 0]$, que tem sua intensidade atenuada na amostra de 11% e acaba por desaparecer em 22% e 33%. Ainda nessa mesma FDO observam-se componentes $(0\ 2\ 1)\ [1\ \bar{1}\ 2]$ e $(0\ 2\ 3)\ [2\ \bar{3}\ 2]$ que acabam por desaparecer com a pré-deformação. Na FDO da amostra de 11% destaca-se o surgimento da componente $(0\ 1\ 3)\ [1\ \bar{3}\ 1]$ a qual sua intensidade se eleva conforme aumenta o grau de pré-deformação. Nesta mesma FDO surge uma componente $(0\ 1\ 3)\ [1\ 0\ 0]$ cuja intensidade vai atenuando-se com o aumento da pré-deformação. Destaca-se também a presença de uma componente $(0\ 2\ 1)\ [2\ \bar{1}\ 2]$ nesse grau de pré-deformação, que aparentemente dá lugar a outra componente $(0\ 1\ 0)\ [1\ 0\ 3]$ em 22% e 33% de pré-deformação.

Nas seção de $\phi_2 = 45^\circ$ da amostra de 0% destacam-se as componentes $(3\ 3\ 1)\ [1\ \bar{2}\ 3]$, $(3\ 3\ 1)\ [0\ \bar{1}\ 3]$ e $(1\ 1\ 3)\ [\bar{1}\ \bar{2}\ 1]$, esta última, próxima da componente $(1\ 1\ 3)\ [0\ \bar{3}\ 1]$ que surge na amostra de 11%, se intensifica com 22% e apresenta certa atenuação em 33%.

Na figura 56 são exibidas as FDO da austenita das amostras não hidrogenadas.

Figura 56 - Principais seções de ϕ_2 avaliadas na austenita das amostras não hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.



Fonte: O autor.

Para $\phi_2 = 0^\circ$ a FDO da amostra com 0% exibiu as componentes $(0\ 3\ 1)\ [\bar{3}\ \bar{1}\ 3]$ e $(0\ 1\ 3)\ [1\ \bar{3}\ 1]$. Estas componentes não foram encontradas nas amostras pré-deformadas, sendo que a partir de 11% identificou-se as componentes $(0\ 1\ 3)\ [3\ \bar{3}\ 1]$ e $(0\ 1\ 1)\ [2\ \bar{3}\ 3]$. Com 22% essas componentes dão lugar a uma componente $(0\ 1\ 2)$

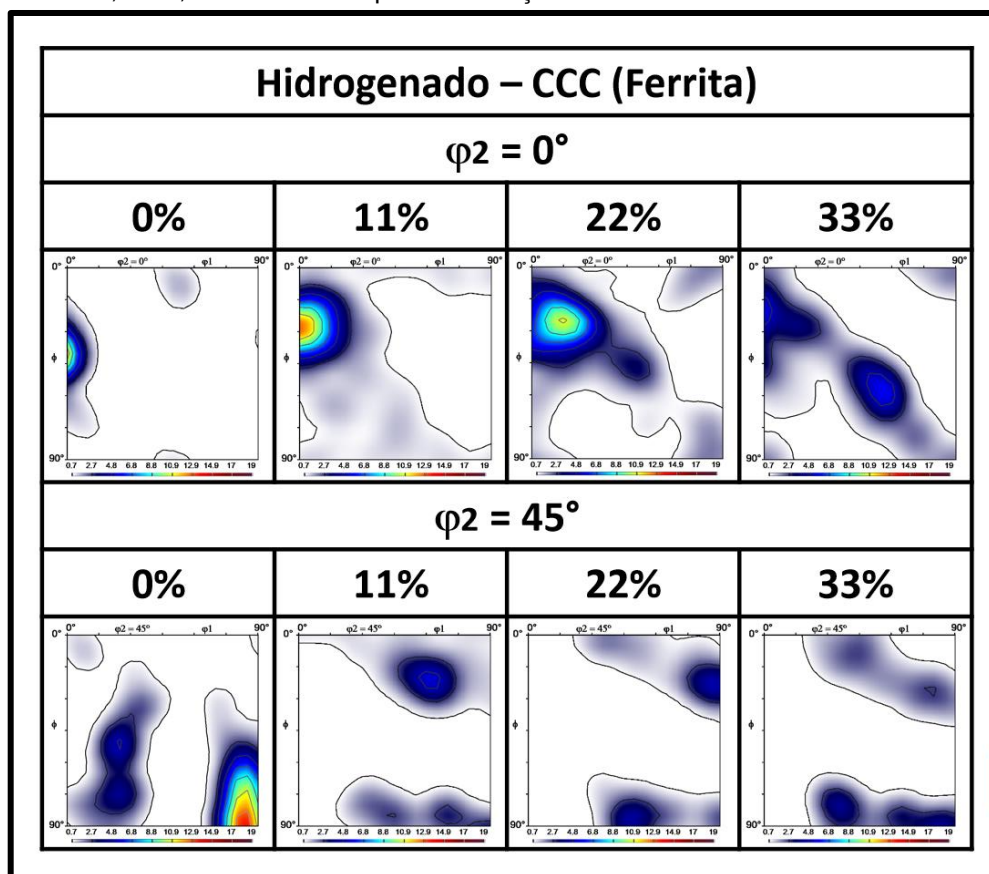
$[1\bar{2}1]$ que não se encontra na amostra de 33%, onde destacam-se as componentes $(001)[2\bar{1}0]$ e $(032)[1\bar{2}3]$. Ainda na FDO da amostra de 11% surge a componente $(010)[201]$ que vai se intensificando conforme aumenta o nível de pré-deformação.

Na FDO de $\phi_2 = 45^\circ$ da amostra com 0% identificou-se as componentes $(112)[1\bar{3}1]$ e $(111)[0\bar{1}1]$ (textura Cubo). A partir de 11% percebeu-se o surgimento das componentes $(331)[1\bar{2}3]$ e $(112)[\bar{1}\bar{1}1]$ (textura Cobre). Com 22% de pré-deformação a primeira das duas últimas componentes citadas intensificou-se, e a segunda perdeu intensidade. E por fim com 33% ambas permaneceram.

Dentre as FDO de $\phi_2 = 65^\circ$ da amostra com 0% destacam-se as componentes $(212)[0\bar{2}1]$ e $(213)[1\bar{2}0]$. A amostra com 11% apresentou as componentes $(210)[1\bar{2}2]$, $(123)[63\bar{4}]$ (textura S) e $(001)[\bar{1}\bar{2}0]$. Essas componentes vão perdendo intensidade conforme a pré-deformação aumenta.

Na figura 57 são exibidas as FDO obtidas a partir do mapeamento da ferrita das amostras hidrogenadas.

Figura 57 - Principais seções de ϕ_2 avaliadas na ferrita das amostras hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.



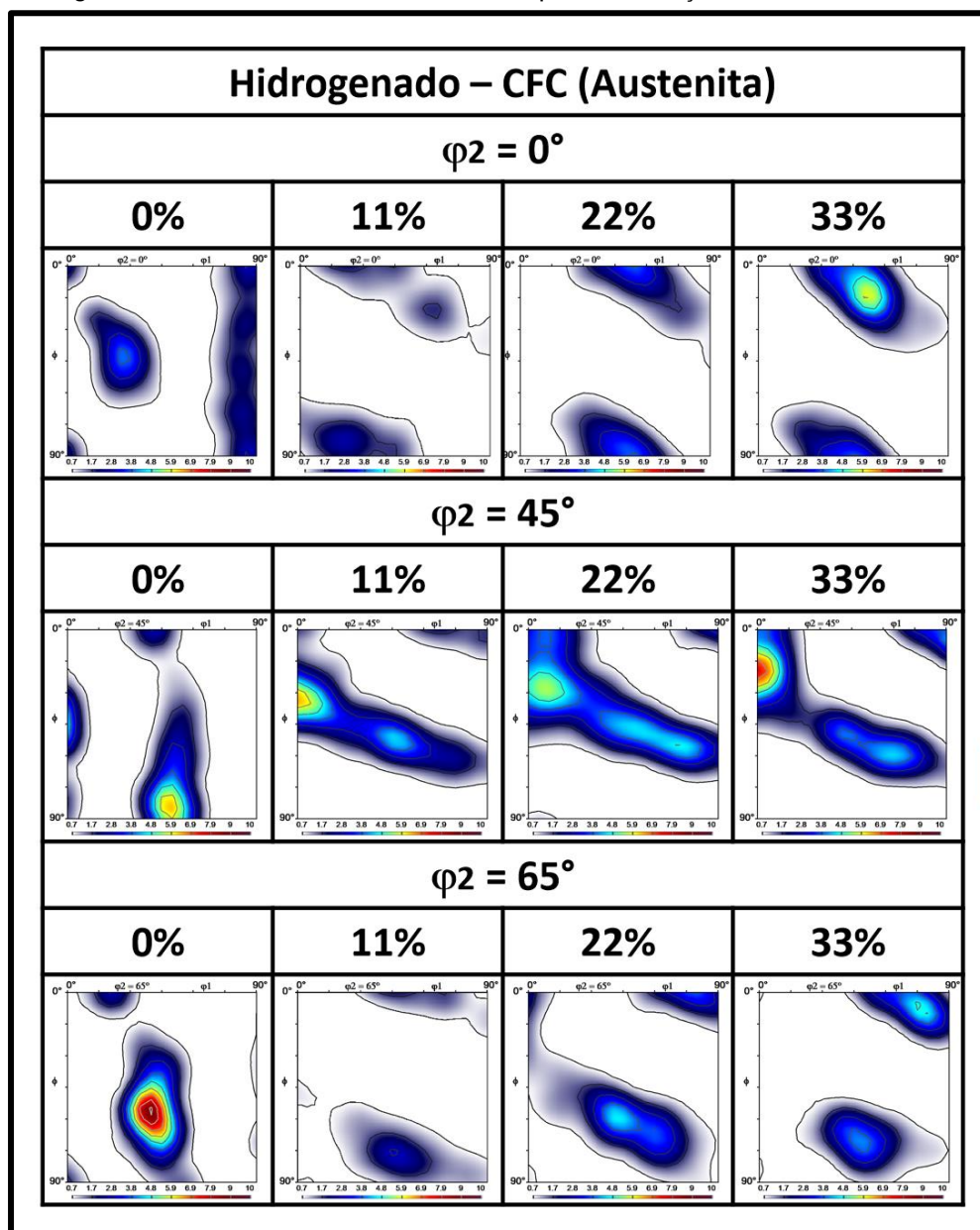
Fonte: O autor.

Na seção de $\phi_2 = 0^\circ$ da amostra com 0% de pré-deformação observou-se uma componente $(0\ 1\ 1)\ [1\ 0\ 0]$ (textura Cubo-Goss). Com 11% a ferrita apresentou uma componente $(0\ 1\ 2)\ [1\ 0\ 0]$. Com 22% identificou-se as componentes $(0\ 1\ 2)\ [3\ \bar{2}\ 1]$ e $(0\ 1\ 1)\ [1\ \bar{1}\ 1]$. Com 33% essa última componente intensificou-se.

Nas FDO de $\phi_2 = 45^\circ$ para 0% tem-se as componentes $(1\ 1\ 0)\ [0\ 0\ 1]$, $(1\ 1\ 1)\ [1\ \bar{2}\ 1]$ e $(2\ 2\ 1)\ [2\ \bar{3}\ 2]$. Essas componentes não foram encontradas na ferrita pré-deformada e hidrogenada, onde a partir de 11% é observada uma componente $(1\ 1\ 3)\ [\bar{1}\ \bar{2}\ 1]$, e outras componentes $(1\ 1\ 0)\ [0\ 0\ 1]$ e $(1\ 1\ 0)\ [1\ \bar{1}\ 1]$. Essas componentes posicionadas na base da FDO vão se intensificando com o aumento da pré-deformação, enquanto que a componente $(1\ 1\ 3)\ [\bar{1}\ \bar{2}\ 1]$ deu lugar às componentes $(1\ 1\ 2)\ [\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ e $(0\ 0\ 1)\ [0\ \bar{1}\ 0]$.

Por fim, na figura 58 são apresentadas as seções de ϕ_2 obtidas através do mapeamento por EBSD da austenita hidrogenada.

Figura 58 - Principais seções de ϕ_2 avaliadas na austenita das amostras hidrogenadas com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.



Fonte: O autor.

Para a amostra com 0% a austenita de $\phi_2 = 0^\circ$ apresentou as componentes de textura $\{0\ 0\ 1\} \langle 1\ 0\ 0 \rangle$ (textura Cubo), $(0\ 1\ 0)\ [0\ 0\ 1]$, $(0\ 0\ 1)\ [0\ \bar{1}\ 0]$, $(0\ 1\ 1)\ [0\ \bar{1}\ 1]$ (textura Goss girado) e $(0\ 1\ 1)\ [2\ 1\ 1]$ (textura Latão). Com 11% de pré-deformação verificou-se as componentes $(0\ 0\ 1)\ [3\ \bar{1}\ 0]$, $(0\ 1\ 2)\ [1\ \bar{2}\ 1]$ e $(0\ 1\ 0)\ [3\ 0\ 1]$. Com 22%, a componente $(0\ 0\ 1)\ [3\ \bar{1}\ 0]$ se intensificou, enquanto que com 33% foi a componente $(0\ 1\ 2)\ [1\ \bar{2}\ 1]$ que teve sua intensidade elevada. Nas FDO de 22% e 33% observou-se também o desenvolvimento da componente $(0\ 1\ 0)\ [1\ 0\ 1]$.

Nas FDO de $\phi_2 = 45^\circ$, observou-se em 0% a presença das componentes (1 1 0) $[\bar{1} \bar{1} 2]$ (textura Latão), (1 1 2) $[0 \bar{2} 1]$, (2 2 3) $[1 \bar{1} 0]$ e (0 0 1) $[0 \bar{1} 0]$ (textura Cubo). Na FDO de 11%, essa última componente perde intensidade, mas surge uma componente (0 0 1) $[0 \bar{1} 0]$ (textura Cubo) que se intensifica com o aumento da pré-deformação. Ainda em 11%, observa-se o surgimento de componentes (1 1 0) $[\bar{1} \bar{1} 2]$ (textura Latão) e (1 1 1) $[0 \bar{1} 1]$. Com o aumento da pré-deformação, essa última componente se intensifica e aparentemente se estende até (3 3 2) $[0 \bar{2} 3]$.

Nas FDO de $\phi_2 = 65^\circ$ da austenita do material hidrogenado, identificou-se em 0% as componentes (1 2 3) $[6 \bar{3} \bar{4}]$ (textura S), (2 1 2) $[0 \bar{2} 1]$, (0 0 1) $[0 \bar{1} 0]$ e (2 1 0) $[1 \bar{2} 0]$. Na FDO de 11% foram encontradas as componentes (0 0 1) $[\bar{1} \bar{2} 0]$ e (2 1 1) $[1 \bar{3} 1]$. A partir de 22% e 33% desenvolveram-se as componentes (2 1 1) $[0 \bar{1} 1]$ e (0 0 1) $(\bar{3} \bar{2} 0)$.

Novamente não constatou-se a presença das fibras α (DL) e γ (DN) na ferrita, componentes de textura características dessa fase em estado laminado. Na austenita, apesar das menores intensidades de textura, algumas de suas componentes mais comuns como Cubo, Latão, S, Cubo girado, Goss e Goss girado foram identificadas nas amostras. As componentes $\{0 0 1\} \langle 1 1 0 \rangle$ e $\{0 1 1\} \langle 2 1 1 \rangle$ encontradas na ferrita e na austenita respectivamente são texturas típicas de deformação das estruturas CCC e CFC [195,196].

Aços de estrutura bifásica como os aços duplex tem a evolução de suas componentes de textura afetada pela compatibilização de carga entre as fases, em especial pelos contornos de grão ferrita/austenita que acabam por dificultar a rotação dos cristalitos, amortizando a transferência de cargas e deformação, inibindo no surgimento de componentes de textura. Várias pesquisas vêm mostrando a reduzida eficiência da laminação no desenvolvimento de texturas em aços duplex e super duplex. Apesar da razoável intensidade, mesmo as texturas verificadas na ferrita são dependentes da compatibilização de cargas entre as fases presentes para se formarem [197-199].

Quanto à pré-deformação, percebeu-se que com a laminação do material as componentes de textura observadas nas amostras de 0% praticamente sumiram das FDO quando se observava as mesmas seções de ϕ_2 do material pré-deformado. Para algumas componentes foi possível observar sua evolução e desenvolvimento com o aumento do grau de pré-deformação, conforme descrito nos parágrafos anteriores. De

modo geral, as amostras não hidrogenadas apresentaram componentes de textura mais intensas, tanto na ferrita quanto na austenita. Supõe-se que o carregamento com hidrogênio inibiu o eventual desenvolvimento de componentes mais intensas através da deformação plástica durante ensaio, através da dificuldade do reticulado em reorientar-se quando do material hidrogenado. De modo geral, as componentes de textura identificadas nas amostras não hidrogenadas não foram encontradas em suas contrapartes hidrogenadas, em que pese haver uma proximidade entre certas componentes dentro das FDO, não encontrou-se correspondência direta entre as componentes encontradas no material carregado ou não com hidrogênio.

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X *IN-SITU*

5.6.1 Profundidade de Penetração dos Raios X Incidentes

O software usado no tratamento dos perfis de difração, X'Pert HighScore Plus® da marca Malvern PANalytical®, possui uma ferramenta que realiza o cálculo da profundidade de penetração de raios X. A partir de informações acerca do feixe incidente e do material analisado; como o comprimento de onda, o ângulo de incidência, o coeficiente de absorção de massa do material (MAC - *Mass Absorption Coefficient*), sua densidade e composição química, esse programa consegue estimar a profundidade de penetração dos raios X a partir da superfície do material. Estima-se que a profundidade de penetração dos raios X na linha XRD1 seja, para a maioria dos sólidos cristalinos, da ordem de alguns microns [130,200].

A profundidade de penetração calculada pelo software para a luz síncrotron incidente sobre as amostras do aço UNS S32750 foi equivalente a 7,848 μm . Este valor indica que a profundidade de penetração do feixe incidente manteve-se dentro da espessura fragilizada medida para todas as condições hidrogenadas de acordo com os resultados apresentados no tópico 5.4.1. O hidrogênio contaminante que adentrou a estrutura do aço hidrogenado concentrou-se em sua maioria em camadas subsuperficiais do material carregado catódicamente. Essas regiões demonstraram maior fragilização na análise fractográfica justamente por conterem a maior parte do hidrogênio. Sendo a profundidade de penetração dos raios X menor que as espessuras das camadas fragilizadas encontradas nas amostras hidrogenadas,

comprovou-se que os perfis de difração obtidos são correspondentes aos planos cristalográficos que foram mais afetados pelo carregamento com hidrogênio.

5.6.2 Perfis de Difração (*Scans*) Iniciais

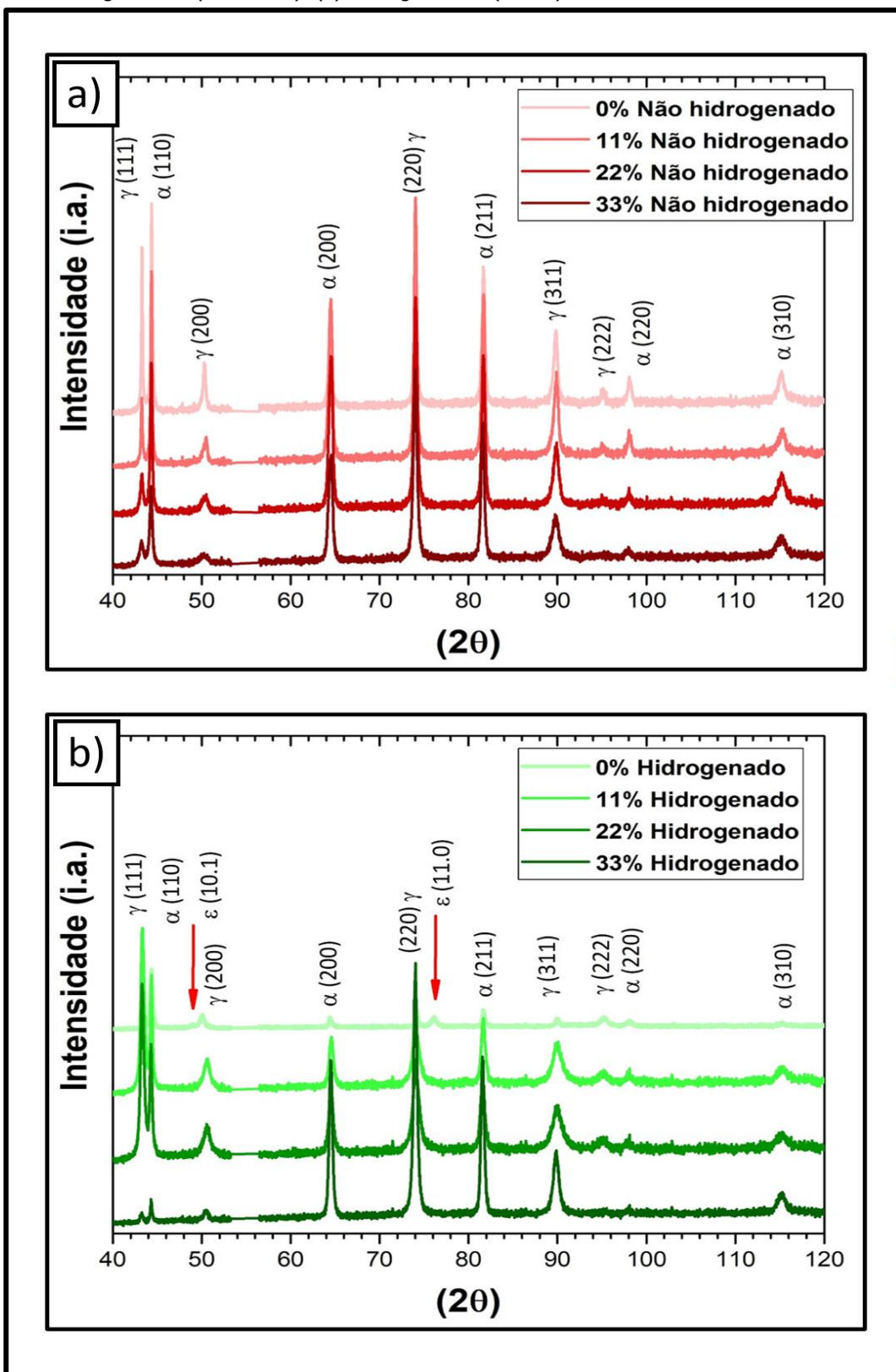
Na figura 59 são apresentados os perfis de difração resultantes das varreduras preliminares realizadas antes dos ensaios mecânicos, nas amostras já posicionadas no simulador termomecânico. Nestas imagens estão presentes os *scans* iniciais de todas as condições analisadas, referentes aos corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados, com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação.

Esses perfis de difração iniciais tem faixas de varredura de 2θ maiores do que as observadas nos perfis coletados durante os ensaios. Nesses *scans* iniciais com faixa de varredura mais ampla, são observados mais picos do que aqueles avaliados durante todo o ensaio, picos que estão além da faixa de varredura ajustada para a operação dos detectores durante os ensaios mecânicos.

Os perfis de difração apresentados nesse tópico seguem a mesma convenção de cores adotada para a identificação das condições das amostras ao longo desse trabalho, sendo que: Em (a) em diferentes tons de vermelho estão os perfis de difração das amostras não hidrogenadas; enquanto que em (b) estão os perfis de difração das amostras hidrogenadas em diferentes tonalidades de verde. Nesses perfis de difração, os dez picos analisados, em ordem crescente de 2θ são, respectivamente:

- Pico de austenita (γ) - (111)
- Pico de ferrita (α) - (110)
- Pico de austenita (γ) - (200)
- Pico de ferrita (α) - (200)
- Pico de austenita (γ) - (220)
- Pico de ferrita (α) - (211)
- Pico de austenita (γ) - (311)
- Pico de austenita (γ) - (222)
- Pico de ferrita (α) - (220)
- Pico de ferrita (α) - (310)

Figura 59 - Perfis de difração (*scans*) iniciais dos corpos de prova ensaiados na XTMS: (a) não hydrogenados (vermelho); (b) hydrogenados (verde).

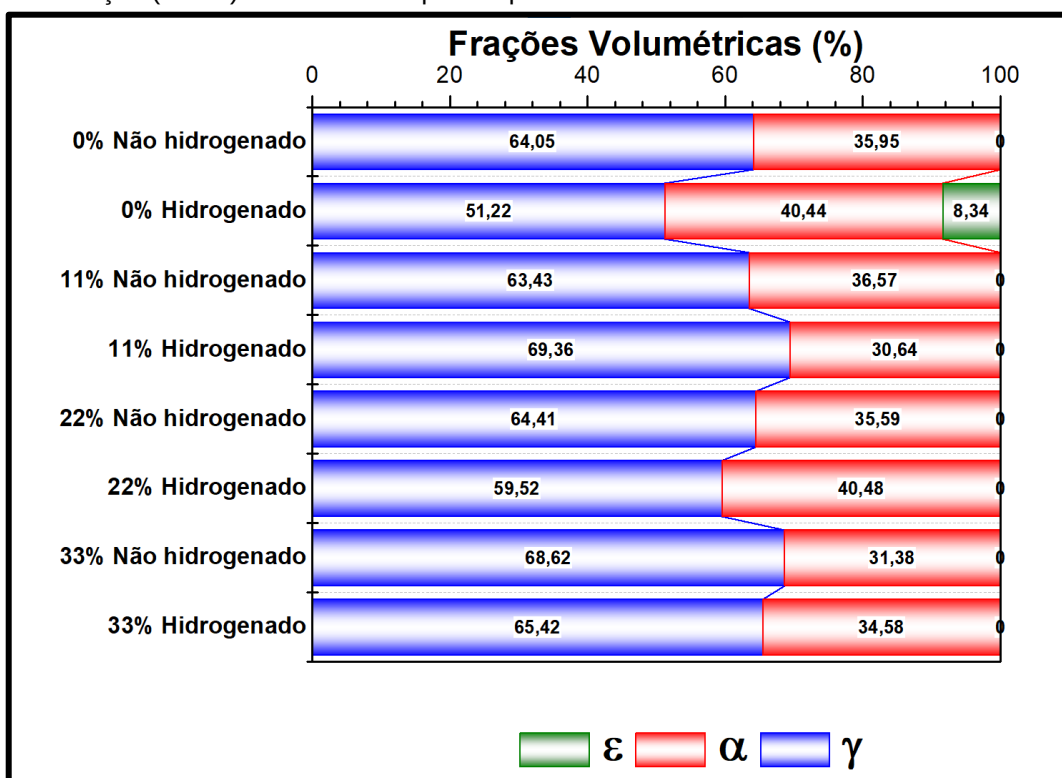


Fonte: O autor.

Nestes perfis de difração, os cinco principais picos associados aos aços duplex, encontram-se posicionados a partir do lado esquerdo (picos com menores valores de 2θ). Esses cinco primeiros picos são os que foram acompanhados pelos detectores lineares Mythen durante todos os ensaios mecânicos, constando em todos os perfis de difração analisados. Além desses cinco picos, os outros cinco picos de ferrita e austenita foram identificados e ajustados apenas nestes *scans* iniciais.

A partir desses perfis de difração iniciais, as frações volumétricas das fases presentes em cada uma das oito condições estudadas foram determinadas pelo método da comparação direta, de acordo com o visto no tópico 4.3.8.3, e são exibidas na figura 60 abaixo [157,158].

Figura 60 - Frações volumétricas das fases determinadas a partir do tratamento dos perfis de difração (*scans*) iniciais dos corpos de prova ensaiados.



Fonte: O autor.

Na amostra 0% hydrogenada, além dos dez picos elencados anteriormente, foram encontrados dois picos pertencentes a fase martensita ϵ , (101) e (110). A partir desses picos, calculou-se que essa apresentava 8,34% de martensita ϵ , bem como um teor de austenita inferior (51,22%) em comparação com as demais condições analisadas. O carregamento catódico pode promover alterações consideráveis na microestrutura duplex. Segundo Glowacka *et al.* [201] tanto na ferrita quanto na

austenita contida em aços duplex hidrogenados, podem ser observados efeitos do carregamento com hidrogênio, como incrementos na densidade de discordâncias na ferrita, bem como na densidade de falhas de empilhamento na austenita. A contaminação com hidrogênio também pode incitar transformações de fase, especialmente a partir de porções de austenita se convertendo em martensitas, como a martensita alfa linha (α') e a martensita épsilon (ϵH) [201].

A martensita épsilon, de estrutura hexagonal compacta (HC), se origina a partir de esforços compressivos (deformação) ocasionados pela adsorção de hidrogênio durante a hidrogenação. Enquanto que, a martensita alfa linha, de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) nucleia a partir de tensões trativas oriundas dos processos de dessorção e desgaseificação do hidrogênio. Trabalhos investigando as transformações martensíticas atribuídas a hidrogenação em aços super duplex hidrogenados não identificaram a presença de martensita alfa linha em amostras envelhecidas a temperatura ambiente por diferentes períodos de tempo. Ao invés da martensita alfa linha, foi encontrada a martensita épsilon [202-204].

De acordo com Dabah [205] as transformações martensíticas induzidas em aços duplex e super duplex pelo carregamento com hidrogênio tem seu início com o acúmulo de hidrogênio na fase austenítica. A baixa difusividade do hidrogênio na austenita faz com que o elemento contaminante acabe se acumulando nessa fase. A alta quantidade de hidrogênio contido faz com que a austenita se converta em um pseudo-hidreto intermediário com estrutura CFC identificado como γH . O elevado teor de hidrogênio presente nesta austenita hidrogenada facilita a formação de moléculas de H_2 , que quando surgem amplificam as tensões localizadas no reticulado, fazendo com que essas regiões de alta triaxialidade de tensões sejam pontos de transformação da fase γH em martensita épsilon.

Além da martensita épsilon, que quando deformada torna-se um sítio de nucleação da martensita alfa linha, processos de dessorção e desgaseificação (envelhecimento) do hidrogênio na superfície do material também podem levar a formação de alfa linha, a partir da austenita não transformada de baixa EDE. A martensita, aumenta a susceptibilidade do aço à fragilização por hidrogênio, pois facilita a difusão de hidrogênio pelo material, favorecendo o surgimento de trincas induzidas pelo hidrogênio [205-208].

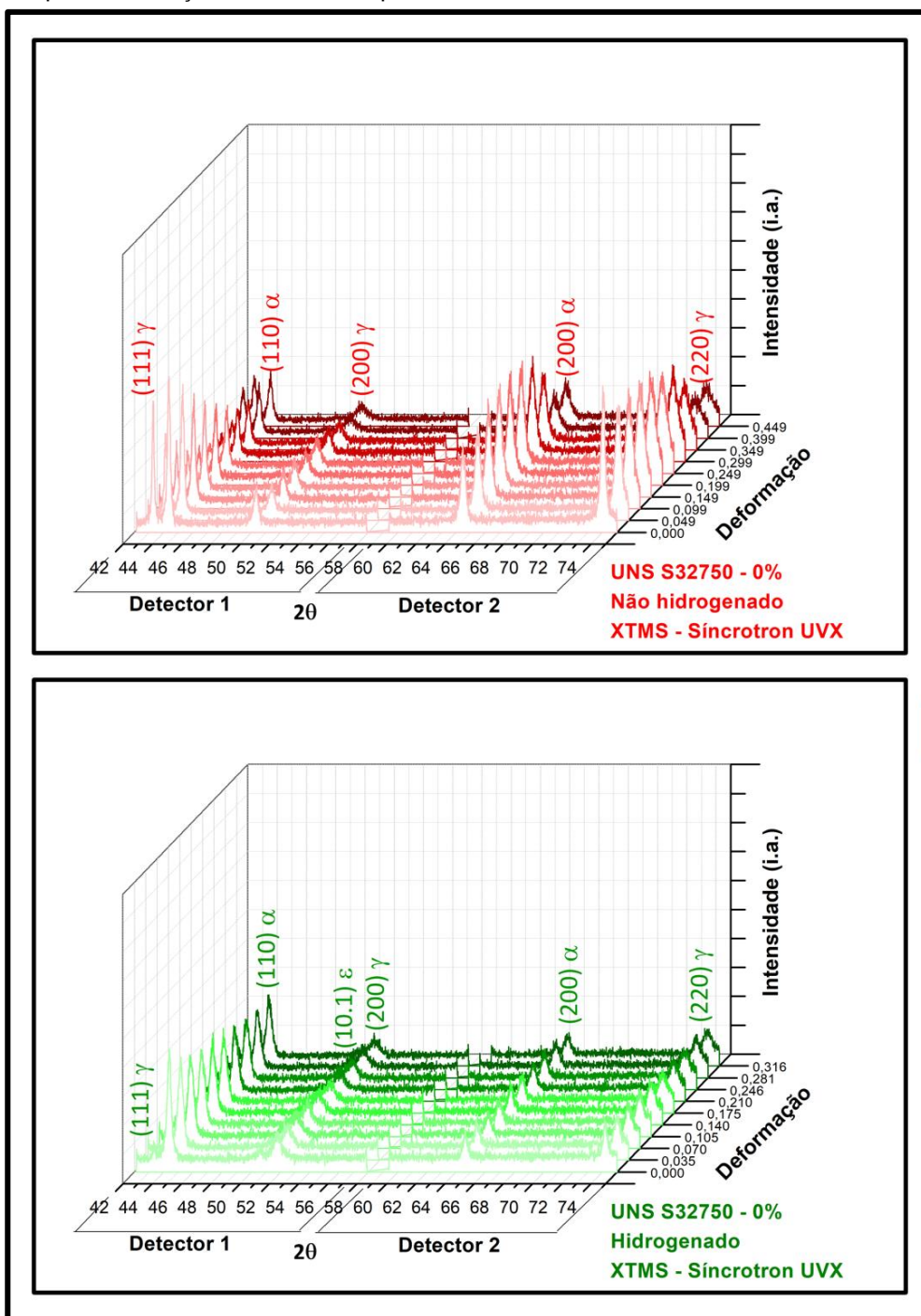
A presença de martensita no aço UNS S32750 hidrogenado com 0% de pré-deformação pode ser atribuída a sua microestrutura não pré-deformada. Com a

deformação plástica eventualmente podem ocorrer diferenças na distribuição de tensões, na densidade de discordâncias, e até mesmo na estrutura, influenciando a formação desse tipo de martensita. O material pré-deformado contém tensões residuais significativas, que supõe-se, podem dificultar ou até mesmo inviabilizar a nucleação e o crescimento da martensita induzida por hidrogenação, afetando a propensão do surgimento dessa martensita em resposta à introdução de hidrogênio, em comparação com o material sem pré-deformação.

5.6.3 Seleção dos Perfis de Difração Tratados

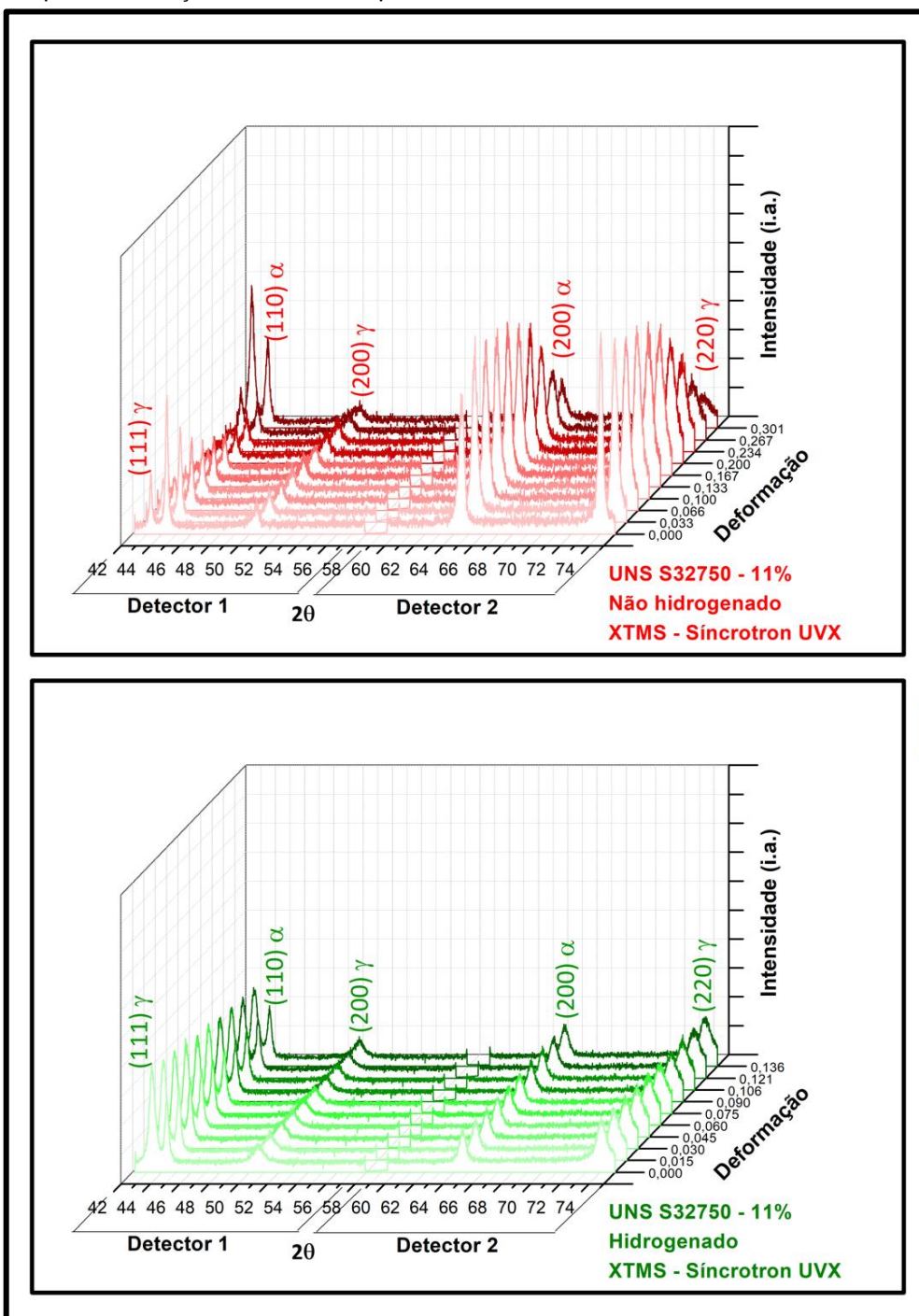
Para o ajuste e correção, foram selecionados dez perfis de difração de cada condição ensaiada. Estes perfis encontravam-se regularmente espaçados entre si em função da deformação. Os perfis de difração escolhidos foram alinhados sequencialmente de acordo com o valor de sua deformação correspondente, conforme visto nas figuras de 61 a 64 a seguir. Nestas figuras é possível observar a evolução dos picos ao longo do ensaio. Novamente, em vermelho são representados os perfis de difração do material não hidrogenado, enquanto que em verde estão os perfis do material hidrogenado. Na figura 61 estão os perfis de difração selecionados das amostras com 0%, na figura 62 os perfis do material com 11%, na figura 63 os perfis de difração das amostras com 22%, e por fim, na figura 64 encontram-se os perfis captados durante o ensaio dos corpos de prova com 33% de pré-deformação.

Figura 61 - Perfis de difração coletados *in-situ* do UNS S32750 ensaiado com 0% de pré-deformação selecionados para o tratamento.



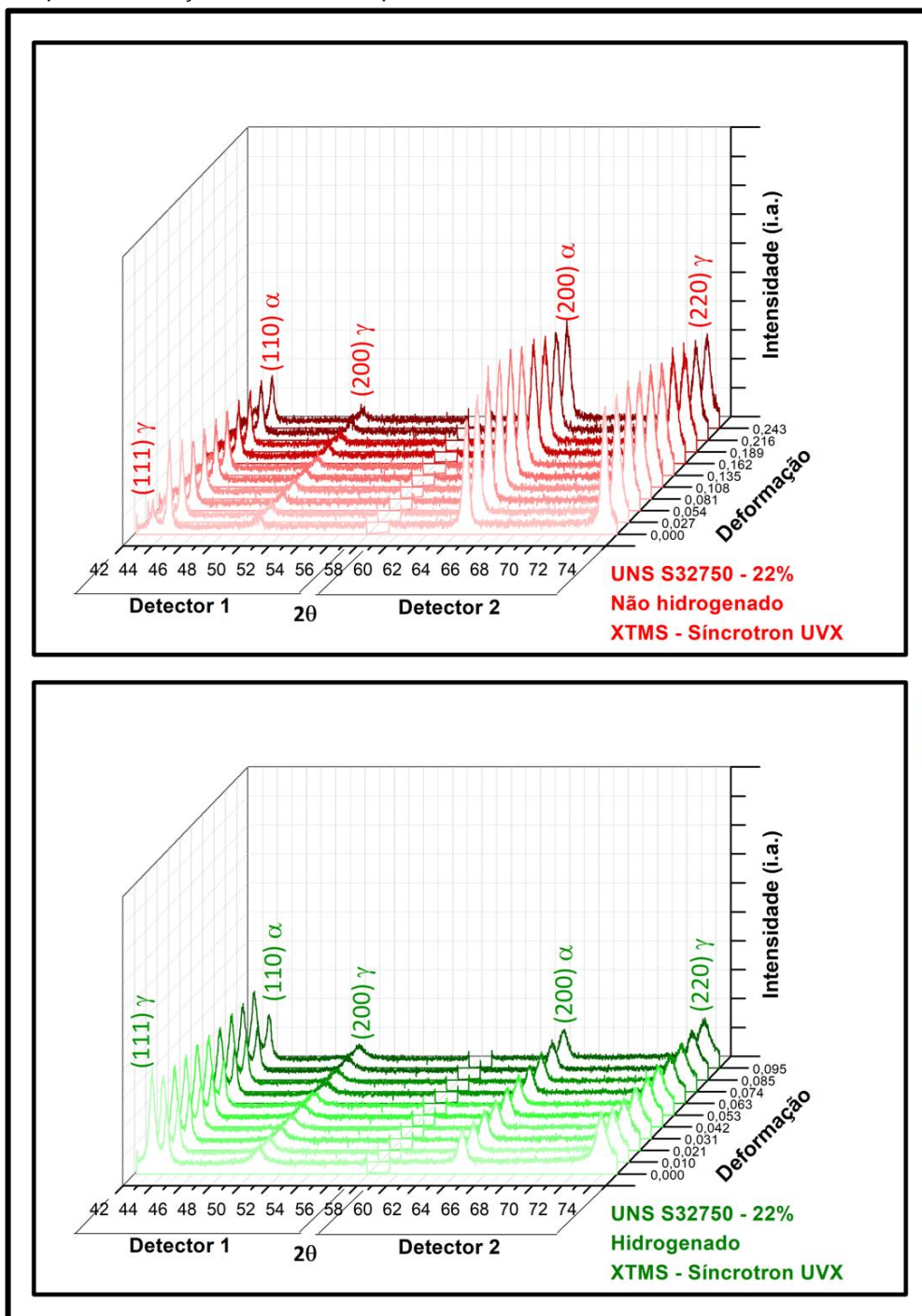
Fonte: O autor.

Figura 62 - Perfis de difração coletados *in-situ* do UNS S32750 ensaiado com 11% de pré-deformação selecionados para o tratamento.



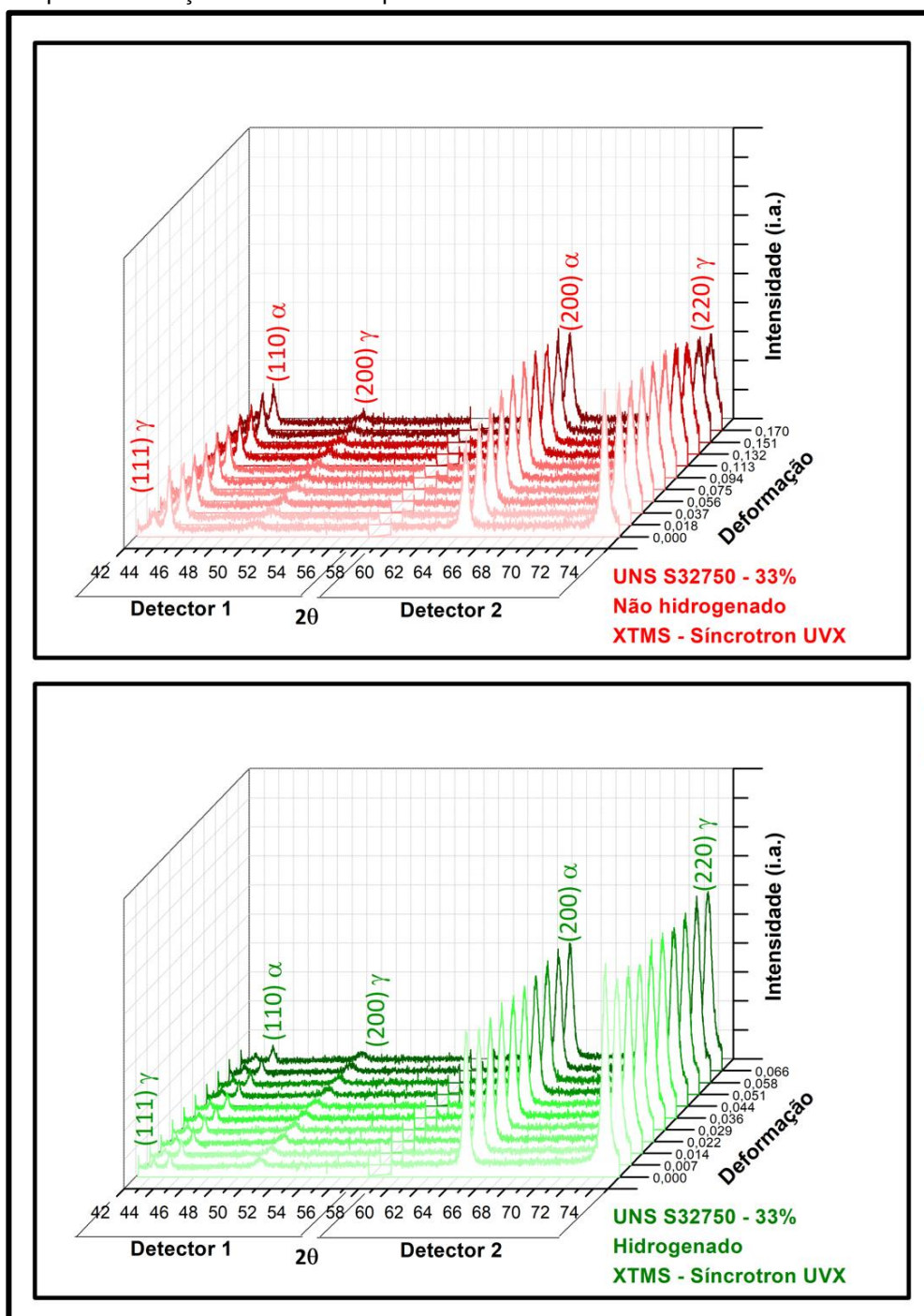
Fonte: O autor.

Figura 63 - Perfis de difração coletados *in-situ* do UNS S32750 ensaiado com 22% de pré-deformação selecionados para o tratamento.



Fonte: O autor.

Figura 64 - Perfis de difração coletados *in-situ* do UNS S32750 ensaiado com 33% de pré-deformação selecionados para o tratamento.

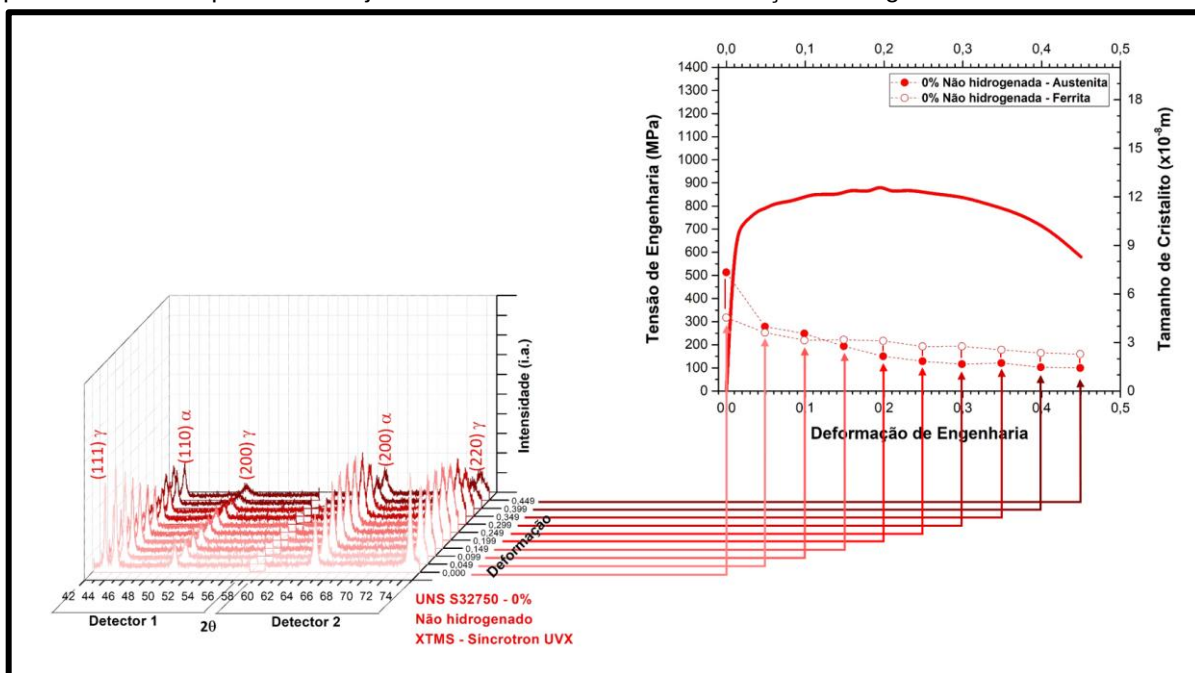


Fonte: O autor.

Os resultados calculados a partir do tratamento dos perfis de difração (tamanho médio de cristalito e a densidade de discordâncias) são apresentados nos próximos tópicos junto de suas respectivas curvas de tração, de modo a permitir a associação dos valores dos parâmetros determinados para ferrita e austenita em cada perfil de difração, com sua posição correspondente na curva tensão-deformação de

engenharia. Na figura 65 é exemplificado como pode ser interpretada a correlação entre o valor do parâmetro aferido (que nessa figura é o tamanho médio de cristalito) e a posição do perfil de difração correspondente em função da deformação.

Figura 65 - Perfis de difração selecionados para tratamento e como seus resultados foram posteriormente representados juntos das curvas tensão-deformação de engenharia.

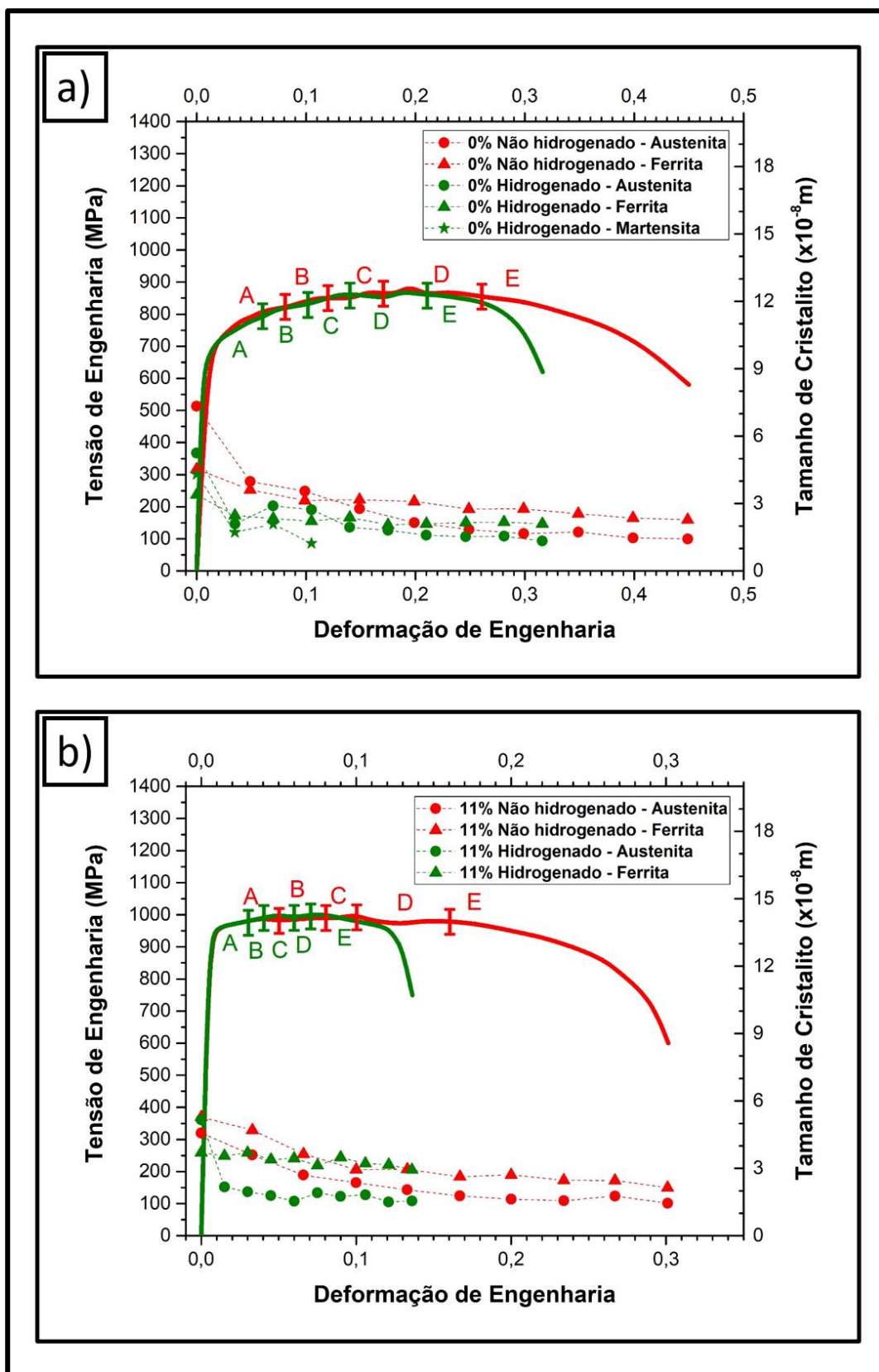


Fonte: O autor.

5.6.4 Tamanho Médio de Cristalito

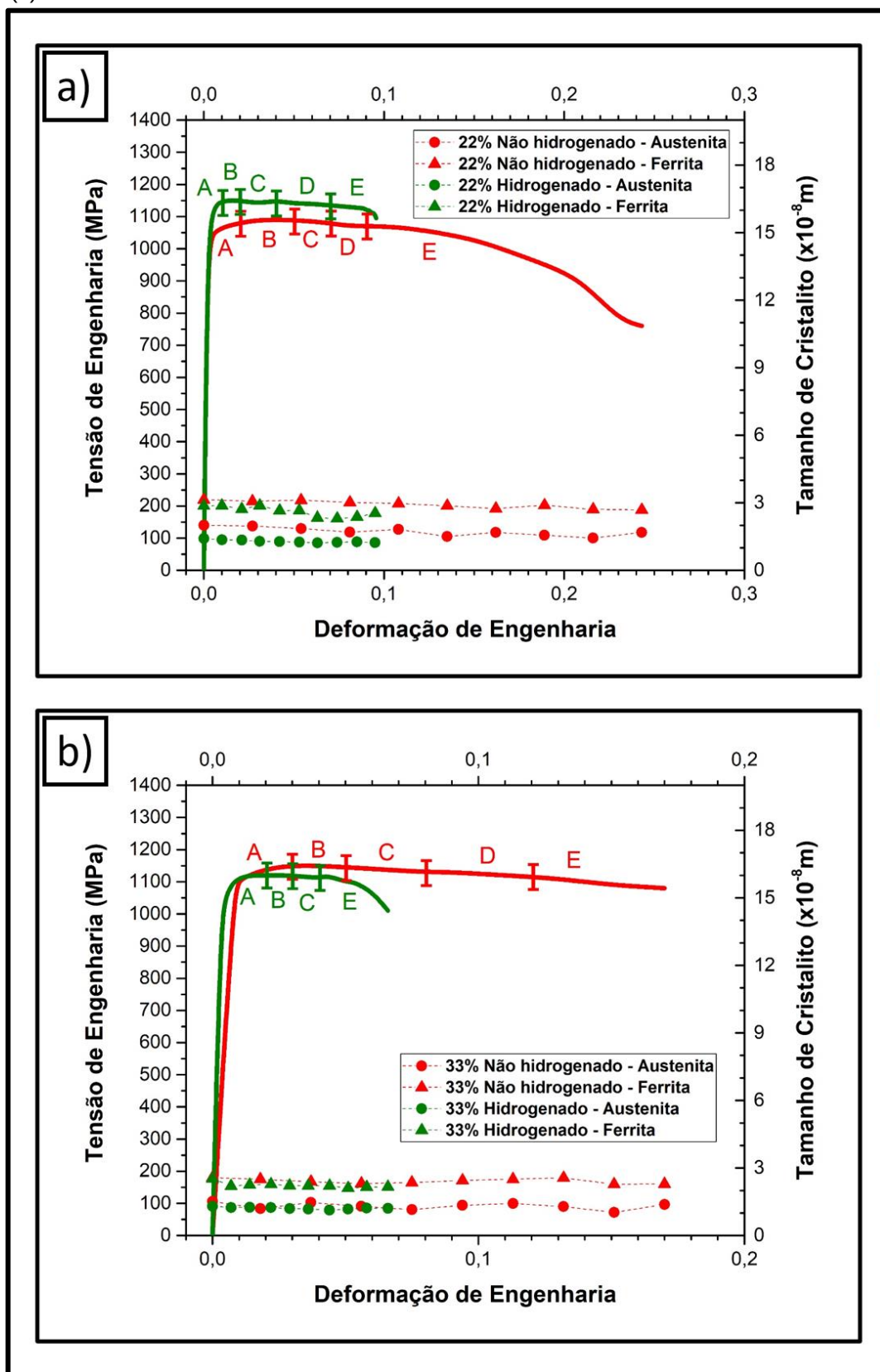
As figuras 66 e 67 a seguir apresentam a evolução observada no tamanho médio de cristalito, de ferrita, austenita e martensita, cujos valores foram medidos a partir dos picos observados nos perfis de difração selecionados das amostras com 0%, 11%, 22% e 33% de pré-deformação, hidrogenados e não hidrogenados, coletados durante o ensaio mecânico. Junto dessas curvas, estão representados na curva de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia os diferentes estágios identificados na análise da taxa de encruamento realizada pela análise de Crussard-Jaoul modificada.

Figura 66 - Evolução do tamanho médio de cristalito de acordo com a deformação dos corpos de prova não hydrogenados (vermelho) e hydrogenados (verde). Em (a) 0%; em (b) 11%.



Fonte: O autor.

Figura 67 - Evolução do tamanho médio de cristalito de acordo com a deformação dos corpos de prova não hidrogenados (vermelho) e hidrogenados (verde). Em (a) 22%; em (b) 33%.



Fonte: O autor.

Nas amostras com 0% e 11% de pré-deformação, hidrogenadas e não hidrogenadas, o tamanho médio de cristalito apresentou nítida tendência de redução. Percebeu-se que a parcela de redução mais significativa no tamanho de cristalito se deu principalmente nos primeiros estágios da deformação plástica (A) da análise de Crussard-Jaoul modificada, redução mais proeminente na austenita do material hidrogenado.

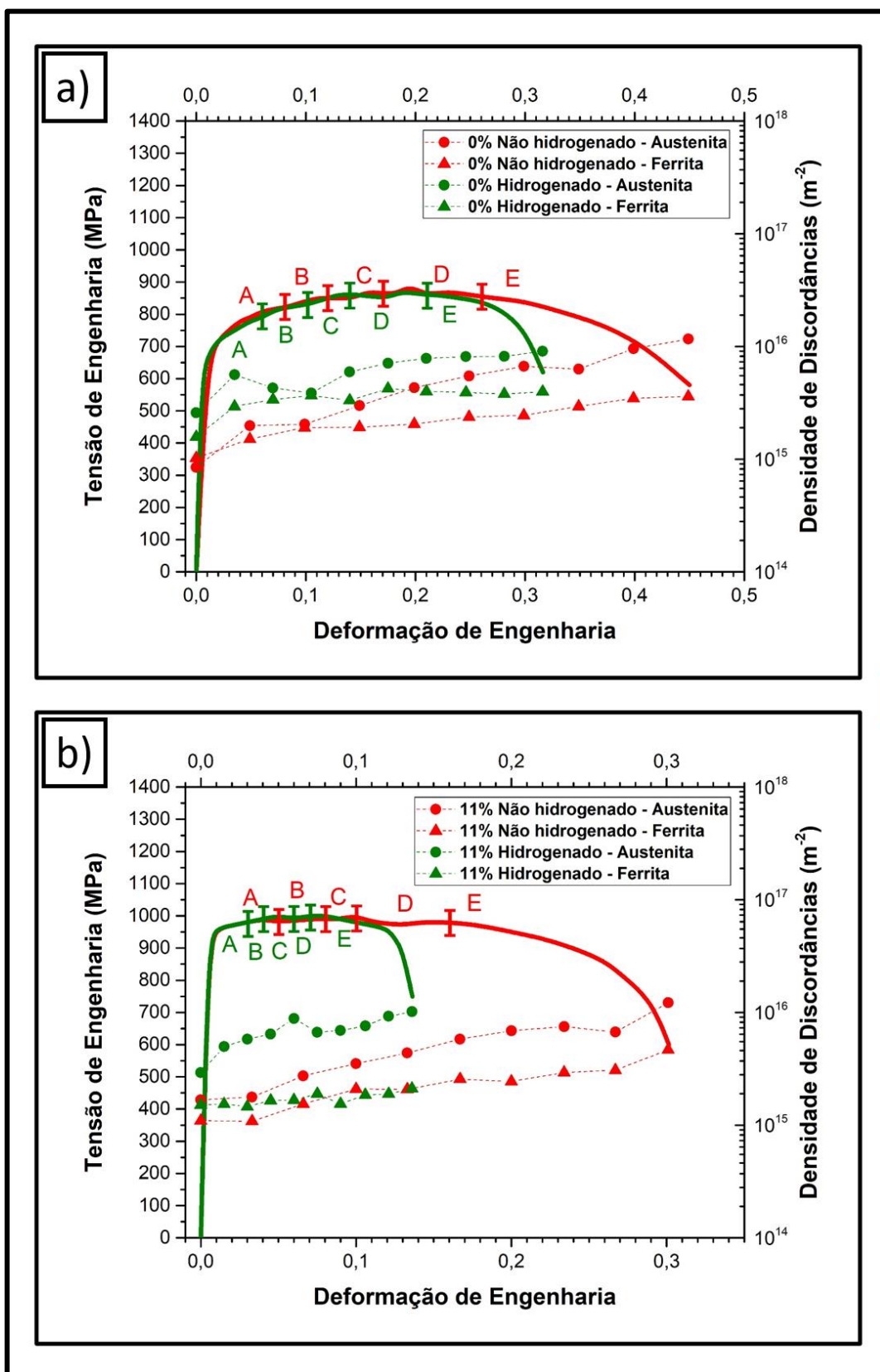
Passados os primeiros estágios da deformação plástica, o tamanho médio de cristalito atingiu um patamar quase constante para todas as amostras, com valores variando entre 10^{-8} m e 3×10^{-8} m. O encruamento posterior à estabilização do tamanho de cristalito das fases pode ser associado aos outros estágios da deformação plástica (entre “B” e “E”) envolvendo processos de maclação, conforme discutido dentre os resultados da análise de Crussard-Jaoul modificada. Nesses patamares de estabilidade entre os valores medidos, invariavelmente o tamanho de cristalito da ferrita manteve-se maior que o da austenita para todas as condições estudadas. O tamanho de cristalito aferido nas amostras hidrogenadas demonstrou ser levemente inferior ao verificado em suas contrapartes não hidrogenadas de mesmo nível de pré-deformação.

No material com 22% e 33% os valores do tamanho médio de cristalito da ferrita e da austenita já se encontravam na citada faixa de estabilidade antes do ensaio mecânico, e continuaram estáveis ao longo dos ensaios. Em outras palavras, é possível concluir que a pré-deformação por laminação com 22% de redução foi suficiente para propiciar o menor tamanho médio de cristalito possível para a ferrita e a austenita no aço UNS S32750. Percebeu-se também que a dispersão entre os valores medidos de tamanho médio de cristalito entre material hidrogenado e não hidrogenado, tomando como espaço amostral cada nível de pré-deformação, vai reduzindo, tanto para a ferrita quanto para a austenita.

5.6.5 Densidade de Discordâncias

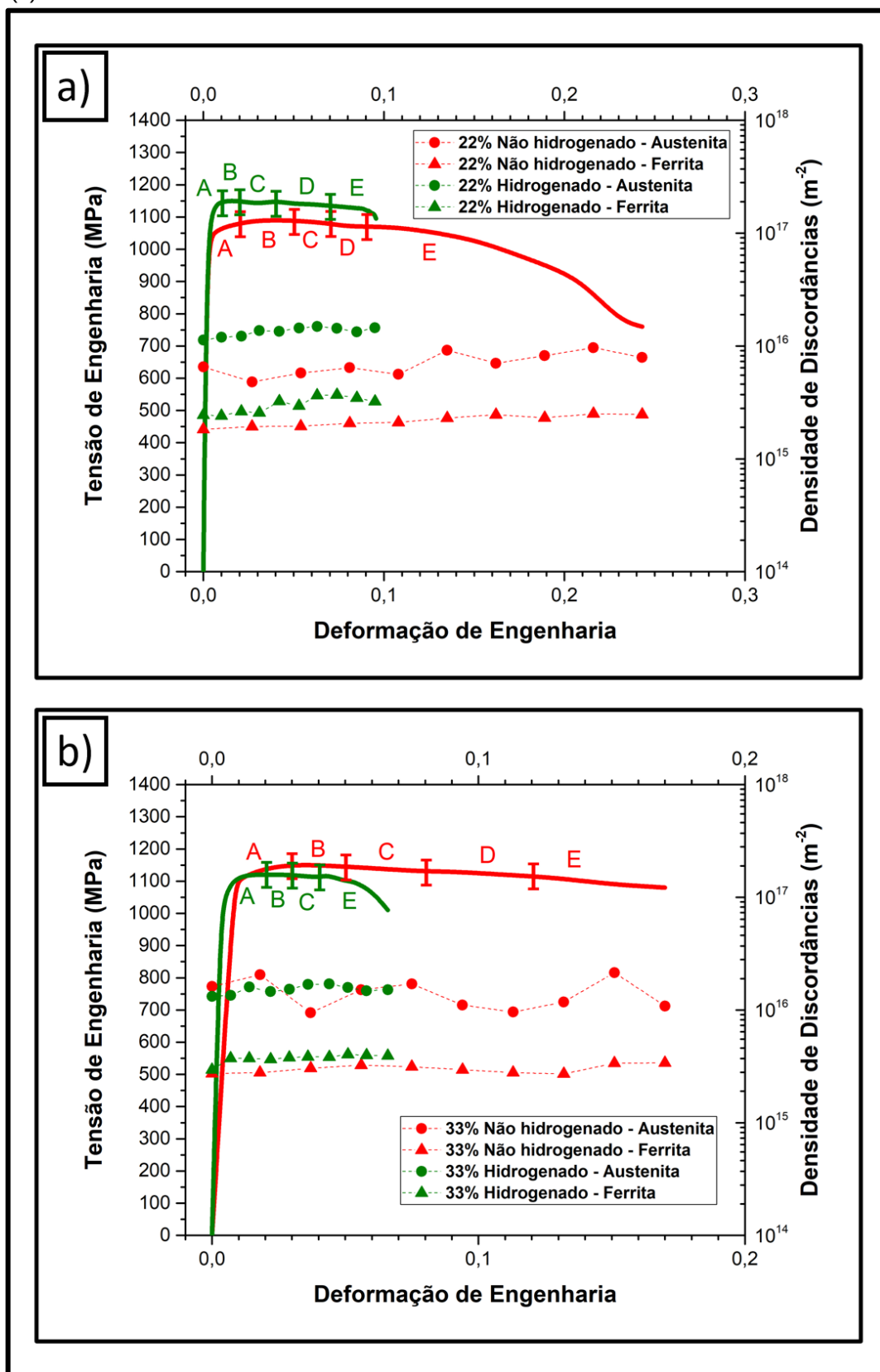
Tendo os valores de microdeformação sido medidos a partir dos picos, foi possível através das relações apresentadas no tópico 4.3.8.4 calcular a densidade de discordâncias das fases presentes, de acordo com as estruturas CCC e CFC. Nas figuras 68 e 69, de modo análogo ao visto nas figuras 66 e 67, é apresentada a evolução da densidade de discordâncias das fases ao longo dos ensaios [161].

Figura 68 - Evolução da densidade de discordâncias de acordo com a deformação dos corpos de prova não hydrogenados (vermelho) e hydrogenados (verde). Em (a) 0%; em (b) 11%.



Fonte: O autor.

Figura 69 - Evolução da densidade de discordâncias de acordo com a deformação dos corpos de prova não hidrogenados (vermelho) e hidrogenados (verde). Em (a) 22%; em (b) 33%.



Fonte: O autor.

Via de regra, para 0%, 11% e 22%, o material hidrogenado inicialmente apresentou maior densidade de discordâncias que sua contraparte não hidrogenada, tanto na comparação entre as ferritas quanto entre as austenitas. A evolução na densidade de discordâncias, com taxa de incremento maior por parte das amostras hidrogenadas pode ser análoga à taxa de incremento das amostras não hidrogenadas, considerando-se a comparação pelos estágios da análise de Crussard-Jaoul modificada. Se compararmos os valores de densidade de discordâncias encontrados para determinado estágio da análise de Crussard-Jaoul modificada de uma amostra hidrogenada e sua contraparte não hidrogenada, no mesmo estágio de encruamento, esses valores são próximos. Conforme visto na análise de Crussard-Jaoul modificada, o material hidrogenado deformou menos, levando a uma aceleração dos estágios do encruamento. No final dos ensaios, a densidade de discordâncias do material não hidrogenado era de ordem muito semelhante a observada a da sua contraparte hidrogenada.

No início dos ensaios, as densidades de discordâncias de cada amostra partiam de valores mais elevados quão maior a pré-deformação. As densidades de discordâncias calculadas para as amostras com 0% e 11% de pré-deformação apresentaram evidente tendência de crescimento ao longo dos ensaios. Enquanto que para 22% esse incremento foi bem menos pronunciado. Para 33% os valores calculados ao longo do teste apenas oscilaram sem apresentar a tendência de aumento enquanto o material era ensaiado. Entre 0% e 22%, o incremento na densidade de discordâncias durante o ensaio foi maior quão menor o grau de pré-deformação. No final dos ensaios, a densidade de discordâncias de todas as amostras se encontravam em patamares de valores semelhantes.

Do mesmo modo, conforme visto no tamanho médio de cristalito, é possível supor a existência de uma faixa de valores de saturação para a densidade de discordâncias, a partir da qual observa-se um comportamento assintótico em seus valores. Em outras palavras, entre 22% e 33% de pré-deformação atingiu-se o patamar máximo para a densidade de discordâncias calculada, tanto na ferrita quanto na austenita, com valores de ordem semelhante verificados apenas nas últimas etapas da deformação plástica dos corpos de prova com 0%, 11% e 22% de pré-deformação.

Percebeu-se em todas as condições que a densidade de discordâncias da austenita manteve-se maior que a da ferrita. Reick *et al.* [209] calcularam a densidade

de discordâncias das fases presentes em um aço duplex comercial com 20% de pré-deformação. Para a austenita o valor calculado foi de $5,77 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, enquanto que para a ferrita foi de $2,32 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Esses valores encontrados na literatura são relativamente próximos aos valores calculados para as amostras de 22% aqui apresentadas [209,210].

6 DISCUSSÃO INTEGRADA DOS RESULTADOS

Neste trabalho, a pré-deformação do aço UNS S32750 teve seus efeitos avaliados inicialmente sob o aspecto do teor de hidrogênio total contido pelas amostras pré-deformadas e hidrogenadas. Identificou-se a influência da pré-deformação no potencial de contaminação com hidrogênio através do aumento no teor de hidrogênio contido em função do nível de pré-deformação. A amostra sem pré-deformação continha menos hidrogênio que sua contraparte sem pré-deformação e hidrogenada (0%) e muito menos ainda que as hidrogenadas e pré-deformadas (11%, 22% e 33%). Em níveis de pré-deformação mais elevados o teor de hidrogênio atingiu um patamar assintótico, atribuído à região subsuperficial, que ao se saturar do contaminante, dificulta e impede a entrada de mais hidrogênio. Confirmando a expectativa de que com a pré-deformação elevar-se-ia também a concentração de hidrogênio no material, especialmente aquele retido pelos sítios aprisionadores. O trabalho à frio gerou regiões da superfície metálica expostas, não recobertas, que facilitam o acesso de contaminantes como o hidrogênio. Esse efeito de saturação subsuperficial foi cada vez mais proeminente quanto maior a pré-deformação experimentada pelo material hidrogenado.

Os resultados dos ensaios mecânicos evidenciaram os efeitos da hidrogenação do aço UNS S32750 pré-deformado, especialmente ao indicarem que o material contaminado com hidrogênio sofreu perdas progressivas na sua capacidade de deformação e tenacidade, de acordo com os diferentes níveis de pré-deformação investigados. As curvas de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia mostraram que tanto a pré-deformação quanto a hidrogenação influenciam significativamente na resposta mecânica do material ensaiado. A pré-deformação gerou incrementos nas tensões suportadas pelo material, enquanto que a hidrogenação induziu perdas na capacidade em sua capacidade de deformação, caracterizando a fragilização por hidrogênio através de falhas prematuras.

A tensão limite de escoamento e a tensão limite de resistência foram afetadas pela pré-deformação, elevando-se de acordo com o grau de pré-deformação tanto para os corpos de prova hidrogenados quanto para os não hidrogenados. O aumento do limite de escoamento com a pré-deformação é esperado devido ao endurecimento por deformação, onde a movimentação das discordâncias é dificultada, resultando em maior resistência. A hidrogenação promoveu uma tênue redução no limite de

escoamento em cada grau de pré-deformação, sugerindo que o hidrogênio afetou a resistência ao início da deformação plástica, pelo efeito do hidrogênio junto às discordâncias, tornando mais fácil o movimento inicial delas. Similarmente ao limite de escoamento, o limite de resistência aumenta com a pré-deformação devido ao encruamento, e novamente a hidrogenação reduz ligeiramente o limite de resistência, indicando que o hidrogênio atua facilitando a fratura frágil do material.

A redução progressiva do alongamento total com a pré-deformação indica que o material se deforma cada vez menos à medida que é mais pré-deformado. A hidrogenação reduz significativamente o alongamento total, sugerindo que o hidrogênio fragiliza o material, diminuindo sua capacidade de deformação antes de fraturar. As reduções de área averiguadas foram razoavelmente menores quão maior o grau de pré-deformação, enquanto que, a hidrogenação levou a uma redução de área significativamente menor do que o percebido em suas contrapartes não hidrogenadas, um forte indicativo da fragilização ocasionada pela contaminação com hidrogênio. As maiores reduções de ductilidade e tenacidade do aço UNS S32750 foram observadas nas condições hidrogenadas com pré-deformação de 11%, 22% e 33%. Os diferentes níveis de pré-deformação geraram cada vez mais defeitos e sítios aprisionadores, elevando a capacidade do material deformado em adsorver, dissociar e absorver o hidrogênio presente na superfície metálica, fomentando os fenômenos de fragilização.

Quanto aos índices de fragilização, tanto em função da redução de área, quanto em função da deformação total, o que se percebeu foi que a pré-deformação intensificou a fragilização promovida pelo hidrogênio, especialmente para as condições pré-deformadas (11%, 22% e 33%). O aumento mais significativo desses índices foi percebido entre 0% e 11% de pré-deformação. O índice de fragilização relacionado à redução de área apresentou uma tendência quase estacionária entre 11%, 22% e 33%. Quanto ao alongamento total, o efeito da pré-deformação na fragilização observada foi mais evidente. Entre 0% e 11%, o incremento na fragilização foi mais acentuado, continuando a crescer, embora com menor intensidade, entre 11%, 22% e 33%. As reduções no alongamento total e na ductilidade do material pré-deformado hidrogenado ressaltam a vulnerabilidade à fragilização por hidrogênio do aço UNS S32750.

Os diferentes fenômenos responsáveis pelo encruamento na deformação plástica do aço UNS S32750 foram avaliados pela análise de Crussard-Jaoul

modificada, que corroborou os resultados de trabalhos semelhantes ao constatar a presença de diferentes estágios no encruamento desses aços. O primeiro destes estágios caracteriza-se pela queda na taxa de encruamento devido ao início da deformação plástica da austenita. Esse comportamento resulta da interação entre discordâncias e ao amaciamento dinâmico. Um segundo estágio ocorre devido a maclação primária e/ou transformação martensítica, identificado através do aumento na taxa de encruamento. Um novo decaimento na taxa de encruamento após a saturação do segundo estágio indica que os mecanismos de encruamento regentes do fenômeno passaram a ser atribuídos à deformação da austenita e ao início da deformação plástica da ferrita. No quarto estágio a taxa de encruamento passa a apresentar um comportamento quase estacionário decorrente dos deslizamentos múltiplos na ferrita. Tensões cada vez maiores são necessárias para continuar o deslizamento devido ao aumento na densidade de discordâncias. No quinto e último estágio, a curva apresenta um comportamento de decaimento atribuído à recuperação dinâmica, ao rearranjo das discordâncias, a formação de paredes densas e feixes de maclas, além da mitigação do processo de maclação.

Os estágios do encruamento presentes nas curvas da análise de Crussard-Jaoul modificada foram afetados pela hidrogenação, com inflexões cada vez mais proeminentes nas curvas hidrogenadas de acordo com o nível de pré-deformação, indicando que o hidrogênio exerce papel fundamental nas mudanças de mecanismos predominantes atuantes no encruamento do material pré-deformado, facilitando a movimentação de discordâncias, fomentando a iniciação e propagação de trincas, em um material com cada vez mais defeitos e sítios aprisionadores presentes conforme pré-deformado.

As superfícies de fratura dos corpos de prova não hidrogenados, independentemente do nível de pré-deformação podem ser descritas como completamente tomadas por microvazios coalescidos na forma de alvéolos, também conhecidos como “*dimples*”, microconstituintes típicos de fratura dúctil. Por outro lado, as superfícies de fratura dos corpos de prova hidrogenados exibiram três regiões bem distintas: Uma região interna dúctil que consiste no “miolo” da fratura, majoritariamente composta por “*dimples*” razoavelmente profundos, indicando que tal região sofreu fratura dúctil, e que se deformou mais antes de colapsar, uma região intermediária situada entre o “miolo” e as bordas externas, apresentando características de fraturas dúcteis e frágeis, contando com “*dimples*” mais rasos e facetas semi-planas, e uma

terceira região localizada nas bordas externas da superfície de fratura, composta por facetas planas de clivagem, degraus e trincas macroscópicas, características da propagação de trincas com pouquíssima deformação plástica, associadas à saturação local de hidrogênio que fragilizou essa região.

Embora o hidrogênio tenha penetrado mais profundamente do que sugere a espessura dessa camada fragilizada, sua concentração não foi suficiente para causar fragilização significativa além dessa área. A análise das superfícies de fratura hydrogenadas revela microestruturas típicas da fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência (HISC). As facetas de clivagem na ferrita são associadas à saturação local de hidrogênio, iniciando a decoesão (HEDE) na forma de microtrincas, planos de clivagem ou contornos de grãos. Essas superfícies de fratura planas exibiram marcas análogas à estrias, que indicam a ocorrência de certa deformação plástica antes da fratura. Na fase austenítica, o hidrogênio provocou a fragilização pelo aumento de plasticidade local (HELP), reduzindo a barreira energética para o movimento das discordâncias. Outra hipótese para a fragilização da austenita advém de sua conversão em martensita induzida pelo hidrogênio.

A espessura da camada hydrogenada, variou conforme o grau de pré-deformação, sendo que os maiores níveis de pré-deformação promoveram em camadas fragilizadas mais espessas, devido ao aumento no volume e na densidade dos defeitos microestruturais que facilitam a penetração e o acúmulo do hidrogênio. Quanto maior o grau de pré-deformação, maior foi a espessura da camada fragilizada, variando de 131,6 μm (0% de pré-deformação) a 188 μm (33% de pré-deformação), confirmando a influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio. Considerando certas condições de contorno, através da 2ª Lei de Fick estimou-se o coeficiente de difusão responsável por introduzir o hidrogênio de modo a gerar as camadas fragilizadas encontradas. Tanto as espessuras das camadas fragilizadas quanto seus respectivos coeficientes de difusão calculados apontaram um crescimento significativo entre 0% e 11% de pré-deformação, e um crescimento cada vez menos proeminente para maiores pré-deformações. Tais resultados também confirmam a influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio, evidenciando que, embora o crescimento destes parâmetros (espessura da camada fragilizada e coeficiente de difusão) continue, os incrementos passam a ser menores após níveis de pré-deformação mais elevados.

A análise dos mapas de EBSD mostrou que nas amostras com 11%, 22% e 33% de pré-deformação ocorreu certo refino no tamanho dos grãos próximos às superfícies hidrogenadas. Esse fenômeno pode ser atribuído aos esforços compressivos na camada subsuperficial, promovidos pelo elevado teor de hidrogênio nessas regiões, bem como ao efeito da adsorção de hidrogênio. Também nas amostras pré-deformadas os desarranjos microestruturais redistribuíram-se de maneira mais uniforme entre os grãos de ferrita e austenita, diferentemente do material sem pré-deformação, onde esses eram mais presentes na ferrita. Para cada grau de pré-deformação estudado, as amostras hidrogenadas apresentaram menor desvio médio angular do que suas correspondentes não hidrogenadas. O MAD é associado ao grau de tensões na rede, corroborando com o fato de que as amostras não hidrogenadas deformaram mais até a fratura. Em todas as condições analisadas, o índice MAD da microestrutura austenítica foi ligeiramente superior ao da ferrítica.

Quanto a microtextura, não foi observada a presença das fibras mais comumente atribuídas à ferrita em estado laminado. Na austenita, apesar de menos intensas, suas componentes mais comuns como Cubo, Latão, S, Cubo girado, Goss e Goss girado foram identificadas. A evolução da textura em aços duplex é afetada pela compatibilização de carga entre as fases, especialmente nos contornos de grão ferrita/austenita, que dificultam a rotação dos cristalitos, inibindo o surgimento de componentes de textura. A laminação tem eficiência reduzida no desenvolvimento de texturas em aços duplex e super duplex, entretanto, a pré-deformação levou ao desaparecimento da maioria das componentes de textura nas amostras pré-deformadas, enquanto que algumas componentes aparentemente evoluíram com o aumento do nível de pré-deformação. As amostras hidrogenadas apresentaram componentes de textura menos intensas, de modo que, supõe-se que o carregamento com hidrogênio inibiu o desenvolvimento de componentes de maior intensidade na deformação plástica, devido à dificuldade de reorientação do reticulado por parte do material hidrogenado.

Nas análises realizadas envolvendo os perfis de difração advindos das varreduras iniciais com faixas de varredura de 2θ mais amplas do que as observadas nos perfis coletados *in-situ* durante os ensaios mecânicos, na varredura inicial da amostra 0% hidrogenada foram identificados dois picos pertencentes à fase martensita ϵ . Por conta destes, esta amostra apresentou 8,34% de martensita ϵ e um teor de austenita inferior em comparação com todas as outras condições.

Esta constatação vêm de encontro ao que se observa em materiais que tem parte de sua austenita convertida em martensita quando hidrogenada. A martensita épsilon se forma devido a esforços compressivos causados pela adsorção de hidrogênio. A hidrogenação em aços duplex começa com o acúmulo de hidrogênio na fase austenítica. O alto teor de hidrogênio leva à formação de um pseudo-hidreto intermediário (γH) que posteriormente converte-se em martensita épsilon. A presença dessa martensita induzida pela hidrogenação no aço UNS S32750 com 0% de pré-deformação pode ser atribuída à sua microestrutura, cujo reticulado encontra-se num estado menos afetado por deformações, com menos tensões residuais significativas, que no caso do material pré-deformado, podem ter inviabilizado o surgimento dessa martensita induzida pelo carregamento com hidrogênio.

Nas amostras com 0% e 11% de pré-deformação, hidrogenadas e não hidrogenadas, o tamanho médio de cristalito apresentou tendência de redução, especialmente nos primeiros estágios da deformação plástica (A) de acordo com a análise de Crussard-Jaoul modificada. Após os primeiros estágios, o tamanho médio de cristalito se estabilizou em valores entre 10^{-8} m e 3×10^{-8} m. O encruamento posterior pode ser associado aos outros estágios da deformação plástica. O tamanho de cristalito da ferrita permaneceu maior que o da austenita para todas as condições estudadas. Tanto no caso da ferrita, quanto na austenita, o tamanho de cristalito medido no material hidrogenado demonstrou ser levemente inferior ao medido em seu correspondente de mesmo grau de pré-deformação. Para 22% e 33%, os valores de tamanho médio de cristalito já estavam na faixa de estabilidade final antes do ensaio mecânico e permaneceram estáveis. Portanto, a pré-deformação por laminação com 22% de redução foi suficiente para promover o menor tamanho médio de cristalito possível para a ferrita e austenita do aço UNS S32750.

Quanto a densidade de discordâncias das fases, o material hidrogenado apresentou densidade de discordâncias inicial superior à sua contraparte não hidrogenada. Com a evolução desses valores, a densidade de discordâncias nas amostras hidrogenadas demonstrou uma taxa de incremento em função da deformação maior, mas comparável à das amostras não hidrogenadas, considerando os estágios do encruamento de acordo com a análise de Crussard-Jaoul modificada. No mesmo estágio de encruamento, os valores de densidade de discordâncias foram muito próximos para o material hidrogenado e não hidrogenado, de modo que, ao final dos ensaios, os valores de densidade de discordâncias verificadas no material com

ou contaminação com hidrogênio eram muito próximos. As amostras com 0% e 11% de pré-deformação mostraram uma tendência evidente de crescimento de suas densidades de discordâncias. Para 22%, o incremento foi menos pronunciado, e para 33%, os valores apenas oscilaram sem clara tendência. A densidade de discordâncias aumentou mais rapidamente nas amostras com menor pré-deformação. No final dos ensaios, todas as amostras apresentavam valores de densidade de discordâncias semelhantes. Assim como no tamanho médio de cristalito, parece haver uma faixa de saturação para a densidade de discordâncias, atingindo valores máximos com 33% de pré-deformação tanto na ferrita quanto na austenita. Em todas as condições, a densidade de discordâncias da austenita foi maior que a da ferrita.

7 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitiram as seguintes conclusões:

- A pré-deformação demonstrou ter influência direta na fragilização por hidrogênio do aço super duplex UNS S32750, intensificando-a;
- O material hidrogenado apresentou perdas na ductilidade e tenacidade, com reduções na deformação total da ordem de 1/3 a 2/3 em comparação com o material não hidrogenado;
- Os índices de fragilização apresentaram aumento progressivo com a pré-deformação, mais proeminente entre 0% e 11% (incremento na fragilização de 85%) e mais tênue entre 11% e 22%, e entre 22% e 33% (incrementos de 10,7% e 0,9% respectivamente);
- A análise fractográfica das amostras hidrogenadas confirmou a fragilização, especialmente nas bordas fragilizadas da superfície de fratura, cuja espessura aumentou em função do nível de pré-deformação;
- A evolução assintótica de parâmetros como: índice de fragilização, teor de hidrogênio total e espessura da camada fragilizada no material pré-deformado (11%, 22% e 33%) indica que a deformação plástica promoveu a saturação de hidrogênio em uma camada subsuperficial que concentrou a maior parte do contaminante;
- O tamanho de cristalito apresentou tendência de redução nos estágios iniciais da deformação plástica, para 0% e 11%, atingindo valores entre 10^{-8} m e 3×10^{-8} m. Com 22% de pré-deformação já tinha-se inicialmente o menor tamanho de cristalito aferido;
- O tamanho de cristalito medido nas amostras hidrogenadas foi levemente inferior ao verificado em suas contrapartes não hidrogenadas com mesmo nível de pré-deformação, sendo que a dispersão de valores diminuiu consideravelmente quanto maior o nível de pré-deformação;
- As densidades de discordâncias do material com 0%, 11% e 22% de pré-deformação apresentaram tendência de crescimento pela contaminação com hidrogênio e ao longo dos ensaios, mais intensa quanto menor o grau de pré-deformação. Para 33% os valores apenas oscilaram já em faixas de valores elevados, na ordem de 10^{16} m^{-2} .

REFERÊNCIAS

- 1 CHAI, G.; KANGAS, P. Super and hyperduplex stainless steels: Structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 1755-1762. 2016.
- 2 DAVISON, R.; REDMOND, J. A guide to using duplex stainless steels. **Materials & Design**, v. 12, n. 4, p. 187-192. 1991.
- 3 GUNN, R. N. **Duplex stainless steels**: Microstructure, properties and applications. Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing, 1997. 216p.
- 4 ALVAREZ-ARMAS, I. **Duplex stainless steels**: Brief history and some recent alloys. Cambridge, Reino Unido: John Wiley & Sons Inc., 2008. 338p.
- 5 DAVIS, J. R. **Metals handbook desk edition**. Materials Park: ASM International, 2008. 1984p.
- 6 CHARLES, J.; BERNHARDSSON, S. Super duplex stainless steels: Structure and properties. *In*: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, 1991, Beaune. **Anais [...]**. Les Ulis, França: Les Éditions de Physique, 1991. v. 1, p. 3-48.
- 7 INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**. Londres, Reino Unido: International Molybdenum Association (IMOA), 2014. 64p.
- 8 DILLON, C. P. **Corrosion resistance of stainless steels**. Nova York, EUA: CRC Press, 1995. 384p.
- 9 SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. Nova York, EUA: John Wiley & Sons Inc., 1996. 464p.
- 10 HUMPHREYS, A. O. *et al.* The low temperature fracture behaviour of a super duplex stainless steel (Zeron 100). *In*: 6th INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, 1996, Los Angeles, EUA. **Anais [...]**. Los Angeles, EUA: The International Society of Offshore and Polar Engineers, 1996. v. 4, p. 263-268.
- 11 VANDER VOORT, G. F. *et al.* Metallography and microstructures of stainless steels and maraging steels. *In*: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **ASM Handbook v.9: Metallography and microstructures**. Materials Park: ASM International, 2004. p. 1582-1666.
- 12 PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**: Microestrutura e propriedades. São Paulo, Hemus Livraria Distribuidora e Editora S.A., 1997. 245p.
- 13 EL-YAZGI, A. A.; HARDIE, D. The embrittlement of a duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments. **Corrosion Science**, v. 38, n. 5, p. 735-744. 1996.

- 14 WEN, S.; LUNDIN, C. D.; BATTEN, G. **Metallurgical evaluation of cast duplex stainless steels and their weldments**: Behavior of duplex stainless steel castings. Knoxville, EUA: University of Tennessee, 2005. 231p.
- 15 CHARLES, J. Why and where duplex stainless steels. *In*: 5th WORLD CONFERENCE DUPLEX STAINLESS STEEL, 1997, Maastricht, Países Baixos. **Anais [...]**. Zutphen, Países Baixos: KCI Publishing, 1997. v. 1, p. 29-42.
- 16 CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2005. 550p.
- 17 CHARLES, J.; VERNEAU M. **Duplex stainless steel**. Milão, Itália: Associazione Italiana di Metallurgia, 2000. 117p.
- 18 LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Hoboken, EUA: John Wiley & Sons Inc., 2005. 357p.
- 19 NOBLE, D. N.; ARCO Alaska Inc. Selection of wrought duplex stainless steels. *In*: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (ed.). **ASM Handbook v.6: Welding, brazing and soldering**. Materials Park: ASM International, 1993. p. 1205-1232.
- 20 CHARLES, J. Duplex stainless steels: A review after DSS'07 held in Grado. **Metallurgie: Cahiers D'Informations Techniques**, v. 105, n. 3, p. 155-171. 2008.
- 21 Sandvik, **SANDVIK MATERIALS** - Disponível em: <https://www.materials.sandvik/en/products/hot-isostatic-pressed-hip/products/hip-product-examples/manifolds/>>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 22 NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.
- 23 WEBER, J. **Materials for seawater pumps and related systems**. Winterthur, Suíça: Sulzer Brothers Ltda., 1984. 431p.
- 24 GAGNEPAIN, J. F. ARCELOR MITTAL INDUSTEEL. Duplex stainless steels: Success story and growth perspectives. *In*: STAINLESS STEEL WORLD AMERICA 2008 CONFERENCE & EXPO, 2008, Houston, EUA. **Anais [...]**. Houston, EUA: KCI Publishing, 2008. v.1, p. 27-37.
- 25 LØVLAND, P. Super duplex stainless steels. **Stainless Steel Europe**, p. 28-37, novembro 1993.
- 26 PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: A dozen of significant phase transformations. **Defect and Diffusion Forum**, v. 322. p. 163-174, 2012.

- 27 NILSSON, J. O.; CHAI, G. **The physical metallurgy of duplex stainless steel**. Sandviken, Suécia: Sandvik Materials Technology, 2009. 157p.
- 28 OKAMOTO, H. Cr (Chromium) binary alloy phase diagrams. *In: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (ed.) ASM Handbook v.3: Alloy phase diagrams*. Materials Park: ASM International, 1992. p. 681-715.
- 29 SCHAEFFLER, A. I. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**, n. 56, v. 680A & 680B, 1949.
- 30 SHILEI, L.; YANLI, W.; XITAO, W. Effects of ferrite content on the mechanical properties of thermal aged duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 625, p. 186-193, 2015.
- 31 PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Phase transformation and microstructure. *In: ARMAS, I. A.; MOREUIL, S. D. (ed.) Duplex stainless steels*. Nova Jersey, EUA: John Wiley & Sons Inc., 2009. p. 115-139.
- 32 POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007.
- 33 WANG, X-F.; CHEN, W-Q.; ZHENG, H-G. Influence of isothermal aging on σ precipitation in super duplex stainless steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 17, n. 4, p. 435-440, 2010.
- 34 SOLOMON, H.; DEVINE JR., T. Duplex stainless steel - A tale of two phases. *In: DUPLEX STAINLESS STEELS CONFERENCE*, 1982, Metals Park, Ohio, EUA. **Anais** [...]. Metals Park, Ohio, EUA: ASM International, 1982. v. 1, p. 693-756.
- 35 GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996. 360p.
- 36 NICHOLLS, J. M. Corrosion properties of duplex stainless steels: General corrosion, pitting and crevice corrosion. *In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON DUPLEX STAINLESS STEELS*, 1994, Glasgow, Escócia. **Anais** [...]. Glasgow, Escócia: ASM International, 1995. v. 3, p. 3-48.
- 37 WALDÉN, B.; NICHOLLS, J. M. **The sandvik duplex family of stainless steels: Summary of data**. Sandviken, Suécia: Sandvik Materials Technology, 1994. 16p.
- 38 SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas**. n. 60, p. 175-181, 2007.
- 39 ILYUSHECHKIN, A. *et al.* Material challenges and hydrogen embrittlement assessment for hydrogen utilization in industrial scale. **Hydrogen**. v. 4, n. 3, p. 599-619, 2023.

- 40 CHENG, Y. F. **Stress corrosion cracking of pipelines**. Hoboken, EUA: John Wiley & Sons Inc., 2013. 450p.
- 41 DEPOVER, T. **Evaluation of hydrogen embrittlement by mechanical testing**. 2011. 179p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universiteit Gent, Gent, Bélgica, 2011.
- 42 ORNEK, C. *et al.* Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel – Towards understanding the effects of microstructure and strain. **Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 12543-12555, 2018.
- 43 RAJA, V. S.; SHOJI, T. **Stress corrosion cracking: Theory and practice**. Oxford, Reino Unido: Woodhead Publishing, 2011. 816p.
- 44 CRAIDY, P.; BRIOTTET, L.; SANTOS, D. Hydrogen - microstructure - mechanical properties interactions in super duplex stainless steel components. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 29, p. 17084-17090. 2015.
- 45 LI, X. *et al.* Review of hydrogen embrittlement in metals: Hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 10, n. 33, p. 759-773, 2020.
- 46 WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Failure Analysis**, v. 7, n. 6, p. 427-450, 2000.
- 47 ELIAZ, N. *et al.* Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 2, p. 167-184, 2002.
- 48 SMIALOWSKI, M. **Hydrogen in steels: Effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication and use**. Burlington, EUA: Elsevier, 2013.
- 49 ELIEZER, D.; SILVERSTEIN, R. Recent studies of hydrogen embrittlement in structural materials. **Procedia Structural Integrity**, v. 13, p. 2233-2238, 2018.
- 50 ĆWIEK, J. Hydrogen degradation of high-strength steels. **Journal of Achievements, Materials and Manufacturing Engineering**, v. 37, n. 2, p. 193-212, 2009.
- 51 BARNOUSH, A. **Hydrogen embrittlement revisited by in-situ electrochemical nanoindentation**. Aachen, Alemanha: Shaker Verlag GmbH, 2008. 289p.
- 52 STAEHLE R. W. *et al.* Hydrogen embrittlement of iron base alloys. *In: INTERNATIONAL CORROSION CONFERENCE SERIES - NACE-5, 1973, Unieux Firminy, França. Anais [...].* Unieux, França: National Association of Corrosion Engineers - Creusot-Loire Research Committee, 1977. v. 1, p. 620-648.

- 53 STROE, M. E. **Hydrogen embrittlement of ferrous materials**. Bruxelas, Bélgica: Université Libre de Bruxelles, 2006. 226p.
- 54 NAGUMO, M. **Fundamentals of hydrogen embrittlement**. Singapura: Springer Nature, 2016. 205p.
- 55 SHREIR, L. L. **Corrosion**: Metal/environment reactions. Londres, Reino Unido: Newnes-Butterworths, 2013. 1203p.
- 56 SOMERDAY, B.; SOFRONIS, P.; JONES, R. H. Effects of hydrogen on materials. *In*: 2008 INTERNATIONAL HYDROGEN CONFERENCE, 2008, Jackson Lake Lodge, EUA. **Anais [...]**. Jackson, EUA: ASM International, 2009. v. 1, p. 331-392.
- 57 GANGLOFF, R. P.; SOMERDAY, B. P. **Gaseous hydrogen embrittlement of materials**: Mechanisms, modelling and future developments. Londres, Reino Unido: Woodhead Publishing, 2012. 480p.
- 58 BOCKRIS, J.; MCBREEN, J.; NANIS, L. The Hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into alfa-iron. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 112, n. 10, p. 1025-1031, 1965.
- 59 SONG, E. J.; BHADESHIA, H. K. D. H.; SUH, D. W. Effect of hydrogen on the surface energy of ferrite and austenite. **Corrosion Science**, v. 77, p. 379-384, 2013.
- 60 FUKAI, Y., **The metal hydrogen system**. Berlin, Germany: Springer Nature, 2005. 380p.
- 61 PUGH, E. N. A. Post conference evaluation of our understanding of the failure mechanisms. *In*: STAEHLE R. W. (ed.). **Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys**. Houston, EUA: NACE International, 1977. p. 37-51.
- 62 HOPE, M. S. B. **Effect of plastic deformation and microstructure on hydrogen diffusion in steel**. 2015. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, 2015.
- 63 ALSARRAF, J. **Hydrogen embrittlement susceptibility of super duplex stainless steels**. 2010. 232p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Cranfield University, Cranfield, Reino Unido, 2010.
- 64 TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 177, n. 1-2, p. 161-171, 1994.
- 65 TURK, A. *et al.* Quantification of hydrogen trapping in multiphase steels: Part II – Effect of austenite morphology. **Acta Materialia**, v. 197, p. 253-268, 2020.

- 66 OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials & Design**, v. 29, n. 10, p. 1934-1948, 2008.
- 67 OWCZAREK, E.; ZAKROCZYMSKI, T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel, **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 3059-3070, 2000.
- 68 ORIANI, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steels. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 18, n. 1, p. 147-157, 1970.
- 69 KROM, A. H. M.; BAKKER, A. Hydrogen trapping models in steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 6, p. 1475-1482, 2000.
- 70 PRESSOUYRE, G. M. Trap theory of hydrogen embrittlement. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 28, n. 7, p. 895-911, 1980.
- 71 BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 2, p. 441-455, 1972.
- 72 BOCQUET, J. L. *et al.* Diffusion in metals and alloys. **Physical Metallurgy**, Elsevier, p. 535-668, 1996.
- 73 PUNDT, A.; KIRCHHEIM, R. Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects. **Annual Reviews: Materials Research**, v. 36, p. 555-608, 2006.
- 74 VAN LIEROP, K. **Experimental determination of the behaviour of H in steel by means of thermal desorption spectroscopy**. 2006. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universiteit Gent, Gent, Bélgica, 2006.
- 75 McNABB, A.; FOSTER, P. K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 227, p. 618-627, 1963.
- 76 THOMAS, R. L. S. *et al.* Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahighstrength AERMET 100 steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 7, p. 1991-2004, 2002.
- 77 ANDERSEN, K. **HISC in super duplex stainless steels - A study of the relation between microstructure and susceptibility to hydrogen induced stress cracking**. 2013. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, 2013.
- 78 LEE, J. L.; LEE, J. Y. The interaction of hydrogen with the interface of Al₂O₃ particles in iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, n. 12, p. 2183-2186, 1986.

- 79 LUPPO, M. I.; OVEJERO-GARCIA, J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel. **Corrosion Science**, v. 32, n. 10, p. 1125-1136, 1991.
- 80 TIEN, J. *et al.* Hydrogen transport by dislocations. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 7, n. 6, p. 821-829, 1976.
- 81 OLDEN, V. *et al.* Cohesive zone modeling of hydrogen-induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 7, p. 615-618, 2007.
- 82 MEDA, U. S. *et al.* Challenges associated with hydrogen storage systems due to the hydrogen embrittlement of high strength steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 47, p. 17894-17913, 2023.
- 83 ROBERTSON, I. M. *et al.* Hydrogen embrittlement understood. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 1, p. 2323-2341, 2015.
- 84 ORNEK, C. *et al.* The causation of hydrogen embrittlement of duplex stainless steel: Phase instability of the austenite phase and ductile-to-brittle transition of the ferrite phase – synergy between experiments and modelling. **Corrosion Science**, v. 217, p. 111-140, 2023.
- 85 NACE MR0175, **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys.** ANSI/15156-3/ISO, 2011.
- 86 OLDEN, V. *et al.* Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25%Cr duplex stainless steel – Constant load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 76, p. 827-844, 2009.
- 87 OLDEN, V. *et al.* FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1156-1163, 2014.
- 88 TRAUDIA, A. *et al.* An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 16214-16230, 2012.
- 89 HARDIE, D.; CHARLES, E. A.; LOPEZ A. H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4378-4385, 2006.
- 90 BARRERA, *et al.* Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: A review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 6251-6290, 2018.

- 91 BECK, W. *et al.* Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration. **Proceedings of the London Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 290, n. 1421, p. 220-235, 1966.
- 92 CAUWELS, M. *et al.* The hydrogen embrittlement sensitivity of duplex stainless steel with different phase fractions evaluated by *in-situ* mechanical testing. **Frattura ed Integrità Strutturale**, v. 51, p. 449-458, 2020.
- 93 KIRCHHEIM, R. Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen induced homogeneous nucleation of dislocations. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 2, p. 67-70, 2010.
- 94 LIU, Q. *et al.* Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel. **Corrosion Science**, v. 87, p. 239-258, 2014.
- 95 TROIANO, A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals. **Transactions of ASM**, v. 52, p. 54-80, 1960.
- 96 ORIANI, R. A.; JOSEPHIC, P. H. Testing of the decohesion theory of hydrogen induced crack propagation. **Scripta Metallurgica**, v. 6, n. 8, p. 681-688, 1972.
- 97 DJUKIC, M. B. *et al.* Hydrogen embrittlement of industrial components: Prediction, prevention, and models. **Corrosion**, v. 72, n. 7, p. 943-961, 2016.
- 98 RYU, J. H. **Hydrogen embrittlement in TRIP and TWIP steels**. 2012. 113p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pohang University of Science and Technology, Pohang, Coreia do Sul, 2012.
- 99 ZAPFFE, C. A., SIMS, C. E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 145, p. 225-261, 1941.
- 100 SERGEEV. N. N. *et al.* Mechanism of the hydrogen cracking of metals and alloys: Part II (Review). **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 10, n. 1, p. 32-41, 2019.
- 101 TROIANO, A. R.; GIBALA, R.; HEHEMANN, R. F. **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking: A troiano festschrift**. Metals Park, Ohio, EUA: ASM International, 1984. 324p.
- 102 LYNCH, S. Hydrogen embrittlement: Phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, v. 30, n. 3-4, p. 105-123, 2012.
- 103 PETCH, N. J.; STABLES, P. Delayed fracture of metals under static load. **Nature**, n. 169, p. 842-843, 1952.
- 104 SERGEEV. N. N. *et al.* Mechanism of the hydrogen cracking of metals and alloys: Part I (Review). **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 10, n. 1, p. 24-31, 2019.

- 105 BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity: A mechanism for hydrogen-related fracture. **Material Science and Engineering A**, v. 176, n. 1-2, p. 191-202, 1994.
- 106 CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, n. 2, p. 113-121, 2001.
- 107 BEACHEM, C. D. Electron fractographic support for a new model for hydrogen-assisted cracking. **Journal of Materials Science**, v. 12, n. 6, p. 1289-1301, 1977.
- 108 RICE, J. R. **Hydrogen and interfacial cohesion**. Providence, EUA: The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Incorporated (AIME), 1975. 118p.
- 109 JIANG, D. E.; CARTER, E. A. First principles assessment of ideal fracture energies of materials with mobile impurities: Implications for hydrogen embrittlement of metals. **Acta Materialia**, v. 52, n. 16, p. 4801-4807, 2004.
- 110 DADFARNIA, M. *et al.* Modeling hydrogen transport by dislocations. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 78, p. 511-525, 2015.
- 111 ROBERTSON, I. M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 671-692, 2001.
- 112 ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A240/A240-17**: Standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. 2017.
- 113 KOTECKI, D. J.; SIEWERT, T. A. WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals: A modification of the WRC-1988 diagram. **Welding Journal Supplement**, p.171-178, 1992.
- 114 ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E407-07**: Standard practice for microetching metals and alloys. 2015.
- 115 VANDER VOORT, G. F. **Metallography**: Principles and Practice. Materials Park: ASM International, 1999. 752p.
- 116 ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E384-17**: Standard test method for microindentation hardness of materials. ASTM International, 2017.
- 117 PADILHA, A. F. Utilização da técnica de difração de elétrons retroespalhados na caracterização microestrutural dos materiais. *In*: **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP - BT/PMT9901**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2000. 70p.
- 118 VIANA, C. S. C.; PAULA, A. S. Textura de deformação. *In*: TSCHIPTSCHIN, A. *et al.* (ed.) **Textura e relações de orientação: Deformação plástica, recristalização e crescimento de grão**. São Paulo: IPEN, 2001. p. 23-37.

- 119 BEAUSIR, B.; FUNDENBERGER, J. J. **Analysis tools for electron and x-ray diffraction**, ATEX - software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine - Metz, 2017.
- 120 VANDER VOORT, G. F. Metallographic preparation for electron backscattered diffraction. **Buehler Tech Note**, v. 5, n. 2, 2010.
- 121 DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. Nova York, EUA: McGraw-Hill, 1988. 780p.
- 122 ELHOUD, A. M.; RENTON, N. C.; DEANS, W. F. Hydrogen embrittlement of super duplex Stainless Steel in Acid Solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6455-6464, 2010.
- 123 ZAKROCZYMSKI, T.; OWCZAREK, E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel. **Acta Materialia**, v. 50, n. 10, p. 2701-2713, 2002.
- 124 HOYOS, J. J. *et al.* In situ synchrotron radiation measurements during axial strain in hydrogen cathodically charged duplex stainless steel SAF 2205. **Materials Research**, v. 21, n. 2, p. 1-7, 2018.
- 125 AN, B. *et al.* Hydrogen-assisted twin boundary fracture of type 304 austenitic stainless steel at low temperature investigated by scanning probe microscopy. *In*: ASME 2013 PRESSURE VESSELS AND PIPING CONFERENCE, 2013, Paris, França. **Anais** [...]. Nova York, EUA: American Society of Mechanical Engineers (ASME), 2013. v. 6B, p. 277-283.
- 126 KIM, Y. S. *et al.* Effects of hydrogen diffusion on the mechanical properties of austenite 316L steel at ambient temperature. **Materials Transactions**, v. 52, n. 3, p. 507-513, 2011.
- 127 KIM, Y. S. *et al.* Effect of strain-induced martensite on tensile properties and hydrogen embrittlement of 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, n. 1, p. 222-230, 2016.
- 128 WANG, Y. *et al.* Warm pre-strain: Strengthening the metastable 304L austenitic stainless steel without compromising its hydrogen embrittlement resistance. **Materials**, v. 10, n. 11, p. 1331, 2017.
- 129 WANG, Y. *et al.* Combined effects of prior plastic deformation and sensitization on hydrogen embrittlement of 304 austenitic stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 13, p. 7014-7031, 2019.
- 130 FARIA, G. *et al.* Advanced facility for parallel thermo-mechanical simulation and synchrotron x-ray diffraction. *In*: KANNEGIESSER, T. *et al.* (ed.) **In-situ Studies with Photons, Neutrons and Electrons Scattering II**. Osaka, Japão: Springer International Publishing, 2014. p. 245-259.

- 131 KIM, K. S. *et al.* Effect of carbon and nitrogen on the hydrogen embrittlement of 15Cr-15Mn-4Ni-based stable austenitic stainless steels. **JOM - Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 20, p. 2011-2019, 2020.
- 132 PARK, I. J. *et al.* The effect of pre-strain on the resistance to hydrogen embrittlement in 316L austenitic stainless steel. **Materials Transactions**, v. 55, n. 6, p. 964-970. 2014.
- 133 WANG, Y. *et al.* Hydrogen embrittlement of cathodically hydrogen-precharged 304L austenitic stainless steel: Effect of plastic pre-strain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13909-13918, 2014.
- 134 LI, Y.; XING, Z. Effect of hydrogen on the microstructure, mechanical properties and phase transformations in austenitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 169, p. 151-157, 1989.
- 135 LUPPO, M. I. *et al.* Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds. **Corrosion Science**, v. 41, n. 1, p. 87-103, 1999.
- 136 ZHOU, C. *et al.* Effect of pre-strain on hydrogen embrittlement of metastable austenitic stainless steel under different hydrogen conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 47, p. 26036-26048, 2019.
- 137 OGAWA, T. *et al.* Effects of martensitic transformability and dynamic strain age hardenability on plasticity in metastable austenitic steels containing carbon. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 13, p. 7868-7882, 2017.
- 138 JI, H. *et al.* The effect of pre-strain on hydrogen embrittlement in 310S stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 598, p. 205-212, 2014.
- 139 HOLT, J. M. Uniaxial tension test. *In*: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (ed.) **ASM Handbook v.8: Mechanical testing and evaluation**. Materials Park, EUA: ASM International, 2004. p. 149-153.
- 140 GARCIA, A.; OLIVEIRA, A.; PAVAN, D. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 247p.
- 141 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2009. 800p.
- 142 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de metalurgia mecânica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1982. 505p.
- 143 GARDE, A. M. *et al.* Relationship between deformation twinning and the stress-strain behavior of polycrystalline titanium and zirconium at 77 K. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 10, p. 2461-2468, 1973.
- 144 JUNG, Y. S.; LEE, Y. K. Effect of pre-deformation on the tensile properties of a metastable austenitic steel. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 47-50, 2008.

- 145 SOARES, G. C. *et al.* Strain hardening behavior and microstructural evolution during plastic deformation of dual phase, non-grain oriented electrical and AISI 304 steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 684, p. 577-585, 2017.
- 146 JHA, B. K. *et al.* Applicability of modified Crussard-Jaoul analysis on the deformation behaviour of dual-phase steels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, n. 8, p. 891-893, 1987.
- 147 LIAN, J. *et al.* Theoretical model for the tensile work hardening behaviour of dual-phase steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 147, p. 55-65, 1991.
- 148 TOMITA, Y.; OKABAYASHI, K. Tensile stress-strain analysis of cold worked metals and steels and dual-phase steels. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 16A, p. 865-872, 1985.
- 149 LI, Y. *et al.* Compatible strain evolution in two phases due to epsilon martensite transformation in duplex TRIP-assisted stainless steels with high hydrogen embrittlement resistance. **International Journal of Plasticity**, v. 88, p. 53-69, 2017
- 150 CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A. T.; RICCI, F. P. Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958.
- 151 FARIA, G. **Explorando o comportamento de materiais metálicos através de estudos cristalográficos in situ via radiação síncrotron**. 2014. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica, área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- 152 LANGFORD, J. I. Some applications of pattern fitting to powder diffraction Data. **Progress in Crystal Growth and Characterization**, v. 14, p. 185-211, 1987.
- 153 ICHIKAWA, R. U. **Aplicações do método Warren-Averbach de análise de perfis de difração**. 2013. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- 154 ARAÚJO, J. C. *et al.* Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X. **Revista Escola de Minas**, n. 4, p. 299-307, 2005.
- 155 DE KEIJSER, T. H.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. The determination of crystallite size and lattice strain parameters in conjunction with the profile refinement method for the determination of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 16, n. 3, p. 309-316, 1983.

- 156 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. São Paulo: Artliber Editora, 2007. 215p.
- 157 CULLITY, B. D. *et al.* **Elements of x-ray diffraction**. Reading, EUA: Addison-Wesley Publishing, 1978. 555p.
- 158 DE AMAR K. *et al.* Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by x-ray diffraction. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 12, p. 1445-1449, 2004.
- 159 WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- 160 MICHLER, T. *et al.* Microstructural properties controlling hydrogen environment embrittlement of cold worked 316 type austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 628, p. 252-261, 2015.
- 161 WILLIAMSON, G. K.; SMALLMAN, R. E. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the x-ray Debye-Scherrer spectrum. **The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics**, v. 1, n. 1, p. 34-46, 1956.
- 162 SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Effects of residual stresses on hydrogen trapping in duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 684, p. 64-70, 2017.
- 163 MURPHY, D. B. Differential interference contrast (DIC) microscopy and modulation contrast microscopy. *In*: MURPHY, D. B.; DAVIDSON, D. A. (ed.) **Fundamentals of light microscopy and electronic imaging**. Nova York, EUA: John Wiley & Sons, 2001. p. 153-175.
- 164 BUNGE, H. J. **Texture Analysis in Materials Science**. Oxford, Reino Unido: Elsevier Butterworth Heinemann, 1982. 418p.
- 165 PINTO, A. L.; LOPES, A. M. A Utilização da técnica de EBSD em estudos de microtextura e mesotextura. *In*: TSCHIPTSCHIN, A. *et al.* (ed.) **Textura e relações de orientação: Deformação plástica, recristalização e crescimento de grão**. São Paulo: IPEN, 2001. p. 297-311.
- 166 ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to texture analysis: Macrotexture, microtexture, and orientation mapping**. Nova York, EUA: CRC Press, 2010. 456p.
- 167 HADAM, U.; ZAKROCZYMSKI, T. Absorption of hydrogen in tensile strained iron and highcarbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2449-2459, 2009.

- 168 CHEN, S. S.; WU, T. I.; WU, J. K. Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, p. 67-71, 2004.
- 169 ZHENG, W.; HARDIE, D. Effect of structural orientation on the susceptibility of commercial duplex stainless steels to hydrogen embrittlement. **Corrosion Science**, v. 47, n. 10, p. 792-799, 1991.
- 170 OLSSON, P.; BAUER, A. D.; ERIKSSON, H. Hydrogen embrittlement of duplex grades UNS S32750 and UNS S31803 in connection with cathodic protection in chloride solutions. *In*: 5th WORLD CONFERENCE DUPLEX STAINLESS STEEL, 1997, Maastricht, Países Baixos. **Anais [...]**. Zutphen, Países Baixos: KCI Publishing, 1997. v. 1, p. 62-78.
- 171 ROYCHOWDHURY, S.; KAIN, V. Embrittlement of a duplex stainless steel in acid environment under applied cathodic potentials. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 11, n. 5, p. 702-707, 2008.
- 172 DA SILVA, B. R. S.; SALVIO, F.; DOS SANTOS, D. S. Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steel tubes UNS S32750 under mechanical stress. *In*: INTERNATIONAL HYDROGEN CONFERENCE – 2012 IHC, 2012, Grand Teton National Park, EUA. **Anais [...]**. Nova York, EUA: ASME, 2014. v. 1, p. 78-88.
- 173 CHOU, S.; TSAI, W. Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 259, p. 219-224. 1999.
- 174 SAN MARCHI, C. W. *et al.* Mechanical properties of super duplex stainless steel 2507 after gas phase thermal precharging with hydrogen. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 11, p. 2763-2775, 2007.
- 175 BARBIER, D. *et al.* Analysis of the tensile behavior of a TWIP steel based on the texture and microstructure evolutions. **Materials Science and Engineering A**, v. 500, p. 196-206, 2009.
- 176 KEICHEL, J. *et al.* Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling. **ISIJ International**, v. 43, n. 11, p. 1781–1787, 2003.
- 177 HAMADA, A. S. *et al.* Contribution of deformation mechanisms to strength and ductility in two Cr–Mn grade austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 559, p. 336-344, 2013.
- 178 PIERCE, D. T. *et al.* The influence of stacking fault energy on the microstructural and strain hardening evolution of Fe-Mn-Al-Si steels during tensile deformation. **Acta Materialia**, v. 100, p. 178-190, 2015.

- 179 FERREIRA, A. O. V. *et al.* Mecanismos de encruamento do aço inoxidável duplex UNS S32205 submetido a laminação a morno e recozimento. *In: ANAIS DO 72º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 2017, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABM, 2017. v. 72, p. 2848-2859.
- 180 OKAYASU, M.; ISHIDA, D. Effect of microstructural characteristics on mechanical properties of austenitic, ferritic, and duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50, p. 1380-1388, 2019.
- 181 REICK, W. *et al.* Determination of stacking fault energy of austenite in a duplex Stainless Steel. **Steel Research International**, v. 67, p. 253-256, 1996.
- 182 GUO, B. *et al.* Influence of annealing temperature on the strain-hardening behavior of a lean duplex stainless steel. **Materials Science & Engineering A**, v. 722, p. 216-224, 2018.
- 183 SOARES, G. C. *et al.* Influence of temperature on mechanical properties, fracture morphology and strain hardening behavior of a 304 stainless steel. **Materials Research**, v. 20, p. 141-151, 2017.
- 184 DE, A. K. *et al.* Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 1875-1886, 2006.
- 185 BREDA, M. *et al.* Effects of cold rolling and strain-induced martensite formation in a SAF 2205 duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46A, p. 577-586, 2015.
- 186 CHOI, J. Y. *et al.* TRIP aided deformation of a near-Ni-free, Mn-N bearing duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 535, p. 32-39, 2012.
- 187 FRECHARD, S. *et al.* AFM and EBSD combined studies of plastic deformation in a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 418, n. 1, p. 312-319, 2006.
- 188 ASGARI, S. *et al.* Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy FCC alloys that form deformation twins. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 6, p. 1781-1795, 1997.
- 189 WU, Z. Q. *et al.* Microstructural evolution and strain hardening behavior during Plastic Deformation of Fe-12Mn-8Al-0.8C Steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 584, n. 1, p. 150-155, 2013.
- 190 ZHANG, L. *et al.* Work hardening behavior involving the substructural evolution of an austenite-ferrite Fe-Mn-Al-C steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 640, n. 1, p. 225-234, 2015.

- 191 RAO, P. P.; TANGRI, K. Yielding and work hardening behaviour of titanium aluminides at different temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 132, n. 1, p. 49-59, 1991.
- 192 SOFRONIS, P.; ROBERTSON, I. M. Viable mechanisms of hydrogen embrittlement: A Review. *In*: MYNENI, G. R.; HJÖRVARSSON, B. (ed.) **HYDROGEN IN MATTER: A Collection from the Papers Presented at the 2nd International Symposium on Hydrogen in Matter**. Uppsala, Suécia: AIP Publishing, 2006. p. 64-70.
- 193 HÖLSCHER, M.; RAABE, D.; LÜCKE, K. Rolling and recrystallization textures of BCC steels. **Steel Research**, v. 62, p. 567-575, 1991.
- 194 ZHOU, Y.; NEALE, K.W.; TÓTH L.S. Analytical solutions for the ideal orientations of FCC rolling textures. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 39, p. 2921-2930, 1991.
- 195 LIMA, N. B. De *et al.* Deformation and recrystallization textures in duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 408-412, p. 1353-1358, 2002.
- 196 KEICHEL, J.; GOTTSTEIN, G.; FOCT, J. Recrystallization in high nitrogen alloyed super duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 318-320, p. 785-792, 1999.
- 197 WITKOWSKA, M.; RYŚ, J. Annealing textures and precipitation behaviour in ferritic-austenitic duplex type steels. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 50, n. 2, p. 471-478, 2005.
- 198 CLAEYS, L. *et al.* First observation by EBSD of martensitic transformations due to hydrogen presence during straining of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 156, p. 109843, 2019.
- 199 CALCAGNOTTO, M. *et al.* Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 2738-2746, 2010.
- 200 CNPEM. **Introdução à máquina**. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/sirius/introducao-a-maquina/>>. Acesso em: 18 Fev. 2020.
- 201 GLOWACKA, A. *et al.* Hydrogen induced phase transformations in austenitic ferritic steel. **Solid State Phenomena**, v. 112, p. 133-140, 2006.
- 202 SILVERSTEIN, R; ELIEZER, D. Hydrogen trapping mechanism of different duplex stainless steels alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 280-286, 2015.
- 203 SILVERSTEIN, R. *et al.* Evaluation of hydrogen trapping mechanisms during performance of different hydrogen fugacity in a lean duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 601-608, 2015.

- 204 KUROMOTO, N. K. *et al.* Nanoscratching characterization of austenitic stainless steel modified by cathodic hydrogenation. **Materials Science and Engineering A**, v. 269 p. 83-89, 1999.
- 205 DABAH, D.; LISITSYN, V.; ELIEZER, D. Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steel. **Material Science and Engineering A**, v. 527, n. 18-19, p. 4851-4857, 2010.
- 206 GAVRILJUK, V. G. *et al.* Phase transformations and relaxation phenomena induced by hydrogen in stainless steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 2-3, p. 269-277, 1997.
- 207 DELAFOSSE, D.; MAGNIN, T. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, p. 697-729, 2001.
- 208 HANINEN, H.; HAKKARAINENT, T. Effects of martensite in hydrogen embrittlement of a cathodically charged AISI type 304 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 36, p. 47-51, 1980.
- 209 REICK, W. *et al.* Recrystallization transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 11(38), p. 567-571, 1998.
- 210 LIANG, X.Z. *et al.* Effect of hydrogen charging on dislocation multiplication in pre-strained super duplex stainless steel **Scripta Materialia**, v. 143, p. 20-24, 2018.

ANEXO A – ÁBACOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DAS FDO

Figura 70 - Ábacos utilizados para análise das FDO geradas pelos mapeamentos via EBSD do UNS S32750.

