

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

MILENE YUMI MAEDA

ESTUDO DA DEFORMAÇÃO E DO CARREGAMENTO CATÓDICO DE
HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX 2101 E 2404

PONTA GROSSA

2022

MILENE YUMI MAEDA

**ESTUDO DA DEFORMAÇÃO E DO CARREGAMENTO CATÓDICO DE
HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX 2101 E 2404**

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

Área de Concentração: Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

PONTA GROSSA

2022

M184 Maeda, Milene Yumi
Estudo da deformação e do carregamento catódico de hidrogênio nos aços
inoxidáveis duplex 2101 e 2404 / Milene Yumi Maeda. Ponta Grossa, 2024.
136 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. Ensaio criogênicos. 2. Fragilização - hidrogênio. 3. Hidrogênio difusível.
4. Aço inoxidável duplex. 5. Densidade - discordâncias. I. Cintho, Osvaldo
Mitsuyuki. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais. III.T.

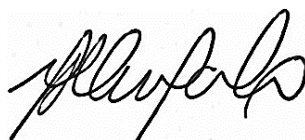
CDD: 620.11

MILENE YUMI MAEDA

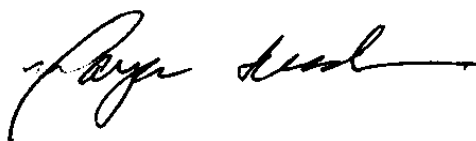
**ESTUDO DA DEFORMAÇÃO E DO CARREGAMENTO CATÓDICO DE
HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX 2101 E 2404**

Tese apresentada para obtenção do título de doutora no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de Concentração: Caracterização de Materiais.

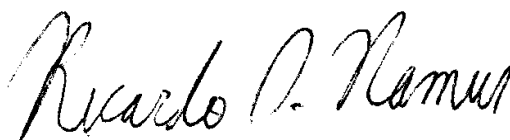
Ponta Grossa, 15 de Julho de 2022.



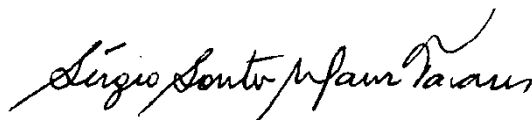
Marcio Ferreira Hupalo
Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa



Maysa Terada
Doutora – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial



Ricardo Sanson Namur
Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa



Sérgio Souto Maior Tavares
Doutor – Universidade Federal Fluminense



Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor – Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter colocado no meu caminho tantas pessoas indescritivelmente boas e pelas oportunidades que apareceram ao longo desses anos.

À minha família, por ser a minha essência e meu alicerce.

Aos meus avós, tios, e primos pelos domingos e encontros em família com muito amor, comilança e conversas diversas.

Ao prof. Osvaldo, pela confiança, orientação e dedicação. E por ser sempre tão otimista, tentando ver o lado bom de tudo e incentivando todos os orientados.

Aos meus colegas e amigos do grupo de pesquisa, que me fizeram companhia ao longo de todos esses anos. Por me inspirarem, incentivarem e por todas as risadas e ajuda nos trabalhos, seja na UEPG ou no CNPEM ou até mesmo enquanto estive no Japão.

A todos do laboratório do prof. Akiyama, da Universidade de Tohoku, por sua bondade e paciência ao me ensinarem e ajudarem a realizar os experimentos e a entender um pouco mais dos costumes, língua e cultura japonesas. Especialmente ao Akiyama e ao Koyama, por me orientarem e a Arisa, por toda a ajuda.

Aos amigos que mesmo com o passar dos anos ou com a distância, se mantiveram ao meu lado. E aos novos amigos que fiz durante esses últimos anos também. Todos vocês, com certeza me ajudaram a deixar essa caminhada mais leve e mais divertida.

Às Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e Universidade de Tohoku, pela oportunidade de aperfeiçoar meus conhecimentos e pela estrutura de laboratórios.

Ao LNLS/CNPEM, LNNano/CNPEM e seus colaboradores, pela estrutura para a condução dos experimentos (propostas XTMS – 20170966, 20190047 e 20190101) e por todo o suporte oferecido.

A todas as outras instituições e setores que contribuíram com a realização do projeto.

À Petrobras – Petroleo Brasileiro S.A, pela bolsa de doutorado e ao Pedro Craidy (in memoriam), interlocutor técnico do projeto. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de doutorado sanduíche e ao ICC-IMR da Universidade de Tohoku, pela bolsa de pesquisadora assistente.

Meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a chegar até aqui.

RESUMO

O comportamento dos aços quando deformados por tensão muda com a temperatura, composição química e taxa de deformação, portanto experimentos variando-se a taxa de deformação e a temperatura são imprescindíveis para que se possa analisar os efeitos que as mudanças nesses parâmetros causam nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex. Os ensaios termomecânicos com difração de raios X in situ permitem a obtenção de dados relativamente precisos de microdeformação e densidade de discordâncias ao longo dos ensaios, sendo ainda possível separar esses dados relativos às fases (ferrita e austenita) dos aços inoxidáveis duplex e suas respectivas contribuições. A diminuição da temperatura dos ensaios faz com que a densidade de defeitos no interior dos materiais seja maior, principalmente na fase austenítica, resultando em um aumento da resistência mecânica. A grande densidade de defeitos implicou em uma redução na capacidade de alongamento do aço inoxidável duplex 2101, enquanto que o 2404 manteve praticamente o mesmo alongamento. A influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio foi avaliada em termos porcentagem de alongamento. Inicialmente, uma pré-deformação de 11% tende a aumentar a fragilização por hidrogênio, mas uma pré-deformação mais acentuada (22%) faz com que a susceptibilidade ao hidrogênio seja reduzida. A pré-deformação aumenta a quantidade total de hidrogênio nos materiais, mas a quantidade de hidrogênio difusível diminui, indicando que o hidrogênio fica preso aos sítios aprisionadores e a difusividade é reduzida com o aumento da pré-deformação. Os resultados de densidade de discordâncias e decoração de prata das amostras 22% pré-deformadas do aço inoxidável duplex 2404 indicam que o caminho preferencial de deformação se dá na ferrita, visto que há um aumento significativo da densidade de discordâncias, ocasionando o trincamento preferencial desta fase. Esse aumento expressivo da densidade de discordâncias na ferrita diminuiu significativamente sua difusividade aparente, quando comparada com a difusividade aparente da austenita; os locais preferenciais de deposição das partículas de prata foram alterados para a austenita, indicando que a difusividade aparente da austenita foi superior nesta condição.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Densidade de discordâncias; Ensaio criogênicos; Fragilização por hidrogênio; Hidrogênio difusível.

ABSTRACT

The behavior of steels when deformed by stress changes with temperature, chemical composition and strain rate, so experiments varying the strain rate and temperature are essential to analyze the effects that changes in these parameters cause on mechanical properties and in the microstructure of the duplex stainless steels. Thermomechanical tests with *in situ* X-ray diffraction allow obtaining relatively accurate data on micro strain and dislocation density throughout the tests, and it is also possible to separate these data relating to the phases (ferrite and austenite) of the duplex stainless steel and their respective contributions. The decrease in the temperature of the tests increased the density of defects inside the materials, especially in the austenitic phase, resulting in an increase in mechanical strength. The high density of defects resulted in a reduction in the elongation capacity of the duplex stainless steel 2101, while the 2404 maintained practically the same elongation. The influence of pre-strain on hydrogen embrittlement was evaluated in terms of percentage of elongation. Initially, a pre-strain of 11% tends to increase hydrogen embrittlement, but a more pronounced pre-strain (22%) causes the hydrogen susceptibility to be reduced. Pre-strain increases the total amount of hydrogen in the materials, but the amount of diffusible hydrogen decreases, indicating that hydrogen is trapped at trapping sites and diffusivity is reduced with increasing pre-strain. The results of dislocation density and silver decoration of the 22% pre-strained samples of duplex stainless steel 2404 indicate that the preferential path of deformation occurs in the ferrite, since there is a significant increase in the dislocation density, causing the preferential cracking of this phase. This expressive increase in the dislocation density in ferrite significantly reduced its apparent diffusivity, when compared to the apparent diffusivity of austenite; the preferred deposition sites of silver particles were changed to austenite, indicating that the apparent diffusivity of austenite was higher in this condition.

Keywords: Duplex stainless steel; Dislocation density; Cryogenic tests; Hydrogen embrittlement; Diffusible hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Representação esquemática de configurações atômicas de falhas de empilhamento intrínseca e extrínseca em Cobre (CFC). As linhas pontilhadas representam as falhas de empilhamento (FE).....	29
Figura 3.2	Representação esquemática de um deslizamento em um plano (111) de um cristal CFC.....	29
Figura 3.3	Ilustração esquemática de quando duas matrizes de discordâncias parciais $\alpha\text{CFC}/6 \langle 112 \rangle$ se cruzam na austenita. Uma matriz (T/3) tem discordâncias parciais a cada terceiro plano CFC {111} e em média de um terço de uma macla de cisalhamento, enquanto a outra matriz (T/2) tem discordâncias parciais a cada segundo plano CFC {111} e em média metade de uma macla de cisalhamento. A interseção duplamente falhada resultante tem uma estrutura CCC.....	30
Figura 3.4	Faixas de energia de falha de empilhamento intrínseca (γ_{isfe}) para transformação, maclas de deformação e deslizamento de discordâncias em ligas CFC $\gamma\text{-Fe}$ relatadas na literatura para ligas de Fe-(20-32%)-Mn-Cr-C (% em peso) (dados originalmente publicados em (61)), ligas Co-(15-45)%Ni-14%Cr-Mo (% em peso) (dados originalmente publicados em (62)), aço TWIP (dados originalmente publicados em (63)) e ligas Fe-18%Cr-10%Ni-C-N (% em peso) (dados originalmente publicados em (64)). A relação entre o eixo γ_{isf} e $\Delta G^{\text{V} \rightarrow \epsilon}$ também é indicada, assumindo-se que $2 \times 3 \sigma^{\text{V}/\epsilon} = 15 \text{ mJ/m}^2$	33
Figura 3.5	Diagrama esquemático que ilustra o mecanismo de AIDE, o qual envolve o crescimento de trincas por planos de deslizamento alternativos (para caminhos transgranulares) das pontas das trincas, facilitando a coalescência de trincas com vazios formados na zona plástica na frente da ponta da trinca...	39

Figura 3.6	Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de HELP, envolvendo o processo de coalescimento de micro vazios, com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio.....	40
Figura 3.7	Diagrama esquemático do mecanismo de HEDE em aços (i) hidrogênio na rede; (ii) hidrogênio adsorvido e (iii) hidrogênio em interfaces partícula-matriz.....	40
Figura 3.8	Diagrama esquemático ilustrando processos que podem estar envolvidos no crescimento de trincas assistidas por hidrogênio: (a) Reações químicas ou eletroquímicas produzindo hidrogênio; (b) AIDE de pontas de trincas devido a hidrogênio na superfície e sítios de rede intersticiais na superfície (SILS) entre a primeira e a segunda camadas atômicas; (c) difusão de hidrogênio da ponta da trinca ou superfícies laterais à região a frente da ponta da trinca; (d) HELP facilitando o movimento de emissão de discordâncias para longe das trincas; (e) difusão/transporte de hidrogênio para nano vazios; (f) AIDE facilitando o crescimento de nano vazios; (g) nucleação de nano vazios por decoesão de hidrogênio em interfaces partículas/matriz, em intercessões de planos de deslizamento ou em clusters de lacunas estabilizadas por hidrogênio.....	41
Figura 3.9	Representação do modelo energético de aprisionamento de hidrogênio ao redor de sítios aprisionadores. A energia de ativação de uma armadilha (E_a) é igual à soma da energia de aprisionamento do átomo de hidrogênio aos defeitos de rede (E_B) com a barreira energética ao redor da armadilha (E_S). A energia (E_d) representa a energia de ativação para a difusão. Um sítio é dito normal (S_N) quando o hidrogênio ocupa posições intersticiais e um sítio aprisionador (S_A) é quando o hidrogênio se encontra preso a uma armadilha.....	42
Figura 3.10	Ilustração esquemática das relações energéticas em um equilíbrio metal-hidrogênio, incluindo armadilhas reversíveis e irreversíveis.....	43

Figura 3.11	Quantidade de hidrogênio difusível nas amostras após remoção de 0, 5 ou 10 μm de espessura das camadas superficiais de ambos os lados de amostras um aço TWIP 22Mn–0,6C.....	47
Figura 4.1	Imagem ilustrativa da matriz de dureza utilizada para medir a dureza de cada fase.....	52
Figura 4.2	Câmara do simulador termomecânico da Gleeble 3S50®.....	53
Figura 4.3	Análise do comportamento de amostras hydrogenadas (H) e não hydrogenadas (NH). (a) Curvas de taxa de encruamento ($d\sigma_v/d\varepsilon_v$) para o aço 310S, nas condições recozida (0%), e pré-deformada (10% e 30%). Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$ para a análise de Crussard-Jaoul modificada, para as condições (b) recozida, (c) com 10% de pré-deformação e (d) com 30% de pré-deformação.....	55
Figura 4.4	Perfis de difração em função da deformação para amostra <i>full-size</i> ensaiada na linha XTMS do aço inoxidável duplex 2101, na condição de temperatura ambiente, com 0% de pré-deformação.....	57
Figura 4.5	Aparato experimental para utilizado para a hidrogenação das amostras.....	60
Figura 4.6	Dimensões do corpo de prova (<i>sub-size</i>) utilizado, em milímetros.....	62
Figura 4.7	Fluxograma do procedimento experimental para amostras <i>sub-size</i>	63
Figura 4.8	Imagem do aparato experimental utilizado para o resfriamento e fixação da amostra durante os ensaios na XTMS.....	64
Figura 4.9	Dimensões das amostras <i>full-size</i> em mm.....	65
Figura 4.10	Imagem da amostra <i>full-size</i> fixada no equipamento e do feixe de laser incidente nas amostras durante os ensaios na XTMS...	66

Figura 4.11	Microestrutura das amostras como recebidas, imagens de: (a) Micrografia ótica, (b) Mapa de fases, e (c) Figura de polo invertido (IPF) obtidas ao longo da DL via EBSD. ND, TD, e RD indicam as direções normal, transversal e de laminação, respectivamente. O passo do feixe das medidas de EBSD foi 0.05 μm	67
Figura 4.12	Geometrias das amostras para (a) teste de tração e (b) TDS e decoração de prata, antes do lixamento e do polimento mecânico.....	67
Figura 4.13	Diagrama esquemático do sistema de hidrogenação.....	69
Figura 4.14	Equipamento de TDS.....	70
Figura 5.1	Curvas de tensão x deformação das amostras <i>sub-size</i> , variando-se as taxas iniciais de deformação para as condições (a) 2101 em TA; (b) 2404 em TA; (c) 2101 em -180°C – TC e (d) 2404 em TC.....	73
Figura 5.2	Gráfico de redução de área em função da taxa inicial de deformação, das amostras <i>sub-size</i>	74
Figura 5.3	Curvas de tensão x deformação das amostras <i>sub-size</i> , ensaiadas com taxa de deformação inicial constante ($2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) e variando-se a temperatura para: (a) aço inoxidável duplex 2101 e (b) aço inoxidável duplex 2404.....	74
Figura 5.4	Gráfico de redução de área em função da temperatura das amostras <i>sub-size</i> ensaiadas com taxa inicial de deformação constante e variando-se a temperatura dos ensaios.....	75
Figura 5.5	Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$ para a análise de Crussard-Jaoul modificada, para as amostras <i>sub-size</i> ensaiadas variando-se a taxa inicial de deformação, nas condições (a) 2101 em TA; (b) 2101 em TC; (c) 2404 em TA e (d) 2404 em TC.....	76
Figura 5.6	Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$ para a análise de Crussard-Jaoul modificada, mantendo-se a taxa de deformação inicial constante e variando-se a temperatura das amostras <i>sub-size</i> , para os aços inoxidáveis duplex (a) 2101 e (b) 2404.....	77

Figura 5.7	Gráficos de tensão verdadeira – deformação verdadeira e taxa de encruamento para as condições (a) TA; (b) -5 °C; (c) -90 °C; (d) -135 °C; (e) -180 °C e (f) hidrogenada. Os gráficos em preto são relativos ao aço inoxidável duplex 2101 e os em azul ao aço inoxidável duplex 2404. As curvas pontilhadas são os gráficos de taxa de encruamento.....	78
Figura 5.8	Perfil de difração da amostra de aço inoxidável duplex 2101 ensaiada em TC, com taxa inicial de pré-deformação de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, tirada do software HighScore Plus®.....	79
Figura 5.9	Gráficos de densidade de discordâncias das amostras <i>sub-size</i> , ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2101: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.....	80
Figura 5.10	Gráficos de densidade de discordâncias das amostras <i>sub-size</i> , ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2404: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.....	81
Figura 5.11	Gráficos de tamanho de cristalitos das amostras <i>sub-size</i> , ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2101: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.....	82
Figura 5.12	Gráficos de tamanho de cristalitos das amostras <i>sub-size</i> , ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2404: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.....	83

Figura 5.13	Densidade de discordâncias em função da deformação para os ensaios das amostras <i>sub-size</i> , realizados com taxa de deformação inicial constante e variação de temperatura (a) ferrita do 2101; (b) austenita do 2101; (c) ferrita do 2404; (d) austenita do 2404.....	84
Figura 5.14	Densidade de discordâncias em função da deformação para os ensaios das amostras <i>sub-size</i> , realizados com taxa de deformação inicial constante e variação de temperatura (a) ferrita do 2101; (b) austenita do 2101; (c) ferrita do 2404; (d) austenita do 2404.....	85
Figura 5.15	Medidas da quantidade total de hidrogênio para os aços inoxidáveis duplex 2101 e 2404 nas condições hidrogenadas, com 0% de pré-deformação e 22% de pré-deformação.....	86
Figura 5.16	Curvas de tração das amostras <i>full-size</i> com 0, 11 e 22% de pré-deformação, hidrogenadas e sem hidrogênio dos aços (a) aço inoxidável duplex 2101 e (b) aço inoxidável duplex 2404. As curvas em preto são das amostras sem pré-deformação, as azuis das amostras 11% pré-deformadas e as vermelhas das 22% pré-deformadas. As linhas pontilhadas são referentes às amostras hidrogenadas.....	87
Figura 5.17	Índice de fragilização por hidrogênio (em azul) em função da porcentagem de pré-deformação, dos aços inoxidáveis duplex (a) 2101 e (b) 2404. A linha em preto representa a deformação de engenharia das amostras sem H e a linha vermelha a deformação de engenharia das amostras hidrogenadas.....	87
Figura 5.18	Gráficos da análise de Crussard-Jaoul modificada das amostras <i>full-size</i> do aço inoxidável duplex 2101. (a) Gráfico de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$; Tensão verdadeira e taxa de encruamento em função da deformação verdadeira nas condições: (b) 0% pré-deformada; (c) 11% pré-deformada e (d) 22% pré-deformada. Em (b), (c) e (d) as linhas pontilhadas são os gráficos de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira.....	89

Figura 5.19	Gráficos da análise de Crussard-Jaoul modificada das amostras <i>full-size</i> do aço inoxidável duplex 2404. (a) Gráfico de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$; Tensão verdadeira e taxa de encruamento em função da deformação verdadeira nas condições: (b) 0% pré-deformada; (c) 11% pré-deformada e (d) 22% pré-deformada. Em (b), (c) e (d) as linhas pontilhadas são os gráficos de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira.....	90
Figura 5.20	Gráficos da densidade de discordâncias em função da deformação nas condições: (a) 2101 sem pré-deformação, (b) 2404 sem pré-deformação, (c) 2101 11% pré-deformado; (d) 2404 11% pré-deformado, (e) 2101 22% pré-deformado e (f) 2404 22% pré-deformado.....	91
Figura 5.21	Gráficos de tamanho de cristalito em função da deformação nas condições: (a) 2101 sem pré-deformação, (b) 2404 sem pré-deformação, (c) 2101 11% pré-deformado; (d) 2404 11% pré-deformado, (e) 2101 22% pré-deformado e (f) 2404 22% pré-deformado.....	92
Figura 5.22	Perfil de TDS das amostras de aço inoxidável duplex 2404, com 0%,11% e 22% de pré-deformação.....	93
Figura 5.23	Representação gráfica dos dados de concentração total de hidrogênio somados e dos dados de concentração de H difusível, obtidos via TDS.....	94
Figura 5.24	(a) Curvas de tensão x deformação de engenharia das amostras pré-deformadas, hidrogenadas e sem hidrogenar; e (b) Imagem esquemática do corpo de prova após os testes de tração.....	95
Figura 5.25	Deformação de engenharia em função da porcentagem de deformação e índice de fragilização do aço inoxidável duplex 2404.....	96

Figura 5.26	Análises de Crussard-Jaoul modificada (a) Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$; (b) taxa de encruamento em função da deformação verdadeira e (c) taxa de encruamento em função da deformação verdadeira das amostras hidrogenadas.....	97
Figura 5.27	Imagens da seção transversal das amostras 0% pré-deformadas: (a) sem H (b) hidrogenadas. A inserção na imagem (a) indica magnificação da região delimitada. (c, d) Magnificação das regiões delimitadas em (b). ND, TD e RD representam as direções normal, transversal e de laminação, respectivamente.....	98
Figura 5.28	Comportamento da evolução de danos com e sem hidrogenação: (a) Redução da espessura em função da distância da fratura, (b) fração da área danificada, (c) número de incidentes por área e (d) tamanho médio de dano.....	99
Figura 5.29	(a) Mapa de fase + qualidade de imagem (QI) obtido na região de 20% de redução de espessura. (b, c) Imagens de ECCI das regiões ferrítica e austenítica destacadas pelos retângulos em (a). (d) imagens ECCI mostrando maclas finas na região próxima à fratura (redução de espessura = 48%).....	100
Figura 5.30	Imagens de EBSD (a) Fase, (b) RD-IPF e (c) mapas de KAM ao redor de uma subtrinca iniciada em uma junção tripla de contorno de grão. As linhas amarelas e vermelhas indicam alto ângulo e $\Sigma 3$ contornos de macla, respectivamente.....	101
Figura 5.31	(a) Fase, (b) RD-IPF, e (c) Mapas KAM em torno de uma subtrinca que cresceu ao longo da interface entre a ferrita e a austenita. As linhas vermelhas e amarelas indicam o ângulo alto e $\Sigma 3$ contornos de macla, respectivamente; (d) imagem ECC mostrando gradientes de contraste em torno das pontas das maclas, que são indicados pelas setas pretas e (e) imagem ECC mostrando o coalescimento da trinca após o embotamento da ponta da trinca.....	102

Figura 5.32	Mapas de EBSD para o corpo de prova carregado de hidrogênio. (a) Fase; (b) IQ; (c) IPF e (d) mapas KAM. As linhas vermelhas e amarelas indicam o ângulo alto e $\Sigma 3$ contornos de macla, respectivamente; (e) Imagem ECC mostrando trincas bruscas ao longo das placas de maclas primárias e secundárias.....	103
Figura 5.33	Imagens obtidas via MEV das superfícies de fratura de (a, b) as amostras não hidrogenadas e (c, d) hidrogenadas.....	105
Figura 5.34	(a) ampliação da superfície de fratura da amostra carregada com hidrogênio; (b) região de fratura intergranular e (c) crescimento de trinca em zigue-zague.....	105
Figura 5.35	Imagens das amostras (a-c) 0%, (d-f) 11% pré-deformada e (g-i) 22% pré-deformada. (a,d,g) imagens de elétrons secundários da deposição de prata superficial, (b,e,h) mapas de fase e (c,f,i) mapas de KAM. As áreas magnificadas em retângulos nas imagens de elétrons secundários são as regiões destacadas pelos retângulos menores nas mesmas. O tamanho de feixe utilizado para o EBSD foi de 100 nm. A e F indicam austenita e ferrita, respectivamente.....	108
Figura 5.36	Mapas obtidos por EBSD de (a) Figura de polo invertido (IPF), (b) Fase e (c) KAM, mostrando trincamento ferrítico na amostra hidrogenada, com 22% de pré-deformação. Estes mapas foram sobrepostos com o mapa de qualidade de imagem (QI). O tamanho do feixe utilizado foi de 20 nm.....	110
Figura 5.37	Mapas de (a) Fase e (b) RD-IPF sobrepostos com o mapa de qualidade de imagem da amostra 22% pré-deformada antes do ensaio de tensão. (c) Imagem de ECCI correspondente (d,e) e suas magnificações. O <i>step size</i> do feixe foi de 20 nm. As linhas pretas em (d) indicam três diferentes planos de deslizamento onde o escorregamento de discordâncias planares foi ativado. As flechas em (e) indicam falhas de empilhamento ou maclas de deformação.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Classificação dos aços inoxidáveis duplex, com base na composição e na resistência à corrosão por pites.....	27
Tabela 3.2	Energia de aprisionamento de hidrogênio para diversos defeitos em aços.....	44
Tabela 3.3	Coeficientes de difusão de hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex.....	47
Tabela 4.1	Composição química (% em peso) dos aços LDX 2101 e LDX 2404.....	50
Tabela 4.2	Porcentagens de ferrita e austenita nos aços inoxidáveis duplex.....	50
Tabela 4.3	Espessura das chapas antes da laminação.....	65
Tabela 4.4	Espessura das chapas antes da laminação.....	67
Tabela 5.1	Microdureza Vickers da ferrita e da austenita no aço inoxidável duplex 2404.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIA	Aço inoxidável austenítico
AID	Aço inoxidável duplex
AIDE	Emissão de hidrogênio induzida por adsorção, do inglês <i>Adsorption-induced dislocation-emission</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CTP	Do inglês - <i>Critical Pitting Temperature</i>
DIH	Dano induzido por hidrogênio
DL	Direção de Laminação
DRX	Difração de Raios X
EBSD	Do inglês - <i>Electron backscatter diffraction</i>
ECCI	Do inglês, <i>Electron Channeling Contrast Imaging</i>
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
FE	Falha de empilhamento
FWHM	Intensidade e largura à meia altura, do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>
HAC	Trincamento assistido por hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen Assisted Cracking</i>
HC	Hexagonal compacta
HE	Fragilização por hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen Embrittlement</i>
HEDE	Decoção melhorada por hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen-enhanced Decohesion</i>
HELP	Plasticidade local aumentada por hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen-enhanced localized plasticity</i>
HSC	Trincamento induzido por hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen Stress Cracking</i>
IF	Índice de fragilização
KAM	Do inglês, <i>Kernell Average Misorientation</i>
LDX	Aço inoxidável <i>lean duplex</i> , do inglês <i>Lean duplex Stainless Steel</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MEV/FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura com Efeito de Campo, do inglês <i>Field Emission Gun</i>
NILS	Locais de rede intersticiais normais, do inglês <i>Normal Interstitial Lattice Sites</i>
PRE	Resistência à corrosão por pites equivalente, do inglês <i>Pitting Resistance Equivalent</i>
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SILS	Locais de rede intersticiais na superfície, do inglês <i>Surface Interstitial Lattice Sites</i>
TA	Temperatura Ambiente
TC	Temperatura Criogênica
TDS	Espectroscopia de dessorção térmica, do inglês <i>Thermal Desorption Spectroscopy</i>
TRIP	Plasticidade induzida por transformação de fase, do inglês <i>Transformation Induced Plasticity</i>
TWIP	Plasticidade induzida por maclação, do inglês <i>Twinning Induced Plasticity</i>
XTMS	Do inglês, <i>X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	OBJETIVO GERAL.....	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	26
3.2	MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS INTRÍNSECAS DO MATERIAL E DOS PARÂMETROS DE PROCESSO.....	28
3.2.1	Energia de Falha de Empilhamento.....	28
3.2.2	Fase.....	33
3.2.3	Taxa de Deformação e Temperatura.....	34
3.2.3.1	<i>Baixas Temperaturas e Temperatura Criogênicas.....</i>	<i>35</i>
3.3	DANO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO.....	36
3.3.1	Emissão de Discordâncias Induzidas por Adsorção (AIDE).....	38
3.3.2	Aumento Local de Plasticidade por Hidrogênio (HELP).....	39
3.3.3	Aumento de Decoção por Hidrogênio (HEDE).....	40
3.3.4	Sítios Aprisionadores de Hidrogênio.....	41
3.3.5	Fragilização por Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex.....	44
3.4	SÍNTESE INTEGRADORA.....	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1	MATERIAL INICIAL.....	50
4.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	50
4.2.1	Análise Metalográfica.....	51
4.2.2	Microdureza Vickers.....	51
4.2.3	XTMS.....	52
4.2.4	Análise da Taxa de Encruamento e de Crussard-Jaoul Modificada...	53

4.2.5	Tratamento dos Dados de DRX.....	56
4.2.6	Redução de Área.....	60
4.2.7	Hidrogenação.....	60
4.2.8	Análise do Teor de Hidrogênio.....	61
4.2.9	Índice de Fragilização por Hidrogênio.....	61
4.2.10	Projeto Criogênico.....	62
4.2.11	Projeto Petrobras.....	64
4.2.12	Doutorado Sanduiche.....	66
4.2.12.1	<i>Material e Amostras</i>	66
4.2.12.2	<i>Caracterização Mecânica</i>	68
4.2.12.3	<i>Espectroscopia de Dessorção Térmica</i>	69
4.2.12.4	<i>Microestrutura e Caracterização de Danos</i>	70
4.2.12.5	<i>Decoração de Prata</i>	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1	PROJETO CRIOGÊNICO.....	73
5.1.1	Ensaio de Tração.....	73
5.1.2	Crussard-Jaoul Modificado para as Amostras <i>Sub-size</i>	75
5.1.3	Densidade de Discordâncias e Tamanho de Cristalito das Amostras <i>Sub-size</i>	78
5.2	PROJETO PETROBRAS.....	86
5.2.1	Crussard-Jaoul Modificado para as Amostras <i>Full-size</i>	88
5.2.2	Densidade de Discordâncias e Tamanho de Cristalito das Amostras <i>Full-size</i>	90
5.3	DOUTORADO SANDUICHE.....	93
6	CONCLUSÕES.....	114
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
	REFERÊNCIAS.....	117

ANEXO A - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ENSAIADAS NA LINHA XTMS, NA CONDIÇÃO DE TAXA DE DEFORMAÇÃO INICIAL CONSTANTE E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (TA, -5, -90, -135, -180 °C E HIDROGENADA) DOS ENSAIOS DO DUPLEX (A) 2101 E (B) 2404.....	133
---	-----

ANEXO B - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ENSAIADAS NA LINHA XTMS, NA CONDIÇÃO DE TEMPERATURA DE ENSAIO CONSTANTE E VARIAÇÃO DA TAXA DE DEFORMAÇÃO INICIAL DOS ENSAIOS DO DUPLEX (A) 2101 E (B) 2404...	134
--	-----

ANEXO C - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS FULL-SIZE DO DUPLEX 2101 ENSAIADAS NA LINHA XTMS.....	135
--	-----

ANEXO D - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS FULL-SIZE DO DUPLEX 2404 ENSAIADAS NA LINHA XTMS.....	136
--	-----

1 INTRODUÇÃO

O uso de microestruturas multifásicas é marcante na obtenção de materiais com elevadas resistência e ductilidade. Neste contexto, os aços inoxidáveis duplex (AID), cuja microestrutura é composta por ferrita e austenita, tem suas propriedades investigadas em uma variedade de condições distintas. Os aços inoxidáveis duplex apresentam elevada resistência à corrosão somadas a propriedades mecânicas superiores e boa soldabilidade [1-3]. Visando-se a redução de custos, criaram-se os aços inoxidáveis lean duplex, com a diminuição dos teores de elementos de liga níquel e molibdênio e a adição de manganês e nitrogênio [4]. O manganês e o nitrogênio auxiliam na estabilização da fase austenítica nos aços [5,6]. Adicionalmente, os aços inoxidáveis duplex com elevada resistência foram desenvolvidos através da dopagem com nitrogênio e do refino de grão [7-9]. O refino dos grãos, principalmente dos grãos austeníticos e um recozimento em temperaturas ≥ 1100 °C tendem a contribuir para a transição do efeito de plasticidade induzida por transformação de fase (TRIP) para o efeito de plasticidade induzida por maclação (TWIP) nos aços inoxidáveis duplex [10]. O efeito TWIP bloqueia efetivamente as discordâncias, resultando em um maior encruamento, resistência e ductilidade [11-13]. Os aços inoxidáveis duplex com elevada resistência têm sido utilizados em aplicações estruturais em indústrias petroquímicas, químicas, marinhas e de óleo e gás [1,14], portanto os efeitos da taxa de deformação, da temperatura de ensaio e do hidrogênio em suas propriedades mecânicas se tornam de importância prática.

Visto que o comportamento da deformação assistida por tensão muda com a temperatura, composição química e taxa de deformação, experimentos variando-se a taxa de deformação e a temperatura são imprescindíveis para que se possa analisar os efeitos que as mudanças nesses parâmetros causam nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex [15]. Nos casos em que o material não perde sua ductilidade em baixas temperaturas, é possível se realizar o processamento criogênico, que refina e estabiliza a estrutura cristalina, aprimorando as propriedades físicas (a densidade) e mecânicas dos materiais [16].

Geralmente, o aumento da resistência à tração em um aço inoxidável duplex dopado com nitrogênio, aumenta a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio [17-19]. A relação resistência versus menor fragilização ao hidrogênio é considerada fundamental no desenvolvimento de aços de alta resistência menos susceptíveis ao

hidrogênio. A introdução de austenita pode melhorar a resistência mecânica e ao hidrogênio, mitigando assim o requisito da relação [20]. A difusividade local do hidrogênio é um fator que determina o comportamento de fragilização por hidrogênio. A difusividade do hidrogênio na austenita é menor que a ferrita e a austenita geralmente tem uma maior resistência à fragilização por hidrogênio [21]. No entanto, a introdução da austenita apresenta três problemas: (i) a resistência ao escoamento da austenita é intrinsecamente baixa [22]; (ii) a transformação martensítica induzida por deformação limita o efeito vantajoso da austenita [23]; e (iii) a introdução de austenita estável requer a adição de grandes quantidades de elementos de liga [24].

Três estratégias foram propostas para superar esses problemas. Primeiro, o projeto de uma microestrutura multifásica contendo austenita, que melhora o equilíbrio entre resistência, custo-benefício e resistência ao hidrogênio [2,3]. Em segundo lugar, a adição de nitrogênio em solução sólida, que simultaneamente aumenta a resistência e estabilidade da austenita [25,26]. Terceiro, a pré-deformação, que pode aumentar significativamente o limite de escoamento, com alguns aços exibindo uma melhoria significativa da resistência à fragilização por hidrogênio [27-30]. Com base na primeira e na segunda estratégias, espera-se que os aços inoxidáveis lean duplex ferrita/austenita dopados com nitrogênio apresentem resistência mecânica superior com resistência significativa ao hidrogênio. Portanto, ao se realizar a pré-deformação no aço inoxidável duplex dopado com nitrogênio, os locais preferenciais de trincamento assistido por hidrogênio podem ser alterados e pode ocorrer a supressão da difusão microestrutural de hidrogênio, o que melhoraria a resistência à fragilização por hidrogênio dos aços em estudo.

Para um maior entendimento dos fenômenos que ocorrem com a variação da temperatura de ensaio, a variação da taxa de deformação inicial dos ensaios e a influência do hidrogênio na deformação, faz-se necessário um estudo *in situ*, que foi possível por meio da utilização da estação experimental XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation*) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, na qual é possível realizar a difração de raios X simultaneamente a ensaios termomecânicos, mesmo em temperaturas criogênicas.

Nesta pesquisa, em parceria com a Petrobrás, os aços inoxidáveis duplex 2101 e 2404 foram estudados por meio de ensaios de tração realizados na linha XTMS, variando-se as condições do ensaio (taxa inicial de deformação e temperatura) e as condições das amostras (pré-deformação e hidrogenação). A partir dos

resultados de difração de raios X, foi possível obter dados de microdeformação, tamanho de cristalito e densidade de discordâncias. Afim de complementar os resultados obtidos, foram feitas análises adicionais como MEV, EBSD e teor total de hidrogênio. Além disso, parte desta pesquisa foi realizada na Universidade de Tohoku, localizada na cidade de Sendai, no Japão, com financiamento pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES por um ano e pelo Centro de Colaboração Internacional do Instituto para Pesquisa em Materiais da Universidade de Tohoku, pelo período de meio ano. Durante este período, foram realizadas análises suplementares como espectroscopia de dessorção térmica, teor total de hidrogênio, MEV, EBSD e decoração de prata para o aço inoxidável duplex 2404.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar o comportamento mecânico de aços inoxidáveis duplex, por ensaios de tração com difração de raios X in situ.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da taxa de deformação inicial em aços inoxidáveis de estrutura duplex;
- Avaliar a deformação em temperatura criogênica de aços inoxidáveis duplex;
- Avaliar a influência da temperatura de ensaio nas propriedades dos aços inoxidáveis duplex;
- Avaliar a influência da pré-deformação na fragilização por hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex;
- Calcular a densidade de discordâncias e associar com as variáveis do processo (taxa de deformação e temperatura de ensaio);
- Avaliar a influência do nitrogênio na fragilização por hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas que contêm mais que 11% de cromo (Cr) em sua composição, dentre outros elementos. Sabe-se que a adição de cromo cria uma camada passivadora relativamente estável na superfície do aço, fazendo com que o mesmo seja resistente à diversos tipos de corrosão e à oxidação em altas temperaturas. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de diversas maneiras, sendo uma delas de acordo com sua microestrutura, em: ferríticos, austeníticos, martensíticos ou duplex [5].

Os elementos cromo, silício, molibdênio, nióbio, alumínio e titânio tendem a estabilizar a ferrita na microestrutura dos aços e são chamados de ferritizantes, enquanto que níquel, cobre, carbono, nitrogênio e manganês promovem a presença de austenita e, portanto, são chamados de austenitizantes [5,6]. A presença e quantidade desses elementos, combinadas ao tratamento térmico adequado podem promover a formação dos diferentes aços inoxidáveis, dentre eles, o aço inoxidável duplex.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas que apresentam uma combinação de duas fases, ferrita e austenita, com 30 a 70% de ferrita, mas tendendo a apresentar aproximadamente 50% de cada fase [1]. Sua composição e microestrutura levam a uma combinação ideal das propriedades de cada fase, por exemplo, a tenacidade e facilidade de fabricação dos aços austeníticos e a alta resistência à corrosão sob tensão por cloreto [5,15]. Os AID geralmente possuem uma maior condutividade térmica e um menor coeficiente de expansão térmica que os aços completamente austeníticos, o que diminui o risco de microfissuramento ou trincamento a quente durante a soldagem [31]. Eles são normalmente usados em aplicações que requerem alta resistência à corrosão sob tensão, boa soldabilidade e maior resistência à tração do que outros aços inoxidáveis [1,9]. A quantidade e a morfologia de cada fase dependerão da composição da liga, da taxa de resfriamento após a solidificação, da temperatura de recozimento e das condições de processamento [6]. A proporção da composição pode ser estimada calculando-se os índices de cromo equivalente (Cr_e) e níquel equivalente (Ni_e), com base na porcentagem dos elementos de liga presentes, usando-se as equações (1) e (2) [7].

$$Cr_e = \%Cr + 1.5(\%Si) + (\%Mo) \quad (1)$$

$$Ni_e = \%Ni + 30(\%C) + 0.5(\%Mn) + 25(\%N) + 0.3(\%Cu) \quad (2)$$

A designação do AID é dada em quatro dígitos (XXXX): os dois primeiros representam a porcentagem em peso de cromo, enquanto os dois últimos dígitos representam a porcentagem em peso de níquel [32].

De acordo com Iacoviello [33], a resistência à corrosão por pites equivalente (PRE – *Pitting Resistance Equivalent*) ou também chamada de número equivalente da resistência à corrosão (PREN) do AID, pode ser calculada usando-se a equação (3):

$$PRE = \%Cr + (3,3 \% Mo + 0,5 \% W) + 16 \times \%N \quad (3)$$

Os valores obtidos a partir da equação (3) permite a classificação dos AID em quatro sub-famílias distintas, como mostrado na tabela 3.1, a seguir.

Tabela 3.1 – Classificação dos aços inoxidáveis duplex, com base na composição e na resistência à corrosão por pites.

Tipo	Cr%	Ni%	Mo%	N%	PRE
Lean	18-24,5	1-5	0,1-3	0,1-0,22	22-35
Standard	21-23,5	4,5-6,5	2,5-4	0,1-0,3	35-40
Super	24-29	4,5-8,5	2,5-5	0,2-0,35	40-45
Hiper	27	6,5	5	0,4	45-47

Fonte: Adaptado de [1], [34] e [35].

Os aços inoxidáveis lean duplex, foram criados visando-se a redução de custos. Eles têm teores reduzidos de níquel e molibdênio e em contrapartida, maiores teores de nitrogênio como elemento de liga e também um aumento do percentual de manganês, que aumenta a solubilidade do nitrogênio. Por serem menos sensíveis à precipitação de compostos intermetálicos, têm menor tendência a ter sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas por eles deterioradas [36-38].

As propriedades do lean duplex 2101 são frequentemente comparadas às do aço inoxidável austenítico da série 304. Ma, Hu e Shen [39] compararam suas propriedades com as propriedades de um aço inoxidável 304 L e descobriram que a resistência à corrosão, dureza, resistência ao escoamento e resistência à tração do

AID 2101 são muito maiores do que do 304 L, mas o alongamento é menor. Wei *et al.* [40] atestaram que a resistência por pites do AID 2101 é maior do que a do AISI 304. Nesse contexto, muitos aços austeníticos podem ser substituídos favoravelmente por AID.

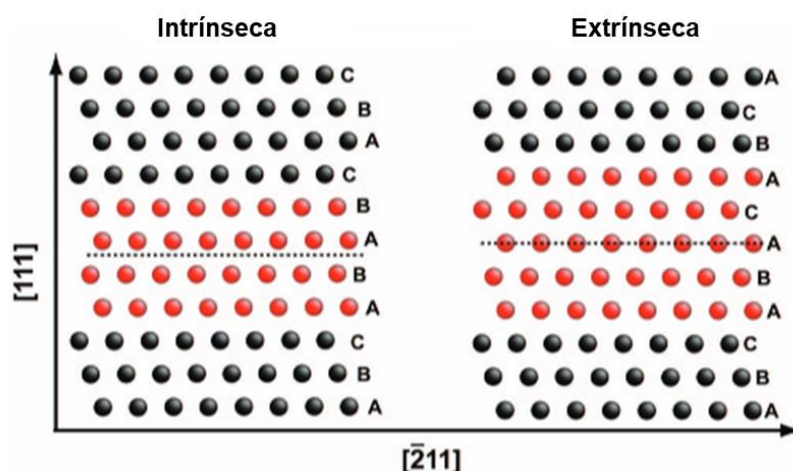
3.2 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS INTRÍNSECAS DO MATERIAL E DOS PARÂMETROS DE PROCESSO

Metais comerciais quando processados por meios convencionais em temperatura ambiente tendem a apresentar como mecanismo principal de deformação o deslizamento de planos pela movimentação de discordâncias. Mais especificamente para os aços, o principal mecanismo de deformação deve levar em consideração alguns fatores, dentre eles, as características intrínsecas do material (fases presentes e energia de falha de empilhamento) e os parâmetros do processo (taxa de deformação e temperatura). A influência dos mesmos será explicada na sequência.

3.2.1 Energia de Falha de Empilhamento

As estruturas cristalinas podem ser representadas por uma sequência de empilhamento dos planos compactados. Os metais com estrutura cúbica de faces centradas (CFC) têm uma sequência regular de planos $\{111\}$ ABC... Quando esta sequência é alterada localmente, uma falha de empilhamento (FE) é criada. As falhas de empilhamento podem ser divididas em falhas de empilhamento (a) intrínseca e (b) extrínseca. A FE intrínseca é quando um plano $\{111\}$ é removido da sequência de planos e a FE extrínseca é quando um plano é adicionado à sequência de planos, como pode ser visto na figura 3.1 [41].

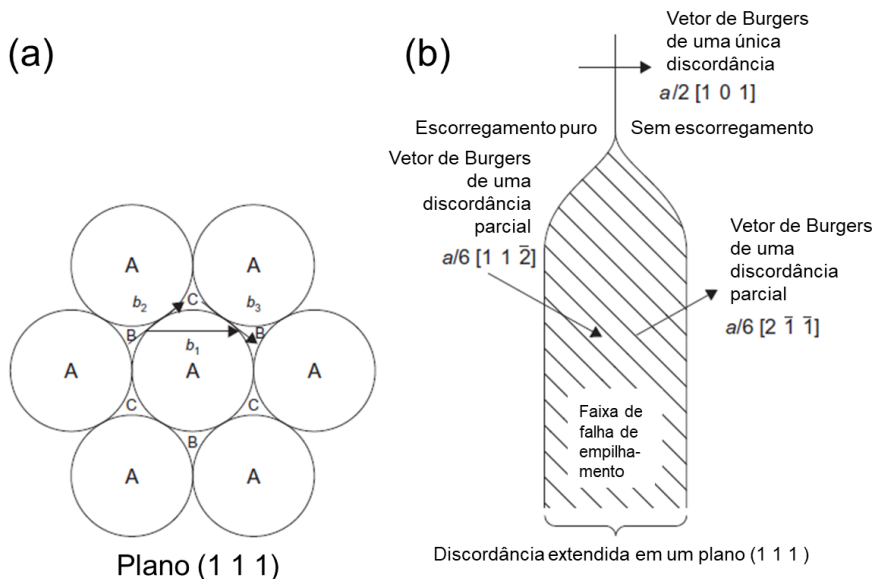
Figura 3.1 – Representação esquemática de configurações atômicas de falhas de empilhamento intrínseca e extrínseca em Cobre (CFC). As linhas pontilhadas representam as falhas de empilhamento (FE).



Fonte: [41].

Quando ocorre o deslizamento em um plano (111), uma discordância pode se dissociar em duas discordâncias parciais de Shockley, caso seja energeticamente favorável e vetorialmente possível. O espaçamento entre elas é de d_0 , como mostra a figura 3.2. Existe uma força repulsiva e uma força atrativa entre essas parciais, tentando minimizar a distância entre elas. Portanto, quanto mais próximas forem essas parciais, maior será a EFE [42].

Figura 3.2 – Representação esquemática de um deslizamento em um plano (111) de um cristal CFC.



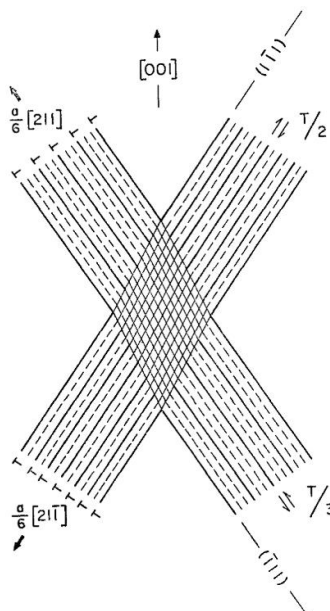
Fonte: Adaptado de [42].

De acordo com Olson e Cohen [43]:

A falha de empilhamento intrínseca pode ser formada pelo movimento de uma única discordância parcial de Shockley em um plano compacto próximo, enquanto o movimento de tal discordância em cada segundo plano produz um cristal hexagonal compacto (HC). Assim, uma falha de empilhamento intrínseca é um embrião de HC, com dois planos de espessura ($n = 2$). Da mesma forma, uma falha extrínseca pode ser gerada pelo movimento de discordâncias parciais de Shockley em dois planos compactos consecutivos. Visto que o movimento de tais discordâncias em cada plano compactado produziria uma macla CFC, podemos concluir que uma falha extrínseca é um embrião de macla, com dois planos de espessura ($n = 2$).

Além disso, quando as discordâncias parciais se cruzam, formam uma estrutura CCC, como pode ser visto na figura 3.3.

Figura 3.3 – Ilustração esquemática de quando duas matrizes de discordâncias parciais $\alpha\text{CFC}/6 \langle 112 \rangle$ se cruzam na austenita. Uma matriz (T/3) tem discordâncias parciais a cada terceiro plano CFC $\{111\}$ e em média de um terço de uma macla de cisalhamento, enquanto a outra matriz (T/2) tem discordâncias parciais a cada segundo plano CFC $\{111\}$ e em média metade de uma macla de cisalhamento. A interseção duplamente falhada resultante tem uma estrutura CCC.



Fonte: [44].

Em resumo, na austenita dos aços, a falha de empilhamento intrínseca é um embrião de martensita HC (ϵ), a falha extrínseca é um embrião de macla (TWIP) e a interseção de discordâncias parciais é um embrião de martensita CCC (α').

Segundo Schramm e Reed [45], em ligas austeníticas, o Ni tende a elevar a energia de falha de empilhamento (EFE), o que está associado à facilidade de ocorrer escorregamento com desvio e, segundo Ribamar *et al.* [46], os teores de Ni e Mn aumentam o EFE dos aços Fe-Mn. Segundo Tavares *et al.* [47], a desvantagem da redução dos teores de Ni e Mo é que o aço se torna mais suscetível à transformação martensítica. Levando isso em consideração, deve-se esperar que o lean duplex tenha menor EFE quando comparado ao AID padrão e pode ser que sua austenita apresente maclação e quando a EFE for menor, a formação de martensita induzida por deformação.

Por outro lado, uma adição de Cr na composição diminui a EFE. Embora N seja conhecido por promover um arranjo planar de discordâncias e apesar de ambos serem intersticiais, o C tem um efeito oposto [45]. Devido à afinidade de N e Cr, acredita-se que ele introduz ordem de curto alcance nas ligas Fe-Cr-Ni, o que pode ser responsável pelas matrizes de discordância planares observadas, o que às vezes leva à crença de que houve uma redução na EFE, mas Schramm e Reed [45] relataram que N e C têm pouca ou nenhuma influência na EFE. Gavriljuk e Berns [48] afirmam que quantidades de C (até 0,3% em massa) podem reduzir a EFE do material e quantidades maiores aumentam a EFE, mas os efeitos de N podem mudar dependendo da composição química do aço.

A EFE tem um papel importante na deformação de metais. Normalmente, o deslizamento de discordâncias é o principal modo de deformação dos metais CFC, mas de acordo com Gong *et al.* [49], quando a EFE de uma liga de cobre é diminuída, após certa quantidade de deformação, a tensão para que ocorra o escorregamento aumenta e a tensão de maclação diminui, tornando a maclação mais energeticamente favorável. Byun [50] derivou a tensão crítica do cristal (σ_T) para maclação em materiais policristalinos e a mesma é dada por:

$$\sigma_T = 6.14 \frac{\Gamma}{b} \quad (4)$$

Onde Γ é a EFE e b é a magnitude da discordância parcial.

Para calcular a EFE (Γ) das ligas CFC, Adler, Olson e Owen [51] apresentaram a equação (5):

$$\Gamma = 2\rho\Delta G^{\gamma\rightarrow\epsilon} + 2\sigma \quad (5)$$

Onde ρ é a densidade de empacotamento de um plano compacto (mol/m^2), $\Delta G^{\gamma\rightarrow\epsilon}$ é a diferença de energia livre molar entre as fases CFC e HC (J/mol), e σ é a energia interfacial CFC-HC coerente. Para metais de transição, σ foi determinado como sendo $10 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ [43].

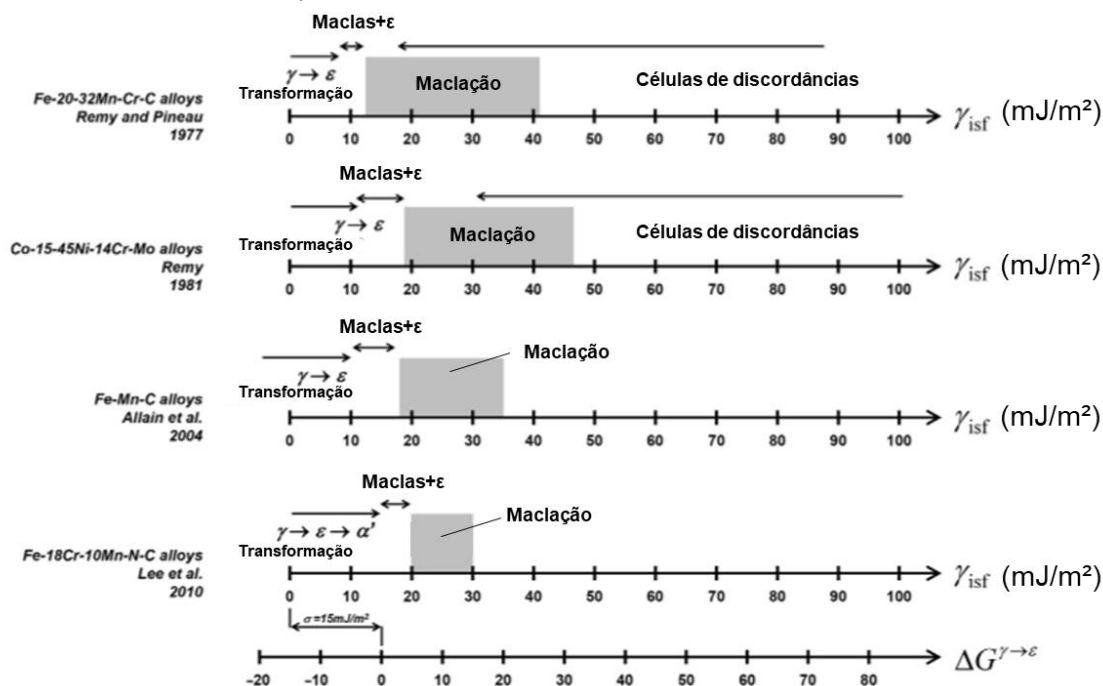
Analisando a equação (5), quando a EFE é menor que a energia interfacial γ/ϵ , $\Delta G^{\gamma\rightarrow\epsilon}$ torna-se negativo, indicando que a formação da martensita ϵ é energeticamente favorável. De acordo com Olson e Cohen [52,53], regiões contendo falhas de empilhamento, maclas e martensita ϵ são mais promissoras para a nucleação de martensita α' . Assumindo que o valor típico para a energia interfacial γ/ϵ é de 10-20 mJ/mol [54], a plasticidade induzida por transformação (TRIP) é esperada para aços com EFE inferior a 20 mJ/m^2 [11,55].

Quando a EFE é de 20 a 50 mJ/m^2 (maior que γ/ϵ), $\Delta G^{\gamma\rightarrow\epsilon}$ torna-se positivo, a formação de martensita ϵ é suprimida e a maclação mecânica torna-se favorável [11,54]. Quando altamente deformados, materiais nesta faixa de EFE devem apresentar a seguinte característica de desenvolvimento microestrutural: estrutura lamelar fina consistindo de micromaclas, feixes de macla, bandas de cisalhamento e falhas de empilhamento [32]. Quando a EFE é superior a 50 mJ/m^2 , ocorre deslizamento de discordâncias ou plasticidade induzida por microbanda [11,56,57].

Bassani *et al.* [58] e Breda *et al.* [59] notaram que os AID 2101 e 2205 apresentaram transformação martensítica ($\gamma\rightarrow\alpha'$) quando deformados em temperatura ambiente e embora a EFE da austenita no 2205 seja considerada relativamente baixa ($\sim 11 \text{ mJ/m}^2$), a austenita foi menos metaestável do que a austenita de AISI 304L. Kim, Bae e Kim [60] calcularam a EFE do AID 2101 como sendo aproximadamente 22,9 mJ/m^2 , indicando que neste caso, esse aço não apresentaria transformação martensítica e sim maclação. Kim, Bae e Kim [60] ainda caracterizaram a propriedade das falhas de empilhamento do AID 2101 e afirmaram que elas possuem característica extrínseca, indicando que este aço possui maior tendência à maclação, devido à presença de embriões de maclas.

Resumindo-se o que foi explanado anteriormente, a relação da EFE intrínseca (γ_{isfe}), em mJ/m^2 , com a ocorrência dos mecanismos preferenciais de deformação: transformações martensíticas, maclação e escorregamento pode ser representada esquematicamente, como pode ser visto na figura 3.4.

Figura 3.4 – Faixas de energia de falha de empilhamento intrínseca (γ_{isf}) para transformação, maclas de deformação e deslizamento de discordâncias em ligas CFC γ -Fe relatadas na literatura para ligas de Fe-(20-32%)Mn-Cr-C (% em peso) (dados originalmente publicados em (61)), ligas Co-(15-45)%Ni-14%Cr-Mo (% em peso) (dados originalmente publicados em (62)), aço TWIP (dados originalmente publicados em (63)) e ligas Fe-18%Cr-10%Ni-C-N (% em peso) (dados originalmente publicados em (64)). A relação entre o eixo γ_{isf} e $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ também é indicada, assumindo-se que $2 \times 3 \sigma^{\gamma/\epsilon} = 15 \text{ mJ/m}^2$.



Fonte: Adaptado de [65].

Saberipour *et al.* [66] relataram maclação e formação de martensita induzida por deformação na austenita de um AID com EFE calculada de 46 mJ/m². Além disso, maclas de deformação e deslizamento de discordâncias foram os mecanismos de deformação preferenciais na ferrita, quando o tamanho de grão era relativamente grande, justificado pelo mecanismo de escorregamento com desvio duplo devido à presença de alumínio. Isso indica que para se estimar o mecanismo predominante de deformação, muitos outros fatores devem ser levados em consideração além da EFE.

3.2.2 Fase

Em temperatura ambiente (TA) geralmente a austenita do AID tem menor resistência ao escoamento que a ferrita e começa a se deformar primeiro. Reick *et al.* [67] e Ciu *et al.* [68] analisaram a deformação a frio de um AID ferrítico-austenítico por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e observaram que a ferrita apresentou formação de células de discordâncias devido ao escorregamento com desvio de

discordâncias em hélice, enquanto a austenita tinha uma grande presença de FE e distribuição muito mais uniforme de discordâncias (emaranhados de discordâncias planares).

Durante a deformação, o comportamento micro plástico em AID muda dinamicamente, pois ferrita e austenita possuem diferentes coeficientes de endurecimento por deformação, causando um endurecimento e pseudo-amolecimento das fases durante o carregamento mecânico [69]. Geralmente, nos estágios iniciais de deformação plástica, a austenita tende a ser a fase mais macia e a deformação localizada se inicia nela [70]. Mesmo que a ferrita apresente maior dureza que a austenita e maior tensão de escoamento, experimentos indicam que a deformação plástica ocorre mais na austenita [71].

3.2.3 Taxa de Deformação e Temperatura

Zener e Hollomon [72] estudaram a influência da taxa de deformação sobre o escoamento plástico do aço e encontraram um parâmetro que pode ser usado para representar o efeito combinado da temperatura e da taxa de deformação, que é dado pela equação a seguir:

$$\ln Z = \ln \dot{\epsilon} + \frac{Q}{RT} \quad (6)$$

Onde Z é o parâmetro de Zener e Hollomon, $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), Q é a energia de ativação para a deformação ($kJ.mol^{-1}$), R é a constante dos gases ($8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). Sellars e Tegard *apud* [73] usaram a seguinte equação para determinar as energias de ativação de um aço inoxidável duplex:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp \frac{Q}{RT} = A \{\sinh(\alpha \sigma)\}^n \quad (7)$$

Onde σ é o limite de resistência a tração (MPa), A (s^{-1}), α e n são constantes que podem ser determinadas a partir do ajuste da curva aos dados de teste mecânico obtidos experimentalmente.

Logo, o aumento da taxa de deformação e a redução de temperatura fazem com que os mecanismos de deformação preferenciais possam mudar. Segundo

Balancin, Hoffman e Jonas [74], a fração de volume das maclas de deformação nas amostras de cobre deformado aumenta monotonicamente com Z.

3.2.3.1 Baixas Temperaturas e Temperaturas Criogênicas

O termo baixa temperatura é usado para se referir a temperaturas nas quais os sistemas de escorregamento são restritos e o processo de recuperação não é comum a metais. Esse termo é relativo ao metal em questão e o uso de temperatura homóloga (T/T_F) é recomendado, onde T é a temperatura na qual o material é solicitado e T_F é a temperatura de fusão, ambas em K. Nesse contexto, as ditas baixas temperaturas são aquelas abaixo de $0,5 T_F$. Como em alguns casos baixas temperaturas também podem se referir a temperaturas associadas a gases líquidos, para evitar mal-entendidos, será utilizado o termo criogênico, que geralmente se refere a temperaturas abaixo de 150 K, ou seja, abaixo de aproximadamente -123 °C [75].

A transição dúctil-frágil dos metais CCC, que para alguns aços inoxidáveis estão acima da TA, faz com que seja raro levar em consideração a aplicação de tais materiais em temperaturas criogênicas, embora o uso de baixas temperaturas para alguns metais CCC possa ser considerado quando um ganho nas propriedades mecânicas é necessário [76]. A transição dúctil-frágil dos AID recozidos e não soldados pode chegar a temperaturas em torno de -100 °C e restringe a temperatura de operação às temperaturas acima das mencionadas, até por volta de 300 °C , quando transformações de fase podem ocorrer e precipitados (nitretos e carbeto) começam a se formar [1].

A estrutura CFC dos aços inoxidáveis austeníticos permite que eles apresentem propriedades atrativas como boa tenacidade e ductilidade mesmo em temperaturas criogênicas, nas quais são amplamente utilizados. No entanto, seu uso pode se tornar restrito quando apresentam transformação martensítica ou fragilização em temperaturas criogênicas [75].

Materiais dissimilares tendem a se comportar de maneira diferente quando deformados em temperaturas criogênicas, mas principalmente pode-se supor que materiais com estruturas CCC e HC tendem a mostrar alta sensibilidade às mudanças de temperatura e, conseqüentemente, um aumento notável no limite de elasticidade dos metais puros quando a temperatura é reduzida. Por outro lado, os metais puros CFC apresentam baixa sensibilidade e geralmente apenas um ligeiro aumento na

tensão de escoamento pode ser percebido com a diminuição da temperatura, porém um grande aumento na tensão limite de resistência pode ser esperado [75,76].

As temperaturas criogênicas podem favorecer a distribuição planar das discordâncias, ou seja, as discordâncias são distribuídas de maneira mais uniforme. Podem ainda alterar o mecanismo de deformação preferencial de escorregamento com desvio para maclação, reduzir o tamanho das estruturas celulares de discordâncias [76], promover a formação e o crescimento de falhas de empilhamento [77,78] ou a transformação martensítica [15,78].

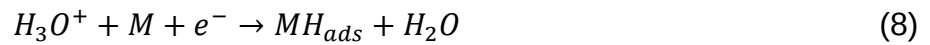
Liu e Kaomi [77] afirmaram que três casos de formação de martensita podem ser encontrados no inox 304: (i) $\gamma \rightarrow \text{FE} \rightarrow \epsilon$; (ii) $\gamma \rightarrow \alpha'$ por meio da deformação da amostra (a -7°C); (iii) $\gamma \rightarrow \alpha'$ por resfriamento (acima de -7°C). Han *et al.* [48] também detectaram a formação de FE, ϵ e α' no aço 316 LN testado a 77 e 4,2 K, mas também descobriram que se a taxa de deformação for baixa, em vez da formação de martensita, a maclação pode ser observada, o que também foi observado por Czarkowski *et al.* para o mesmo aço [79]. Uma vez que as maclas de deformação existam e que a interseção das mesmas pode atuar como um local de início de trinca, pode ocorrer uma fratura frágil [80].

Em resumo, o mecanismo de deformação preferencial dos metais depende da estrutura dos mesmos (HC, CCC, CFC), temperatura, taxa de deformação, tamanho do grão e EFE. Taxas de deformação mais altas, temperaturas mais baixas, EFE mais baixa e tamanhos de grão maiores tendem a promover a maclação em vez de escorregamento [81] e, adicionalmente, Lee *et al.* [64] atestaram que menores teores de C e N promovem maior transformação martensítica.

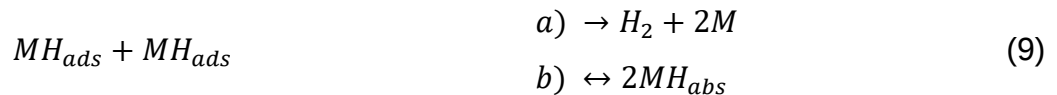
3.3 DANO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO

O uso de aços por indústrias químicas, ou seu uso em estruturas marítimas torna imprescindível o estudo dos danos induzidos pelo hidrogênio, bem como a corrosão. O dano induzido por hidrogênio (DIH) pode ser subdividido em: trincamento induzido por hidrogênio, fragilização por hidrogênio, bolha de hidrogênio e trincamento por estresse de hidrogênio [82,83]. O estudo do DIH é necessário devido à possibilidade de ocorrerem as seguintes reações na interface metal/solução aquosa (em meio ácido) [84]:

i. Descarga de prótons hidratados



ii. Recombinação de hidrogênio adsorvido



Quando o hidrogênio entra no metal, pode causar deterioração das propriedades mecânicas, que é denominado fragilização por hidrogênio – *Hydrogen embrittlement* (HE). Essa deterioração pode ser evidenciada pela perda de ductilidade e resistência à tração, como consequência, pode haver uma diminuição da resistência à fratura e trincas subcríticas pela presença de hidrogênio dissolvido [83]. O fenômeno é o mesmo, mas além da fragilização por hidrogênio também podem ser encontrados os termos trincamento por tensão de hidrogênio – *Hydrogen Stress Cracking* e trincamento assistido por hidrogênio – *Hydrogen Assisted Cracking* [85]. Normalmente, o trincamento assistido por hidrogênio está relacionado à degradação da resistência à propagação de trincas e a fragilização por hidrogênio à degradação das propriedades mecânicas [83,85].

O hidrogênio pode degradar as propriedades mecânicas dos aços reduzindo consideravelmente seu alongamento, mas também pode promover um aumento de resistência, atribuível à combinação dos efeitos: (a) aprisionamento de discordâncias por hidrogênio, restrição do movimento de discordâncias e escorregamento com desvio [86] e (b) ativação de fontes de Frank-Read, por redução local do módulo de cisalhamento da austenita [87].

Quando vazios formados próximos à superfície causam danos severos, é possível que o ferro apresente perda de tensão de escoamento, ou seja, é amolecido. E quando há menos ou nenhum dano próximo à superfície, o monocrystal ou o policristal podem apresentar endurecimento [88]. Para aços, se houver um aumento no movimento de discordâncias e deslizamento planar, no entanto, com uma densidade de discordâncias aumentada, o aço pode ser amolecido [88], conforme observado por Kim *et al.* [89].

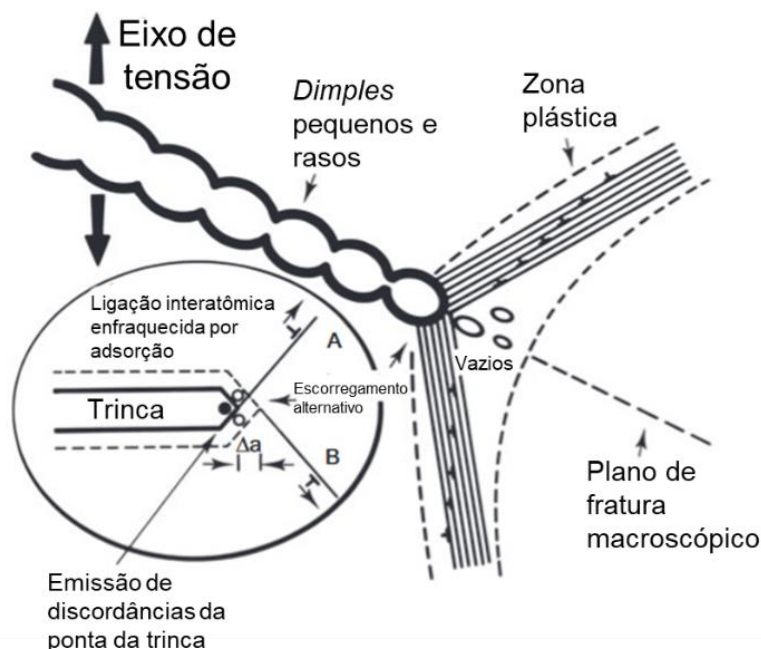
Existem diversas teorias e mecanismos propostos para se entender a fragilização por hidrogênio. Embora alguns autores [90-92] cite a presença de emissão de discordâncias induzida por adsorção – *Adsorption Induced Dislocation Emission* (AIDE) em aços, acredita-se que a fragilização em AID envolva uma combinação de dois mecanismos principais que explicam a interação do hidrogênio com a microestrutura, sendo eles a decoesão – *Hydrogen Enhanced Decohesion* (HEDE) na ferrita e o aumento local de plasticidade por hidrogênio – *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (HELP) na fase austenítica [93].

3.3.1 Emissão de Discordâncias Induzidas por Adsorção (AIDE)

Os átomos de hidrogênio adsorvidos superficialmente ou sub superficialmente fazem com que a força de ligação atômica na superfície seja reduzida, então a tensão de cisalhamento necessária para a nucleação de discordâncias é menor, facilitando-a. Como se sabe, na presença de hidrogênio, as trincas tendem a se formar na superfície do metal, logo a emissão de discordâncias na ponta da trinca é promovida, causando o aumento do tamanho das trincas e a deformação plástica necessária para que ocorra a fratura é reduzida [92,94].

Uma representação esquemática do mecanismo de AIDE pode ser vista na figura 3.5, a seguir.

Figura 3.5 – Diagrama esquemático que ilustra o mecanismo de AIDE, o qual envolve o crescimento de trincas por planos de deslizamento alternativos (para caminhos transgranulares) das pontas das trincas, facilitando a coalescência de trincas com vazios formados na zona plástica na frente da ponta da trinca.



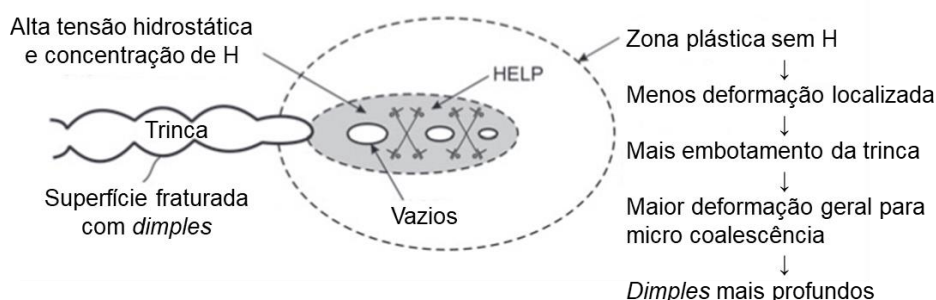
Fonte: Adaptado de [95].

3.3.2 Aumento Local de Plasticidade por Hidrogênio (HELP)

A presença de hidrogênio em solução sólida reduz as barreiras ao movimento de discordâncias (menos energia é necessária), aumentando a quantidade de deformação que pode ocorrer em uma área localizada próxima à superfície de fratura, ou seja, a tensão de deformação plástica pode ser reduzida localmente devido à distribuição não uniforme e localizada de H, podendo ocorrer deslizamento local com alta densidade de discordâncias. Essas bandas de deslizamento locais podem falhar por modos de fratura comuns, resultando em uma maior susceptibilidade à fratura [82,96].

Uma representação esquemática do mecanismo de HELP pode ser observada na figura 3.6.

Figura 3.6 – Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de HELP, envolvendo o processo de coalescimento de micro vazios, com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio.



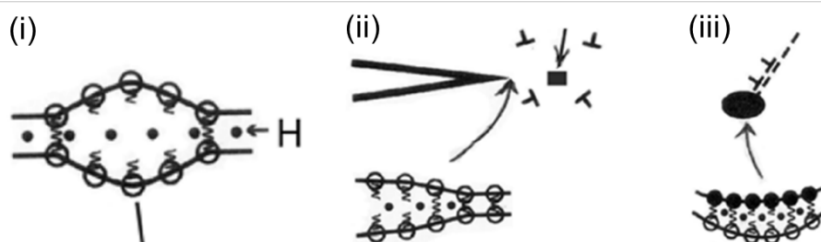
Fonte: Adaptado de [95].

3.3.3 Aumento de Decoesão por Hidrogênio (HEDE)

A presença de hidrogênio em solução sólida enfraquece a ligação atômica na ponta da trinca, fazendo com que ocorra decoesão local [96]. Para que ocorram fenômenos de decoesão, a concentração local de hidrogênio deve ser alta devido à interação química ou aprisionamento em locais de rede preferenciais (núcleos de discordâncias, limites de grãos ou interfaces partícula-matriz) [82].

Na figura 3.7, podemos observar uma representação esquemática do mecanismo de HEDE.

Figura 3.7 – Diagrama esquemático do mecanismo de HEDE em aços (i) hidrogênio na rede; (ii) hidrogênio adsorvido e (iii) hidrogênio em interfaces partícula-matriz.



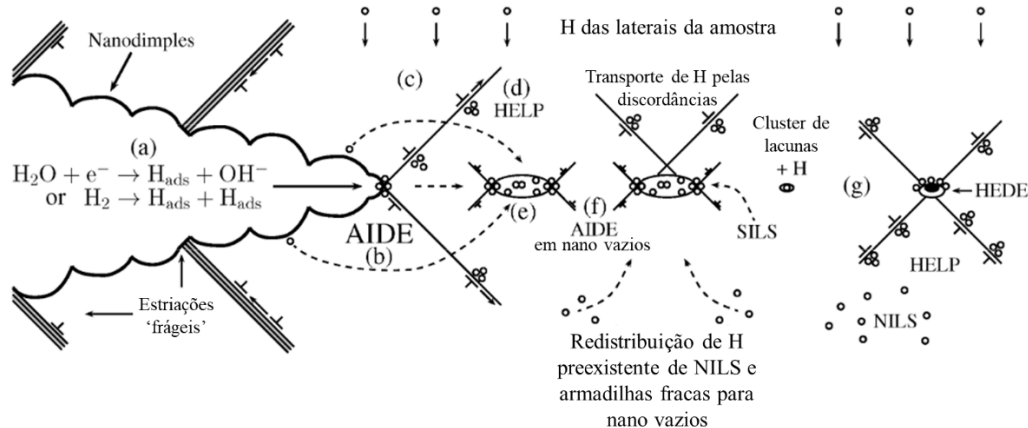
Fonte: [92].

Ainda há muito debate na literatura quanto ao exato mecanismo envolvido na fragilização por hidrogênio e acredita-se que uma combinação de mecanismos predominantes resulte na fragilização. Para o aço e alguns materiais, Lynch [97] diz que há evidências que sugerem que a fragilização em muitos sistemas (em diferentes meios) se deve a mecanismos baseados na adsorção, envolvendo o enfraquecimento

das ligações atômicas do substrato, fazendo com que a emissão de discordâncias e a decoesão sejam facilitadas.

Na figura 3.8, pode ser visto um diagrama esquemático dos processos anteriormente citados e que podem estar relacionados ao crescimento das trincas assistidas por hidrogênio (HAC). Os locais de rede intersticiais normais (*Normal Interstitial Lattice Sites* – NILS) e os locais de rede intersticiais na superfície (*Superficial Interstitial Lattice Sites* – SILS) podem atuar como fontes de hidrogênio.

Figura 3.8 – Diagrama esquemático ilustrando processos que podem estar envolvidos no crescimento de trincas assistidas por hidrogênio: (a) Reações químicas ou eletroquímicas produzindo hidrogênio; (b) AIDE de pontas de trincas devido a hidrogênio na superfície e sítios de rede intersticiais na superfície (SILS) entre a primeira e a segunda camadas atômicas; (c) difusão de hidrogênio da ponta da trinca ou superfícies laterais à região a frente da ponta da trinca; (d) HELP facilitando o movimento de emissão de discordâncias para longe das trincas; (e) difusão/transporte de hidrogênio para nano vazios; (f) AIDE facilitando o crescimento de nano vazios; (g) nucleação de nano vazios por decoesão de hidrogênio em interfaces partícula/matriz, em intercessões de planos de deslizamento ou em clusters de lacunas estabilizadas por hidrogênio.



Fonte: Adaptado de [98].

3.3.4 Sítios Aprisionadores de Hidrogênio

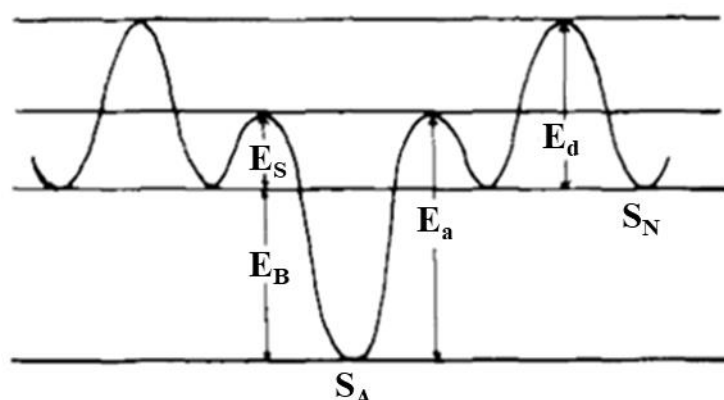
Um modelo matemático foi proposto por Lee e Lee [99] para representar a força de aprisionamento com base na cinética de dessorção do hidrogênio, dada pela equação (10).

$$[H] + S_A = HS_A \quad (10)$$

Onde $[H]$ é a concentração de hidrogênio difusível, S_A é o sítio aprisionador e HS_A é quantidade de hidrogênio aprisionado.

Neste modelo, temos dois tipos de sítios: (1) Sítio Normal (S_N): o hidrogênio ocupa posições intersticiais e a energia necessária para a sua movimentação é maior ou igual à energia de difusão (E_d); (2) Sítio Aprisionador (S_A): o hidrogênio se encontra preso à armadilha e a energia de ativação da armadilha (E_a) é igual à soma da energia de aprisionamento do átomo de hidrogênio aos defeitos de rede (E_B) com a barreira energética ao redor da armadilha (E_S), como mostra a figura 3.9 [99].

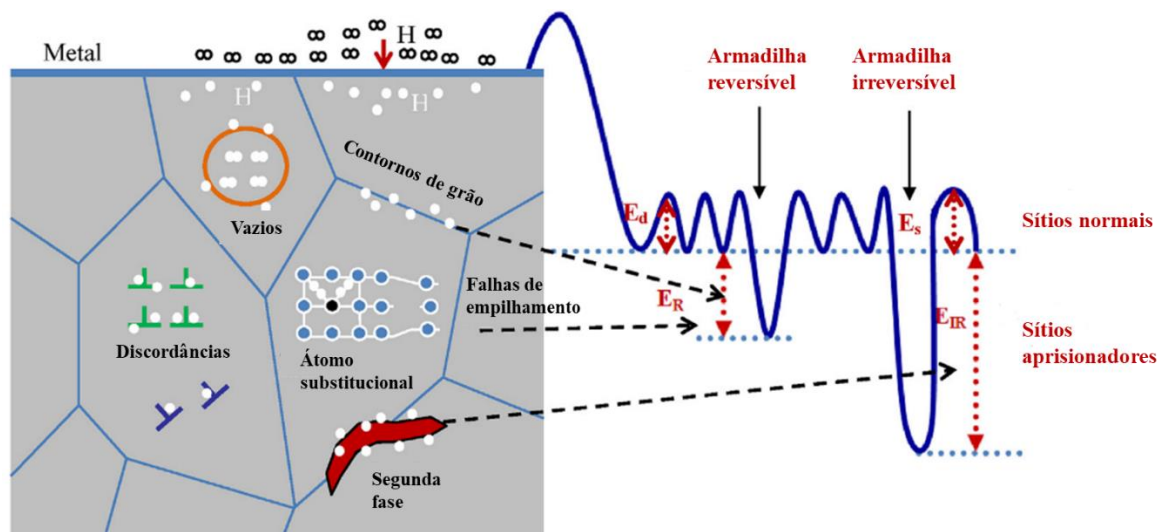
Figura 3.9 – Representação do modelo energético de aprisionamento de hidrogênio ao redor de sítios aprisionadores. A energia de ativação de uma armadilha (E_a) é igual à soma da energia de aprisionamento do átomo de hidrogênio aos defeitos de rede (E_B) com a barreira energética ao redor da armadilha (E_S). A energia (E_d) representa a energia de ativação para a difusão. Um sítio é dito normal (S_N) quando o hidrogênio ocupa posições intersticiais e um sítio aprisionador (S_A) é quando o hidrogênio se encontra preso a uma armadilha.



Fonte: Adaptado de [99].

A energia de ativação de uma armadilha (E_a) corresponde ao poço de potencial de menor profundidade (E_R) para o caso de armadilhas reversíveis e ao poço de potencial de maior profundidade (E_{IR}), para as armadilhas irreversíveis, como mostra a figura 3.10.

Figura 3.10 – Ilustração esquemática das relações energéticas em um equilíbrio metal-hidrogênio, incluindo armadilhas reversíveis e irreversíveis.



Fonte: Adaptado de [100].

As armadilhas de hidrogênio chamadas de reversíveis são aquelas nas quais a energia de ativação é inferior a 60 kJ/mol (100) e são as que causam a fragilização, pois com apenas uma pequena quantidade de energia, o hidrogênio consegue escapar e pode fragilizar o aço [90]. Apesar dessa definição de armadilhas reversíveis correlacionadas à energia ser amplamente utilizada, como ela não leva em consideração o tempo e o ambiente, em alguns casos, uma armadilha considerada reversível pode ser irreversível ou vice versa. Portanto, o correto é considerar que as armadilhas reversíveis são aquelas nas quais o hidrogênio consegue escapar e reentrar na rede, contribuindo assim com a difusão de hidrogênio (o hidrogênio é difusível) [101].

Uma série de defeitos e as energias de aprisionamento relacionadas a cada um deles estão listados na tabela 3.2. Caso seja de interesse do leitor, Bhadeshia [101] apresenta uma tabela maior e mais completa.

Tabela 3.2 – Energia de aprisionamento de hidrogênio para diversos defeitos em aços.

Fase	Sítios Aprisionadores	E _A (kJ.mol ⁻¹)
α	Interstício	7,72
α , $\alpha+\gamma$, $\alpha+\alpha'$	Contorno de grão	22,5 – 30
$\alpha+\gamma$, γ , $\alpha+\alpha'$	Discordâncias (campo de tensão)	19 – 29,91
α	Lacuna	38,59 – 48,24
$\alpha+\alpha'$	Austenita retida	55
α	Núcleo de discordâncias (hélice)	34,8 – 59,9
α	Interface ferrita-Austenita	50,2 – 57,4
$\alpha+\gamma$	Interface $\epsilon-\alpha'$	62
α	<i>Clusters</i>	48,24 – 67,54
α	Interface Ferrita-TiC	77,19 – 96

Fonte: [102-107].

O aprisionamento do hidrogênio aumenta a solubilidade dele no aço e, conseqüentemente, a difusividade diminui [109]. Oriani [110] diz que há indícios de que a profundidade das armadilhas aumenta com o trabalho a frio e com o nível de resistência do aço. Em aços não deformados, as armadilhas predominantes são consideradas as interfaces sólido-sólido e em aços deformados, núcleos de discordâncias e microtrincas.

Mine, Tsumagari e Horita [111] compararam simetricamente a similaridade das discordâncias e contornos de baixo ângulo e afirmam que os contornos atuam como discordâncias, logo eles são considerados aprisionadores efetivos de hidrogênio.

3.3.5 Fragilização por Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex

Para entender e explicar o comportamento dos AID expostos ao hidrogênio, é necessário prestar atenção a vários parâmetros, como: solubilidade do hidrogênio, cinética de difusão, tensão de tração como também interações hidrogênio-deformação-microestrutura [69].

Dada a microestrutura bifásica do duplex, suas propriedades são uma combinação das propriedades de cada fase. A ferrita apresenta sítios intersticiais menores, portanto uma baixa solubilidade do hidrogênio quando comparada à austenita. Pelo fato da ferrita possuir maior espaçamento interatômico, o hidrogênio apresenta maior difusividade nela (de quatro a seis ordens de magnitude maior que

na austenita) [112]. Como o hidrogênio móvel ou difusível é conhecido por causar fragilização, a ferrita é altamente suscetível à fratura assistida por hidrogênio [113,114]. Por outro lado, a austenita geralmente é muito menos sensível ao trincamento assistido por hidrogênio, tendo uma solubilidade de hidrogênio muito alta (três ordens de magnitude maior do que na ferrita) [112], mas difusividade muito baixa. Como consequência, maiores teores de austenita no aço promovem maior resistência à fratura assistida por hidrogênio [32,115], no entanto, o hidrogênio não difusível diminui a resistência à corrosão local, levando a maior suscetibilidade à corrosão por pites (concentrada preferencialmente nos grãos austeníticos) [116].

O hidrogênio apresenta menor difusividade no AID que em um aço ferrítico devido ao aprisionamento nas interfaces ferrita-austenita [108]. Quando o hidrogênio está presente na microestrutura duplex, a distância necessária para cruzar o grão de austenita é muito menor do que em um aço austenítico puro (apenas uma ordem de magnitude - entre aproximadamente 2 a 9 μm). Isto implica em tempos de difusão mais curtos e é possível que ocorram trincas na austenita do AID [27].

Se o aço tiver maior propensão à fragilização, terá menos propensão à corrosão e vice-versa. O hidrogênio absorvido nos aços aumenta a taxa de corrosão dos mesmos [117] ao passo que o hidrogênio emitido por locais de aprisionamento durante cargas mecânicas melhora a resistência à corrosão localizada, isso pode levar à fragilização. Portanto, ter uma dispersão uniforme de hidrogênio diminui a susceptibilidade à corrosão localizada, e essa dispersão uniforme é mais provável de ocorrer em microestruturas com tamanhos de grão menores [69].

Em geral, assume-se que uma microestrutura mais fina aumente a resistência contra danos de hidrogênio [7,118]. Os limites dos grãos são conhecidos por serem locais favoráveis para a acomodação do hidrogênio, então a microestrutura de grãos mais finos pode prender mais hidrogênio com menos danos induzidos ao grão [69]. Uma microestrutura mais grosseira tende a apresentar maior suscetibilidade ao trincamento assistido por hidrogênio [119]. No entanto, ilhas austeníticas maiores são mais eficientes para apreender uma fissura de propagação [120].

Embora a fase de austenita tenda a aliviar a ferrita da deformação plástica durante o carregamento mecânico por causa de sua maior quantidade de sistemas compactos para acomodar a deformação plástica, a microestrutura duplex é mais afetada pela fragilização da ferrita do que a fragilidade da austenita e sua ductilidade torna-se crítica para a resistência à fragilização por hidrogênio [69].

Kim *et al.* [26] mostraram que o aumento da porcentagem de nitrogênio na composição do aço aumenta a resistência à fragilização por hidrogênio, reduz a difusividade do hidrogênio nos aços e, conseqüentemente, a profundidade da zona fragilizada ou afetada é menor.

Elevados teores de nitrogênio também reduzem a probabilidade de formação de martensita induzida por deformação [69], mas em alguns casos, há formação de martensita ϵ próximo à fratura, independente da taxa de deformação [121]. Aproximadamente 85% das trincas se iniciam ao longo de regiões onde a martensita está presente e cerca de 15% se inicia nos centros de grão de ferrita ou bainita dos aços TRIP [122].

Em termos de características de fratura, em geral a superfície de fratura é caracterizada pela clivagem da ferrita e pelos picos e vales de austenita [123]. De acordo com Laureys *et al.* [122], a AIDE está principalmente associada à fratura tipo clivagem e fratura intergranular ondulada. A HELP está relacionado à fratura por banda deslizante, enquanto a HEDE parece apresentar fratura intergranular quebradiça. No entanto, não existe uma característica de modo único, especialmente quando se trata de AID. O modo de fratura depende da composição do material estudado, sua condição metalúrgica (fases e suas quantidades), ambiente de exposição, quantidade de hidrogênio, temperatura e condições de carregamento [27,122]. Aumentar a quantidade de hidrogênio, por exemplo, pode causar uma transição de trinca intergranular e transgranular para puramente transgranular, indicando que a fase CFC pode ser tão fragilizada quanto a fase CCC quando há um fornecimento adequado de hidrogênio [27,122].

A microestrutura (forma, tamanho e orientação) e os defeitos/danos no interior do material devem ser considerados na avaliação da difusividade e concentração do hidrogênio e da suscetibilidade ao hidrogênio, pois os valores podem oscilar mesmo que o material estudado seja o mesmo, como pode ser visto na tabela 3.3 [124].

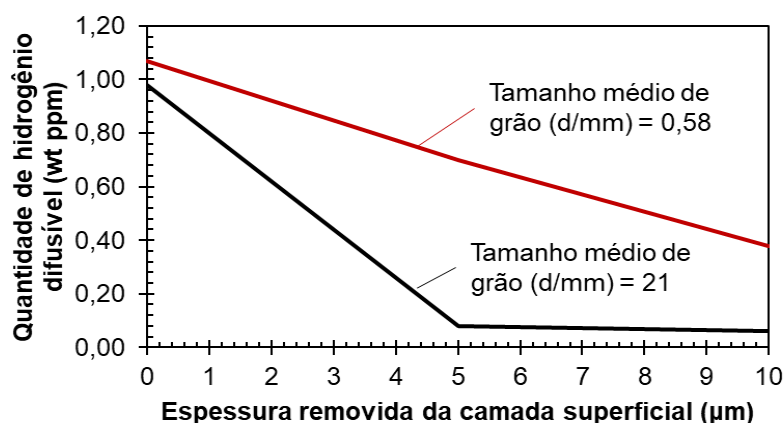
Tabela 3.3 – Coeficientes de difusão de hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex.

<i>Modelo/Material</i>	<i>Coeficiente de difusão $m^2.s^{-1}$</i>	<i>Temperatura (°C)/Austenita (%)</i>
Calculado		
Grosseiros	$7,1 \times 10^{-14}$	20/50
Fino	$6,9 \times 10^{-14}$	20/50
Alongados	$1,0 \times 10^{-13}$	20/50
Da literatura		
SAF 2205 (125)	$6,4 \times 10^{-14}$	25/-
2205 (7)	$3,6 - 4,8 \times 10^{-14}$	25/42
SAF 2205 (126)	$2,8 - 3,0 \times 10^{-15}$	22/49
URANUS B50 (108)	$1,5 \times 10^{-14}$	22/44
H25N5M (127)	$1,8 \times 10^{-12} - 1,0 \times 10^{-13}$	25/40
SAF 2507 (126)	$1,1 \times 10^{-15}$	22/49
2205 (128)	$2,1 \times 10^{-14}$	-/50

Fonte: Adaptado de [124].

De acordo com Owczarek e Zakroczymski [129], o coeficiente de difusão na ferrita é $1,5 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ e o coeficiente de difusão da austenita é $1,4 \times 10^{-16} m^2.s^{-1}$. Comparando-se os valores dos coeficientes de difusão da austenita e da ferrita com os dos AID, apresentados na tabela 3.3, percebe-se que o coeficiente de difusão dos AID é relativamente baixo, então quando o hidrogênio é liberado, ele não se recombina rapidamente [130]. Como o coeficiente de difusão é relativamente baixo, a quantidade de hidrogênio difusível reduz em direção ao centro da amostra, como pode ser visto na figura 3.11.

Figura 3.11 – Quantidade de hidrogênio difusível nas amostras após remoção de 0, 5 ou 10 μm de espessura das camadas superficiais de ambos os lados de amostras um aço TWIP 22Mn–0,6C.



Fonte: Adaptado de [131].

Aços que não foram trabalhados a frio têm as interfaces sólido-sólido (carbetos, nitretos e partículas de segunda fase) como os locais de aprisionamento preferenciais mais prováveis. Quando um aço é deformado, são produzidos defeitos como discordâncias e microtrincas, importantes locais de aprisionamento a serem considerados e estudados. Além disso, o aumento do trabalho a frio eleva a quantidade de hidrogênio absorvido e o hidrogênio molecular pode ser retido dentro dos volumes das microfissuras, o que poderia dar uma contribuição significativa para o modo/mecanismos de deformação envolvidos [110]. Embora as discordâncias sejam bons locais de aprisionamento, Turk *et al.* [104] estabeleceram que para martensita e ferrita altamente deformada com tamanho de grão médio pequeno, os limites de grão ainda são locais de aprisionamento mais eficazes do que discordâncias.

Afim de melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis, o endurecimento por trabalho a frio é utilizado e ele pode causar mudanças, tais como endurecimento, alterações de fase ou microestruturais, a difusão ou multiplicação de discordâncias ou a formação de maclas, que podem alterar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio [17]. Como há pesquisas que indicam uma diminuição da sensibilidade ao hidrogênio com a pré-deformação [27,132] e outras que indicam um aumento da fragilização por hidrogênio [17,18], cada material tende a se comportar diferentemente e são necessários testes para avaliar cada um.

Para aços inoxidáveis super duplex, Elhoud *et al.* [19] provaram que quanto maior a porcentagem de pré-deformação, maior a profundidade da zona de fragilização. Além disso, notaram um aumento da severidade das trincas secundárias ao longo da superfície externa dos corpos de prova. Tao *et al.* [29] descobriram que quando o AID 2205 é carregado com hidrogênio e tem baixa pré-deformação (até 5%), as trincas começam preferencialmente na ferrita, mas quando a pré-tensão é elevada (para mais de 5%), as trincas tenderam a iniciar na austenita. Assim como Elhoud *et al.*, eles também alegaram que quanto mais um AID é pré-deformado, maior é a suscetibilidade ao hidrogênio.

3.4 SÍNTESE INTEGRADORA

Vários trabalhos foram realizados anteriormente na área de deformação criogênica de cobre, prata, aços e outros metais, mas a maioria deles utiliza técnicas de caracterização de amostras após a deformação. Há alguns trabalhos que utilizam

a deformação com difração de raios X *in-situ*, inclusive para os AID, entretanto há poucos trabalhos com a combinação de ensaios mecânicos com a difração de raios X *in-situ* em baixas temperaturas e temperaturas criogênicas.

Estudos indicam que existem condições ótimas de temperatura e taxa de deformação que possibilitam um ganho de propriedades, em termos de resistência e ductilidade, portanto pretende-se estudar as propriedades dos AID com a variação da temperatura de ensaio e da taxa inicial de deformação.

Além disso, a difração de raios X *in-situ* permite que dados sejam coletados ao longo do ensaio, sem a perda de informação. É possível separar os dados referentes a cada fase do material (austenita e ferrita). Portanto, este trabalho tem a intenção de dar uma pequena contribuição no entendimento da influência da pré-deformação, da temperatura, da taxa inicial de deformação e da hidrogenação para o comportamento dessas fases ao longo dos ensaios.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL INICIAL

Os materiais estudados foram os aços inoxidáveis do tipo *lean duplex*, LDX 2101® e LDX 2404, fornecidos pela Outokumpu. O 2101 atende a especificação do grau UNS S32101 e europeu EN 1.4162, enquanto o 2404 atende ao grau UNS S82441 e ao EN 1.4662 europeu.

Suas composições químicas foram analisadas usando-se o espectrômetro de emissão ótica, AMETEK SPECTROMAXx, do laboratório do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Os valores obtidos pelas análises químicas são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química (% em peso) dos aços LDX 2101 e LDX 2404.

Material	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	N	Cu	S
2101	0,028	0,680	5,155	0,020	21,345	0,295	1,835	0,210	0,295	0,017
2404	0,026	0,340	2,845	0,007	23,660	1,595	3,845	0,245	0,395	0,014

Fonte: A autora.

Usando as composições químicas e as equações (1) e (2), a porcentagem de cada fase foi calculada e comparada com os valores experimentais obtidos pela análise EBSD. A porcentagem de fase de cada um dos AID estudados neste trabalho é apresentada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Porcentagens de ferrita e austenita nos aços inoxidáveis duplex.

Aço	Método	Austenita (%)	Ferrita (%)
2101	Equações	48,1	51,9
2101	EBSD	47,5	52,5
2404	Equações	49,1	51,9
2404	EBSD	52,5	47,5

Fonte: A autora.

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A princípio, o projeto de doutorado envolvia a realização de ensaios variando-se a temperatura e a taxa de deformação e para tanto, utilizaram-se as amostras *sub-size*, como será explicado mais adiante na metodologia. Visto que o projeto da

Petrobras em desenvolvimento pelo grupo de pesquisa envolvia a análise de um aço inoxidável super duplex 2507 pré-deformado, foi de interesse do grupo realizar as mesmas análises para os AID 2101 e 2404, para fins de comparação. Posteriormente, sucedeu-se a oportunidade da realização de parte do doutorado no Japão, programa o qual é chamado pela CAPES de doutorado sanduíche. No doutorado sanduíche, foram feitos ensaios adicionais para o AID 2404. Já que os corpos de prova utilizados possuem diferentes geometrias, separou-se o trabalho em: projeto criogênico, projeto Petrobras e doutorado sanduíche, como pode ser visto subsequentemente.

4.2.1 Análise Metalográfica

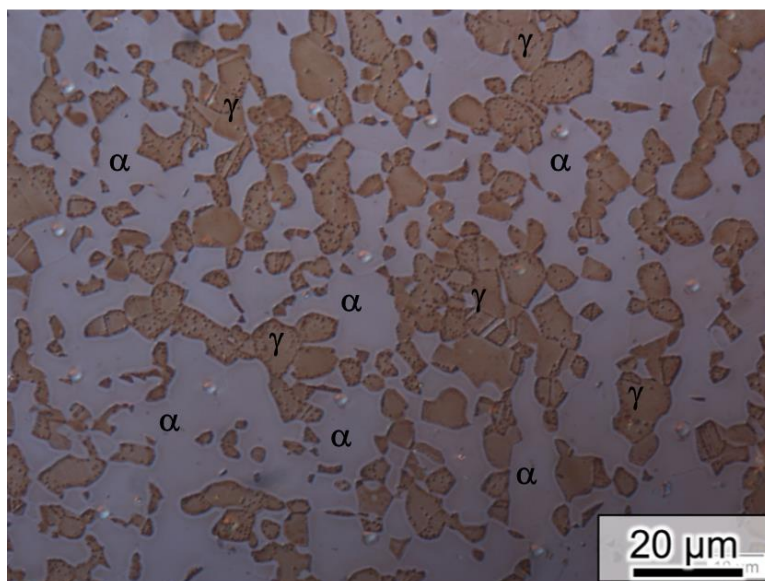
As amostras foram lixadas nas lixas de 80 # a 1200 #, depois foram eletropolidas usando o equipamento de polimento eletrolítico Buehler ElectroMet 4, com 50 mL de HClO_4 (ácido perclórico), 750 mL de etanol, 140 mL de H_2O . Os parâmetros foram selecionados de acordo com as dimensões da amostra, mas eram geralmente em torno de 15 segundos, com corrente e tensão aproximadas de 1 A e 25 V, respectivamente.

O ataque térmico foi feito com maçarico e gás oxidante com a seguinte composição: 32% isobutano, 60% butano, 6% propano. As amostras foram aquecidas por 1 minuto seguido por resfriamento em água a temperatura ambiente, repetindo-se este mesmo processo mais uma vez. Os óxidos se formam preferencialmente nos grãos de austenita, fazendo com que apresentem uma coloração marrom claro.

4.2.2 Microdureza Vickers

As durezas Vickers da austenita e ferrita foram medidas na direção normal nas amostras após o ataque, com uma carga de 245,2 mN, realizando uma matriz de indentação, conforme mostra a figura 4.1. Apenas consideraram-se as indentações que se apresentavam contidas completamente em uma das fases e as demais foram descartadas. Fez-se a média das indentações em cada fase, considerando-se ao menos dez medidas por fase.

Figura 4.1 – Imagem ilustrativa da matriz de dureza utilizada para medir a dureza de cada fase.



Fonte: A autora.

O ataque térmico foi feito com maçarico e gás oxidante com a seguinte composição: 32% isobutano, 60% butano, 6% propano. As amostras foram aquecidas por 1 minuto seguido por resfriamento em água a temperatura ambiente, repetindo-se este mesmo processo mais uma vez. Os óxidos se formam preferencialmente nos grãos de austenita, fazendo com que apresentem uma coloração marrom claro.

4.2.3 XTMS

As DRX deste trabalho foram feitas no CNPEM, na estação experimental XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation*), na parte da linha XRD1 alocada no anel síncrotron UVX no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – São Paulo. O equipamento utilizado foi o simulador termomecânico da Gleeble 3S50®, apresentado na figura 4.2.

Figura 4.2 – Câmara do simulador termomecânico da Gleeble 3S50®.



Fonte: A autora.

Os dados de difração foram coletados com energia de feixe de 12 keV ($\lambda = 1,0332 \times 10^{-10}$ m), com radiação síncrotron, em intervalos de tempo de 3 s durante os ensaios de tração, de 42° a 58° (detector 1) e de 60° a 77° (detector 2) (2 θ).

Maiores detalhes da técnica XTMS são encontrados nas referências [131] e [132].

4.2.4 Análise da Taxa de Encruamento e de Crussard-Jaoul Modificada

A partir de análises da taxa de encruamento, é possível tirar informações importantes em relação à capacidade de encruamento e mudanças microestruturais ao longo da deformação dos materiais [135-137]. A tensão verdadeira (σ_v) e a deformação verdadeira (ε_v) são relacionadas com a tensão e a deformação de engenharia, pelas equações (11) e (12):

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (11)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon) \quad (12)$$

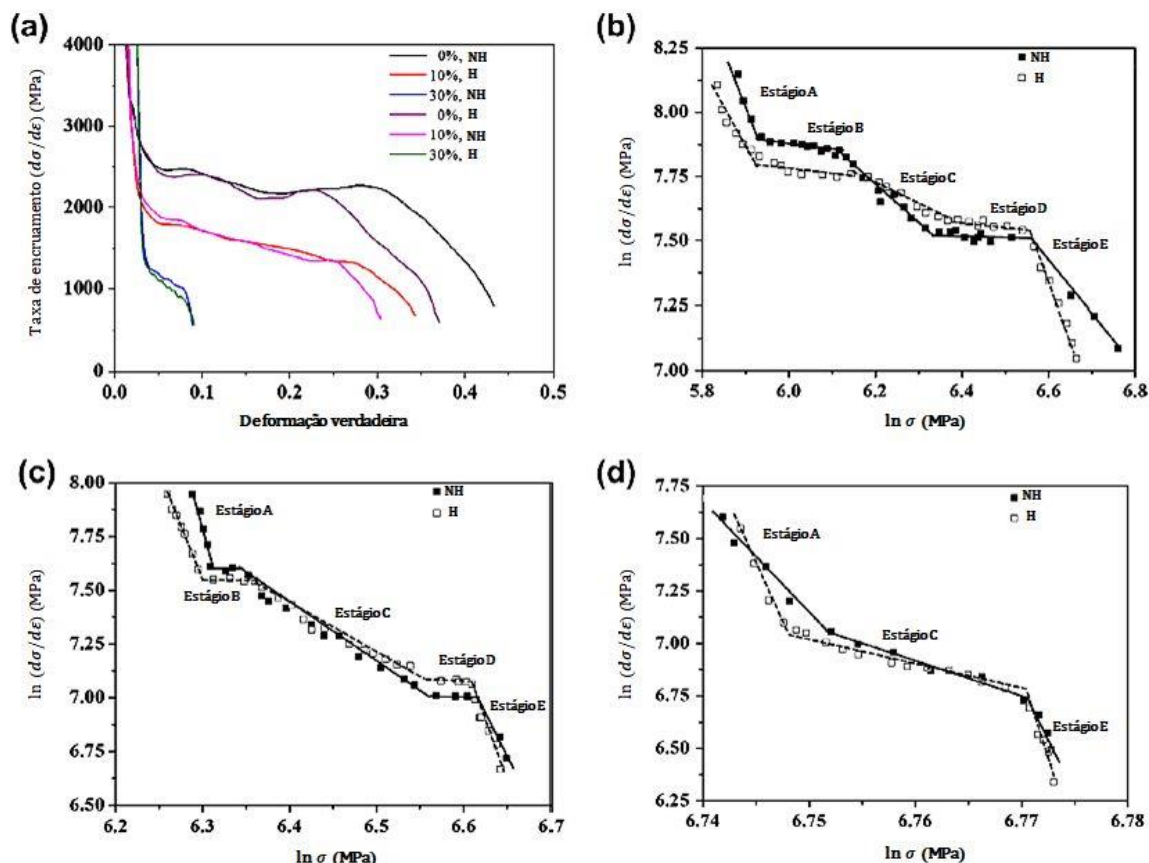
A análise de Crussard-Jaoul (C-J) modificada é muito empregada no estudo do encruamento em materiais multifásicos que obedecem a equação de Swift e também a equação de Hollomon, como os AID [135-137]. Ela é descrita pela equação (13) a seguir:

$$\ln\left(\frac{d\sigma_v}{d\varepsilon_v}\right) = (1 - n)\ln\sigma_v - \ln Kn \quad (13)$$

Onde $\ln\left(\frac{d\sigma_v}{d\varepsilon_v}\right)$ é a taxa de encruamento, $(1-n)$ é a inclinação da curva $\ln\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)$ versus $\ln\sigma_v$, K é uma constante e n é o expoente de encruamento.

Na figura 4.3 é apresentada a análise de Crussard-Jaoul Modificada do trabalho de Ji *et al.* [138], em um aço inoxidável austenítico 310S, nas condições recozida e de pré-deformação de 10% e 30%, de amostras hidrogenadas e não hidrogenadas. Park *et al.* [18] também fazem uma pesquisa semelhante, mas utilizando o aço 316 L.

Figura 4.3 – Análise do comportamento de amostras hidrogenadas (H) e não hidrogenadas (NH). (a) Curvas de taxa de encruamento ($d\sigma_v/d\varepsilon_v$) para o aço 310S, nas condições recozida (0%), e pré-deformada (10% e 30%). Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$ para a análise de Crussard-Jaoul modificada, para as condições (b) recozida, (c) com 10% de pré-deformação e (d) com 30% de pré-deformação.



Fonte: Adaptado de [138].

As análises do comportamento dos aços quando submetidos à uma tensão de tração se baseiam em cinco estágios (A-E), [18,138,139] sendo eles:

- (A) Recuperação dinâmica de discordâncias e ausência de maclação mecânica;
- (B) Forte influência de maclação mecânica primária, com direções de crescimento similares na austenita;
- (C) Fraca influência de maclação mecânica primária;
- (D) Forte influência de maclação mecânica secundária, com diferentes direções de crescimento;
- (E) Formação de feixes espessos de maclas, rearranjo de discordâncias e diminuição da maclação.

Ding *et al.* [136] reportaram três estágios para um AID, sendo eles:

- (A) Início do escorregamento planar na austenita e emaranhado de discordâncias na ferrita;
- (B) Estruturas de rede de Taylor de baixa energia, ou seja, emaranhados de discordâncias em materiais com deslizamento ondulado e microbandas desenvolvidas na austenita e formação de mais emaranhados de discordâncias na ferrita;
- (C) Interação entre as microbandas.

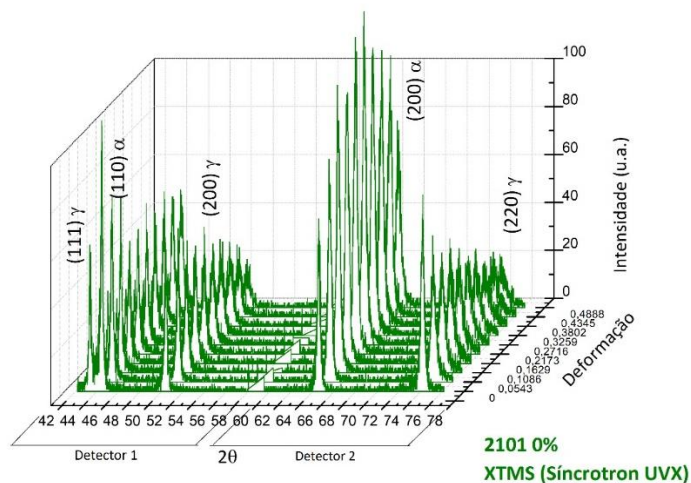
Para um AID 2304, Moura *et al.* [137] reportaram seis estágios, mas para ensaios realizados em elevadas temperaturas.

4.2.5 Tratamento dos Dados de DRX

Para o tratamento dos dados e ajuste dos perfis de DRX, foram escolhidos 10 perfis de difração regularmente entre os graus de deformação das amostras até a fratura. Como exemplo, a figura 4.4 mostra o ensaio realizado com a amostra *full-size*, com 0% de pré-deformação (redução de espessura por laminação) do aço inoxidável *lean duplex* 2101, na condição de temperatura ambiente, e os graus de deformação escolhidos para tratamento e obtenção de dados de posição, intensidade e largura à meia altura (*FWHM – Full Width at Half Maximum*) e largura integrada (*Integral Breadth*) dos picos de difração.

Os perfis de difração selecionados para tratamento, de todas as demais amostras são apresentados nos anexos.

Figura 4.4 – Perfis de difração em função da deformação para amostra *full-size* ensaiada na linha XTMS do aço inoxidável duplex 2101, na condição de temperatura ambiente, com 0% de pré-deformação.



Fonte: A autora.

Durante os ensaios, devido a fatores instrumentais, ocorre o alargamento dos picos e para que este alargamento seja corrigido, utiliza-se a equação de Caglioti, dada pela equação (14).

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad [14]$$

Onde β é a largura integrada dos picos de difração, θ é o ângulo de difração e U , V e W são os coeficientes da equação [140]. Para a determinação do fator instrumental, foi utilizado um padrão de ítria (Y_2O_3) de alta pureza, pois o alargamento causado por fatores relacionados a amostras de alta pureza pode ser negligenciado e o alargamento resultante pode ser atribuído ao fator instrumental [141,142].

As funções mais utilizadas para tratar os perfis de difração são do tipo Gaussiana e Lorentziana (método de Voigt), pseudo-Voigt, e Pearson VII [143,144]. Para a obtenção da largura intrínseca dos perfis de difração, realiza-se a correção do fator instrumental dos perfis de difração. Neste estudo, as correções do fator instrumental dos dados foram feitas no *software* Highscore® Plus, com a utilização da função de distribuição do tipo pseudo-Voigt, que fornece a separação dos coeficientes da equação de Caglioti, referentes às porções Gaussiana e Lorentziana dos perfis [144].

Durante os experimentos, a superfície de difração é afetada por mudanças nas dimensões da amostra, as quais estão relacionadas à deformação e temperatura, logo se fazem necessárias as correções das mesmas. Elas são feitas utilizando-se as equações (15) e (16) respectivamente (145):

$$\Delta(2\theta) = \tan^{-1} \left((\varepsilon) \left(\frac{t}{detd} \right) \left(\frac{\sin(2\theta_{obs})}{\sin(\omega)} \right) \right) \quad (15)$$

$$I(2\theta) = (I_{obs}(2\theta)) e^{-\left(1 + \left(\frac{\sin(\omega)}{\sin(2\theta - \omega)}\right)\right)} \quad (16)$$

Onde $\Delta(2\theta)$ é a posição corrigida do ângulo de difração, $2\theta_{obs}$ é o ângulo observado/real, 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 integrada corrigida, $I_{obs}(2\theta)$ é a intensidade integrada medida e θ é o ângulo corrigido do pico de difração. Como a temperatura foi controlada durante os ensaios com o uso de termopares acoplados às amostras, considerou-se que a deformação induzida pela variação de temperatura é praticamente nula.

Após as correções, faz-se ainda necessário o pós-tratamento de dados de quantificação de fases, realizadas no *Excel*®.

Segundo Cullity [146], o método da comparação direta pode ser aplicado de forma sistemática para amostras policristalinas e a partir dele, pode ser feita a quantificação de fases por DRX. O total das intensidades integradas de todos os picos de difração para cada fase na mistura é proporcional à fração volumétrica daquela fase [146,147]. Assim, a intensidade integrada de qualquer pico de difração hkl de uma fase i , é dada pela equação (17):

$$I_i^{hkl} = \frac{KR_i^{hkl}V_i}{2\mu} \quad (17)$$

Onde K e R_{hkl} dados pelas equações 18) e (19), respectivamente:

$$K = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi} \right) \frac{e^4}{m^2} \right] \quad (18)$$

$$R_{hkl} = \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2m}) \quad (19)$$

Onde I_i^{hkl} é a intensidade integrada do feixe difratado para o plano (hkl) da fase i ; i é a fase γ , α' ou ε ; K é o fator instrumental; R_i^{hkl} é o fator de espalhamento, e depende de θ , do espaçamento interplanar dos planos hkl , da composição e da estrutura cristalina da fase i , V_i é a fração volumétrica da fase i , v é o volume da célula unitária, F é p fator estrutura para o plano de reflexão hkl , p é o fator multiplicidade, e^{-2m} é o fator temperatura, λ é o comprimento de onda do raio incidente ($\lambda=1,0332 \times 10^{-10}$ m), μ é o coeficiente linear de absorção, A é a área da seção transversal do raio incidente, I_0 é a intensidade do raio incidente, r é o raio do difratômetro, e é a carga do elétron e m é a massa do elétron.

Como o raio incidente utilizado neste trabalho foi produzido em um anel sincrotron e o plano de difração é vertical, não há perda de intensidade pelo efeito de polarização, e o fator polarização será igual a 1 [145]. Então somente o efeito do fator de Lorentz deve ser considerado, descontando o efeito do fator polarização na equação (19). O fator de Lorentz, de forma isolada, é dado pela equação (20):

$$L(\theta_{hkl}) = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (20)$$

Os dados de microdeformação aparente (ε) e de tamanho de cristalito aparente (D) também são retirados do software Highscore® Plus, os quais levam em consideração o método de Williamson-Hall.

A partir dos dados de microdeformação aparente, é possível calcular a densidade de discordâncias (ρ), utilizando-se a equação a seguir [148]:

$$\rho = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\varepsilon}{0,244b} \right)^2 \quad (21)$$

Onde b é o vetor de Burgers (0,254 nm).

4.2.6 Redução de Área

A ductilidade das amostras foi avaliada utilizando-se o cálculo da redução de área (RA) da seção transversal da superfície de fratura, de acordo com a equação a seguir.

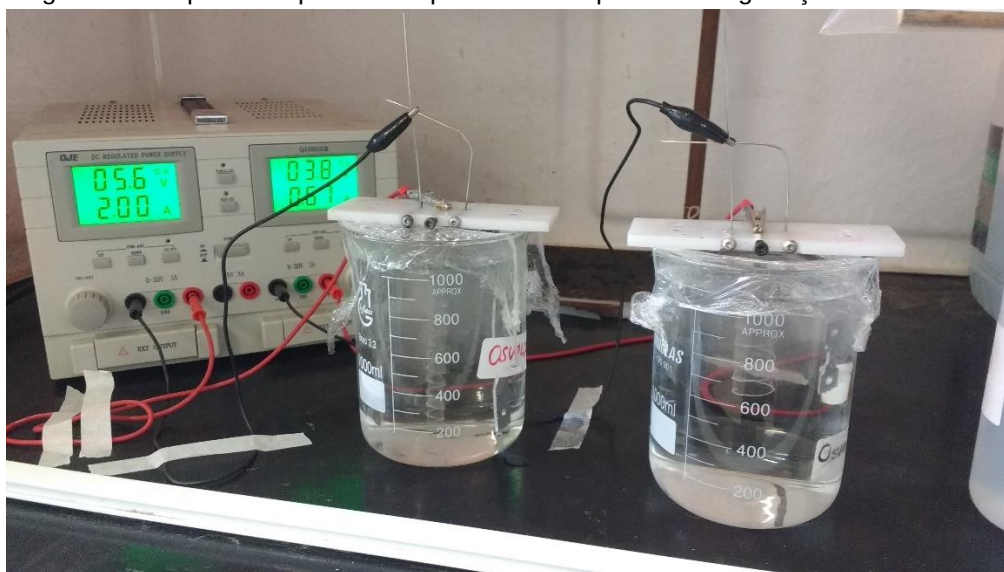
$$RA = \left(\frac{\text{área inicial} - \text{área final}}{\text{área inicial}} \right) \times 100 \quad (22)$$

4.2.7 Hidrogenação

Para diminuir o ruído na análise de difração de raios X (DRX), um dos lados das amostras foi lixado até 1200 #. O carregamento de hidrogênio foi feito utilizando 1 L de água, 5,5 mL de H_2SO_4 e 0,01 g de solução de As_2O_3 .

A fonte com controle de corrente utilizada foi da QJE, Modelo QJ3003XIII, com um conjunto de nobreak e temporizador acoplado ao sistema. No sistema, as amostras são posicionadas em um suporte confeccionado em fio de Nichrome de 1 mm de diâmetro, sendo o eletrodo de platina posicionado em meio ao par de amostras hidrogenadas, como mostrado na figura 4.5.

Figura 4.5 – Aparato experimental para utilizado para a hidrogenação das amostras.



Fonte: A autora.

A densidade de corrente foi determinada pela razão entre a corrente medida pela área da amostra, mantida em 20 mA/cm² (200 A/m²) [149]. Para as amostras *sub-size*, o carregamento foi realizado em três dias e meio, com corrente elétrica de 0,8 A e eletrodo de platina. Este tempo foi estabelecido pois as amostras estavam partindo durante a hidrogenação quando deixadas uma semana. Para as amostras *full-size*, o tempo de carregamento foi de sete dias.

Após o carregamento, as amostras eram retiradas da solução e do sistema de hidrogenação, lavadas com água corrente e colocadas em nitrogênio líquido até o momento da realização dos testes mecânicos, os quais foram feitos em até uma semana após a retirada dos corpos de prova da solução.

4.2.8 Análise do Teor de Hidrogênio

Para as análises de teor de hidrogênio, foram cortadas amostras com aproximadamente 2 mm de largura, 2 mm de espessura e 40 mm de altura, as quais foram carregadas com hidrogênio utilizando-se 1 L de água, 5,5 mL de H₂SO₄ e 0,01 g de solução de As₂O₃, corrente elétrica de 0,4 A e eletrodo de platina, por 7 dias. Em seguida, as amostras foram cortadas em pedaços menores, para terem uma altura máxima de 8 mm e foram guardadas em *eppendorfs* e inseridas em nitrogênio líquido. As análises foram feitas até uma semana após a hidrogenação.

As análises foram feitas em um equipamento determinador de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio LECO TCH600 no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) de Rio Claro – SP.

4.2.9 Índice de Fragilização por Hidrogênio

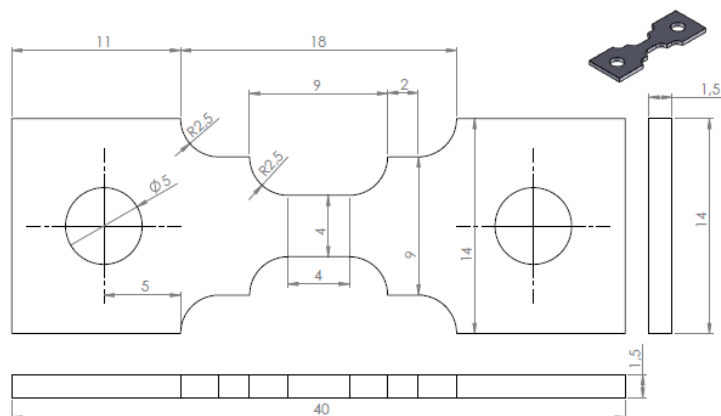
O índice de fragilização (IF) é utilizado quando se deseja analisar se um aço sofreu fragilização por hidrogênio ou não e em que magnitude [150]. Neste estudo, utilizou-se a deformação de engenharia como base para analisar o grau de fragilização. Os cálculos foram feitos de acordo com base na porcentagem de deformação de engenharia para cada condição (0, 11 e 22% de pré-deformação), comparando-se as amostras sem hidrogenar com as hidrogenadas. A equação utilizada para os cálculos de IF é apresentada a seguir:

$$IF = \left(\frac{\varepsilon_{amostra\ não\ hydrogenada} - \varepsilon_{amostra\ hydrogenada}}{\varepsilon_{amostra\ não\ hydrogenada}} \right) \times 100 \quad (23)$$

4.2.10 Projeto Criogênico

Tanto o AID 2101, quanto o AID 2404 foram laminados em TA até chegar a uma espessura de aproximadamente 1 mm. A seguir, eles foram cortados com jato d'água, segundo o desenho mostrado na figura 4.6. Após o corte, os corpos de prova foram tratados termicamente por recozimento (ou solubilização), em uma temperatura de aproximadamente 1050 °C, mantidos por 15 min e resfriados em água. Por fim, foram lixados partindo-se de uma granulometria de 80 # até 1200 #.

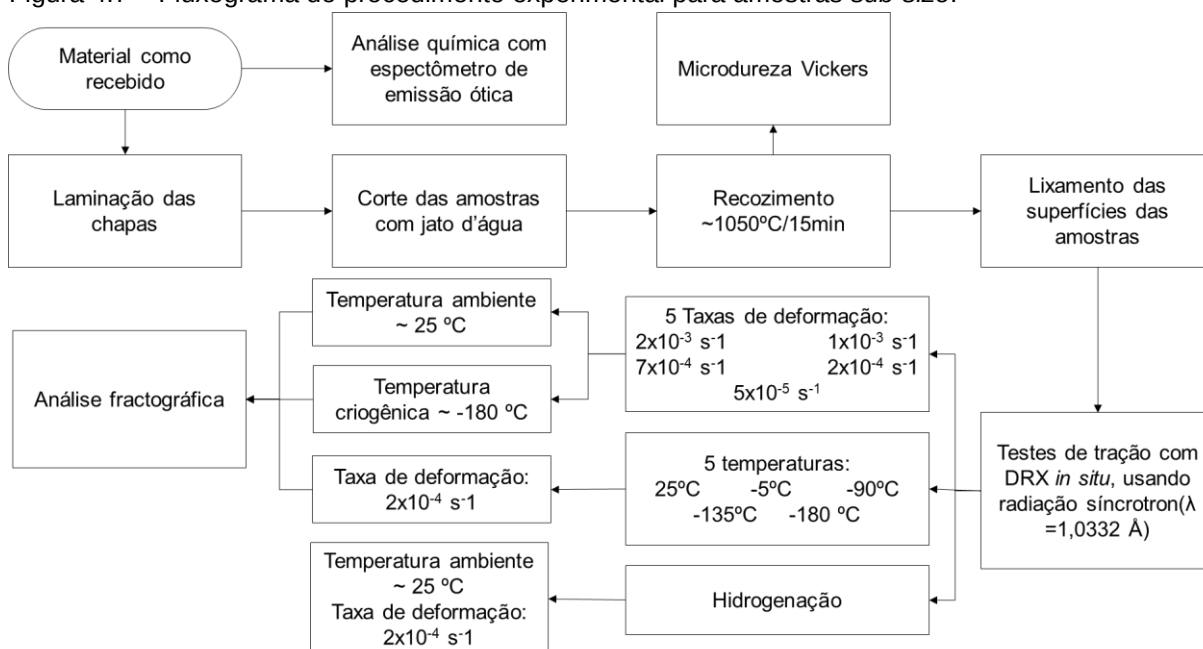
Figura 4.6 – Dimensões do corpo de prova (*sub-size*) utilizado, em milímetros.



Fonte: A autora.

Para simplificar como foi feito o procedimento experimental, tem-se o fluxograma apresentado na figura 4.7.

Figura 4.7 – Fluxograma do procedimento experimental para amostras *sub-size*.



Fonte: A autora.

Para os ensaios de ambos os materiais, as medidas foram desenvolvidas com energia de feixe de 12 keV ($\lambda = 1,0332 \times 10^{-10}$ m), com radiação síncrotron, e a taxa de deformação de $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, nas seguintes temperaturas:

- A) Temperatura ambiente (TA) 25 °C (298 K);
- B) -5 °C (268K);
- C) -90 °C (183K);
- D) -135 °C (138K);
- E) Temperatura criogênica (TC) -180 °C (97K).

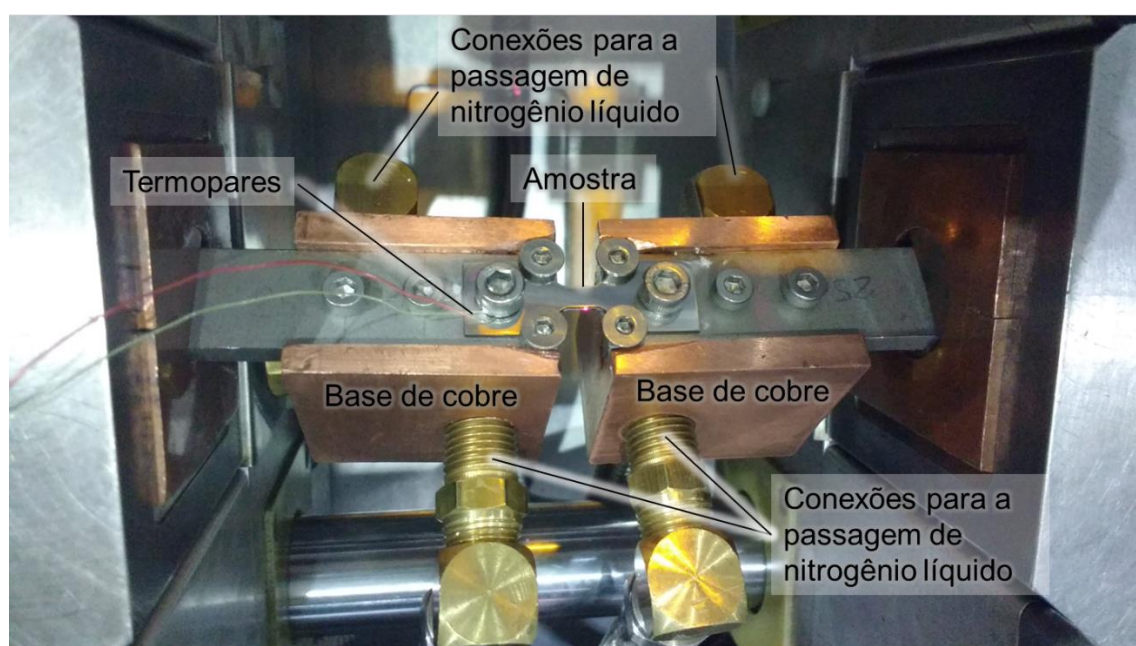
E em TA e TC, com taxas de deformações iniciais de:

- A) $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
- B) $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
- C) $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- D) $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- E) $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Visto que as amostras utilizadas são menores e pela necessidade de realizar ensaios com variação de temperatura, foi utilizado um aparato experimental desenvolvido pelo professor Osvaldo Mitsuyuki Cintho, para o uso na XTMS. Este

aparato consiste em uma parte de aço, fixada em bases de cobre, por onde havia fluxo de nitrogênio líquido o qual, resfriava a amostra por condução. Para a fixação da amostra, foram utilizados parafusos nas cabeças e nos ombros. Adicionalmente, para o controle de temperatura, termopares foram fixados inicialmente na cabeça da amostra, para teste, com o auxílio do parafuso, como mostra a figura 4.8. Nos experimentos posteriores, os termopares foram soldados próximos ao centro das amostras, possibilitando um controle de temperatura mais preciso.

Figura 4.8 – Imagem do aparato experimental utilizado para o resfriamento e fixação da amostra durante os ensaios na XTMS.



Fonte: A autora.

4.2.11 Projeto Petrobras

Tanto o AID 2101 quanto o AID 2404 foram fresados até as espessuras desejadas e em seguida laminados, afim de se obter as pré-deformações escolhidas para uma espessura final de aproximadamente 2 mm. Os valores de espessura pós fresagem e porcentagem de pré-deformação são apresentados na tabela 4.3.

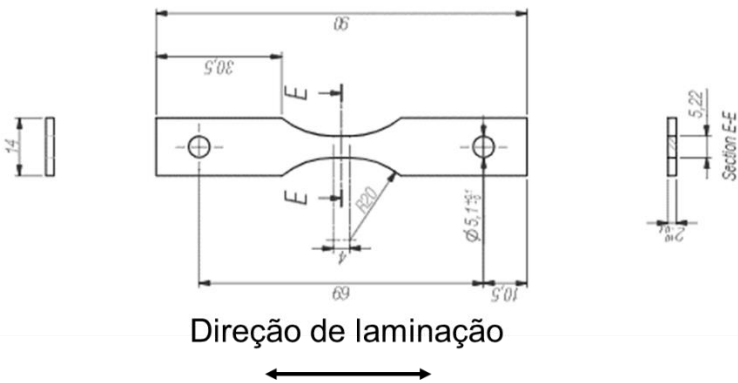
Tabela 4.3 – Espessura das chapas antes da laminação.

Pré-defomação (%)	Espessura inicial (mm)
0	2,00
11	2,25
22	2,56

Fonte: A autora.

Após a laminação, as amostras foram cortadas por jato d’água na direção de laminação, como mostra a figura 4.9.

Figura 4.9 – Dimensões das amostras *full-size* em mm.



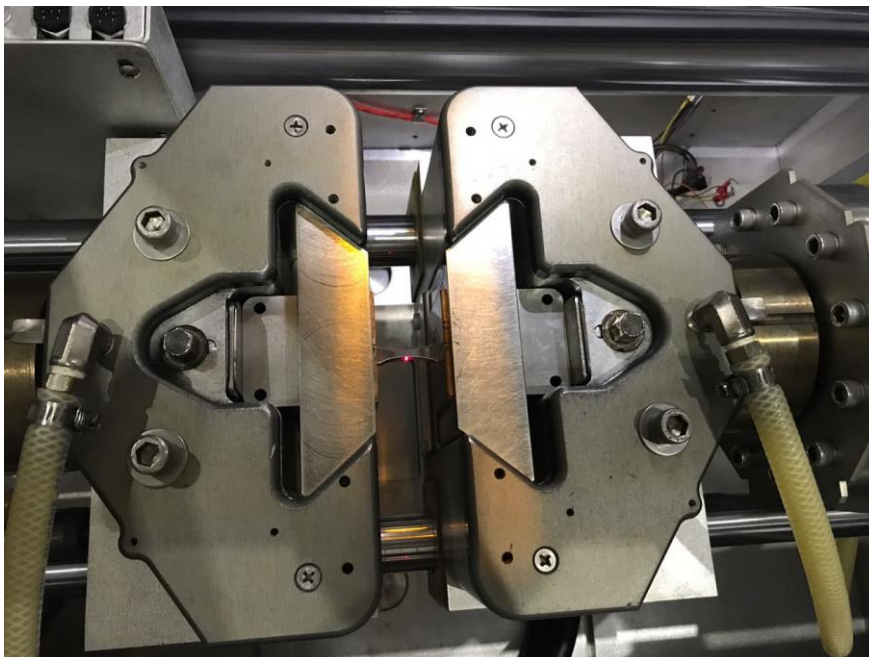
Fonte: A autora.

Para a diminuição do ruído gerado nos ensaios de DRX, as amostras foram lixadas de um lado até 1200 #, seguido de hidrogenação por sete dias, utilizando-se a solução de 1 L de água, 5,5 mL H₂SO₄ e 0,01 g de As₂O₃, com densidade de corrente de 20 mA/cm² (200 A/m²) e eletrodo de platina.

Em seguida, as amostras foram inseridas em nitrogênio líquido até o momento dos testes mecânicos, os quais foram conduzidos até uma semana após o fim da hidrogenação.

As medidas de difração de raios X foram realizadas de maneira similar às feitas nas amostras *sub-size*, mas com uma taxa de deformação de 6,25 x 10⁻⁴ s⁻¹. A figura 4.10 mostra a amostra *full-size* fixada no equipamento e a incidência do laser do dilatômetro a laser, que fornece uma resolução de 10 µm.

Figura 4.10 – Imagem da amostra *full-size* fixada no equipamento e do feixe de laser incidente nas amostras durante os ensaios na XTMS.



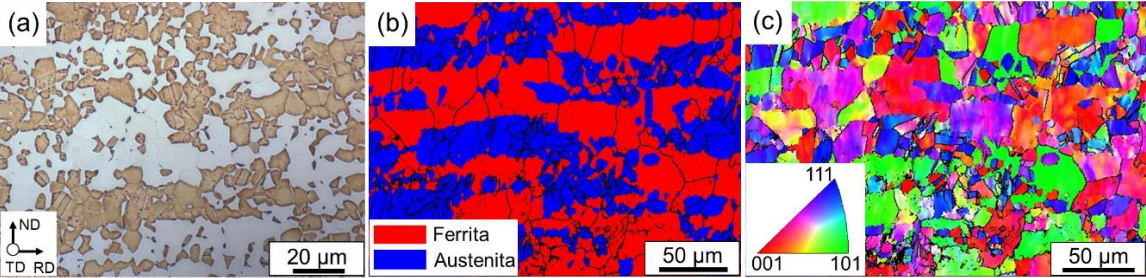
Fonte: A autora.

4.2.12 Doutorado Sanduiche

4.2.12.1 *Material e Amostras*

O material utilizado foi o AID 2404. A figura 4.11 mostra a microestrutura antes do teste de tração. A amostra usada para a microscopia óptica foi polida mecanicamente e subsequentemente atacada com chama oxidante, cuja composição do gás é de 32% iso-butano, 60% butano, e 6% propano. A amostra foi aquecida até aproximadamente 500 °C, por 2 minutos, e resfriada em água a temperatura ambiente. A ferrita e a austenita aparecem na superfície atacada da amostra como branco e marrom, respectivamente [151]. Pode-se observar ainda que a austenita possui maclas de recozimento, indicativo de baixa EFE. A ferrita e a austenita estão alinhadas com a direção de laminação (DL). Pelo mapa de fases obtido via difração de elétrons retroespalhados (EBSD), as porcentagens de austenita e ferrita foram determinadas 55% e 45%, respectivamente. Adicionalmente, a microdureza Vickers foi aferida utilizando-se o durômetro Shimadzu HVM-2T. As durezas da ferrita e da austenina na condição como recebida foram 213 e 298 HV, respectivamente. A maior dureza da austenita foi atribuída ao endurecimento por solução sólida causado pelos átomos de nitrogênio.

Figura 4.11 – Microestrutura das amostras como recebidas, imagens de: (a) Micrografia ótica, (b) Mapa de fases, e (c) Figura de polo invertido (IPF) obtidas ao longo da DL via EBSD. ND, TD, e RD indicam as direções normal, transversal e de laminação, respectivamente. O passo do feixe das medidas de EBSD foi 0.05 μm .



Fonte: A autora.

O AID 2404 foi fresado até a espessura desejada e então laminado afim de se obter as pré-deformações e uma espessura final aproximadamente 1 mm. Estes valores são mostrados na tabela 4.4.

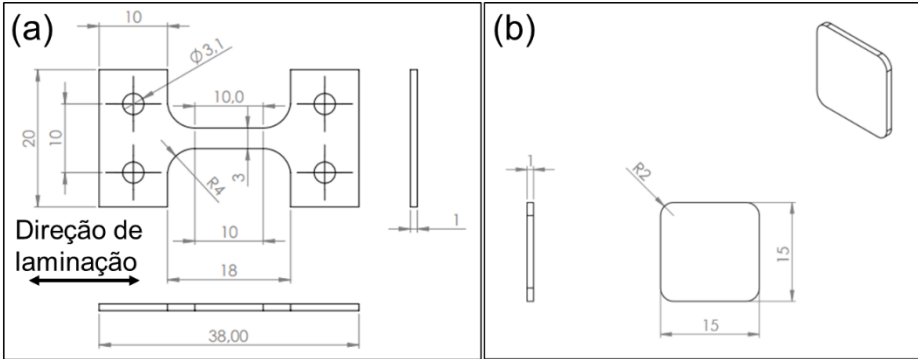
Tabela 4.4 – Espessura das chapas antes da laminação.

Pré-defomação (%)	Espessura inicial (mm)
0	1,00
11	1,12
22	1,28

Fonte: A autora.

As amostras mostradas na figura 4.12 foram preparadas a partir das chapas de 1 mm de espessura por corte a jato d'água.

Figura 4.12 – Geometrias das amostras para (a) teste de tração e (b) TDS e decoração de prata, antes do lixamento e do polimento mecânico.



Fonte: A autora.

Ambas as superfícies das amostras foram lixadas e a seguir polidas em uma máquina de polimento IMT IM-P2, com suspensão de diamante com tamanho de

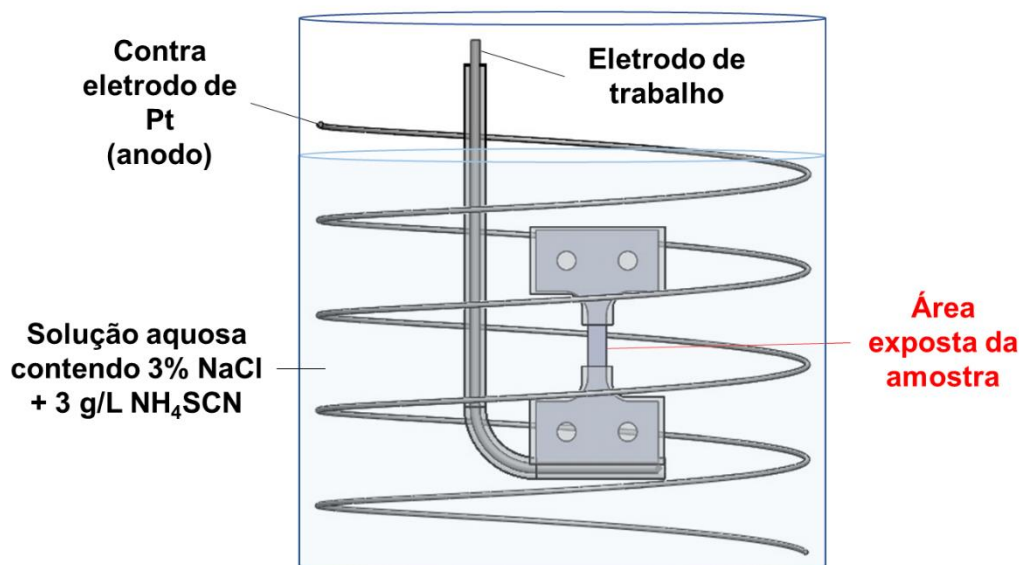
partículas de 9 e 3 μm . As amostras de tração foram polidas eletroquimicamente até a espessura aproximadamente 0,6 mm. Para o polimento eletrolítico, as amostras foram totalmente imersas em um eletrólito com a composição de 2 L de H_3PO_4 , 40 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 40 g de gelatina, em uma voltagem de aproximadamente 16 V, agitando a amostra na solução por pelo menos 6 minutos. Caso a solução de polimento estivesse muito quente (a temperatura era sentida ao se tocar com as mãos na superfície externa do béquer), o polimento era pausado temporariamente até que a mesma resfriasse.

Desta vez, a microdureza Vickers foi medida usando-se o durômetro Shimadzu HMV-G.

4.2.12.2 *Caracterização Mecânica*

Os ensaios de tração foram iniciados em até 15 min após a hidrogenação. Os testes de tração foram conduzidos com uma taxa de deformação inicial $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em temperatura ambiente (19 °C). Para a hidrogenação, a amostra foi soldada pontualmente a um fio de aço, com o uso de um soldador de percussão TYK Corporation TI-550, com voltagem aproximada de 50 V. O fio de aço e a cabeça da amostra foram eletricamente isolados com borracha de silicone, deixando-se apenas a parte central da amostra, com área superficial de 102 mm^2 exposta, como pode ser visto na figura 4.13. A hidrogenação foi feita galvanostaticamente, utilizando-se um potenciostato/galvanostato Hokuto Denko HA-151B, com densidade de corrente 10 A/m^2 e a amostra foi completamente imersa em uma solução aquosa de 3% NaCl + 3 g/L de NH_4SCN por 7 dias. O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina, com espessura de 0,77 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento (área superficial de 1814 mm^2). A amostra foi removida do Sistema de hidrogenação e lavada com água corrente, sendo inserida a seguir em um equipamento de ultrassom contendo acetona por 10 s e então secada usando-se um secador de amostras.

Figura 4.13 – Diagrama esquemático do sistema de hidrogenação.



Fonte: A autora.

4.2.12.3 Espectroscopia de Dessorção Térmica

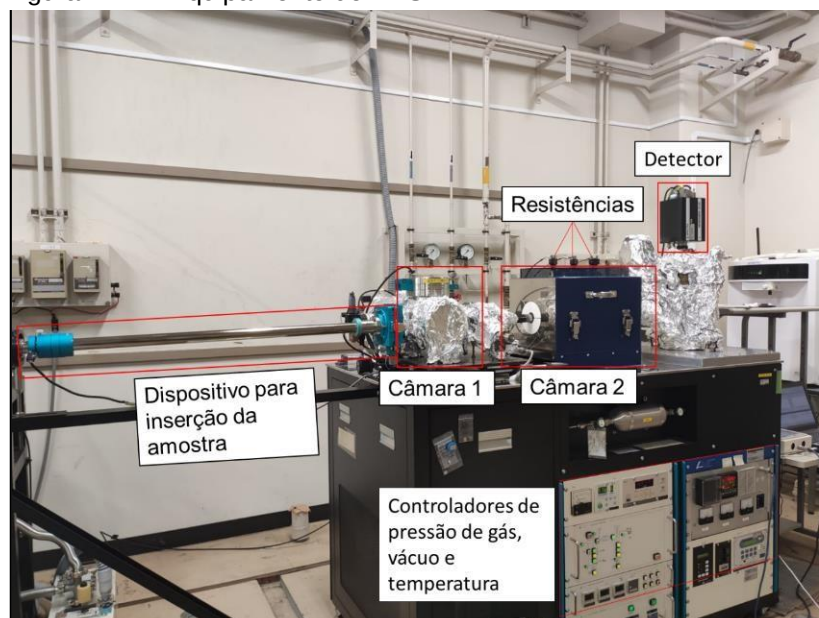
Primeiramente, as amostras foram lixadas em ambos os lados, até a lixa de granulometria 1200# e fez-se o polimento eletroquímico, como explicado anteriormente, com voltagem utilizada foi de aproximadamente 16 V, agitando constantemente a amostra, por um tempo entre 5 e 10 min, até que a espessura da amostra fosse reduzida em 100 μm , para assegurar que não houvesse a presença de martensita formada durante o processo de lixamento. Em seguida, as amostras foram soldadas, isoladas e hidrogenadas.

Características como dessorção do hidrogênio e seus isótopos e sítios aprisionadores podem ser investigados usando-se a espectroscopia de dessorção térmica (TDS). Esta técnica envolve medidas precisas da taxa de dessorção de átomos de hidrogênio como soluto ou aprisionados no material, quando aquecendo as amostras a uma taxa de aquecimento conhecida, sob ultra alto vácuo, $\sim 10 \mu\text{Pa}$ [106].

Neste trabalho, a quantidade de hidrogênio foi medida por TDS com um espectrômetro de massa quadripolar (figura 4.14), com uma taxa de aquecimento de 100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ de temperatura ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$, usando as amostras mostradas na figura 4.12(b), que possui área exposta de 487 mm^2 . Foram feitos seis testes de TDS, três testes das amostras sem hidrogenação e três após a hidrogenação. A quantidade de hidrogênio dessorvido da temperatura ambiente até 400 $^{\circ}\text{C}$ foi definida como

hidrogênio difusível, que apresenta um importante papel na fragilização por hidrogênio. As análises de TDS foram conduzidas em até 20 min após o fim da hidrogenação.

Figura 4.14 – Equipamento de TDS.



Fonte: A autora.

4.2.12.4 Microestrutura e Caracterização de Danos

Após os ensaios de tração, uma parte da amostra fraturada foi usada para análise fractográfica e outra parte para caracterizar danos e microestruturas no interior a amostra. A superfície de fratura, danos e microestruturas foram observados usando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, de baixo vácuo, Hitachi TM4000 *Plus*. As amostras foram polidas até apresentarem superfície espelhada, com suspensão de sílica coloidal com tamanho de partícula de 60 nm. Medidas de EBSD e imagem de contraste de canalização de elétrons (*Electron Channeling Contrast Imaging* – ECCI) foram feitas em torno dos danos com uma voltagem de aceleração de 15 kV. Neste estudo, danos indicam trincas ou vazios. Várias imagens de MEV foram obtidas da ponta da trinca e em distâncias de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mm da ponta da trinca, ao longo da espessura da amostra nestas distâncias específicas. A área danificada foi quantificada em termos da fração da área danificada (com o uso do software ImageJ), do número de incidentes por área e do tamanho médio de dano. A fração de área danificada (D_a) foi definida como na equação (24):

$$D_a = \frac{A_d}{A_a} \quad (24)$$

Onde A_d é a área transversal danificada e A_a é a área total da região observada. O número de incidentes de danos por área (n) é definido pela equação (25):

$$n = \frac{N}{A_a} \quad (25)$$

Onde N é o número de defeitos. O tamanho médio de dano (d_{med}) é definido pela equação (26), como:

$$d_{med} = \frac{D_a}{n} \quad (26)$$

O tamanho mínimo de trincas e vazios que foram considerados durante a quantificação foram de $0.02 \mu\text{m}^2$. Foi traçado um gráfico de área danificada versus deformação. A redução de espessura para cada local da amostra fraturada foi utilizada, podendo ser correlacionada quantitativamente com a deformação equivalente.

4.2.12.5 Decoração de Prata

A decoração de prata permite a visualização dos locais nos quais a concentração de hidrogênio é maior, pois os átomos de hidrogênio reagem com a solução contendo íons de prata, formando prata metálica, a qual se deposita na superfície da amostra na forma de partículas [152,153].

As amostras para o ensaio de decoração de prata, mostradas anteriormente na figura 4.12(b), foram lixadas, polidas e hidrogenadas conforme procedimento realizado e descrito anteriormente. A diferença foi que a amostra foi hidrogenada por 4h. A redução do tempo de hidrogenação se deve à sensibilidade do comportamento da deposição de prata frente a presença de camadas de contaminação que podem se formar durante a hidrogenação. O menor tempo de hidrogenação reduz a

profundidade da zona afetada por hidrogênio, mas a tendência qualitativa da distribuição do fluxo de hidrogênio se mantém, visto que a distribuição de partículas de prata depositadas indica o fluxo de hidrogênio da microestrutura próxima à superfície.

Uma hora antes do fim da hidrogenação, a solução aquosa de 4,3 mM AgK(CN)_2 foi preparada. Após o término da hidrogenação, as amostras foram levemente polidas utilizando-se o pano de polimento utilizado para o polimento final (sílica coloidal), apenas com água corrente por 30s afim de se remover a contaminação formada durante a hidrogenação. Em seguida, as amostras foram inseridas na solução de AgK(CN)_2 por 30 min. Após observação da deposição de prata na superfície das amostras por imagens de elétrons secundários, as amostras foram polidas com suspensão de sílica coloidal e suas superfícies foram analisadas por EBSD/ECCI com voltagens de aceleração de 15 e 30 kV, respectivamente, afim de identificar as fases, regiões e defeitos.

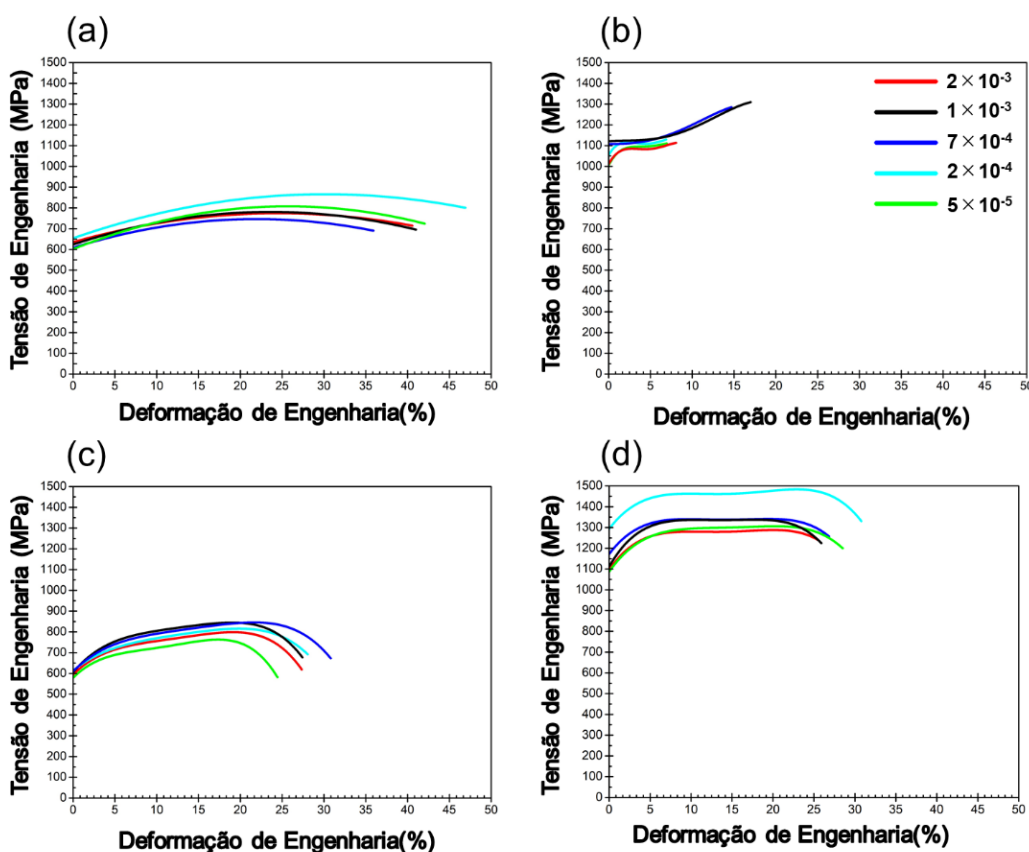
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROJETO CRIOGÊNICO

5.1.1 Ensaios de Tração

Tsuchida *et al.* [15] reportaram mudança de comportamento em dois aços inoxidáveis duplex distintos, variando-se a taxa de deformação e esperava-se que esta mudança na taxa inicial de deformação apresentasse mudanças no comportamento mecânico dos AID em estudo neste trabalho, mas como pode ser visto na figura 5.1, nenhuma tendência clara pode ser observada.

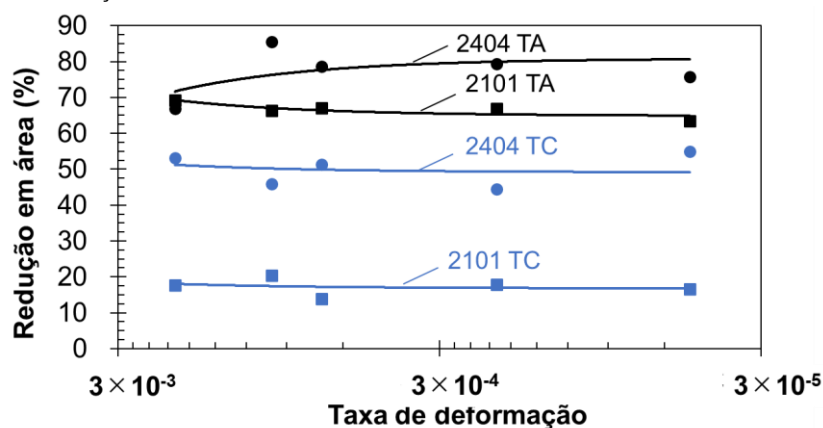
Figura 5.1 – Curvas de tensão x deformação das amostras *sub-size*, variando-se as taxas iniciais de deformação para as condições (a) 2101 em TA; (b) 2404 em TA; (c) 2101 em -180°C – TC e (d) 2404 em TC.



Fonte: A autora.

O fato de que não foi observada uma clara tendência foi confirmado analisando-se a redução de área em função da taxa de deformação, apresentada na figura 5.2.

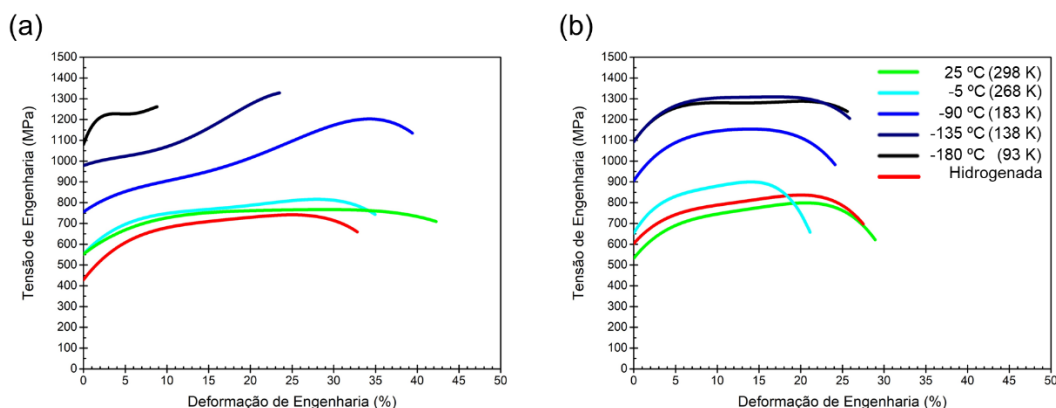
Figura 5.2 – Gráfico de redução de área em função da taxa inicial de deformação, das amostras *sub-size*.



Fonte: A autora.

Os resultados dos testes de tração mantendo-se a taxa de deformação inicial constante ($2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) e variando-se a temperatura dos ensaios para ambos os AID podem ser vistos na figura 5.3. Percebe-se que com a diminuição da temperatura, em geral ambos os aços apresentam aumento de resistência mecânica (limites de escoamento e de resistência). Em temperatura ambiente, o AID 2101 apresenta maior alongamento, mas a diminuição da temperatura leva à redução de alongamento deste AID, ao passo que o AID 2404 mantém aproximadamente o mesmo alongamento, não podendo ser observada tendência clara de aumento ou diminuição.

Figura 5.3 – Curvas de tensão x deformação das amostras *sub-size*, ensaiadas com taxa de deformação inicial constante ($2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) e variando-se a temperatura para: (a) aço inoxidável duplex 2101 e (b) aço inoxidável duplex 2404.

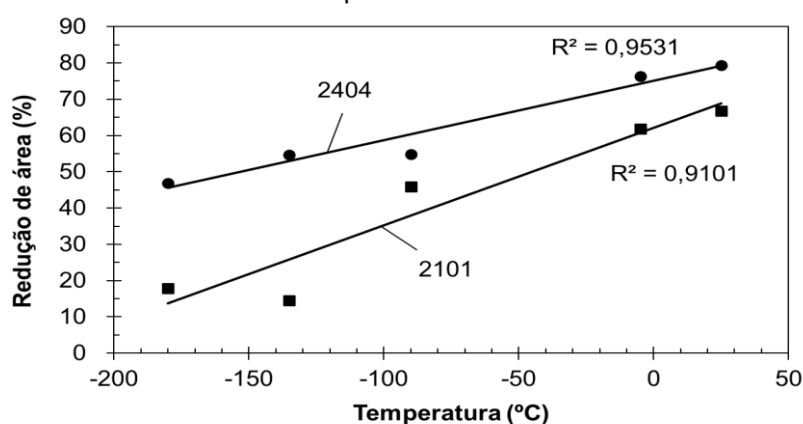


Fonte: A autora.

Pode-se observar ainda que o aumento da resistência mecânica é mais pronunciado para temperaturas abaixo de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que para o AID 2404, a diferença do comportamento mecânico a -135 e $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ é mínima. A hidrogenação das amostras *sub-size* não degradou significativamente as propriedades de ambos os materiais, podendo-se dizer assim que nesses casos, a fragilização por hidrogênio foi mínima ou praticamente inexistente nas condições avaliadas.

A figura 5.4 mostra a redução de área das amostras em função da temperatura. Observa-se que quanto maior a temperatura do ensaio, maior a redução de área para ambos, mas que para o AID 2404, independentemente da temperatura escolhida a redução de área é relativamente grande, indicando que a temperatura possui menor influência na ductilidade desse aço, quando comparado ao AID 2101. Isso ocorre, possivelmente devido à diferença no mecanismo preferencial de deformação apresentados pelos AID 2101 e 2404.

Figura 5.4 – Gráfico de redução de área em função da temperatura das amostras *sub-size* ensaiadas com taxa inicial de deformação constante e variando-se a temperatura dos ensaios.



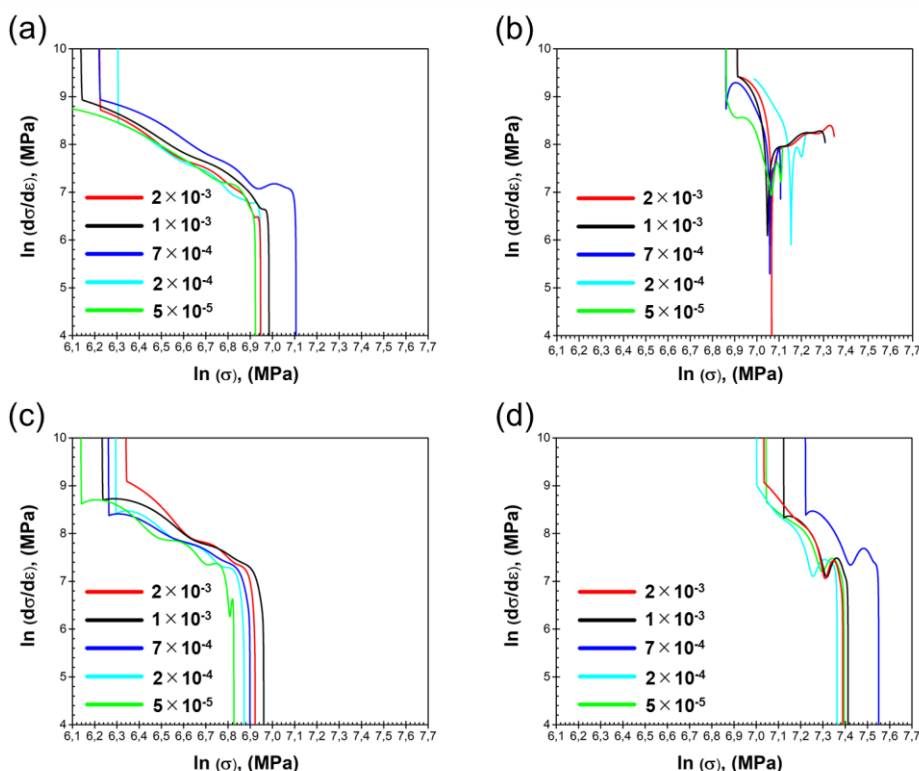
Fonte: A autora.

5.1.2 Crussard-Jaoul Modificado para as Amostras *Sub-size*

Como as análises de Crussard-Jaoul modificadas levam em consideração valores dos ensaios de tração, novamente não foi possível observar uma tendência clara com a variação das taxas iniciais de deformação para as amostras de ambos os AID, como pode ser visto na figura 5.5. Nota-se ainda que para o AID 2101, as amostras ensaiadas em temperaturas criogênicas apresentam um comportamento totalmente diferente daquele da temperatura ambiente. Segundo Tsuchida *et al.* [15],

em temperaturas abaixo de 0 °C, a taxa de encruamento para o AID 2101 para de diminuir e começa a aumentar. Visto que não foram encontradas tendências claras nas análises de Crussard-Jaoul modificadas, não serão apresentados gráficos da taxa de encruamento para estas condições.

Figura 5.5 – Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$ para a análise de Crussard-Jaoul modificada, para as amostras *sub-size* ensaiadas variando-se a taxa inicial de deformação, nas condições (a) 2101 em TA; (b) 2101 em TC; (c) 2404 em TA e (d) 2404 em TC.

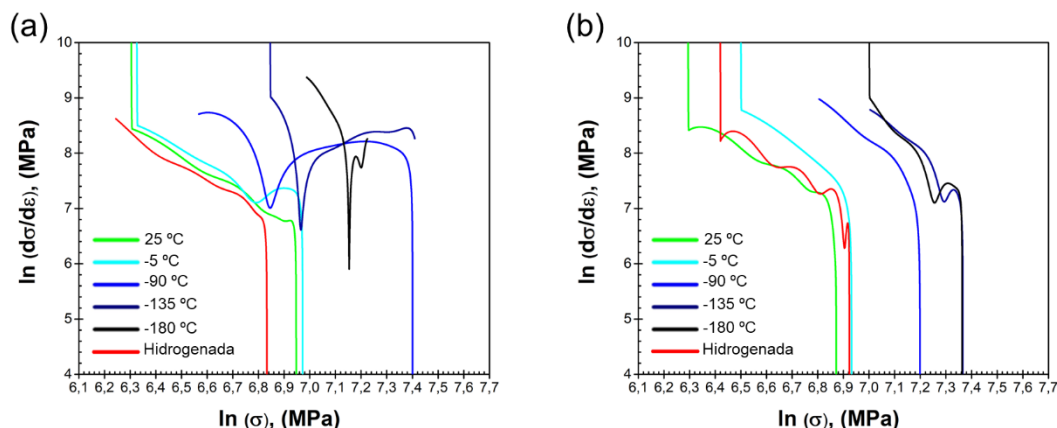


Fonte: A autora.

As análises de Crussard-Jaoul modificada das amostras ensaiadas com taxa inicial de deformação constante e variando-se a temperatura dos ensaios são apresentadas na figura 5.6, pela qual percebe-se que para o AID 2101, em uma temperatura entre -5 e -90 °C, o material apresenta na sua deformação uma mudança de comportamento (figura 5.6(a)), a qual não foi observada para o AID 2404 (figura 5.6(b)). No entanto, a curva para a amostra de AID 2101 testada a -5 °C apresenta um aumento na taxa de encruamento quase no fim do ensaio, semelhante às apresentadas pelo AID 2404 em temperaturas inferiores a -135 °C, indicando uma maior influência de maclação. É possível, portanto, que uma maior quantidade de

maclas tenha sido formada nas amostras de AID 2101 ensaiadas em temperaturas abaixo de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e nas amostras de AID 2404 ensaiadas abaixo de $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

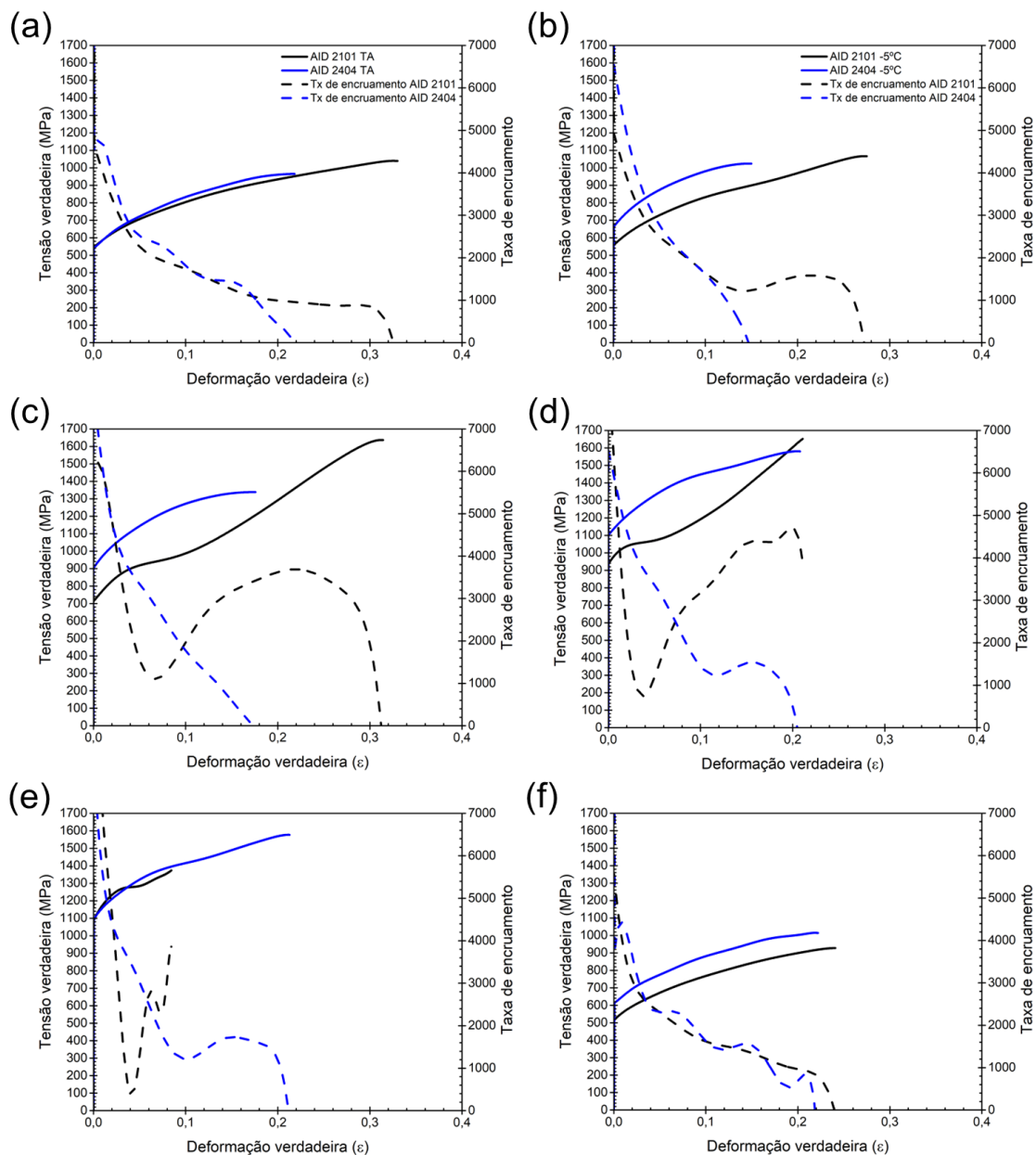
Figura 5.6 – Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$ para a análise de Crussard-Jaoul modificada, mantendo-se a taxa de deformação inicial constante e variando-se a temperatura das amostras *sub-size*, para os aços inoxidáveis duplex (a) 2101 e (b) 2404.



Fonte: A autora.

Os gráficos de tensão verdadeira e taxa de encruamento em função da deformação verdadeira são apresentados na figura 5.7. Percebe-se que em TA (figura 5.7(a)), os AID apresentam um comportamento semelhante, mas que a deformação do AID 2101 é superior. Em $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, o AID 2101 não apresentou mudança significativa na curva tensão – deformação, mas a curva de taxa de encruamento teve mudanças claras em seus estágios a partir desta temperatura (figura 5.7(b)). Nota-se que à medida que a temperatura é reduzida, a taxa de encruamento dos estágios do comportamento plástico do AID 2101 aumenta, indicando que há forte influência de maclação primária e secundária [18,138,139] e o aumento da taxa de encruamento significa que sua cinética de deformação não chegou à saturação [61]. O AID 2404 também apresenta um aumento da influência de maclação primária e secundária com a redução da temperatura, mas comparando-se com o AID 2101, esta influência é menor.

Figura 5.7 – Gráficos de tensão verdadeira – deformação verdadeira e taxa de encruamento para as condições (a) TA; (b) -5 °C; (c) -90 °C; (d) -135 °C; (e) -180 °C e (f) hidrogenada. Os gráficos em preto são relativos ao aço inoxidável duplex 2101 e os em azul ao aço inoxidável duplex 2404. As curvas pontilhadas são os gráficos de taxa de encruamento.



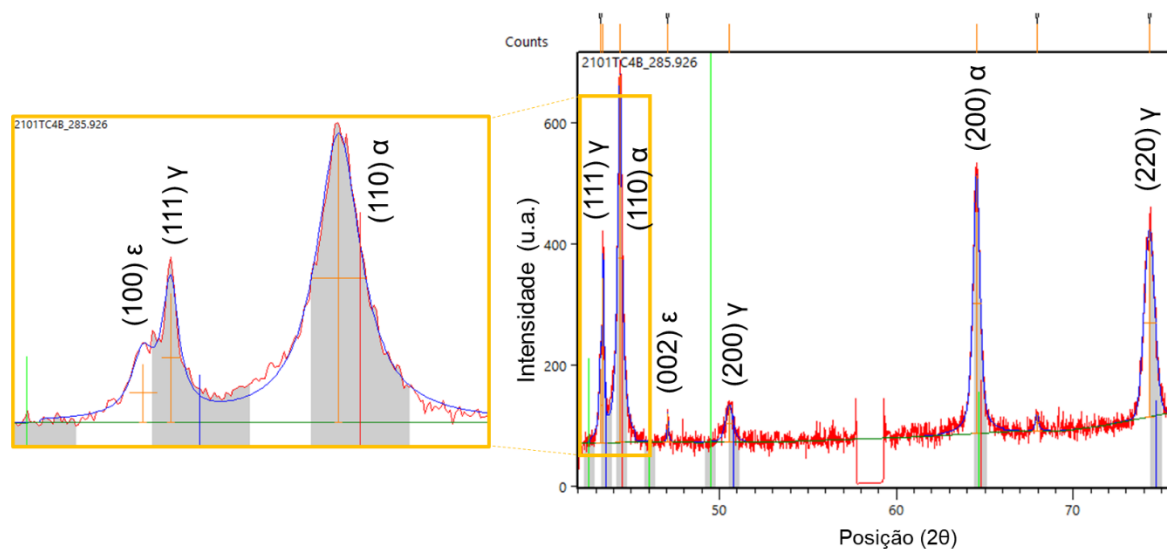
Fonte: A autora.

5.1.3 Densidade de Discordâncias e Tamanho de Cristalito das Amostras *Sub-size*

A amostra do AID 2101 ensaiada em TC e taxa inicial de deformação de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ foi a única que apresentou formação de martensita ϵ . Como os picos de austenita (111) e martensita (100) ficam muito próximos entre si, como pode ser visto na figura 5.8, os dados de tamanho de cristalito e densidade de discordâncias das fases, os

quais são calculados utilizando-se a equação (21), não puderam ser calculados, pois não foi possível analisar a contribuição de cada pico separadamente.

Figura 5.8 – Perfil de difração da amostra de aço inoxidável duplex 2101 ensaiada em TC, com taxa inicial de pré-deformação de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, tirada do software HighScore Plus®.

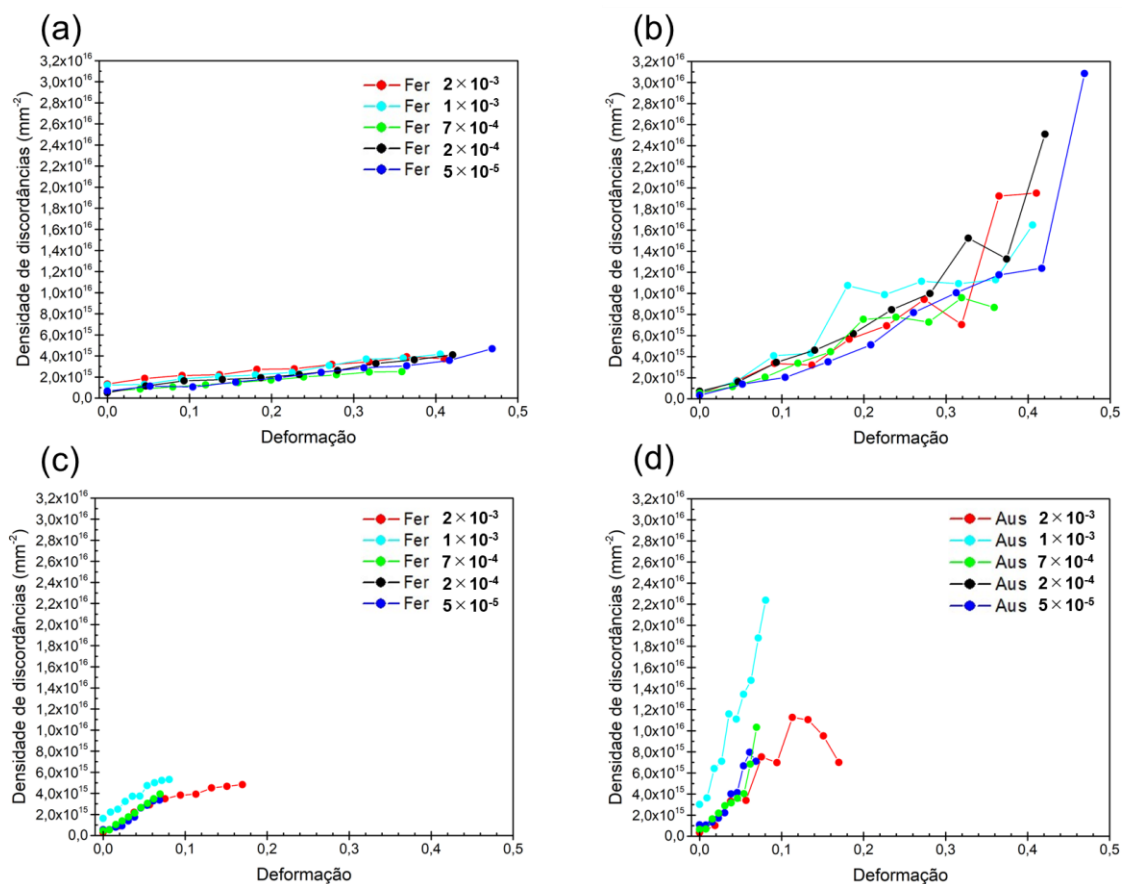


Fonte: A autora.

Como apenas em um caso detectou-se martensita ϵ , acredita-se que a energia de falha de empilhamento dos AID 2101 e 2404 são superiores a 20 mJ.m^{-2} e que as falhas de empilhamento em ambos os AID sejam de característica extrínseca [43].

A taxa de deformação não apresenta uma influência clara na densidade de discordâncias dos AID 2101 e 2404, como pode ser visto na figuras 5.9 e 5.10, mas pode-se notar que para ambos os materiais, a densidade final de discordâncias é muito maior na austenita que na ferrita – mais que o dobro.

Figura 5.9 – Gráficos de densidade de discordâncias das amostras *sub-size*, ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2101: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.



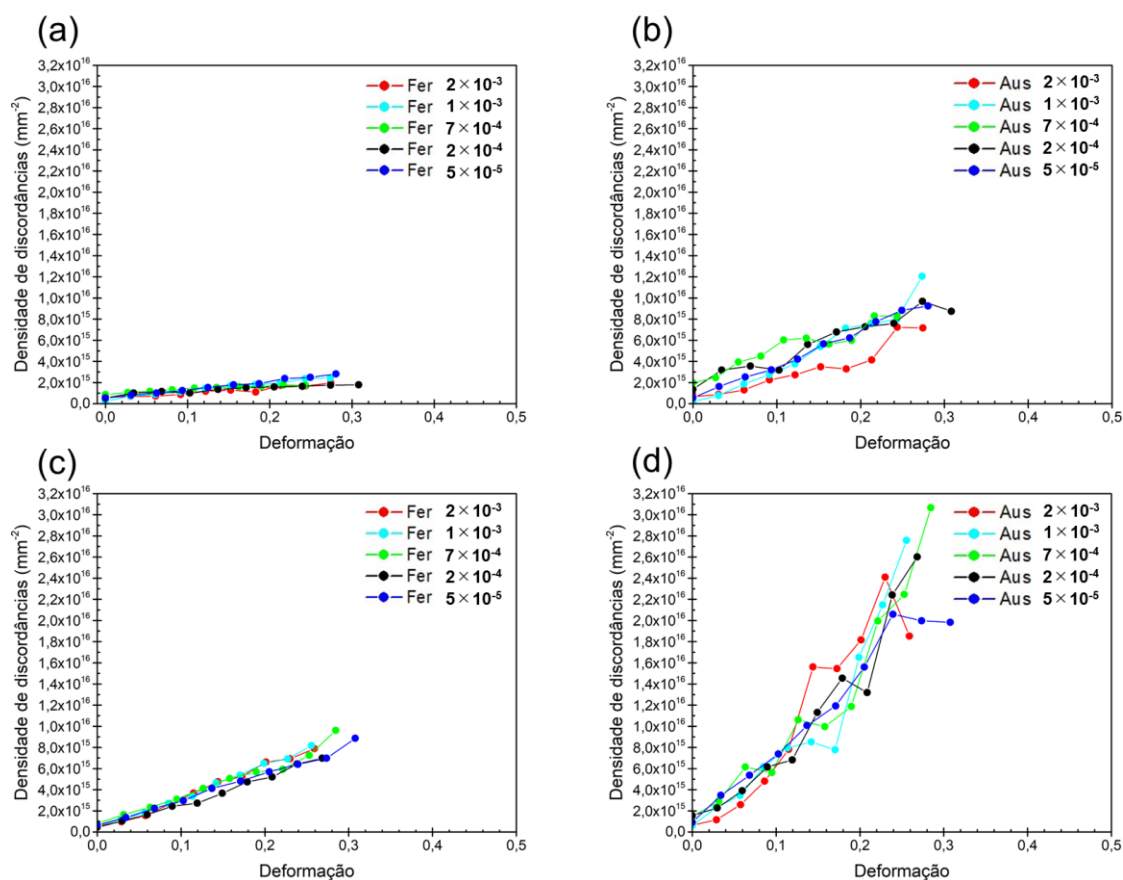
Fonte: A autora.

Próximo ao fim dos ensaios em TA, a ferrita do AID 2101 possui densidade de discordâncias de aproximadamente $3 \times 10^{15} \text{ mm}^{-2}$ para todas as condições (figura 5.9(a)) e em TC (figura 5.9(c)), de $4 \times 10^{15} \text{ mm}^{-2}$ e essa diferença equivale a um aumento de 25% da densidade de discordâncias. Em TC, como os valores finais de densidade de discordâncias variaram muito, considerou-se apenas o valor da densidade de discordâncias final da amostra com taxa de deformação inicial média ($7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), que indica que a austenita do AID 2101 em TA e TC apresentam aproximadamente $8 \times 10^{15} \text{ mm}^{-2}$ e $1 \times 10^{16} \text{ mm}^{-2}$, que representa uma um aumento de 20% na densidade de discordâncias na austenita. Como o alongamento foi reduzido drasticamente em TC, nota-se que a densidade de discordâncias aumenta muito mais com uma deformação menor.

Ainda se analisando a figura 5.10, percebe-se que o AID 2404 mantém seu alongamento mesmo em TC e aumenta consideravelmente a quantidade de

discordâncias inclusive na fase ferrítica. A densidade de discordâncias é inferior a $2 \times 10^{15} \text{ mm}^{-2}$ na fase ferrítica em TA e sofre um aumento de 4 vezes em TC. Já na fase austenítica, a densidade de discordâncias era de aproximadamente 6×10^{15} e aumentou para quase $2 \times 10^{16} \text{ mm}^{-2}$, ou seja, um aumento de aproximadamente 3,33 vezes.

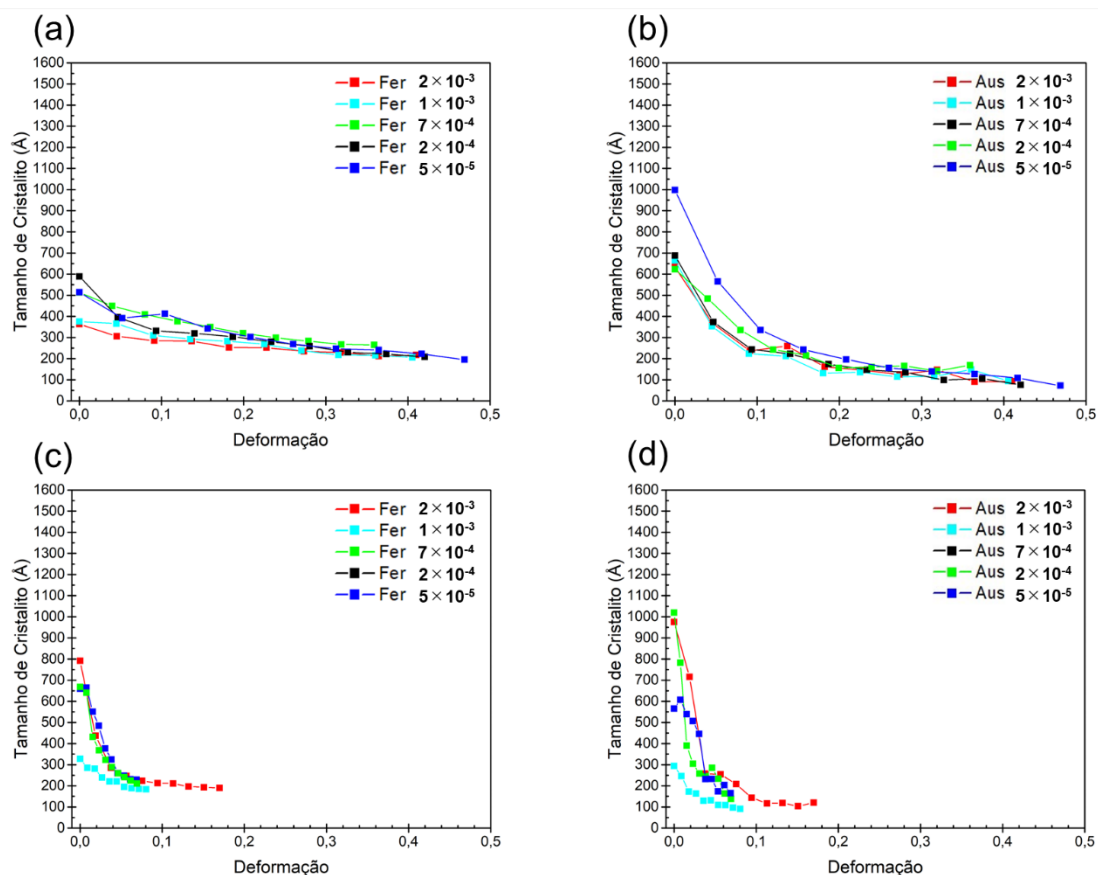
Figura 5.10 – Gráficos de densidade de discordâncias das amostras *sub-size*, ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2404: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.



Fonte: A autora.

A maior redução dos tamanhos médios de cristalito no AID 2101 ocorre até a deformação de aproximadamente $0,1$ em TA, mas quando os testes foram realizados em TC, esse valor de deformação é bem menor tanto na austenita quanto na ferrita, como pode ser visto na figura 5.11.

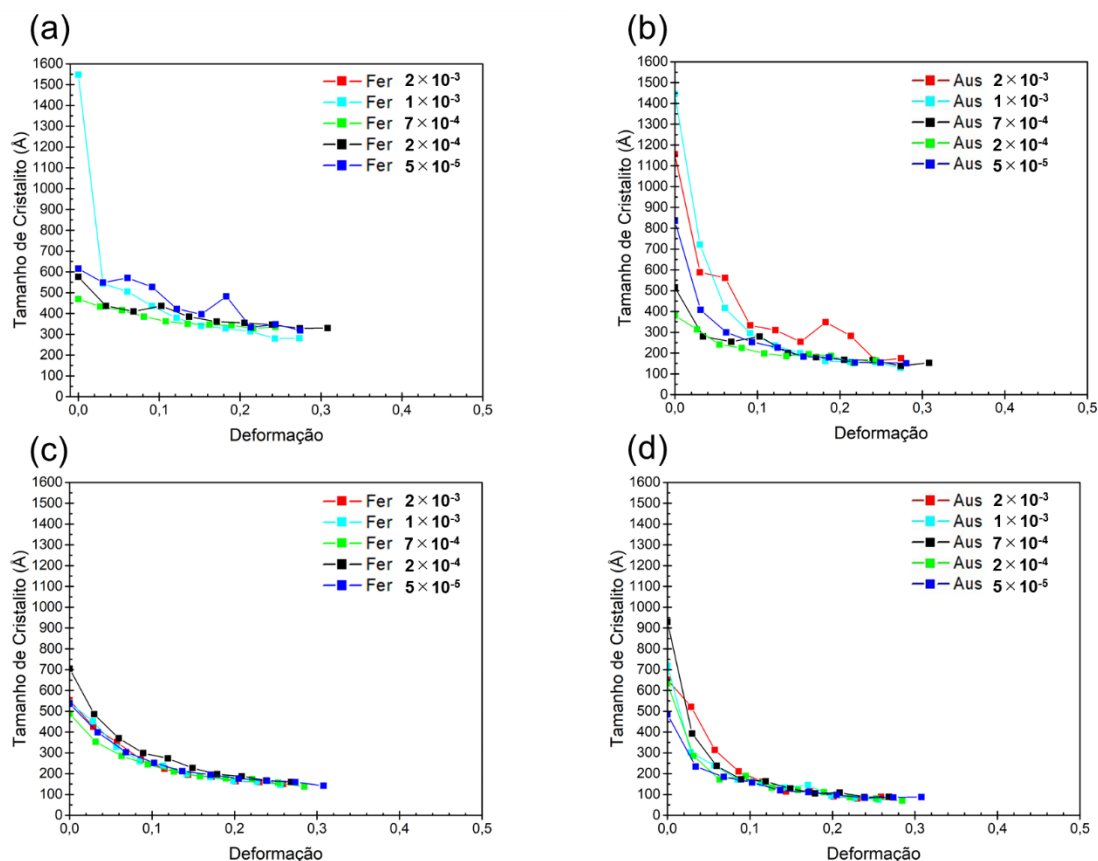
Figura 5.11 – Gráficos de tamanho de cristalitos das amostras *sub-size*, ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2101: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.



Fonte: A autora.

No AID 2404, pode-se dizer que os tamanhos de cristalito reduzem mais até a deformação de aproximadamente 0,05 na ferrita e 0,025 na austenita, sofrendo pouca influência da temperatura, como é mostrado na figura 5.12. O tamanho final de cristalito é menor na austenita que na ferrita e os ensaios realizados em temperatura criogênica reduziram o tamanho de cristalito final para ambas as fases.

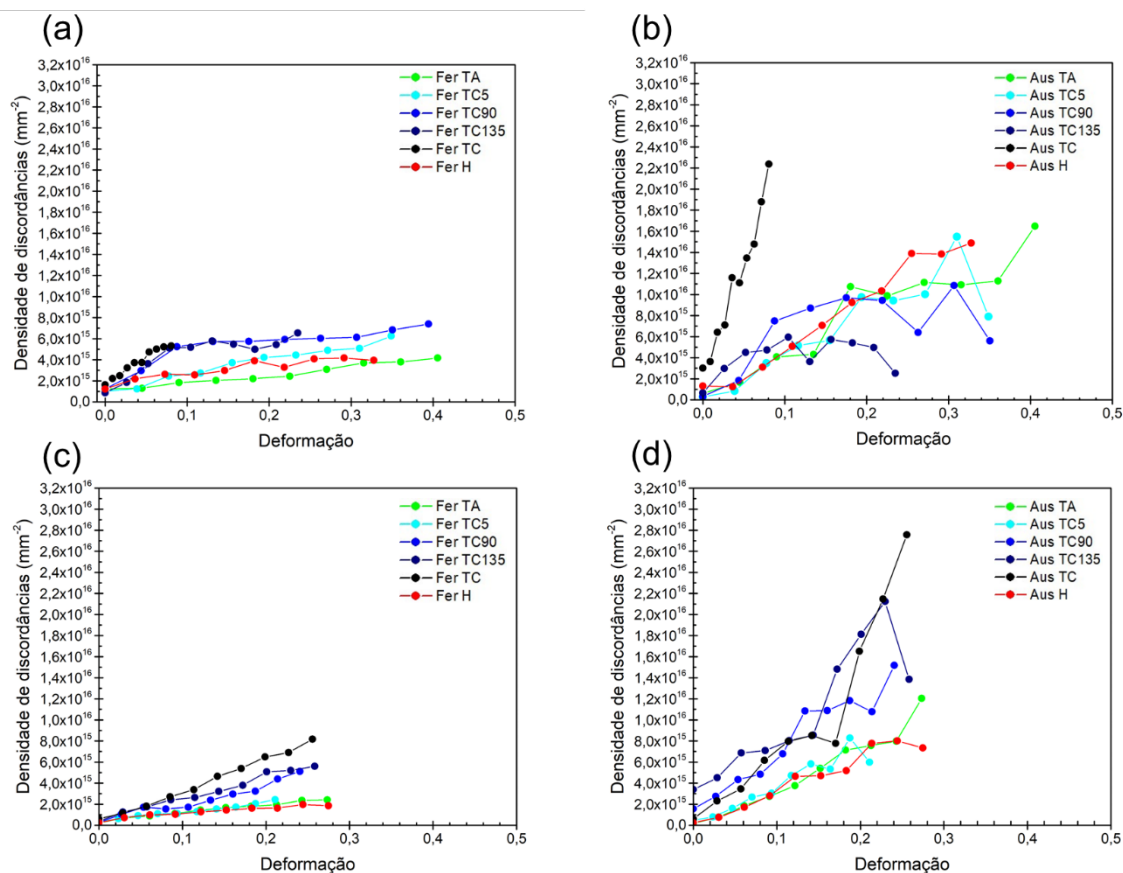
Figura 5.12 – Gráficos de tamanho de cristalitos das amostras *sub-size*, ensaiadas variando-se a taxa de deformação inicial dos ensaios, para o aço inoxidável duplex 2404: (a) na ferrita em TA; (b) na austenita em TA; (c) na ferrita em TC e (d) na austenita em TC.



Fonte: A autora.

A redução da temperatura dos ensaios, por si só, aumentou a densidade de discordâncias na austenita do AID 2404 (figura 5.13(d)). Ao longo dos ensaios, a redução de temperatura fez com que a densidade de discordâncias tanto na ferrita quanto na austenita de ambos os aços aumentasse, como pode ser visto na figura 5.13. Na figura 5.13(a), observa-se que em temperaturas de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e abaixo dela, há um aumento significativo na densidade de discordâncias até um pouco menos de 0,1 de deformação, mas que após isso, não há aumento significativo na densidade de discordâncias e que o mesmo não ocorre para o AID 2404 – figura 5.13(c). Embora seja reportado na literatura que o efeito TWIP nos aços aumenta a capacidade de alongamento dos materiais, quando ensaiado em TC, o AID 2101 apresenta um aumento expressivo da densidade de discordâncias na austenita – figura 5.13(b), somado à intensa maclação primária e secundária (figura 5.7(e)), que possivelmente resultaram em uma diminuição do alongamento superior a 77% quando comparado à amostra ensaiada em TA.

Figura 5.13 – Densidade de discordâncias em função da deformação para os ensaios das amostras *sub-size*, realizados com taxa de deformação inicial constante e variação de temperatura (a) ferrita do 2101; (b) austenita do 2101; (c) ferrita do 2404; (d) austenita do 2404.



Fonte: A autora.

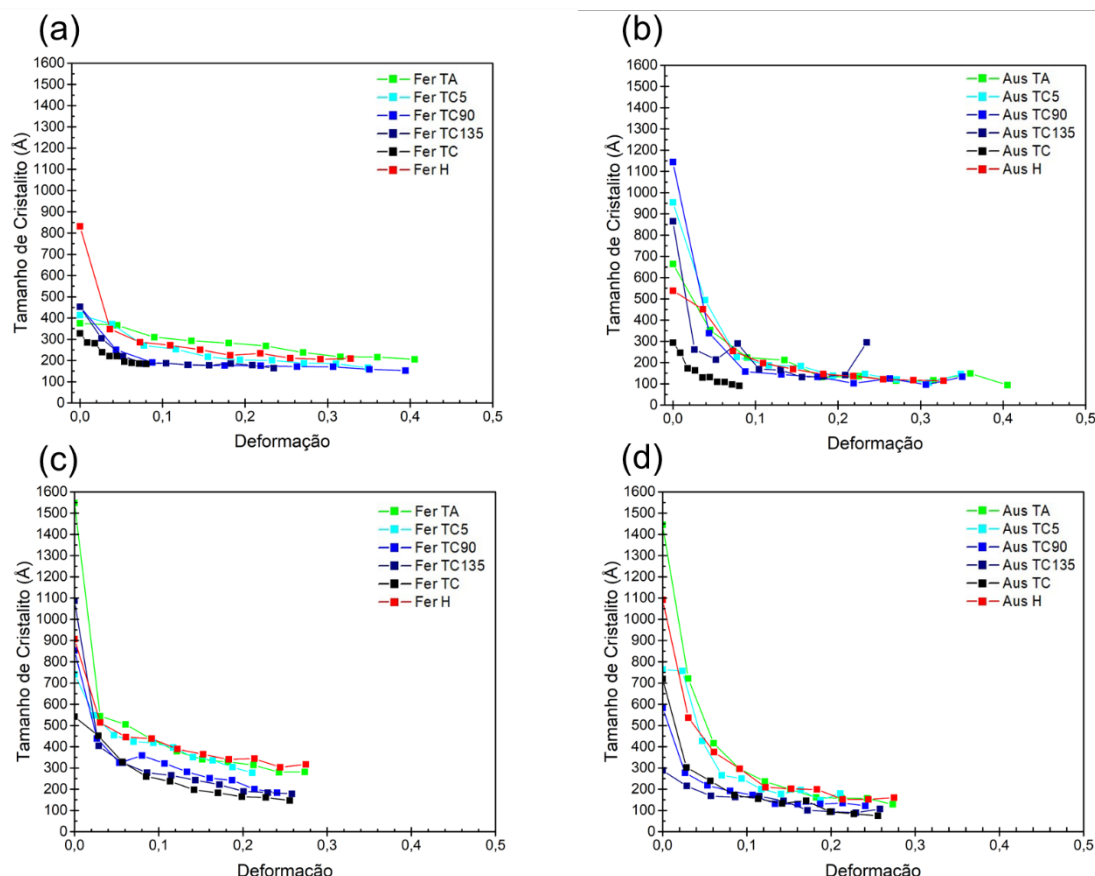
A redução de temperatura pode fazer com que ocorra a supressão parcial da recuperação dinâmica, especialmente nos metais de baixa EFE [154], o que pode explicar o aumento da densidade de discordâncias principalmente na fase austenítica com a redução da temperatura.

Observa-se ainda na figura 5.13 que a condição hidrogenada, representada nos gráficos como TH (em vermelho) não apresenta uma mudança significativa na quantidade de discordâncias quando comparado com os dados dos ensaios em TA (em verde).

A influência da temperatura na diminuição do tamanho de cristalitos é menor, quando comparada à densidade de discordâncias, mas mesmo sendo menor, ela ainda é presente em ambos os aços, como pode ser visto na figura 5.14. Quanto menor a temperatura, maior a redução do tamanho final de cristalito. Na figura 5.14(b), pode-se observar que a redução do tamanho de cristalito na austenita do AID 2101 é mais pronunciada quando a temperatura de ensaio é criogênica, mas que para todas

as outras temperaturas, o tamanho de cristalito final é praticamente o mesmo tanto na ferrita quanto na austenita, apesar do tamanho de cristalito final ser ligeiramente menor na austenita.

Figura 5.14 – Densidade de discordâncias em função da deformação para os ensaios das amostras *sub-size*, realizados com taxa de deformação inicial constante e variação de temperatura (a) ferrita do 2101; (b) austenita do 2101; (c) ferrita do 2404; (d) austenita do 2404.



Fonte: A autora.

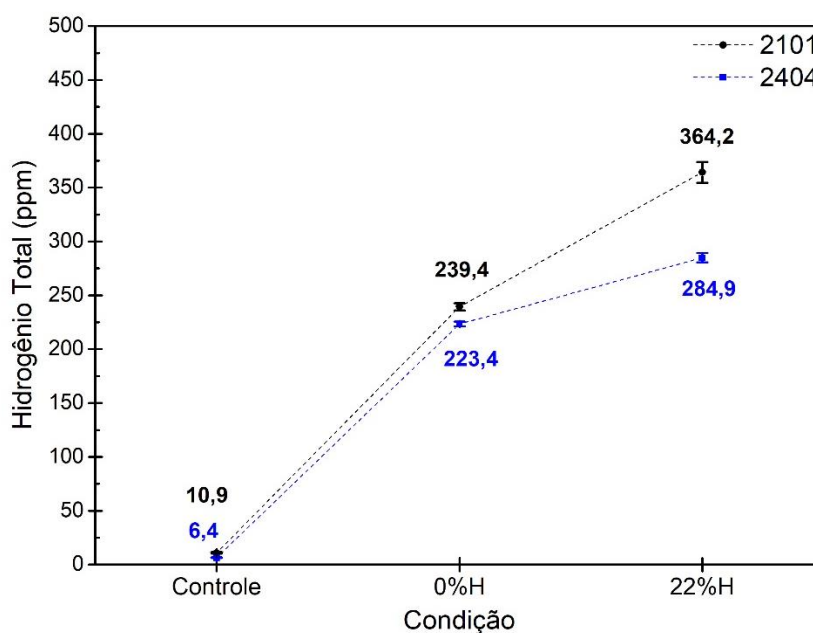
No AID 2404, com base na figura 5.14(c) e na figura 5.14(d), observa-se que o tamanho final de cristalito na austenita é menor que na ferrita e que para ambas as fases, os tamanhos de cristalito são levemente maiores em temperaturas mais elevadas, mas a temperatura tem uma maior influência no tamanho final de cristalito na ferrita.

Pode-se dizer ainda que, nas condições dos ensaios realizados, assim como a hidrogenação não causou mudanças significativas na densidade de discordâncias dos aços, ela também não apresentou alterações expressivas nos tamanhos de cristalito.

5.2 PROJETO PETROBRAS

Os dados de teor total de hidrogênio obtidos para as amostras são mostrados na figura 5.15. Foram feitos ensaios nos materiais não deformados e não hydrogenados apenas como base de comparação, para mostrar que o teor de hidrogênio é baixo. Na figura 5.15, percebe-se que a quantidade de hidrogênio total presente no AID 2101 com 22% de pré-deformação é consideravelmente superior à do AID 2404, o que pode levar a uma maior concentração de tensões no AID 2101, quando comparado ao AID 2404 nessa mesma condição.

Figura 5.15 – Medidas da quantidade total de hidrogênio para os aços inoxidáveis duplex 2101 e 2404 nas condições hydrogenadas, com 0% de pré-deformação e 22% de pré-deformação.

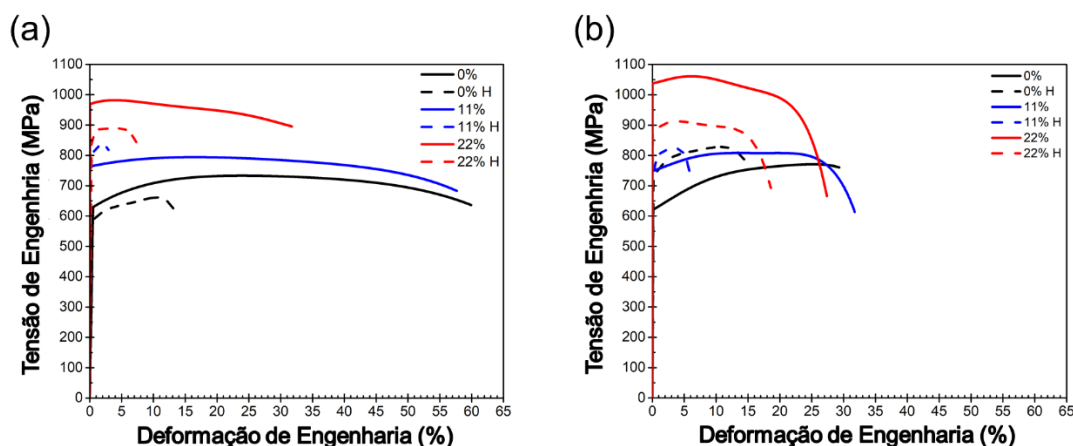


Fonte: A autora.

As curvas de tensão obtidas para as amostras *full-size* de ambos os AID, são apresentadas na figura 5.16, na qual nota-se que a pré-deformação aumenta a resistência mecânica de ambos os AID, como esperado. É possível observar também que quanto maior a porcentagem de pré-deformação, maior o aumento no limite de escoamento. Na figura 5.16(a), percebe-se uma considerável redução no alongamento, e que a presença de hidrogênio diminuiu o alongamento ainda mais, sendo a condição de 11% a que exibiu a maior perda. Em compensação, na figura 5.16(b) percebe-se que o AID 2404 mesmo quando pré-deformado, não apresenta

uma redução de alongamento considerável. Apenas com a introdução de hidrogênio na estrutura é que há uma perda considerável da capacidade de alongamento deste material, mas ela é mais pronunciada na presença de hidrogênio no AID 2101, o que indica que ele é muito mais sensível ao hidrogênio que o AID 2404.

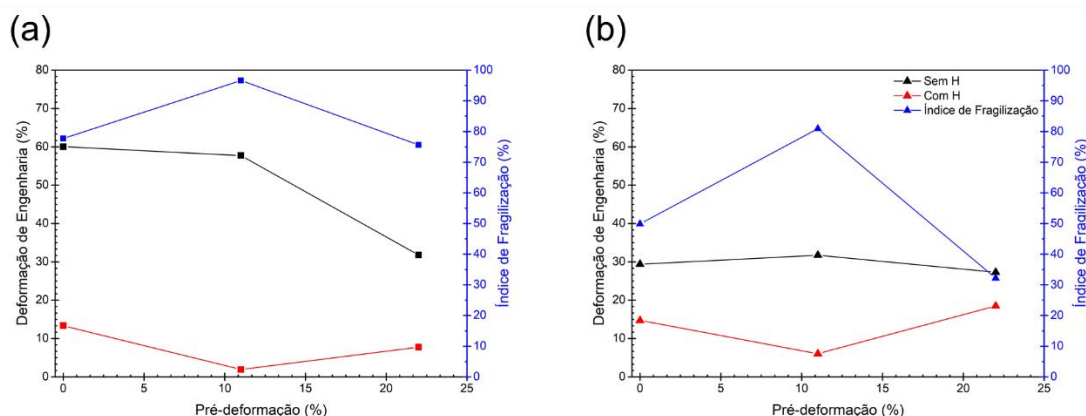
Figura 5.16 – Curvas de tração das amostras *full-size* com 0, 11 e 22% de pré-deformação, hidrogenadas e sem hidrogênio dos aços (a) aço inoxidável duplex 2101 e (b) aço inoxidável duplex 2404. As curvas em preto são das amostras sem pré-deformação, as azuis das amostras 11% pré-deformadas e as vermelhas das 22% pré-deformadas. As linhas pontilhadas são referentes às amostras hidrogenadas.



Fonte: A autora.

O índice de fragilização (IF) calculado para as amostras *full-size* é apresentado na figura 5.17.

Figura 5.17 – Índice de fragilização por hidrogênio (em azul) em função da porcentagem de pré-deformação, dos aços inoxidáveis duplex (a) 2101 e (b) 2404. A linha em preto representa a deformação de engenharia das amostras sem H e a linha vermelha a deformação de engenharia das amostras hidrogenadas.



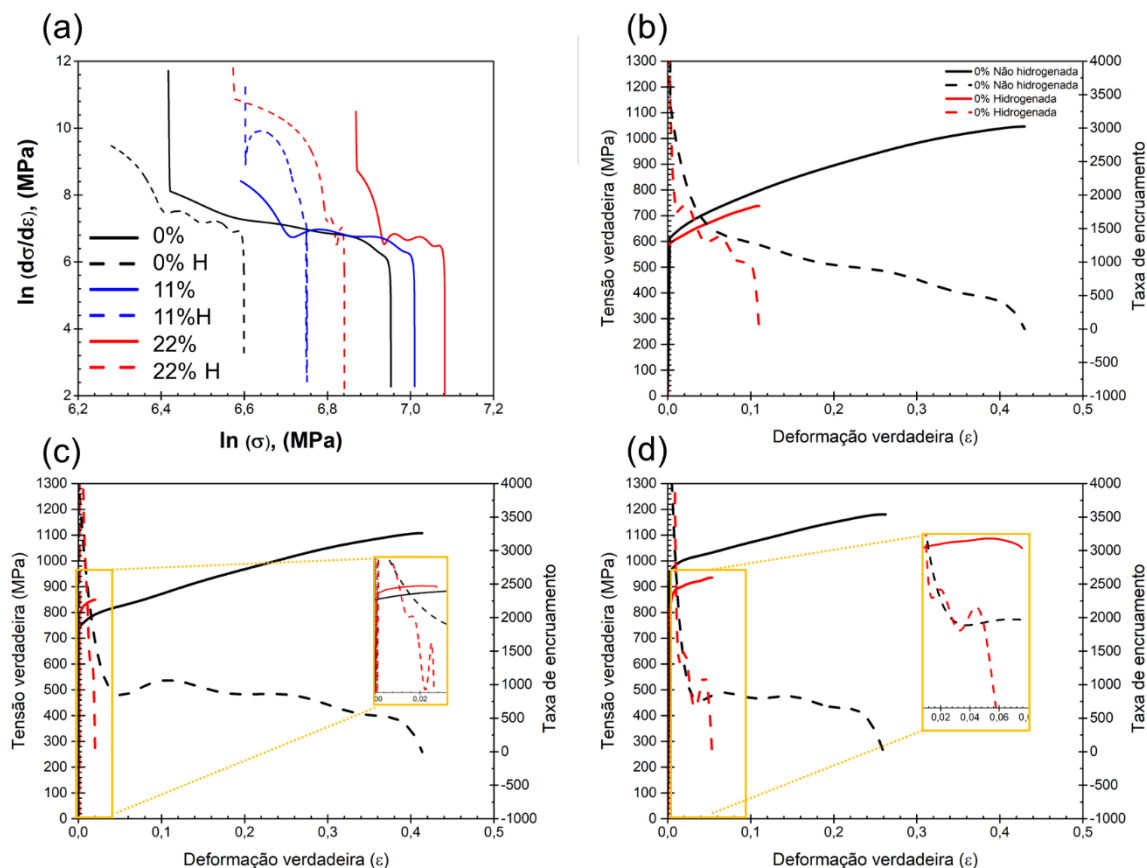
Fonte: A autora.

Na figura 5.17(a), pode-se notar que o AID 2101 apresentou fragilização acima de 75% para todos os graus de pré-deformação, o que indica que este aço é altamente fragilizado pelo hidrogênio, principalmente na condição com 11% de pré-deformação, na qual o IF é de 95%. Em contrapartida, o AID 2404 (figura 5.17(b)) apresentou um IF de aproximadamente 50% na condição sem pré-deformação e de aproximadamente 30% na condição com 22% de pré-deformação, indicando que sua resistência à fragilização por hidrogênio é relativamente elevada nessas duas condições. No entanto, com 11% de pré-deformação, o AID 2404 apresentou um IF próximo a 80%. Este aumento expressivo do IF pode indicar que na condição de 11% de pré-deformação, faz com que existam condições extremamente favoráveis para a fragilização, como a abundância de hidrogênio difusível por exemplo, mas como não foram feitas duplicatas dos ensaios, ainda há a possibilidade de que tenha ocorrido algo durante o ensaio ou com a amostra, causando tamanha fragilização, visto que este valor destoa completamente dos demais para esse aço. Por outro lado, se observarmos que para ambos os AID a condição 11% pré-deformada apresentou um índice de fragilização maior que nas demais condições, há a probabilidade de que determinadas porcentagens de pré-deformação aumentam a fragilidade por hidrogênio dos AID, mas quando a pré-deformação ultrapassa certo nível, o hidrogênio reduz sua mobilidade dentro do AID e a fragilização é reduzida.

5.2.1 Crussard-Jaoul Modificado para as Amostras *Full-size*

Pelas inclinações das curvas de taxa de encruamento das amostras de AID 2101 (figura 5.18), pode-se dizer que quando a amostra é pré-deformada, há maior ocorrência de maclação primária e secundária. A amostra 11% pré-deformada e hidrogenada (figura 5.18(c)) apresentou a maior taxa de encruamento no estágio D, que é relacionado à maclas secundárias. Já a amostra 22% pré-deformada e hidrogenada – figura 5.18(d), apesar de também ter apresentado uma elevada taxa de encruamento no estágio D, apresentou de uma maneira geral um equilíbrio maior entre a taxa de encruamento da maclação primária e da maclação secundária (estágios B-E).

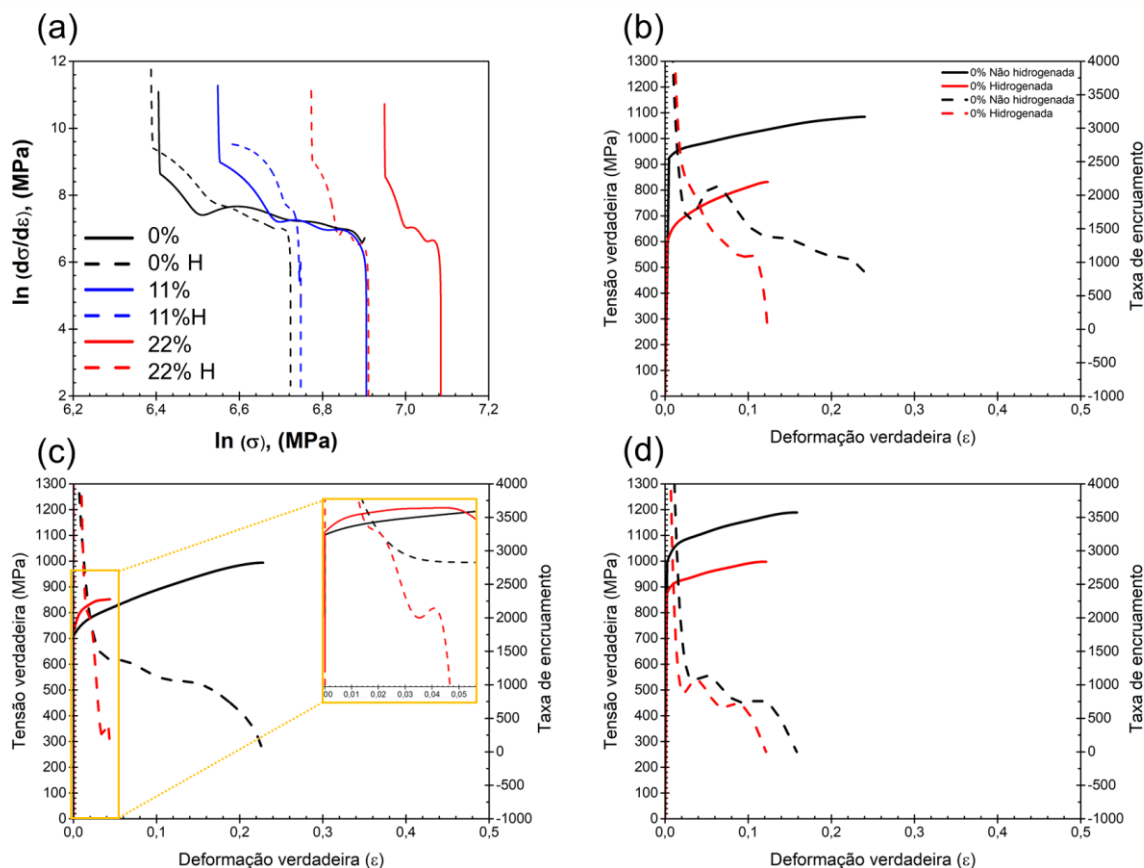
Figura 5.18 – Gráficos da análise de Crussard-Jaoul modificada das amostras *full-size* do aço inoxidável duplex 2101. (a) Gráfico de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$; Tensão verdadeira e taxa de encruamento em função da deformação verdadeira nas condições: (b) 0% pré-deformada; (c) 11% pré-deformada e (d) 22% pré-deformada. Em (b), (c) e (d) as linhas pontilhadas são os gráficos de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira.



Fonte: A autora.

Com base nas análises de Crussard-Jaoul modificada apresentadas na figura 5.19, percebe-se uma elevada taxa de encruamento do estágio B da amostra de AID 2404 sem pré-deformação, indicando forte influência da maclação primária neste caso. Com o aumento da pré-deformação, a taxa de encruamento do estágio B é reduzido. Contudo aumentando-se a pré-deformação para 22%, a taxa volta a aumentar levemente, mas ainda assim é inferior à apresentada pela amostra sem pré-deformação. Com a hidrogenação, a princípio tem-se uma menor influência da maclação primária (menores taxas de encruamento dos estágios B e C). Entretanto, uma pré-deformação de 11% somada à hidrogenação causou um aumento da taxa de encruamento do estágio D e uma pré-deformação adicional aumentou as taxas de encruamento dos estágios B-E.

Figura 5.19 – Gráficos da análise de Crussard-Jaoul modificada das amostras *full-size* do aço inoxidável duplex 2404. (a) Gráfico de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$; Tensão verdadeira e taxa de encruamento em função da deformação verdadeira nas condições: (b) 0% pré-deformada; (c) 11% pré-deformada e (d) 22% pré-deformada. Em (b), (c) e (d) as linhas pontilhadas são os gráficos de taxa de encruamento em função da deformação verdadeira.

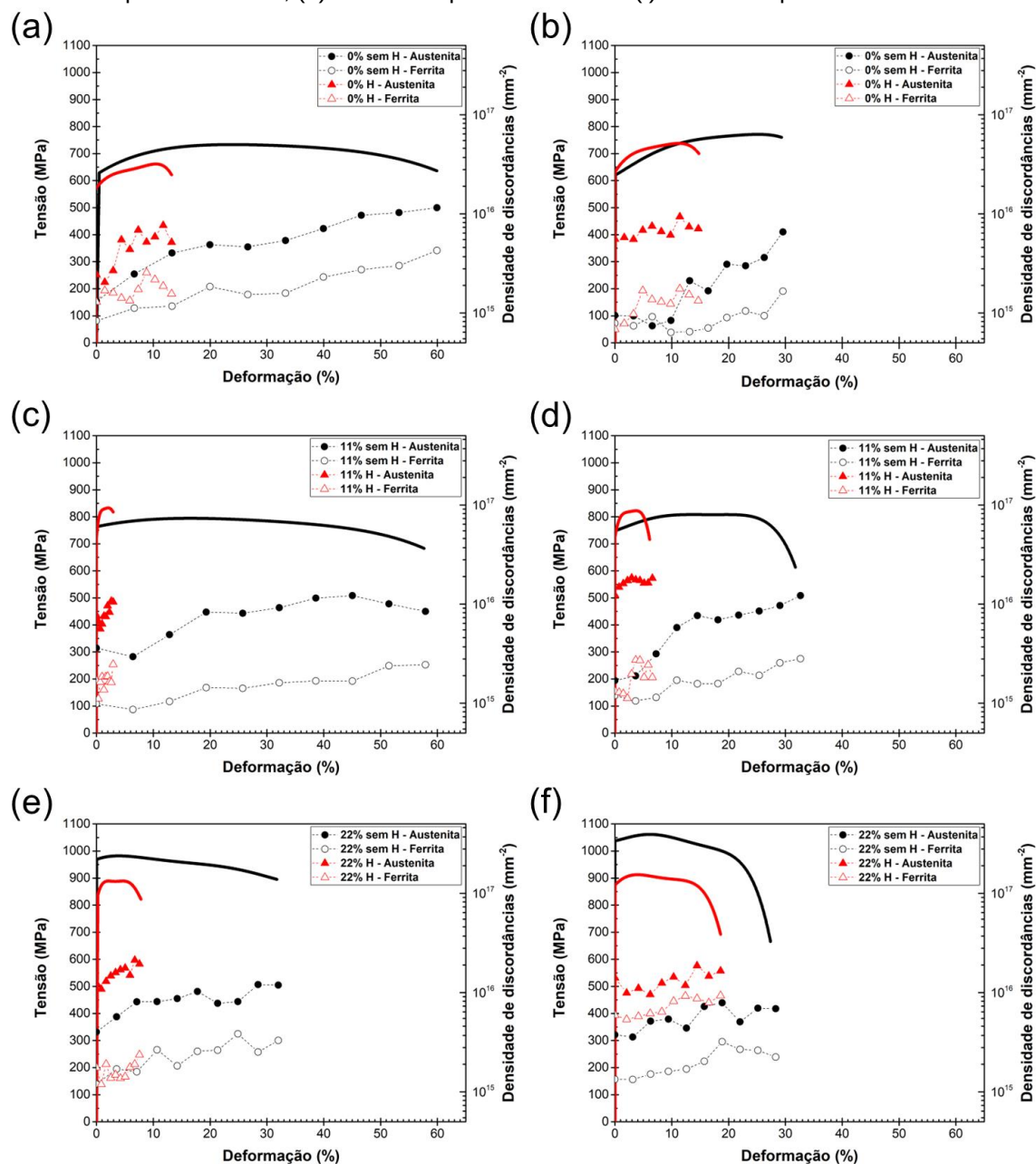


Fonte: A autora.

5.2.2 Densidade de Discordâncias e Tamanho de Cristalito das Amostras *Full-size*

A pré-deformação por si só não aumentou a densidade inicial de discordâncias na ferrita de ambos os aços, como pode ser visto na figura 5.20. Nota-se que a hidrogenação também não fez com que a densidade de discordâncias tivesse um aumento significativo na ferrita do AID 2101. Já para a austenita do AID 2101, nota-se que tanto a pré-deformação quanto a hidrogenação aumentam a densidade de discordâncias nesta fase – figura 5.20(a), (c) e (e).

Figura 5.20 – Gráficos da densidade de discordâncias em função da deformação nas condições: (a) 2101 sem pré-deformação, (b) 2404 sem pré-deformação, (c) 2101 11% pré-deformado; (d) 2404 11% pré-deformado, (e) 2101 22% pré-deformado e (f) 2404 22% pré-deformado.



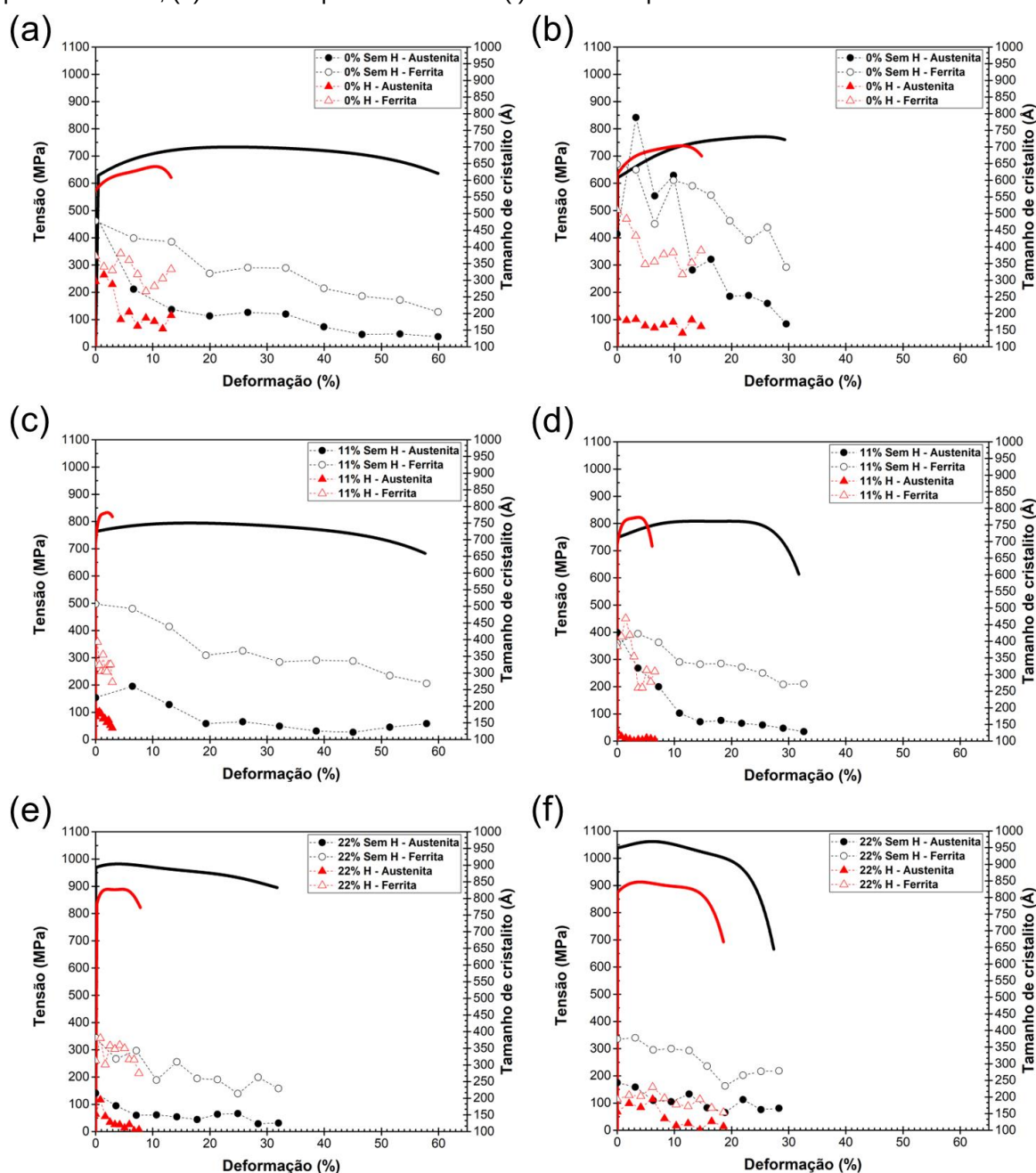
Fonte: A autora.

Para o AID 2404, as densidades de discordâncias na ferrita e na austenita aumentaram com a pré-deformação e aumentaram ainda mais na presença de hidrogênio – figura 5.20(b), (d) e (f). Destaca-se que uma pré-deformação de 22% seguida de hidrogenação causou um aumento maior que 3x na densidade de discordâncias na ferrita do AID 2404 – figura 5.20(f). Vale ainda observar que a densidade de discordâncias na austenita da condição sem hidrogenação e a concentração de discordâncias na ferrita das amostras hidrogenadas apresentem

valores comparáveis, o que indica que a hidrogenação aumenta consideravelmente a densidade de discordâncias tanto na ferrita quanto na austenita.

A pré-deformação reduziu o tamanho de cristalito na austenita em ambos os AID, e a hidrogenação contribuiu ainda mais com a diminuição do tamanho de cristalito, como pode ser visto na figura 5.21.

Figura 5.21 – Gráficos de tamanho de cristalito em função da deformação nas condições: (a) 2101 sem pré-deformação, (b) 2404 sem pré-deformação, (c) 2101 11% pré-deformado; (d) 2404 11% pré-deformado, (e) 2101 22% pré-deformado e (f) 2404 22% pré-deformado.



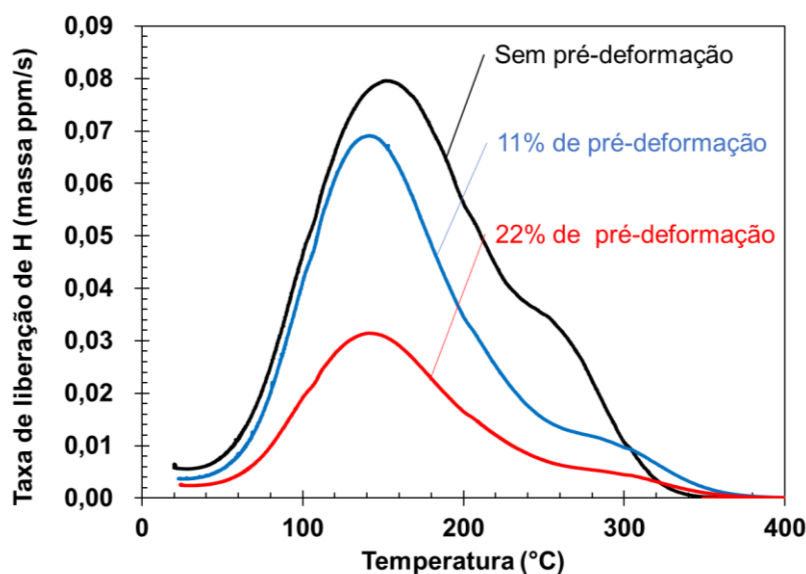
Fonte: A autora.

No AID 2404, pode-se dizer que apenas a pré-deformação de 22% somada à hidrogenação fez com que houvesse redução significativa do tamanho de cristalito – figura 5.21(f). Na figura 5.21(b), percebe-se que a amostra não deformada e hidrogenada apresentou tamanho de cristalito levemente maior que a amostra sem hidrogenar. As amostras pré-deformadas não apresentaram diferença significativa de tamanho de cristalito em deformações maiores que 0,15 quando comparadas com a amostra pré-deformadas, mas as amostras pré-deformadas e hidrogenadas apresentaram um tamanho de cristalito bem reduzido.

5.3 DOUTORADO SANDUÍCHE

Os perfis de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) das amostras do AID 2404 podem ser visualizados na figura 5.22. Percebe-se que quanto maior a pré-deformação, menor a quantidade de hidrogênio difusível.

Figura 5.22 – Perfil de TDS das amostras de aço inoxidável duplex 2404, com 0%, 11% e 22% de pré-deformação.

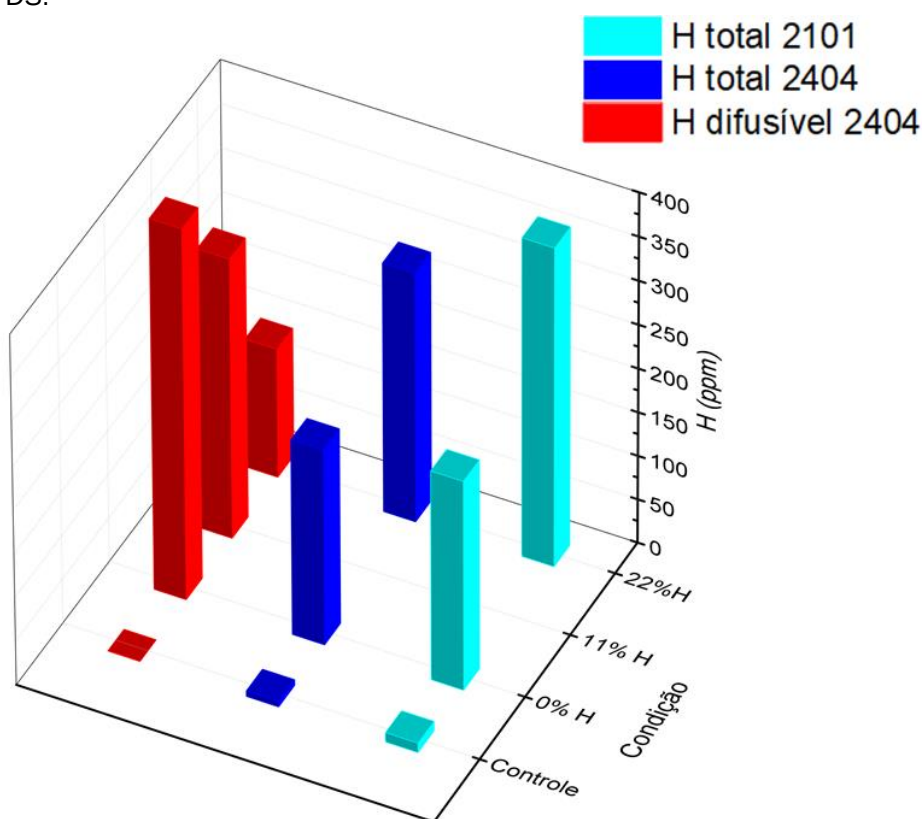


Fonte: A autora.

Visto que não foram ensaiadas amostras de 2101, os dados de H difusível para este material não foram coletados. Também não foi possível produzir amostras de AID 2101 e 2404 na condição 11% pré-deformada para as medidas de teor total de hidrogênio.

Os dados de concentração total de H, os quais já foram apresentados na figura 5.15, juntamente com os dados de hidrogênio difusível, obtidos a partir dos ensaios de TDS são compilados na figura 5.23. Os resultados não podem ser comparados quantitativamente, visto que o sistema de hidrogenação como um todo era diferente, resultando em condições de carregamento de hidrogênio distintas, mas os resultados podem ser comparados qualitativamente.

Figura 5.23 – Representação gráfica dos dados de concentração total de hidrogênio somados e dos dados de concentração de H difusível, obtidos via TDS.



Fonte: A autora.

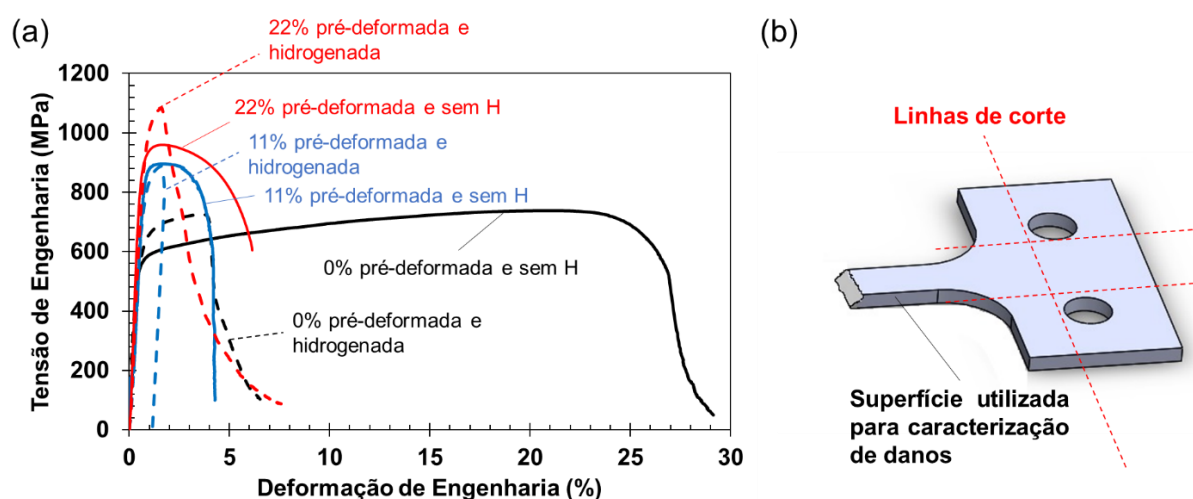
Nota-se que a pré-deformação faz com que a quantidade total de hidrogênio em ambos os materiais seja maior e que a quantidade de hidrogênio difusível diminua para o AID 2404. Isso pode estar relacionado à redução do coeficiente de difusão do hidrogênio [155] com o aumento da pré-deformação, com o aumento da quantidade de defeitos pontuais como as lacunas [156] e com o aumento da quantidade de defeitos lineares como discordâncias [157-159] no interior da amostra.

A quantidade total de hidrogênio encontrada na literatura [116,160,161] varia de valores entre 13 a 250 ppm, que são condizentes com as condições sem pré-

deformação para ambos os AID em estudo, apenas Claeys *et al.* [128] relataram uma concentração total de hidrogênio de 650 ppm em peso para o AID 2205, valor este que é bem superior aos encontrados.

Curvas de tensão x deformação de engenharia com e sem hidrogenação podem ser vistas na figura 5.24(a). A amostra sem pré-deformação apresenta um aumento de 0,2% de tensão de prova, de 578 a 635 MPa com a hidrogenação, provavelmente devido ao endurecimento por solução sólida [162,163]. O hidrogênio degradou o alongamento de todas as amostras, mas o mais pronunciado foi para a amostra sem pré-deformação, cujo alongamento mudou de 28% para 5%, nominalmente, ocorreu a fragilização por hidrogênio.

Figura 5.24 – (a) Curvas de tensão x deformação de engenharia das amostras pré-deformadas, hidrogenadas e sem hidrogenar; e (b) Imagem esquemática do corpo de prova após os testes de tração.

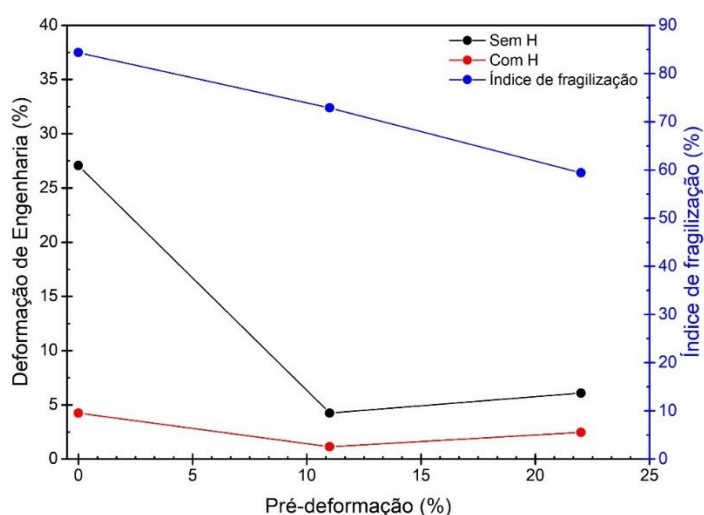


Fonte: A autora.

A tensão de escoamento aumentou consideravelmente com a pré-deformação, o que foi ainda mais pronunciado com o endurecimento por solução sólida do hidrogênio. Em termos de resistência, pode-se dizer que a resistência à fragilização por hidrogênio da amostra 22% pré-deformada foi aumentada, e embora ela apresente perda de ductilidade, a razão entre o alongamento da amostra hidrogenada e sem hidrogenar, também chamada de IF (figura 5.25), foi de aproximadamente 60%, podendo-se dizer que o IF da amostra pré-deformada é significativamente menor que na amostra não deformada (86%). O aumento da resistência à fragilização por hidrogênio pode ser devido à supressão da difusão do hidrogênio da superfície da amostra para o seu interior, causada pela introdução de

sítios aprisionadores de hidrogênio [164]. Além disso, a distribuição dos sítios aprisionadores de hidrogênio, ou seja, discordâncias, é considerada heterogênea [165], o que pode ter desempenhado um papel significativo na resistência à fragilização por hidrogênio. Consequentemente, o fluxo local de hidrogênio foi investigado usando a técnica de decoração com prata, a qual será mostrada posteriormente.

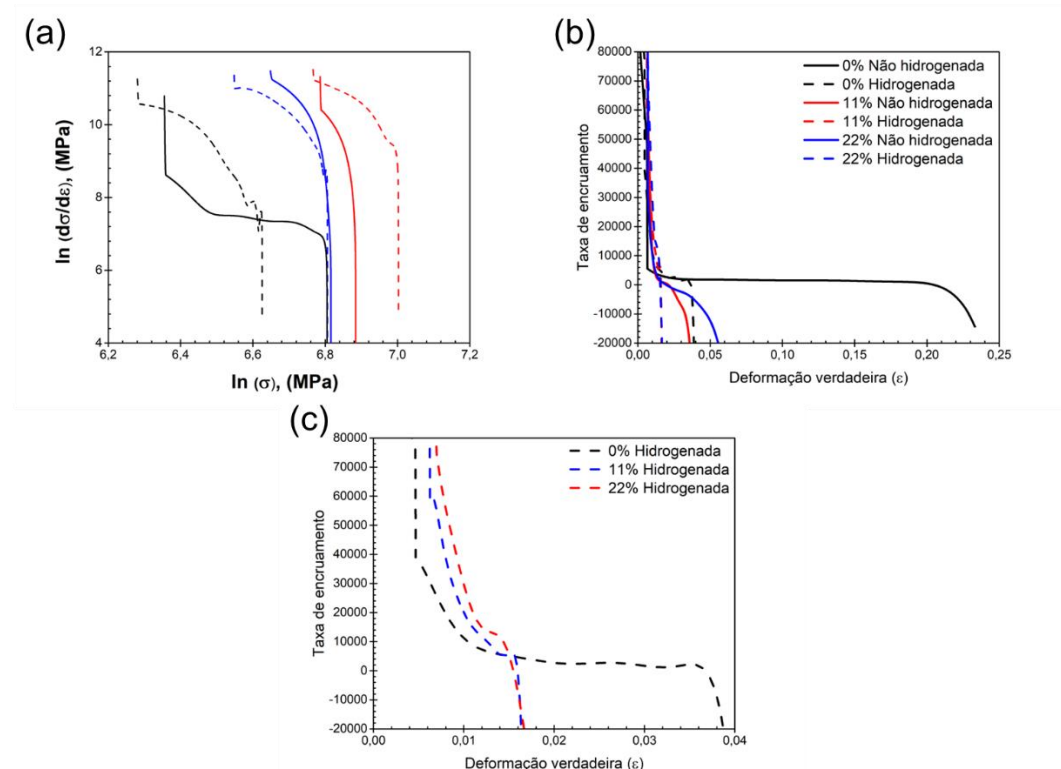
Figura 5.25 – Deformação de engenharia em função da porcentagem de deformação e índice de fragilização do aço inoxidável duplex 2404.



Fonte: A autora.

A análise de Crussard-Jaoul modificada para todas as amostras pode ser vista na figura 5.26. Pode-se perceber que a pré-deformação por si só já reduziu bastante a deformação verdadeira, mas que a pré-deformação somada à hidrogenação resultou em uma deformação verdadeira semelhante para as amostras 11% e 22% pré-deformadas e hidrogenadas (figura 5.26(c)).

Figura 5.26 – Análises de Crussard-Jaoul modificada (a) Gráficos de $\ln(d\sigma_v/d\varepsilon_v) - \ln \sigma_v$; (b) taxa de encruamento em função da deformação verdadeira e (c) taxa de encruamento em função da deformação verdadeira das amostras hidrogenadas.

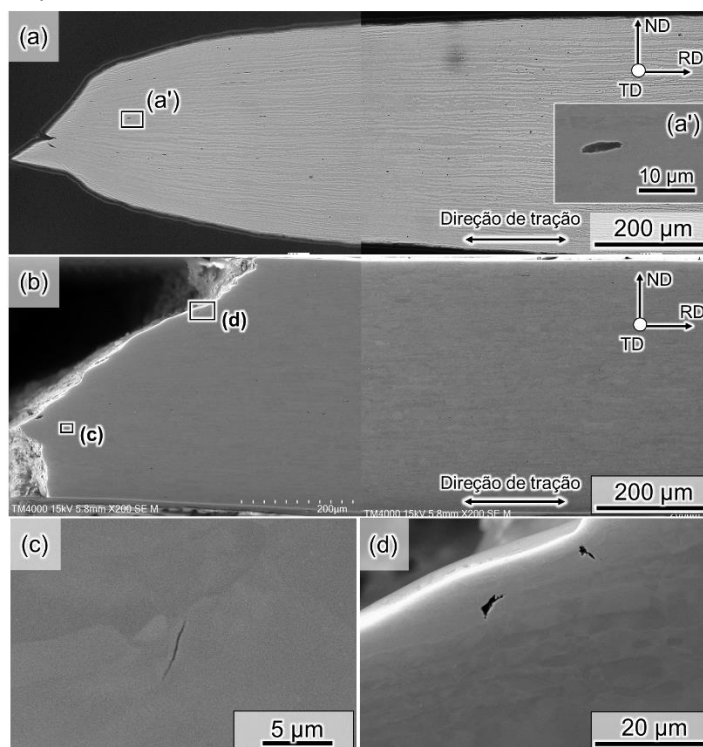


Fonte: A autora.

Após o ensaio mecânico, as amostras fraturadas foram cortadas por uma serra de baixa velocidade e, subsequentemente suas seções transversais foram polidas mecanicamente para a quantificação de danos. A figura 5.24(b) é uma imagem esquemática da amostra *post-mortem*.

As seções transversais das amostras post-mortem com e sem hidrogenação das amostras sem pré-deformação podem ser vistas na figura 5.27. A amostra não hidrogenada apresenta considerável estricção (figura 5.27(a)), comparada com a amostra não hidrogenada (figura 5.27(b)). Particularmente, danos foram observados nas regiões próximas à fratura, como mostrado na figura 5.27(a'), (c) e (d).

Figura 5.27 – Imagens da seção transversal das amostras 0% pré-deformadas: (a) sem H (b) hydrogenadas. A inserção na imagem (a) indica magnificação da região delimitada. (c, d) Magnificação das regiões delimitadas em (b). ND, TD e RD representam as direções normal, transversal e de laminação, respectivamente.

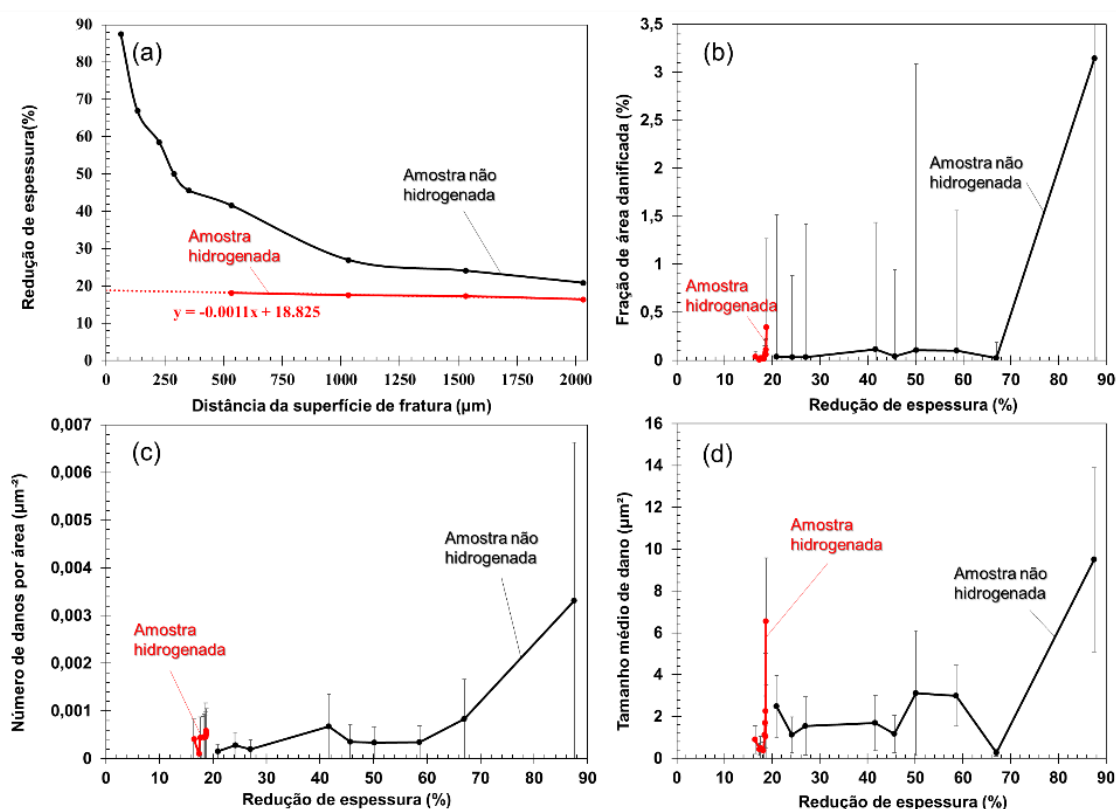


Fonte: A autora.

A quantidade de danos foi quantificada como mostrado na figura 5.28. A redução de espessura em função da distância da superfície de fratura pode ser vista na A figura 5.28(a). Como mostrado na figura 5.28(b), a superfície de fratura não está alinhada verticalmente à direção de tração, então a redução em espessura não pode ser obtida simplesmente próxima à superfície de fratura da amostra hydrogenada. Ao invés disso, a redução de espessura foi estimada extrapolando-se uma linha de tendência – figura 5.28(a). Em ambas as amostras, a fração de área danificada começa a aumentar em uma deformação específica – figura 5.28(b). A hydrogenação diminui marcadamente a deformação crítica para o início do aumento da fração danificada. A densidade de danos aumentou com a redução de espessura na amostra não hydrogenada, mesmo próximo à superfície de fratura, o mesmo não ocorreu para a amostra hydrogenada (figura 5.28(c)). Portanto, o aumento na fração da área de dano na amostra carregada de hidrogênio é atribuído a um aumento no tamanho médio do dano. Especificamente, o efeito do hidrogênio na deformação crítica para o

aumento da fração da área danificada está associado à aceleração do crescimento do dano. A figura 5.28(d) mostra as curvas de evolução do tamanho médio dos danos. Quando a amostra não foi carregada com hidrogênio, o tamanho médio do dano não aumentou até uma certa deformação, e então começou a aumentar até a falha. O aumento no tamanho médio do dano na amostra sem hidrogênio é atribuído ao embotamento das pontas das trincas. Em contraste, a amostra hidrogenada mostrou um aumento repentino no tamanho do dano após um ligeiro aumento na deformação, o que indica que o hidrogênio deteriorou a capacidade de embotamento do dano.

Figura 5.28 – Comportamento da evolução de danos com e sem hidrogenação: (a) Redução da espessura em função da distância da fratura, (b) fração da área danificada, (c) número de incidentes por área e (d) tamanho médio de dano.

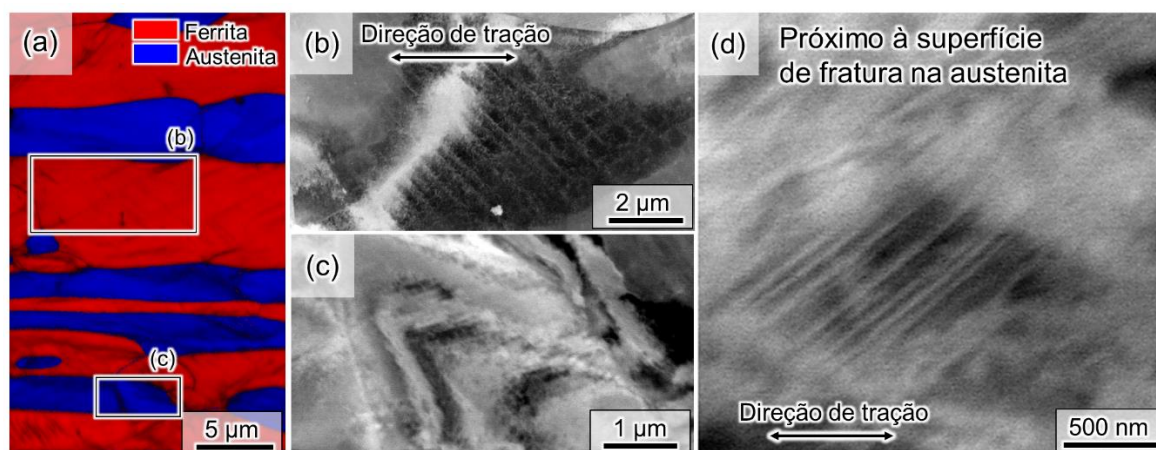


Fonte: A autora.

Imagens de EBSD obtidas da amostra fraturada não carregada com hidrogênio podem ser vistas na figura 5.29. A figura 5.29(b) apresenta uma microestrutura de discordâncias na região ferrítica. Somente padrões de emaranhados de discordâncias foram observados na ferrita. Como mostrado na figura 5.29(c), a região austenítica estava altamente deformada quando comparada com a ferrítica e exibiu principalmente discordâncias sem a formação de maclas de

deformação e martensita na região onde a redução de espessura era de 20%, que corresponde à região de máxima redução de espessura para a amostra hidrogenada. Em uma região altamente deformada (redução de espessura de 48%), placas de maclas foram observadas (figura 5.29(d)).

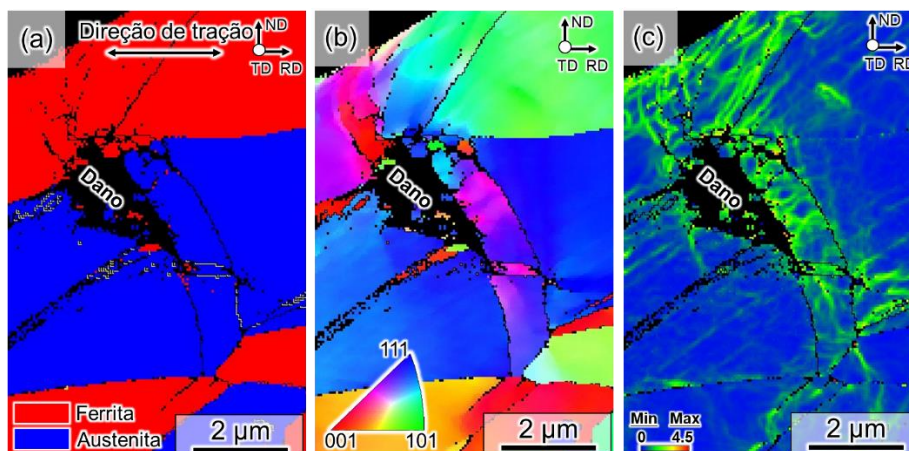
Figura 5.29 – (a) Mapa de fase + qualidade de imagem (QI) obtido na região de 20% de redução de espessura. (b, c) Imagens de ECCI das regiões ferrítica e austenítica destacadas pelos retângulos em (a). (d) imagens ECCI mostrando maclas finas na região próxima à fratura (redução de espessura = 48%).



Fonte: A autora.

Todas as imagens de EBSD e ECCI tiradas para as figuras a seguir são de locais próximos à superfície e pontas de subtrincas. Na figura 5.30 podem ser vistas imagens de EBSD ao redor de um dano microestrutural da amostra carregada com hidrogênio. O dano foi observado em uma junção tripla de contorno de grão (aqui, a interface ferrita/austenita também é considerada contorno de grão). A cor preta ao longo dos contornos de grão não indica danos, mas sim uma grande densidade de defeitos de rede associados com a localização de deformação plástica. O grão ferrítico e o grão austenítico à direita em torno do dano estão particularmente distorcidos, de acordo com a figura 5.30(b). A distorção surgiu da deformação plástica mostrada no mapa de desorientação média de Kernel (*Kernel Average Misorientation* - KAM) (figura 5.30(c)) que corresponde à densidade de discordâncias geometricamente necessárias [166,167]. Em contraste, o grão de austenita esquerdo apresentou valores de KAM significativamente mais baixos do que aqueles nos grãos de ferrita e austenita da direita.

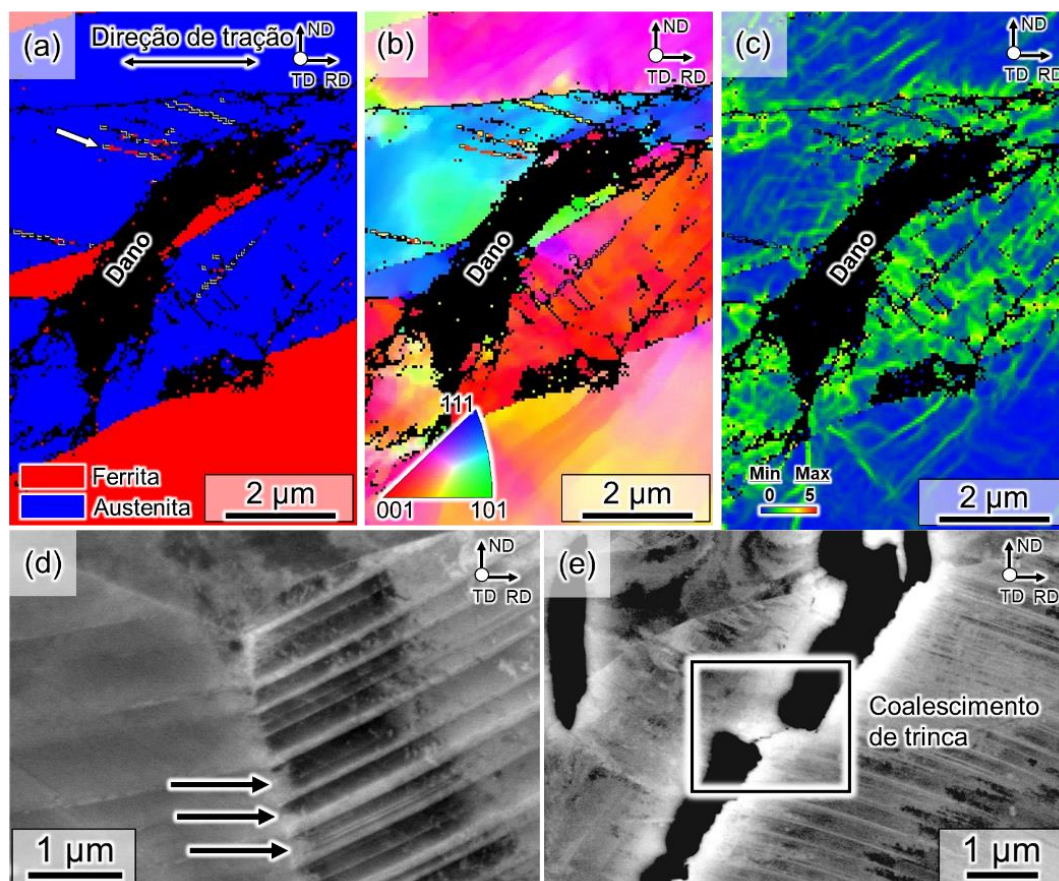
Figura 5.30 – Imagens de EBSD (a) Fase, (b) RD-IPF e (c) mapas de KAM ao redor de uma subtrinca iniciada em uma junção tripla de contorno de grão. As linhas amarelas e vermelhas indicam alto ângulo e $\Sigma 3$ contornos de macla, respectivamente.



Fonte: A autora.

Outro tipo de local de iniciação de dano pode ser observado na figura 5.31. Uma importante característica microestrutural é a formação de maclas de deformação nos grãos de austenita, que foi observada na região onde a redução da espessura foi de aproximadamente 20%. Uma vez que a formação de maclas de deformação não foi confirmada na redução da espessura local de 20% na amostra sem hidrogênio, esta observação indica a ocorrência de maclação de deformação assistida por hidrogênio na austenita. De acordo com as figuras 5.31(a) e (b), o dano foi iniciado nas interfaces ferrita/austenita onde as maclas de deformação colidiram, e o dano penetrou no grão de ferrita. O dano parou de crescer por meio do embotamento da ponta do dano (trinca). Consequentemente, altos valores de KAM foram observados ao redor das pontas das trincas nos grãos de austenita (figura 5.31(c)). Uma imagem de ECCI mostrada na figura 5.31(c) e na figura 5.31(d) mostram mais claramente o impacto de maclas de deformação em um contorno de grão e gradiente de contraste associado que corresponde à concentração de tensão. Após o início da trinca relacionada à macla e subsequente embotamento da trinca, as trincas cresceram por meio da coalescimento de trincas, conforme mostrado na figura 5.31(e).

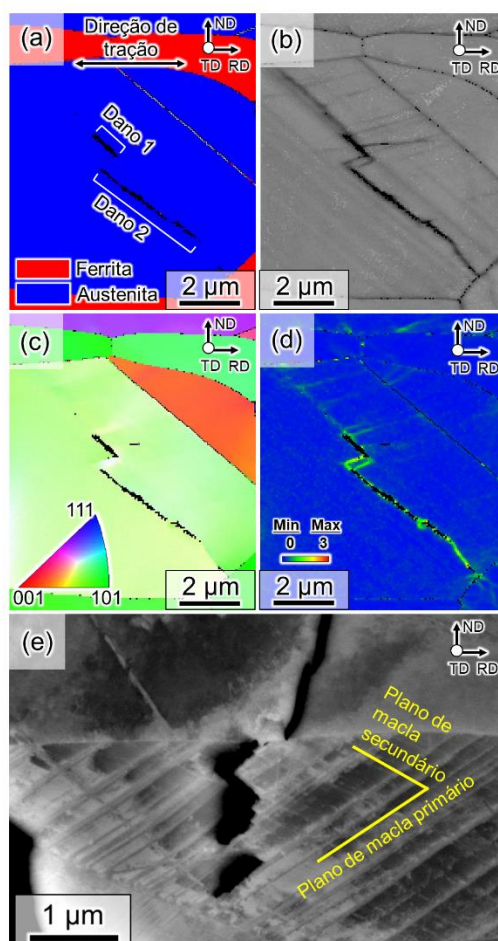
Figura 5.31 – (a) Fase, (b) RD-IPF, e (c) Mapas KAM em torno de uma sub-trinca que cresceu ao longo da interface entre a ferrita e a austenita. As linhas vermelhas e amarelas indicam o ângulo alto e $\Sigma 3$ contornos de macla, respectivamente; (d) imagem ECC mostrando gradientes de contraste em torno das pontas das maclas, que são indicados pelas setas pretas e (e) imagem ECC mostrando o coalescimento da trinca após o embotamento da ponta da trinca.



Fonte: A autora.

O início do dano transgranular também foi observado em um grão de austenita (figura 5.32(a)) da amostra carregada com hidrogênio. No grão de austenita, contraste tipo placa foi observado no mapa de qualidade de imagem (IQ) (figura 5.32(b)). À medida que os valores de IQ diminuem quando dois padrões parecidos com Kikuchi de grãos parentes e maclas são sobrepostas [139,168,169], o contraste tipo placa indica finas placas de maclas de deformação (também observado na figura 5.29). Os dois danos transgranulares são alinhados ao longo das placas de maclas de deformação. Alta rotação da rede foi observada na frente das pontas danificadas (figura 5.32(c)). Consequentemente, altos valores de KAM foram observados quase paralelos aos planos de maclas e à superfície da trinca (figura 5.32(d)). As pontas das trincas ao longo das placas de maclas também foram embotadas (figura 5.32(e)), as quais iriam crescer via coalescimento de trincas posteriormente.

Figura 5.32 – Mapas de EBSD para o corpo de prova carregado de hidrogênio. (a) Fase; (b) IQ; (c) IPF e (d) mapas KAM. As linhas vermelhas e amarelas indicam o ângulo alto e $\Sigma 3$ contornos de macla, respectivamente; (e) Imagem ECC mostrando trincas bruscas ao longo das placas de maclas primárias e secundárias.



Fonte: A autora.

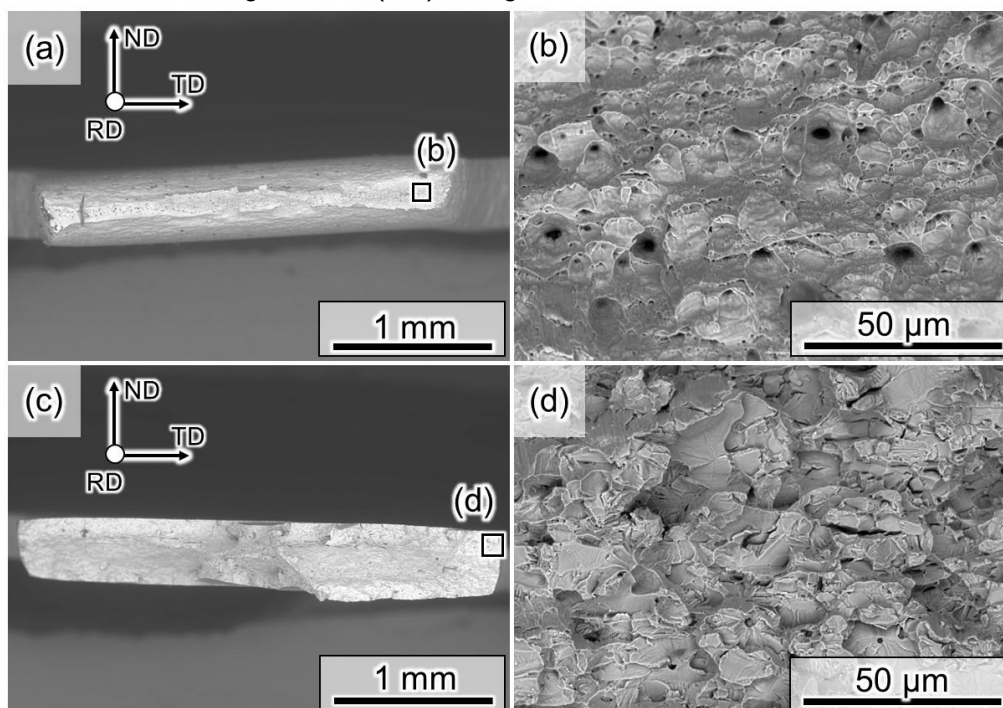
O fenômeno de trincamento transgranular na austenita, é a causa da fratura de quasi-clivagem. Conforme mostrado na figura 5.32(b), há um contraste semelhante a uma placa na imagem do IQ, o que indica a formação de maclas no aço atual, e as trincas pontiagudas observadas foram ao longo das placas de macla. A trinca ao longo das placas de macla também foi observada em aços inoxidáveis austeníticos estáveis [170], aços TWIP [169,171] e ligas de Ni [172,173]. Notavelmente, a austenita foi preferencialmente trincada em comparação com a ferrita. Em geral, a austenita é mais dúctil do que a ferrita, principalmente quando o hidrogênio é introduzido [113,174]. Essa tendência tem sido consistente com o comportamento de trincamento dos AID

convencionais [7], embora a austenita também possa ser trincada após o trincamento da ferrita [175]. Portanto, o trincamento preferencial em grãos de austenita é um fenômeno não convencional. O comportamento excepcional está associado a dois fatos: (1) a ocorrência de maclação e (2) a alta resistência da austenita devido à dopagem com nitrogênio. Devido à sua maior resistência ao escoamento em comparação com a ferrita, a tensão de partição maior é aplicada na austenita ao invés da ferrita. A maclação fornece um caminho de trincamento no interior do grão, conforme observado na figura 5.32.

Na figura 5.29, regiões macladas puderam ser evidenciadas apenas em regiões próximas à ponta da trinca (com deformação equivalente em torno de 50%) e não puderam ser observadas em regiões com deformação menor (em torno de 20%). Por outro lado, a amostra carregada com hidrogênio apresentou maior propensão a ter regiões macladas, conforme mostrado nas figuras 5.31 e 5.32, embora sua deformação equivalente fosse inferior a 20%. Sabe-se que o hidrogênio pode diminuir a energia de falha de empilhamento [176], portanto, se o grão for orientado favoravelmente, a maclação pode se tornar o mecanismo de deformação mais favorável e o efeito de maclação pode ser mais pronunciado nestes grãos austeníticos, possivelmente levando à trincas assistidas por maclação como mencionado anteriormente.

As superfícies de fratura das amostras com e sem hidrogênio são apresentadas na figura 5.33. Pode-se observar que a amostra sem hidrogênio apresenta maior redução de espessura e característica de fratura dúctil, representada pela presença de *dimples* (figura 5.33(a)). Em contraste, a amostra com hidrogênio apresenta uma característica de clivagem e quasi-clivagem, com a presença de “cristas rasgadas” (*tear ridges*) e trincas secundárias (figura 5.33(b)). A região central da amostra carregada de hidrogênio estava totalmente coberta por *dimples*.

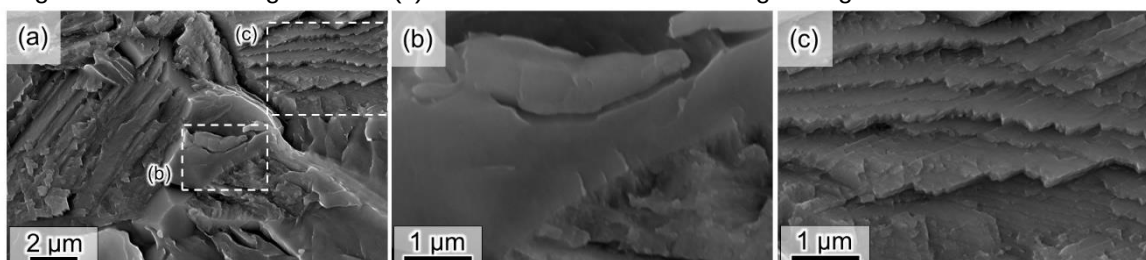
Figura 5.33 – Imagens obtidas via MEV das superfícies de fratura de (a, b) as amostras não hydrogenadas e (c, d) hydrogenadas.



Fonte: A autora.

Uma imagem ampliada da superfície de fratura da amostra hydrogenada pode ser vista na figura 5.34(a). Uma região de fratura intergranular foi parcialmente observada (figura 5.34(b)). Além disso, foi observada superfície de fratura de quasi-clivagem em forma de escada (figura 5.34(c)), que corresponde ao crescimento de trinca em zigue-zague [177,178] ao longo das placas de macla primária e secundária [179] mostradas na figura 5.32(e).

Figura 5.34 – (a) ampliação da superfície de fratura da amostra carregada com hidrogênio; (b) região de fratura intergranular e (c) crescimento de trinca em zigue-zague.



Fonte: A autora.

A superfície de fratura da amostra sem hydrogenar foi totalmente coberta com *dimples* (figura 5.33(a) e 5.33(b)), o que indica que o início do dano ocorreu por meio da formação de micro-vazios nas inclusões [120,180] ou região de deformação

localizada, como a interface austenita/ferrita. Em contraste, a superfície de fratura da amostra hidrogenada mostrou fraturas intergranulares, de clivagem e de quasi-clivagem (figura 5.33(c) e 5.33(d)), o que requer a formação de trincas relativamente pontiagudas ao longo de microestruturas específicas. Nesse contexto, observamos dois locais preferenciais de iniciação de danos: (1) interface austenita/ferrita (figura 5.31) e (2) interior do grão de austenita ao longo dos planos de deslizamento (figura 5.30). O trincamento na interface austenita/ferrita foi auxiliado por dois tipos de microestruturas. Em primeiro lugar, quando a interface austenita/ferrita compõe a junção tripla do contorno do grão, o efeito combinado do desajuste elástico e a presença da interface agiram facilmente como um local de iniciação de trinca (figura 5.30). Em segundo lugar, observou-se que o hidrogênio auxilia na maclação mecânica na austenita. Quando a macla de deformação assistida por hidrogênio atinge a interface (figura 5.31(d)), a concentração de tensão na ponta da macla causou a trinca (figura 5.31(a-c)). O trincamento de contorno induzido por maclação foi relatado em vários aços austeníticos hidrogenados, por exemplo, aço austenítico endurecido por precipitação [181] e aço de plasticidade induzida por maclação (TWIP) [170,171]. Essas trincas são a origem da fratura intergranular.

A formação de trincas pontiagudas ao longo dos limites de grão e placas de macla causa grande concentração de tensão e a localização de deformação plástica associada na ponta da trinca. Além disso, após o trincamento da interface austenita ou ferrita/austenita, uma parte da microestrutura ao redor da ponta da trinca é sempre ferrita, e observou-se que o hidrogênio promove o crescimento de trincas na ferrita. Conforme mostrado na fractografia (figura 5.33(d)), a amostra hidrogenada não mostrou nenhuma região dúctil perto da superfície da amostra, o que indica que o crescimento de trincas dentro da ferrita também ocorreu por meio de trincas frágeis ou aparentemente frágeis. Portanto, a capacidade de retenção de danos da microestrutura duplex contendo hidrogênio é intrinsecamente baixa quando o local preferencial de iniciação da trinca é a interface ferrita/austenita ou grão de austenita. Além do mais, trincas iniciadas crescem facilmente via coalescência de trincas, mesmo quando o embotamento da trinca ocorre como mostrado na figura 5.31(e) e na figura 5.32(e). Correspondentemente, o tamanho médio da trinca aumentou imediatamente após o início da trinca (figura 5.28(c)) sem um aumento na densidade do número de danos (figura 5.28(b)). Notavelmente, na figura 5.28, o tamanho máximo do dano observado na amostra hidrogenada foi menor do que da amostra não

hidrogenada, o que indica que o tamanho do dano crítico para a falha final também foi diminuído pela absorção de hidrogênio [182,183].

Para determinar a distribuição de tensões local, considera-se a tabela de dureza (tabela 5.1), na qual pode-se observar que a diferença de dureza entre ferrita e austenita diminuiu na amostra 22% pré-deformada, indicando que a distribuição de tensões nas amostras pré-deformadas é relativamente homogênea se comparada com a amostra sem pré-deformação. Como a diferença entre a tensão local na austenita e a tensão macroscópica nominal diminuiu, o grão de austenita teve uma maior resistência à decoesão ao longo de arranjos de discordâncias planares e contornos de grão em comparação com aquele sem pré-deformação com base nos critérios macroscópicos. Além disso, a diminuição na diferença entre a dureza da ferrita e da austenita diminuiu a tensão local perto da interface ferrita/austenita em termos de compatibilidade de deformação elástica, o que pode suprimir a decoesão da interface assistida por hidrogênio.

Tabela 5.1 – Microdureza Vickers da ferrita e da austenita no aço inoxidável duplex 2404.

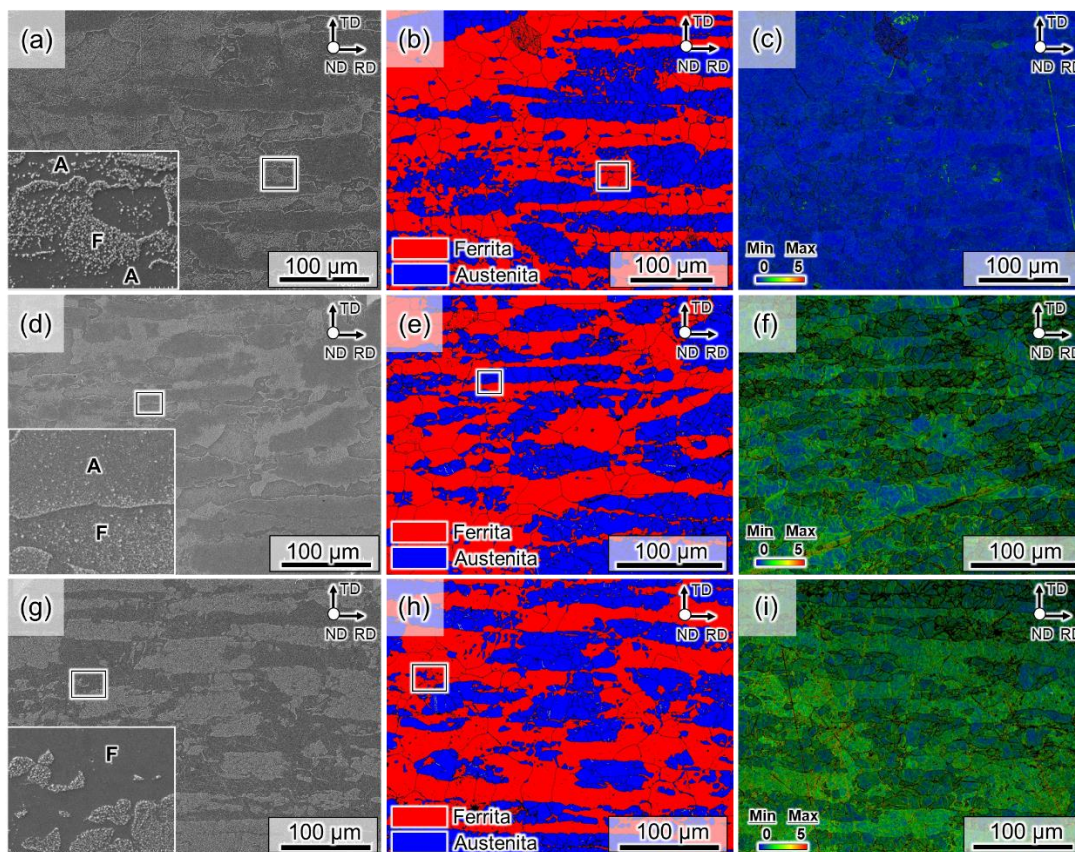
Condição	Ferrita (HV)	Desvio padrão	Austenita (HV)	Desvio padrão
<i>Recozido</i>	213,1	26,4	297,7	44,8
<i>0% de pré-deformação</i>	243,7	6,6	281,0	11,0
<i>11% de pré-deformação</i>	301,7	11,4	340,6	11,9
<i>22% de pré-deformação</i>	324,9	16,5	351,6	12,5

Fonte: A autora.

Imagens de elétrons secundários da prata depositada na superfície da amostra hidrogenada, sem pré-deformação são apresentadas na figura 5.35(a). Nas imagens de elétrons secundários, as partículas de prata aparecem com um contraste claro. De acordo com o mapa de fases (figura 5.35(b)), o fluxo de hidrogênio era elevado na ferrita, pois partículas de prata são preferencialmente depositadas em regiões de alto fluxo de hidrogênio. O mesmo ocorre nas amostras com 11% de deformação (figura 5.35(d) e (e)). Em contraste, as amostras com 22% de pré-deformação apresentam elevado fluxo de hidrogênio na austenita e a deposição de prata foi suprimida na ferrita (figura 5.35(h) e (i)). A maior diferença nas microestruturas é que a amostra não deformada e a 22% pré-deformada foi a densidade de discordâncias, que foi clarificada pelos mapas de KAM (figura 5.35(c) e (i)). Em particular, a ferrita atuou como caminho preferencial de deformação (figura

5.35(i)), consistente com o fato de que a diferença de dureza entre ferrita e austenita diminuiu com a pré-deformação (tabela 5.1). Como a introdução de discordâncias diminui a difusividade aparente, o fluxo de hidrogênio da ferrita foi reduzido. Ao contrário, o fluxo relativo de hidrogênio da austenita aumentou, comparado ao da ferrita, resultando em uma deposição preferencial da prata na austenita. Em outras palavras, os íons locais de prata foram consumidos para as posições de prata na austenita antes que na ferrita.

Figura 5.35 – Imagens das amostras (a-c) 0%, (d-f) 11% pré-deformada e (g-i) 22% pré-deformada. (a,d,g) imagens de elétrons secundários da deposição de prata superficial, (b,e,h) mapas de fase e (c,f,i) mapas de KAM. As áreas magnificadas em retângulos nas imagens de elétrons secundários são as regiões destacadas pelos retângulos menores nas mesmas. O tamanho de feixe utilizado para o EBSD foi de 100 nm. A e F indicam austenita e ferrita, respectivamente.



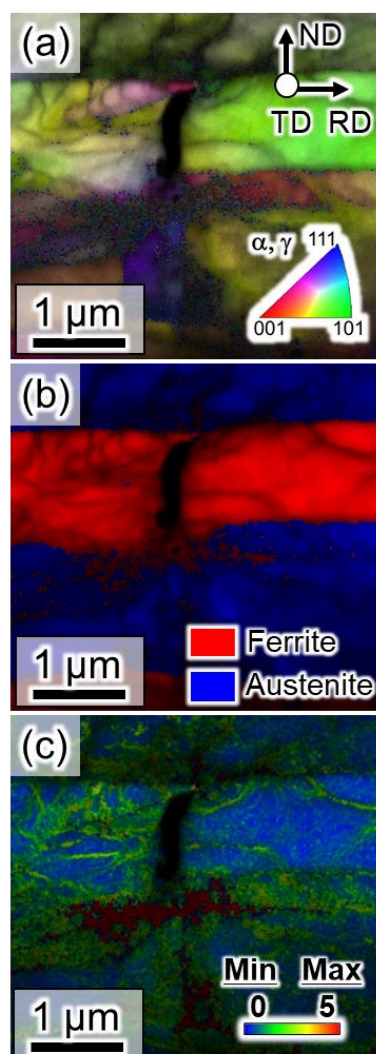
Fonte: A autora.

Além disso, o efeito da plasticidade local na difusão do hidrogênio na ferrita também pode desempenhar um papel importante na difusão macroscópica do hidrogênio. Quando nenhuma pré-deformação é fornecida, a difusão de hidrogênio na ferrita é mais rápida do que na austenita. Portanto, o hidrogênio pode se difundir no

interior da amostra através da ferrita na microestrutura duplex e, portanto, a difusão macroscópica do hidrogênio é mais rápida do que a de uma única microestrutura de austenita. Como o hidrogênio se difunde da ferrita para a austenita mesmo em uma parte profunda da amostra, a concentração macroscópica de hidrogênio aumenta facilmente com o tempo de hidrogenação, desde que a distribuição de hidrogênio não se torne homogênea. Em contraste, quando as discordâncias são introduzidas preferencialmente na ferrita, a rápida difusão na ferrita é fortemente impedida devido ao aprisionamento de hidrogênio nas discordâncias. Embora a introdução de discordâncias aumente a concentração de hidrogênio na superfície, a supressão da difusão de ferrita para austenita no interior da amostra é considerada uma diminuição crítica da concentração macroscópica de hidrogênio. Essa interpretação pode explicar o aumento na concentração macroscópica de hidrogênio mostrado na figura 5.22.

Uma trinca assistida por hidrogênio na amostra hidrogenada e com 22% de pré-deformação pode ser visualizada na figura 5.36. Embora o sítio preferencial da amostra hidrogenada sem pré-deformação foram austenita figura 5.32 e interface austenita-ferrita (figuras 5.30 e 5.31), a elevada pré-deformação (figura 5.35(i)) alterou o sítio de trincamento para o interior da ferrita (figura 5.36(b)). A densidade de discordâncias era particularmente elevada em volta da trinca, indicando que há plasticidade envolvida no processo de trincamento. Note que a ferrita era o sítio convencional de trincamento nos AID e a adição de solução sólida de nitrogênio fez com que houvesse trincamento na austenita quando não havia pré-deformação do material [184]. O ponto importante a ser ressaltado aqui é como a pré-deformação suprimiu o trincamento preferencial da austenita, que está relacionado à uma melhora na resistência à fragilização por hidrogênio pela pré-deformação.

Figura 5.36 – Mapas obtidos por EBSD de (a) Figura de polo invertido (IPF), (b) Fase e (c) KAM, mostrando trincamento ferrítico na amostra hidrogenada, com 22% de pré-deformação. Estes mapas foram sobrepostos com o mapa de qualidade de imagem (QI). O tamanho do feixe utilizado foi de 20 nm.



Fonte: A autora.

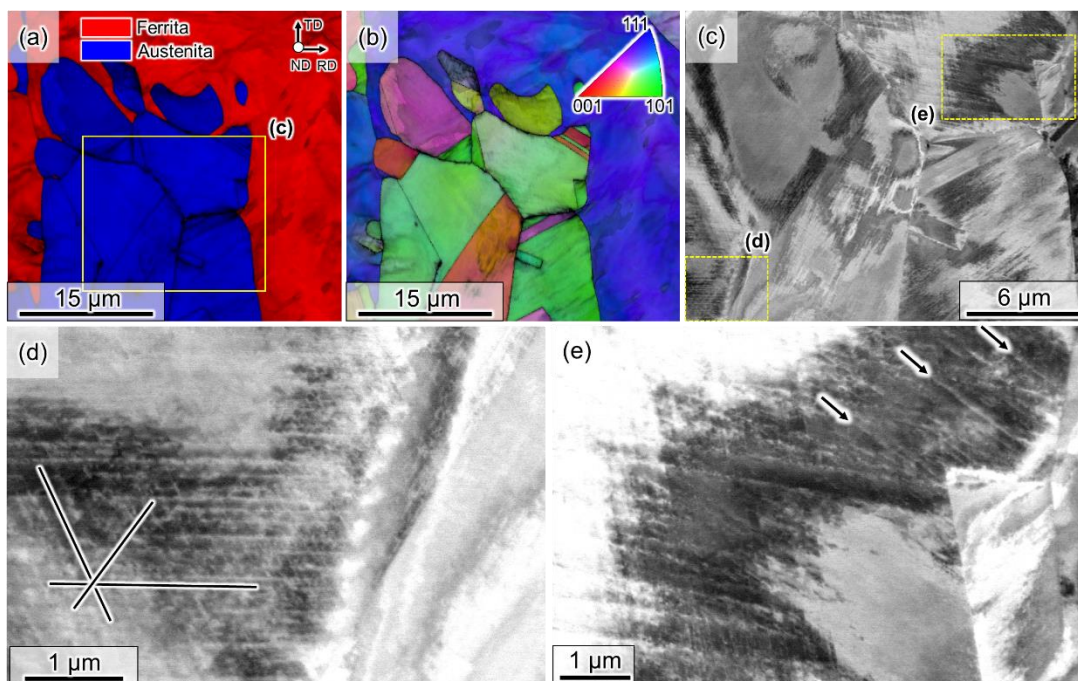
Na ausência de pré-deformação, o escorregamento planar era uma causa do trincamento a austenita. O trincamento da austenita induzido pelo escorregamento planar pode ser suprimido por (1) uma redução da quantidade local de hidrogênio e sua difusividade, (2) uma redução na tensão local carregada da austenita e, (3) uma redução da concentração de tensão associada com escorregamento planar da tensão

induzida por deformação. Em termos de quantidade de hidrogênio e difusividade, a introdução de defeitos de rede diminui a difusividade macroscópica de hidrogênio, com a diminuição da quantidade média de hidrogênio. Embora o maior fluxo local de hidrogênio na austenita que na ferrita tenha a tendência de afetar negativamente a resistência a trincamento da austenita, a supressão da difusão macroscópica para o interior da amostra foi considerada mais significativa que o efeito da distribuição local de hidrogênio.

Em termos de teor de hidrogênio e difusividade, a introdução de defeitos de rede diminuiu a difusividade macroscópica de hidrogênio, o que diminuiu seu teor médio (figura 5.22). Embora um maior fluxo local de hidrogênio na austenita em relação à ferrita afete negativamente a resistência ao trincamento no interior da austenita particularmente quando a quantidade de nitrogênio é maior [185], a supressão da difusão macroscópica para o interior do corpo de prova foi considerada mais significativa do que o efeito da distribuição de hidrogênio.

Afim de considerar a concentração de tensões devido ao deslizamento planar, uma série de micrografias foi obtida da amostra hidrogenada e pré-deformada, para analisar o efeito da microestrutura preexistente. Mais especificamente, os grãos austeníticos são observados, como mostrado nas figuras 5.37(a-c).

Figura 5.37 – Mapas de (a) Fase e (b) RD-IPF sobrepostos com o mapa de qualidade de imagem da amostra 22% pré-deformada antes do ensaio de tensão. (c) Imagem de ECCI correspondente (d,e) e suas magnificações. O *step size* do feixe foi de 20 nm. As linhas pretas em (d) indicam três diferentes planos de deslizamento onde o escorregamento de discordâncias planares foi ativado. As flechas em (e) indicam falhas de empilhamento ou maclas de deformação.



Fonte: A autora.

Similarmente à tensão de deformação, a pré-deformação por laminação também resultou em deslizamento planar, o qual se encontra no contorno de grão austenítico e interface ferrita/austenita. Para suprimir a concentração de tensões, o deslizamento planar resultante da tensão de deformação deve infringir o interior do grão austenítico. Como mostrado nas figuras 5.37(d) e (e), múltiplos sistemas de deslizamento/maclação foram ativados durante a laminação a frio. A partição do grão pelos padrões pré-existent de discordâncias pode prevenir o subsequente deslizamento de discordâncias, que contribui para a tensão local causada pelo deslizamento planar para o interior do grão austenítico. Por exemplo, em um aço austenítico com elevado teor de nitrogênio, o movimento de discordâncias planares se encontrava fortemente nas discordâncias sésseis de Lomer-Cottrell que se formam por múltiplas movimentações de discordâncias estendidas [186,187]. A presença de barreiras contra o movimento das discordâncias permite a partição de tensões no interior do grão e suprime a decoesão mediada por plasticidade localizada aumentada por hidrogênio [188,189]. Esses fatores reduzem a probabilidade de trincas dentro do grão de austenita, no contorno de grão da austenita e na interface ferrita/austenita, o

que aumenta a resistência à fragilização por hidrogênio na microestrutura relacionada à austenita. Em contraste, as microestruturas de discordância na estrutura CCC (ferrita) geralmente não são planares devido à facilidade de escorregamento com desvio. Portanto, o efeito acima mencionado da subestrutura de discordância é fraco na ferrita, o que permitiu a indução de trincas nos grãos de ferrita preferencialmente em comparação com a austenita.

6 CONCLUSÕES

Através das análises dos ensaios realizados, concluiu-se que:

- A taxa de deformação não apresentou uma influência clara nas propriedades dos aços inoxidáveis duplex em estudo;
- Quanto menor a temperatura do ensaio, maior a tendência de supressão da recuperação dinâmica, promovendo um aumento da densidade de discordâncias e refinamento da microestrutura e, como consequência, a resistência mecânica de ambos os aços inoxidáveis duplex aumenta, especialmente para a fase austenítica que tem menor EFE, e em temperaturas ≤ -90 °C;
- A composição química dos AID 2101 e 2404 possivelmente fez com que a EFE deles se encontrasse, nas faixas de energia nas quais um dos mecanismos preferenciais de deformação foi o escorregamento de discordâncias, alterando para a maclação no AID 2404 ensaiado abaixo de -135 °C e mais pronunciada no AID 2101 ensaiado em temperaturas abaixo de -5 °C;
- A pré-deformação de 11% nos aços inoxidáveis duplex aumentou a tensão limite dos AID com uma redução mínima na porcentagem de alongamento, porém agravou a fragilização por hidrogênio;
- Uma pré-deformação de 22% diminuiu a capacidade de deformação do AID 2101 em 46,7%, e em 16,7% no AID 2404, no entanto, possivelmente devido à maior quantidade de sítios aprisionadores formados e consequentemente uma redução da difusividade do H, a fragilização por hidrogênio foi reduzida;
- Como a camada fragilizada é superficial e a pré-deformação de 22% reduziu a fragilização por hidrogênio, acredita-se que a introdução de deformação superficial possa melhorar a resistência ao H;
- O nitrogênio reduz a difusividade do hidrogênio nos aços, portanto a sua maior concentração no AID 2404 pode ter sido um dos motivos pelos quais este aço apresentou uma menor fragilização por hidrogênio quando comparado com o AID 2101;
- Devido à elevada quantidade de nitrogênio do AID 2404 e a formação de maclas de deformação, a interface austenita e ferrita/austenita atuou como sítio preferencial de iniciação de trinca, o que não é convencional na fragilização por hidrogênio de aços inoxidáveis duplex sem dopagem com nitrogênio;

- A pré-deformação de 22% do AID 2404 aumentou a densidade de discordâncias, proporcionando locais de aprisionamento de hidrogênio, principalmente na fase ferrítica, resultando em uma diminuição da difusividade do hidrogênio que, por sua vez, alterou o caminho preferencial de difusão do hidrogênio da ferrita para austenita, com a ferrita atuando como o caminho preferencial de deformação plástica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar se há formação de martensita no aço inoxidável duplex (AID) 2101 utilizando ferritoscópio;
- Realizar ensaios de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) associados a ensaios de decoração de prata no AID 2101 com o intuito de analisar a quantidade de hidrogênio difusível e os locais onde sua difusividade é maior;
- Avaliar a fragilização por hidrogênio de AID após tratamentos superficiais como shot peening ultrassônico realizado em temperatura ambiente e em temperatura criogênica;
- Utilizar tomografia por sonda atômica (*Atom Probe Tomography*) após carregamento com deutério dos AID 2101 e 2404, na tentativa de se visualizar os sítios aprisionadores de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- 1 GUNN, R. N. **Duplex stainless steels**: microstructure, properties and applications. Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing, 1997. 216p.
- 2 ANDERSSON, J.-O.; *et al.* Development and properties of new duplex stainless steels. *In*: STAINLESS STEEL WORLD CONFERENCE, 2010, Beaune. **Anais** [...]. Beaune, França: EDP Sciences, 2010. p. 1–23.
- 3 CANDERYD, C.; PETTERSSON, R. UNS S82441 – A new duplex stainless steel grade for the process industries. *In*: NACE - INTERNATIONAL CORROSION CONFERENCE SERIES, 2012, Houston. **Anais** [...]. Houston, EUA: Curran Associates, 2012. v. 5, p. 4081–4090.
- 4 SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R.; WESTIN, E. M. Fracture toughness of the lean duplex stainless steel LDX 2101. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 10, p. 2975–2981. 2006.
- 5 ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **ASM handbook vol. 15**: Casting. Materials Park: ASM International, 2008.
- 6 SOLOMON, H. D. Stainless steels. **Anti-corrosion Methods and Materials**, v. 18, n. 9, p. 15–18, 1971.
- 7 CHOU, S. L.; TSAI, W. T. Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 270, n. 2, p. 219–224. 1999.
- 8 LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104. 2009.
- 9 KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex steels: Part I: Genesis, formation, structure. **Metallography, Microstructure and Analysis**, v. 2, n. 2, p. 113–121. 2013.
- 10 LIU, X. *et al.* Influence of annealing temperature on the strain-hardening behavior of a lean duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 722, p. 216–224. 2018.
- 11 CHOI, J. Y.; HWANG, S. W.; PARK, K. T. Twinning-induced plasticity aided high ductile duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 2, p. 597–601. 2013.
- 12 SUN, B. *et al.* Critical role of strain partitioning and deformation twinning on cracking phenomenon occurring during cold rolling of two duplex medium manganese steels. **Scripta Materialia**, v. 130, p. 49–53. 2017.
- 13 RODRIGUES, D. G. *et al.* Effect of low cold-rolling strain on microstructure, texture, phase transformation, and mechanical properties of 2304 lean duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 150, p. 138–149. 2019.

- 14 DE FARIAS AZEVEDO, C. R. *et al.* An overview of the recurrent failures of duplex stainless steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 97, p. 161–188. 2019.
- 15 TSUCHIDA, N. *et al.* Effects of temperature and strain rate on tensile properties of a lean duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 8, p. 1971–1977. 2014.
- 16 KALIA, S. Cryogenic processing: A study of materials at low temperatures. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 158, n. 5–6, p. 934–945. 2010.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 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.
- 20 YOUNG, M. C. *et al.* Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, n. 1, p. 21–27. 2005.
- 21 BAI, Y. *et al.* Effect of grain refinement on hydrogen embrittlement behavior of high-Mn TWIP steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 651, p. 935–944. 2016.
- 22 KARJALAINEN, L. P. *et al.* Some strengthening methods for austenitic stainless steels. **Steel Research International**, v. 79, n. 6, p. 404–412. 2008.
- 23 KOYAMA, M. *et al.* Overview of metastability and compositional complexity effects for hydrogen-resistant iron alloys: Inverse austenite stability effects. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 214, p. 123–133, 2019.
- 24 IZAWA, C. *et al.* Relationship between hydrogen embrittlement and Md30 temperature: Prediction of low-nickel austenitic stainless steels resistance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 45, p. 25064–25075. 2019.
- 25 WANG, J. *et al.* Nickel-free duplex stainless steels. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 1, p. 123–129. 1998.
- 26 KIM, K. S.; KANG, J. H.; KIM, S. J. Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels. **Scripta Materialia**, v. 184, p. 70–73. 2020.

- 27 PERNG, T. P.; ALTSTETTER, C. J. Cracking kinetics of two-phase stainless steel alloys in hydrogen gas. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 1, p. 145–152. 1988.
- 28 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.
- 29 TAO, P. *et al.* Analysis of enhanced hydrogen embrittlement fracture for pre-strain hardening 2205 duplex stainless steel. **Results in Physics**, v. 16, p. 102820, 2020.
- 30 HOJO, T. *et al.* Hydrogen embrittlement resistance of pre-strained ultra-high-strength low alloy TRIP-aided steel. **International Journal of Fracture**, v. 224, n. 2, p. 253–260. 2020.
- 31 ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **ASM handbook vol. 1: Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys**. Materials Park: ASM International, 1990. 2521p.
- 32 SOMERDAY, C. S. M. B. P. **Technical reference for hydrogen compatibility of materials**. v. 7321. Houston, EUA: NACE International, 2012.
- 33 IACOVIELLO, F. *et al.* Hydrogen embrittlement in a 2101 lean duplex stainless steel. **Procedia Structural Integrity**, v. 18, p. 391–398. 2019.
- 34 KAHAR, D. S. D. Duplex stainless steels: An overview. **International Journal of Engineering Research and Applications**, v. 7, n. 4, p. 27–36. 2017.
- 35 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.
- 36 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.
- 37 DENG, B. *et al.* Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 2969–2975. 2009.
- 38 MALTA, P. O. *et al.* Microstructure and texture evolution of duplex stainless steels with different molybdenum contents. **Materials Characterization**, v. 142, p. 406–421, 2018.
- 39 MA, L.; HU, S.; SHEN, J. Microstructure, properties and weldability of duplex stainless steel 2101. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 1, p. 250–257. 2017.

- 40 WEI, Z. *et al.* Study of mechanical and corrosion properties of a Fe-21.4Cr-6Mn-1.5Ni-0.24N-0.6Mo duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 497, n. 1–2, p. 501–504. 2008.
- 41 HIRTH, J. P. Dislocations. *In: Physical metallurgy*. Amsterdam, Países Baixos: Elsevier, 1996. p. 1831–1875.
- 42 SMALLMAN, R.; NGAN, A. H. W. **Modern physical metallurgy**. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2014.
- 43 OLSON, G. B.; COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 12, p. 1897–1904. 1976.
- 44 OLSON, G. B.; COHEN, M. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations. **Journal of the Less Common Metals**, v. 28, n. 1, p. 107–118. 1972.
- 45 SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 7, p. 1345–1351. 1975.
- 46 RIBAMAR, G. G. *et al.* Study of the relationship between stacking fault energy and microstructure in different compositions of Fe-Mn steels produced by weld deposit. **IOP Series: Materials Science and Engineering**, v. 668, n. 1. 2019.
- 47 TAVARES, S. S. M. *et al.* Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 381–385. 2014.
- 48 GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. High nitrogen steels. *In: Journal of Chemical Information and Modeling*. Heidelberg, Alemanha: Springer Berlin, p. 1689–1699. (Engineering Materials; v. 53). 1999.
- 49 GONG, Y. L. *et al.* The influence of strain rate, deformation temperature and stacking fault energy on the mechanical properties of Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 583, p. 199–204. 2013.
- 50 BYUN, T. S. On the stress dependence of partial dislocation separation and deformation microstructure in austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, v. 51, n. 11, p. 3063–3071. 2003.
- 51 ADLER, P. H.; OLSON, G. B.; OWEN, W. S. Strain hardening of Hadfield manganese steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, n. 10, p. 1725–1737. 1986.
- 52 OLSON, G. B.; COHEN, M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 4, p. 791–795. 1975.

- 53 OLSON, G. B.; COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC $\rightarrow$ BCC and other martensitic transformations. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 11, p. 1905–1914. 1976.
- 54 YOO, J. D.; PARK, K. T. Microband-induced plasticity in a high Mn-Al-C light steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 496, n. 1–2, p. 417–424. 2008.
- 55 WANG, C. *et al.* Deformation microstructures and strengthening mechanisms of an ultrafine grained duplex medium-Mn steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 562, p. 89–95. 2013.
- 56 HWANG, S. W. *et al.* Tensile deformation of a duplex Fe-20Mn-9Al-0.6C steel having the reduced specific weight. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 5196–5203. 2011.
- 57 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, p. 150–155. 2013.
- 58 BASSANI, P. *et al.* Characterization of a cold-rolled 2101 lean duplex stainless steel. **Microscopy and Microanalysis**, v. 19, p. 988–995. 2013.
- 59 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. 46, p. 577–5786. 2015.
- 60 KIM, R.; BAE, C.; KIM, J. Initial deformation behaviors in lean duplex stainless steel. **Metals (Basel)**, v. 10, p. 1–14. 2020.
- 61 RÉMY, L.; PINEAU, A. Twinning and strain-induced F.C.C. $\rightarrow$ H.C.P. transformation on the mechanical properties of CoNiCrMo alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 26, p. 123–132. 1976.
- 62 RÉMY, L. Interaction between slip and twinning systems and the influence of twinning on the mechanical behavior of FCC metals and alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 12 A, p. 387–408. 1981.
- 63 ALLAIN, S.; CHATEAU, J. P.; BOUAZIZ, O. A physical model of the twinning-induced plasticity effect in a high manganese austenitic steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 387–389, p. 143–147. 2004.
- 64 LEE, T. H. *et al.* Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels. **Acta Materialia**, v. 58, p. 3173–3186. 2010.
- 65 DE COOMAN, B. C. High Mn TWIP steel and medium Mn steel. *In: Automotive steels: design, metallurgy, processing and applications*. Duxford, Reino Unido: Woodhead Publishing, 2017. p.317–385.

- 66 SABERIPOUR, S. *et al.* Interplay of austenite and ferrite deformation mechanisms to enhance the strength and ductility of a duplex low-density steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 755–768, 2022.
- 67 REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 38, n. 6, p. 567–571. 1998.
- 68 CHIU, P. K. *et al.* Low-cycle fatigue-induced martensitic transformation in SAF 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, n. 1–2, p. 349–359. 2005.
- 69 ÖRNEK, C. *et al.* Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel – towards understanding the effects of microstructure and strain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 12543–12555. 2018.
- 70 ÖRNEK, C.; ENGELBERG, D. L. An experimental investigation into strain and stress partitioning of duplex stainless steel using digital image correlation, x-ray diffraction and scanning Kelvin probe force microscopy. **Journal of Strain Analysis for Engineering Design**, v. 51, n. 3, p. 207–219. 2016.
- 71 JOHANSSON, J.; ODÉN, M. Load sharing between austenite and ferrite in a duplex stainless steel during cyclic loading. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 6, p. 1557–1570. 2000.
- 72 ZENER, C.; HOLLOMON, J. H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel. **Journal of Applied Physics**, v. 15, n. 1, p. 22–32. 1944.
- 73 BALANCIN, O.; HOFFMANN, W. A. M.; JONAS, J. J. Influence of microstructure on the flow behavior of duplex stainless steels at high temperatures. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 31, n. 5, p. 1353–1364. 2000.
- 74 LI, Y. S. *et al.* Effect of the Zener-Hollomon parameter on the microstructures and mechanical properties of Cu subjected to plastic deformation. **Acta Materialia**, v. 57, n. 3, p. 761–772. 2009.
- 75 ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **ASM handbook vol. 8: Mechanical testing and evaluation**. Materials Park: ASM International, 2000.
- 76 KULA, E. B.; DESISTO, T. S. **Behavior of materials at cryogenic temperatures. ASTM STP 387**. West Conshohocken, EUA: ASTM International, 1966.
- 77 LIU, J.; KAOUMI, D. Use of in-situ TEM to characterize the deformation-induced martensitic transformation in 304 stainless steel at cryogenic temperature. **Materials Characterization**, v. 136, p. 331–336. 2018.

- 78 HAN, W. *et al.* Deformation behavior of austenitic stainless steel at deep cryogenic temperatures. **Journal of Nuclear Materials**, v. 504, p. 29–32. 2018.
- 79 CZARKOWSKI, P. *et al.* Strength of nanostructured austenitic steel 316LN at cryogenic temperatures. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 568. 2014.
- 80 MÜLLNER, P. *et al.* Brittle fracture in austenitic steel. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 7, p. 2211–2217. 1994.
- 81 MEYERS, M. A.; VÖHRINGER, O.; LUBARDA, V. A. The onset of twinning in metals: A constitutive description. **Acta Materialia**, v. 49, n. 19, p. 4025–4039. 2001.
- 82 VEHOFF, H. Hydrogen related material problems. *In: Hydrogen in metals III*. Heidelberg, Alemanha: Springer Berlin, 2007. p.215–278.
- 83 POPOV, B. N.; LEE, J. W.; DJUKIC, M. B. Hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking. *In: Handbook of environmental degradation of materials*. Norwich, Reino Unido: William Andrew Publishing, 2018. p. 133–162.
- 84 BARNOUSH, A. **Hydrogen embrittlement revisited by in-situ electrochemical nanoindentation**. Aachen, Alemanha: Shaker Verlag, 2008.
- 85 DJUKIC, M. B. *et al.* Hydrogen embrittlement of industrial components: prediction, prevention, and models. **Corrosion**, v. 72, n. 7, p. 943–961. 2016.
- 86 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. 14, n. 51, p. 449–458. 2020.
- 87 BARNOUSH, A.; ZAMANZADE, M.; VEHOFF, H. Direct observation of hydrogen-enhanced plasticity in super duplex stainless steel by means of in situ electrochemical methods. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 5, p. 242–245. 2010.
- 88 HIRTH, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 11, n. 6, p. 861–890. 1980.
- 89 KIM, Y. *et al.* Hydrogen softening in the thin plate of microcrystalline 316L stainless steel. **Steel Research International**, v. 84, n. 8, p. 812–817. 2013.
- 90 RUDOMILOVA, D.; PROŠEK, T.; LUCKENEDER, G. Techniques for investigation of hydrogen embrittlement of advanced high strength steels. **Corrosion Reviews**, v. 36, n. 5, p. 413–434. 2018.

- 91 MEROUFEL, A. A. Environmentally assisted cracking of stainless steels in desalination. *In: Corrosion and fouling control in desalination industry*. Cham, Suíça: Springer International Publishing, 2020. p. 153–173.
- 92 LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, v. 30, n. 3–4, p. 105–123. 2012.
- 93 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.
- 94 LYNCH, S. P. Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A new approach. **Scripta Materialia**, v. 65, n. 10, p. 851–854. 2011.
- 95 LYNCH, S. P. Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking. **Metallography**, v. 23, n. 2, p. 147–171. 1989.
- 96 BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity - A mechanism for hydrogen-related fracture. **Materials Science and Engineering A**, v. 176, n. 1–2, p. 191–202. 1994.
- 97 LYNCH, S. P. Mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking: current status, issues, and suggestions for further work. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 44, n. 3, p. 1209–1229. 2013.
- 98 KNOP, M.; BIRBILIS, N.; LYNCH, S. Effects of waveform and cycle period on corrosion-fatigue crack growth in cathodically protected high-strength steels. **Advanced Materials Research**, v. 891–892, p. 211–216. 2014.
- 99 LEE, S. M.; LEE, J. Y. Trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel. **Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 17 A, n. 2, p. 181–187. 1986.
- 100 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.
- 101 BHADESHIA, H. K. D. H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. **ISI International**, v. 56, n. 1, p. 24–36. 2016.
- 102 PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, I. M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 11, p. 1571–1580. 1978.
- 103 DABAH, E.; LISITSYN, V.; ELIEZER, D. Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 18–19, p. 4851–4857. 2010.

- 104 TURK, A. *et al.* Quantification of hydrogen trapping in multiphase steels: Part I – Point traps in martensite. **Acta Materialia**, v. 194, p. 118–133. 2020.
- 105 ABRAMOV, E.; ELIEZER, D. Trapping of hydrogen in helium-implanted metals. **Journal of Materials Science Letters**, v. 7, n. 2, p. 108–110. 1988.
- 106 SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 451–459. 2017.
- 107 KUMNICK, A. J.; JOHNSON, H. H. Deep trapping for hydrogen in iron. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 1, p. 33–39. 1980.
- 108 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.
- 109 KROM, A. H. M.; KOERS, R. W. J.; BAKKER, A. Hydrogen transport near a blunting crack tip. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 47, n. 4, p. 971–992. 1999.
- 110 ORIANI, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. **Acta Metallurgica**, v. 18, n. 1, p. 147–157. 1970.
- 111 MINE, Y.; TSUMAGARI, T.; HORITA, Z. Hydrogen trapping on lattice defects produced by high-pressure torsion in Fe-0.01 mass% C alloy. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 5, p. 552–555. 2010.
- 112 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.
- 113 MICHLER, T.; NAUMANN, J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various BCC steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 2, p. 821–832. 2010.
- 114 TSAI, W. T.; CHOU, S. L. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 42, n. 10, p. 1741–1762. 2000.
- 115 SAN MARCHI, C. *et al.* Mechanical properties of super duplex stainless steel 2507 after gas phase thermal precharging with hydrogen. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, n. 11, p. 2763–2775. 2007.
- 116 YIN, L. *et al.* Synergistic effect of cold work and hydrogen charging on the pitting susceptibility of 2205 duplex stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 328, p. 135081. 2019.
- 117 THOMAS, S. *et al.* The effect of absorbed hydrogen on the corrosion of steels: Review, discussion, and implications. **Corrosion**, v. 73, n. 4, p. 426–436. 2017.

- 118 WOOLLIN, P.; GREGORI, A. UNS S82441 – Avoiding hydrogen embrittlement stress cracking of ferritic austenitic stainless steels under cathodic protection. *In: 23rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING*, 2004, Vancouver, Canadá. **Anais** [...]. Nova York, EUA: ASME, 2004. p. 777–784.
- 119 BAHRAMI, A.; BOURGEON, A.; CHEAITANI, M. UNS S82441 – Effects of strain rate and microstructure on fracture toughness of duplex stainless steels under hydrogen charging conditions. *In: 23rd JAN VUGTS SYMPOSIUM ON DESIGN METHODOLOGY OF OFFSHORE STRUCTURES; JO PINKSTER SYMPOSIUM ON SECOND ORDER WAVE DRIFT FORCES ON FLOATING STRUCTURES; JOHAN WICHERS SYMPOSIUM ON MOORING OF FLOATING STRUCTURES IN WAVES*, 2011, Rotterdam, Países Baixos. **Anais** [...]. Rotterdam, Países Baixos: ASME, 2011. p. 93–103.
- 120 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. 47, p. 17084–17090. 2015.
- 121 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.
- 122 LAUREYS, A. *et al.* Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD. **Materials Characterization**, v. 112, p. 169–179. 2016.
- 123 CHAI, G. *et al.* Mechanisms of hydrogen induced stress crack initiation and propagation in super duplex stainless steels. **Steel Research International**, v. 80, n. 7, p. 482–487. 2009.
- 124 OLDEN, V. *et al.* FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 1156–1163. 2014.
- 125 LUU, W. C.; LIU, P. W.; WU, J. K. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 44, n. 8, p. 1783–1791. 2002.
- 126 TURNBULL, A.; LEMBACH-BEYLEGAARD, E.; HUTCHINGS, R. B. Hydrogen transport in SAF 2205 and SAF 2507 duplex stainless steels. *In: NATIONAL PHYSICAL LABORATORY: Hydrogen transport and cracking in metals*. Teddington, Reino Unido: CRC Press, 1994. p. 268–279.
- 127 ZAKROCZYMSKI, T.; OWCZAREK, E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel. **Acta Materialia**, v. 50, n. 10, p. 2701–2713. 2002.
- 128 CLAEYS, L. *et al.* Electrochemical hydrogen charging of duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 75, n. 8, p. 880–887. 2019.

- 129 OWCZAREK, E.; ZAKROCZYMSKI, T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel. **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 3059–3070. 2000.
- 130 SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Hydrogen trapping mechanism of different duplex stainless steels alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 280–286. 2015.
- 131 BAI, Y. *et al.* Hydrogen embrittlement behaviors of ultrafine-grained 22Mn-0.6C austenitic twinning induced plasticity steel. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 24, p. 4592–4604. 2017.
- 132 HUANG, H.; SHAW, W. J. D. Hydrogen embrittlement interactions in cold-worked steel. **Corrosion**, v. 51, n. 1, p. 30–6. 1995.
- 133 IZUMI, M. T. **Estudo in situ da deformação criogênica de metais CFC de diferentes energias de defeito de empilhamento**. 2018. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.
- 134 SENRA, A. L. T. **In situ study of AISI 304 and AISI 430 stainless steel using synchrotron light**. 2019. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.
- 135 LIAN, J.; JIANG, Z.; LIU, J. Theoretical model for the tensile work hardening behaviour of dual-phase steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 147, n. 1, p. 55–65. 1991.
- 136 DING, H. *et al.* Tensile deformation behavior analysis of low density Fe-18Mn-10Al-xC steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 652, p. 69–76. 2016.
- 137 MOURA, A. N. D. *et al.* Microstructure, crystallographic texture and strain hardening behavior in hot tensile tests of UNS S32304 lean duplex stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1065–1079. 2021.
- 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 JIN, J. E.; LEE, Y. K. Strain hardening behavior of a Fe-18Mn-0.6C-1.5Al TWIP steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 1–2, p. 157–161. 2009.
- 140 CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223–228. 1958.

- 141 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.
- 142 LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 113p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- 143 STANISZ, G. J.; HOLENDER, J. M.; SOŁTYS, J. X-ray diffraction profile analysis of powdered samples. **Powder Diffraction**, v. 4, n. 2, p. 70–73. 1989.
- 144 DAVID, W. I. F. Powder diffraction peak shapes. Parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function. **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, n. 1, p. 63–64. 1986.
- 145 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.
- 146 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of x-ray diffraction. **Journal of Chemical Education**, v. 34, n. 4, p. A178. 1957.
- 147 DE, A. 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.
- 148 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.
- 149 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.
- 150 ZAFRA, A.; BELZUNCE, J.; RODRÍGUEZ, C.; FERNÁNDEZ-PARIENTE, I. hydrogen embrittlement of the coarse grain heat affected zone of a quenched and tempered 42CrMo4 steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 33, p. 16890–16908. 2020.
- 151 VANDER VOORT, G. F. Phase identification by selective etching. **Applied Metallography**, v. 1, p. 1–19. 1986.
- 152 YALÇI, H. K.; EDMONDS, D. V. Application of the hydrogen microprint and the microautoradiography techniques to a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 34, n. 2, p. 97–104. 1995.

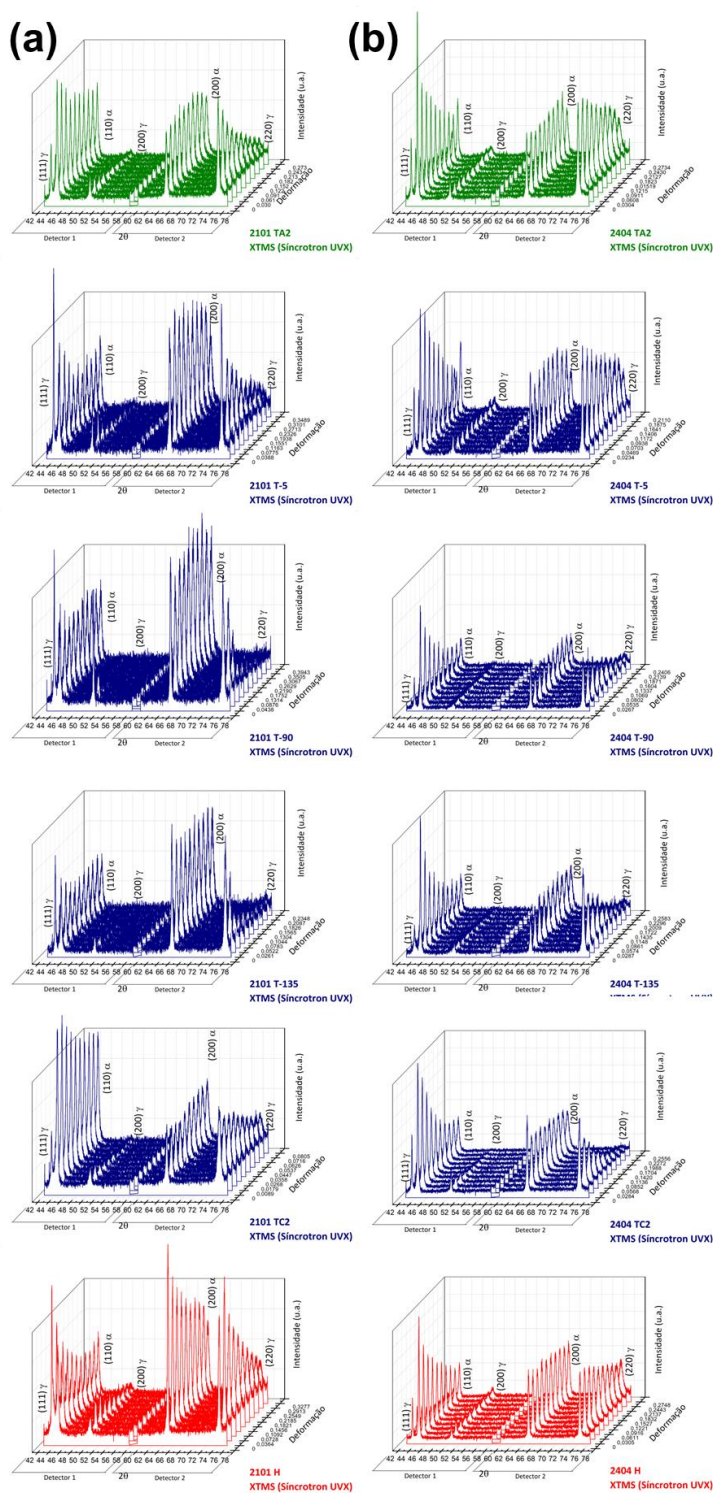
- 153 AKIYAMA, E.; MATSUOKA, S. Hydrogen visualization in steels using ag decoration method. **Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 77, n. 12, p. 622–626. 2013.
- 154 IZUMI, M. T. *et al.* In situ x-ray diffraction analysis of face-centered cubic metals deformed at room and cryogenic temperatures. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 8, p. 4658–4666. 2019.
- 155 WANG, J. J. *et al.* Hydrogen embrittlement of a cold-rolled al-containing medium-Mn steel: Effect of pre-strain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 41, p. 22080–22093. 2020.
- 156 NAGUMO, M.; MATSUDA, H. Function of hydrogen in intergranular fracture of martensitic steels. **Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties**, v. 82, n. 17–18, p. 3415–3425. 2002.
- 157 LI, X. *et al.* Effect of pre-strain on hydrogen embrittlement of high strength steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 616, p. 116–122. 2014.
- 158 HUI, W. *et al.* Influence of cold deformation and annealing on hydrogen embrittlement of cold hardening bainitic steel for high strength bolts. **Materials Science and Engineering A**, v. 662, p. 528–536. 2016.
- 159 LI, X. *et al.* Effect of cathodic hydrogen-charging current density on mechanical properties of prestrained high strength steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 641, p. 45–53. 2015.
- 160 ZAKROCZYMSKI, T.; GLOWACKA, A.; SWIATNICKI, W. Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 47, n. 6, p. 1403–1414. 2005.
- 161 IACOVIELLO, F.; HABASHI, M.; CAVALLINI, M. Hydrogen embrittlement in the duplex stainless steel Z2CND2205 hydrogen-charged at 200°C. **Materials Science and Engineering A**, v. 224, n. 1–2, p. 116–124. 1997.
- 162 GAVRILJUK, V. G.; SHIVANYUK, V. N.; SHANINA, B. D. Change in the electron structure caused by C, N and H atoms in iron and its effect on their interaction with dislocations. **Acta Materialia**, v. 53, n. 19, p. 5017–5024. 2005.
- 163 KHERADMAND, N. *et al.* Effect of hydrogen on the hardness of different phases in super duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 704–712. 2016.
- 164 TSONG-PYNG, P.; ALTSTETTER, C. J. Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels. **Acta Metallurgica**, v. 34, n. 9, p. 1771–1781. 1986.

- 165 LIANG, X. *et al.* Using transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope to quantify geometrically necessary dislocation density at the nanoscale. **Ultramicroscopy**, v. 197, p. 39–45. 2019.
- 166 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, n. 10–11, p. 2738–2746. 2010.
- 167 KAKIMOTO, R.; KOYAMA, M.; TSUZAKI, K. EBSD and ECCI based assessments of inhomogeneous plastic strain evolution coupled with digital image correlation. **ISIJ International**, v. 59, n. 12, p. 2334–2342. 2019.
- 168 BARBIER, D. *et al.* EBSD for analysing the twinning microstructure in fine-grained twip steels and its influence on work hardening. **Journal of Microscopy**, v. 235, n. 1, p. 67–78. 2009.
- 169 KOYAMA, M.; SAWAGUCHI, T.; TSUZAKI, K. Twip effect and plastic instability condition in an Fe-Mn-C austenitic steel. **ISIJ International**, v. 53, n. 2, p. 323–329. 2013.
- 170 AKIYAMA, E. *et al.* Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in an Fe–Mn–C austenitic steel. **Scripta Materialia**, v. 66, n. 7, p. 459–462. 2011.
- 171 KOYAMA, M. *et al.* Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging. **Acta Materialia**, v. 61, n. 12, p. 4607–4618. 2013.
- 172 RYU, J. H. *et al.* Effect of aluminium on hydrogen-induced fracture behaviour in austenitic Fe-Mn-C steel. **Proceedings of the London Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 469, n. 2149. 2013.
- 173 SEITA, M. *et al.* The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement. **Nature Communications**, v. 6. 2015.
- 174 OGAWA, Y. *et al.* Pronounced transition of crack initiation and propagation modes in the hydrogen-related failure of a ni-based superalloy 718 under internal and external hydrogen conditions. **Corrosion Science**, v. 161, p. 108–186. 2019.
- 175 MICHLER, T. *et al.* Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16231–16246. 2012.
- 176 HE, Y. *et al.* Effect of hydrogen atom and hydrogen filled vacancies on stacking fault energy in γ -Fe by first-principles calculations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 31, p. 17136–17145. 2019.

- 177 ZUCCI, F. *et al.* Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 2, p. 522–530. 2006.
- 178 LI, X. *et al.* Effect of hydrogen charging time on hydrogen blister and hydrogen-induced cracking of pure iron. **Corrosion Science**, v. 181, p. 109–200. 2021.
- 179 MOHAMMADI, A. *et al.* Hydrogen-assisted failure in a bimodal twinning-induced plasticity steel: Delamination events and damage evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 4, p. 2492–2502. 2018.
- 180 FINDLEY, K. O.; O'BRIEN, M. K.; NAKO, H. Critical assessment: Mechanisms of hydrogen induced cracking in pipeline steels. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 31, n. 14, p. 1673–1680. 2015.
- 181 TAKAKUWA, O. *et al.* Hydrogen-induced ductility loss of precipitation-strengthened Fe-Ni-Cr-based superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 739, p. 335–342. 2019.
- 182 KOYAMA, M. *et al.* Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel. **Acta Materialia**, v. 70, p. 174–187. 2014.
- 183 KUMAMOTO, T. *et al.* Evolution of quasi-brittle hydrogen-assisted damages in a dual-phase steel. **Materials Transactions**, v. 60, n. 11, p. 2368–2377. 2019.
- 184 MAEDA, M. Y. *et al.* Hydrogen-assisted damage evolution in nitrogen-doped duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 2716–2728. 2021.
- 185 KOYAMA, M. *et al.* Gaseous hydrogen embrittlement of a Ni-free austenitic stainless steel containing 1 mass% nitrogen: Effects of nitrogen-enhanced dislocation planarity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 16, p. 10209–10218. 2020.
- 186 KUBOTA, S.; XIA, Y.; TOMOTA, Y. Work-hardening behavior and evolution of dislocation-microstructures in high-nitrogen bearing austenitic steels. **ISI International**, v. 38, n. 5, p. 474–481. 1998.
- 187 HABIB, K. *et al.* Dislocation motion at a fatigue crack tip in a high-nitrogen steel clarified through in situ electron channeling contrast imaging. **Materials Characterization**, v. 158, p. 109930. 2019.
- 188 DJUKIC, M. B. *et al.* The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 216, p. 10652–10658. 2019.

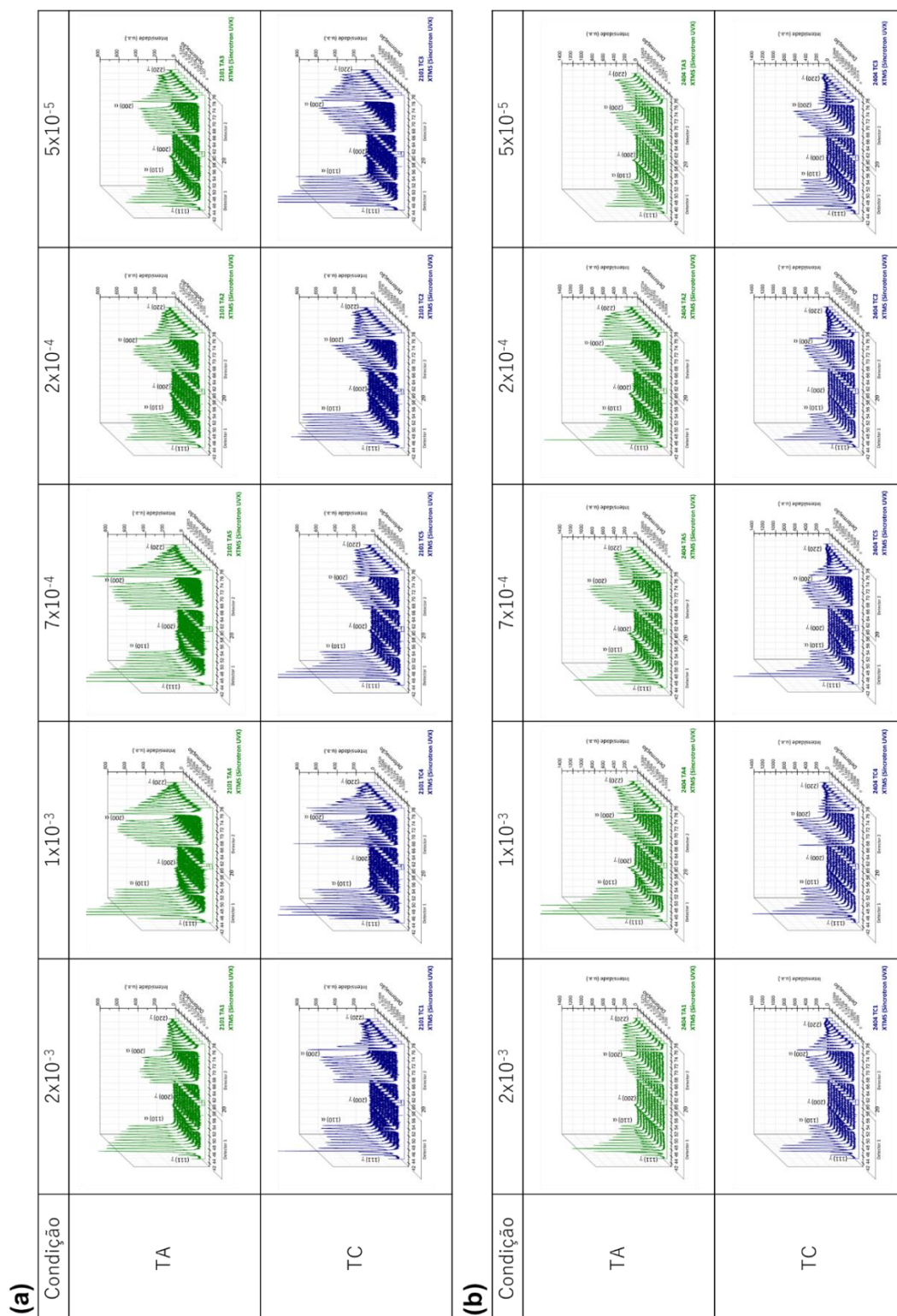
- 189 NAGAO, A. *et al.* Hydrogen-enhanced-plasticity mediated decohesion for hydrogen-induced intergranular and “quasi-cleavage” fracture of lath martensitic steels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 112, p. 403–430. 2018.

ANEXO A - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ENSAIADAS NA LINHA XTMS, NA CONDIÇÃO DE TAXA DE DEFORMAÇÃO INICIAL CONSTANTE E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (TA, -5, -90, -135, -180 °C E HIDROGENADA) DOS ENSAIOS DO DUPLEX (A) 2101 E (B) 2404.



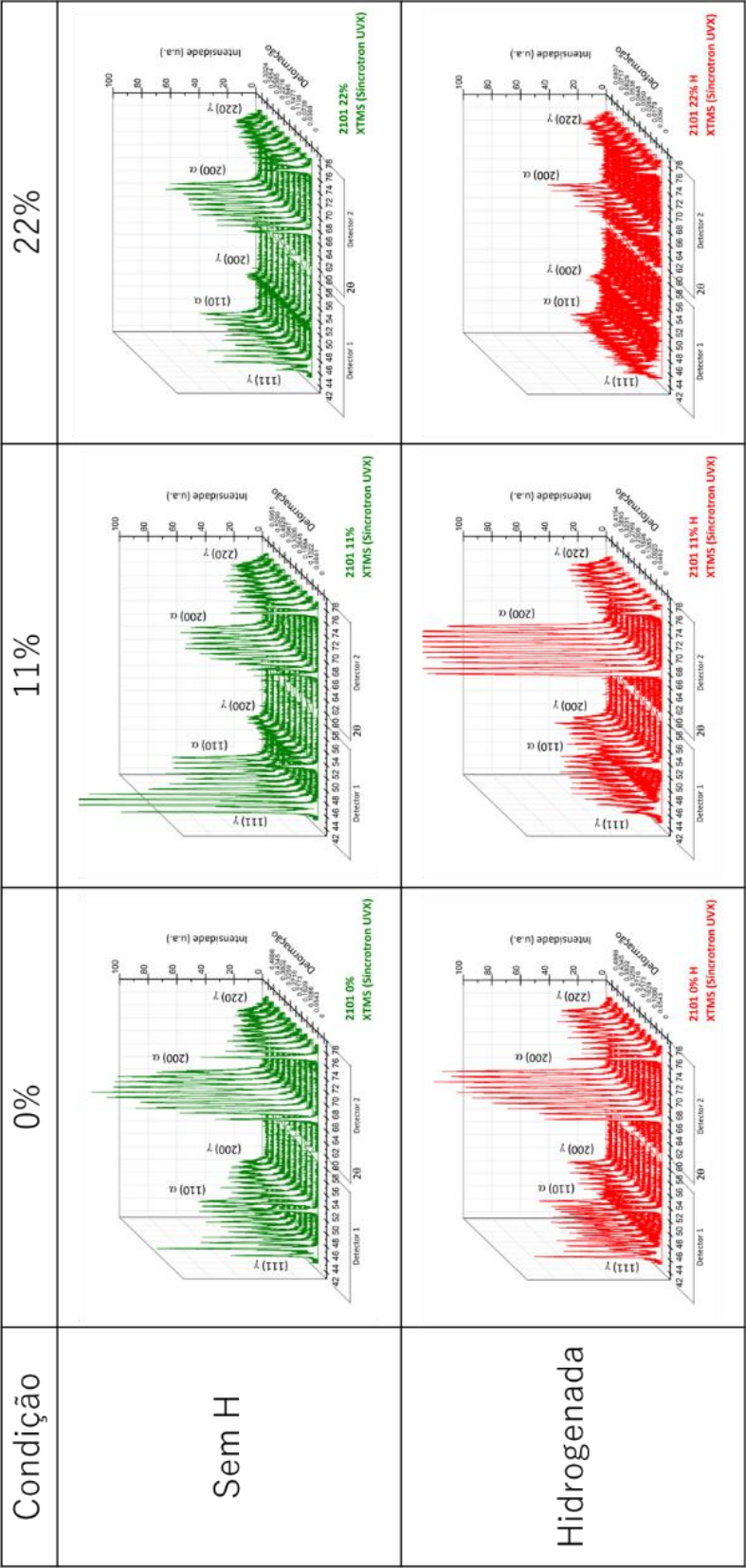
Fonte: A autora.

ANEXO B - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ENSAIADAS NA LINHA XTMS, NA CONDIÇÃO DE TEMPERATURA DE ENSAIO CONSTANTE E VARIAÇÃO DA TAXA DE DEFORMAÇÃO INICIAL DOS ENSAIOS DO DUPLEX (A) 2101 E (B) 2404.



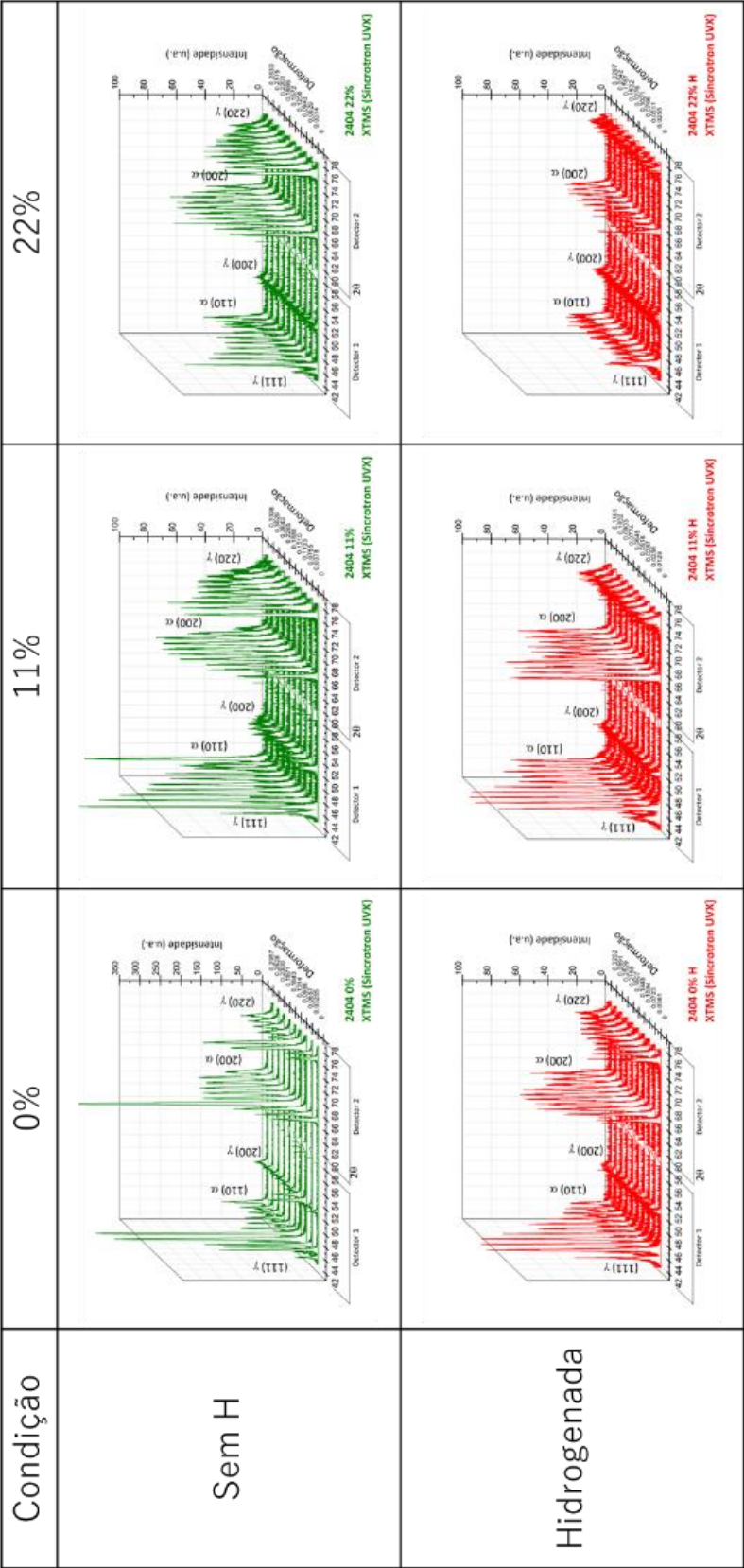
Fonte: A autora.

ANEXO C - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS FULL-SIZE DO DUPLEX 2101 ENSAIADAS NA LINHA XTMS.



Fonte: A autora.

ANEXO D - PERFIS DE DIFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS FULL-SIZE DO DUPLEX 2404 ENSAIADAS NA LINHA XTMS.



Fonte: A autora.