

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

MARCEL TADASHI IZUMI

**ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENÍTICOS**

PONTA GROSSA

2024

MARCEL TADASHI IZUMI

**ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENÍTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

PONTA GROSSA

2024

Izumi, Marcel Tadashi
199 Estudo da fragilização por hidrogênio de aços inoxidáveis austeníticos /
Marcel Tadashi Izumi. Ponta Grossa, 2024.
147 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

1. Fragilização - Hidrogênio. 2. Aços inoxidáveis austeníticos. 3. Difração -
Raios X. 4. Pré-deformação. 5. Evolução microestrutural. I. Cintho, Osvaldo
Mitsuyuki. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais. III.T.


CDD: 620.11

MARCEL TADASHI IZUMI


ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.


Ponta Grossa, 05 de abril de 2024.

Documento assinado digitalmente
 OSVALDO MITSUYUKI CINTHO
Data: 21/05/2024 18:03:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho (Orientador)
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

Documento assinado digitalmente
 DANIELLE CRISTINA CAMILO MAGALHAES
Data: 17/04/2024 16:55:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dra. Danielle Cristina Camilo Magalhães
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Documento assinado digitalmente
 **Marcio Roberto da Rocha**
Data: 19/04/2024 10:08:00-0300
CPF: ***.290.389-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Documento assinado digitalmente
 GELSON BISCAIA DE SOUZA
Data: 17/04/2024 18:33:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

Documento assinado digitalmente
 EVALDO TONIOLO KUBASKI
Data: 19/04/2024 10:19:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

AGRADECIMENTOS

A realização desta pesquisa não seria possível sem a colaboração de diversas pessoas, às quais expresso imensa gratidão:

Ao meu orientador, Prof. Osvaldo M. Cintho, pelo direcionamento da pesquisa, auxílio na condução dos experimentos, paciência e amizade.

Aos amigos Ana L. T. Senra, Letícia F. Starck, Maurício de Castro, Milene Y. Maeda e Ricardo S. Namur, pelo imprescindível auxílio na condução do projeto e, sobretudo, pela amizade e companheirismo durante a jornada.

Aos amigos e professores Edson C. Grzebielucka, Fabricio L. Grzebielucka, Pedro H. F. de Oliveira, Prof. Selaucio V. Junior, Prof. Kahl D. Zilnyk e Prof. Marcio F. Hupalo pelo imenso auxílio com o tratamento de dados, pelas valiosas dicas, discussões de resultados, e amizade.

Aos amigos e professores Prof. Heliety R. B. Barreto, Prof. Sandra M. K. Tramontim, Prof. Denilson J. M. de Aguiar e Prof. Ivanir L. de Oliveira, sempre muito atenciosos, por nos receberem na UTFPR para condução dos experimentos e pelas importantes discussões de resultados e ideias.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG – PPGECM, e equipe, em especial, ao Dr. Milton Michel e à Selma C. Borato.

Ao C-LabMu e ao CNPEM, por disponibilizarem as instalações e pela colaboração.

Ao Dr. Pedro Craidy (*in memoriam*) e à Petrobras, pelo financiamento do projeto e da pesquisa.

A meus pais Miriam e Mário, e a todos os familiares e amigos que contribuíram direta ou indiretamente com a pesquisa.

RESUMO

Aços inoxidáveis austeníticos são geralmente resistentes à fragilização por hidrogênio devido à maior solubilidade e menor difusividade de hidrogênio na austenita. Entretanto, em algumas aplicações são requeridos certos níveis de deformação para se atingir maior resistência mecânica, o que pode modificar a difusividade e o aprisionamento de hidrogênio na microestrutura destes aços. O entendimento da interação do hidrogênio com as microestruturas de deformação, como estruturas de discordâncias, maclas de deformação e martensitas induzidas por deformação é fundamental na busca por níveis de deformação e rotas de processamento seguros. Neste trabalho, foram estudados dois aços inoxidáveis austeníticos, AISI 304 e AISI 316L, com diferentes graus de pré-deformação por laminação (0%, 22%, 33%, 44% e 55%) e hidrogenados por carregamento catódico. Técnicas avançadas de caracterização microestrutural foram utilizadas, como a difração de raios X simultânea à deformação (*in situ*), realizada no anel síncrotron do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM, Brasil), permitindo explorar os efeitos do hidrogênio difundido durante a evolução microestrutural na deformação. A avaliação dos índices de fragilização mostrou inflexões nos graus de pré-deformação de 22% e 33% do aço 316L e 33% do aço 304, associados à diminuição da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio. As condições de processamento e as microestruturas de deformação foram correlacionadas aos efeitos benéficos de baixos graus de deformação na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio destas ligas (como a retenção de hidrogênio na camada hidrogenada, pequenas quantidades de maclas de deformação e de martensitas induzidas por deformação, uma textura com maior aleatoriedade, a introdução de tensões compressivas na superfície durante a laminação e o aumento da densidade de discordâncias) com efeitos prejudiciais de elevados graus de deformação (o coalescimento de martensita α' , o aumento da maclação mecânica, o surgimento de componentes de textura prejudiciais e o aumento nos níveis de heterogeneidades geradas na laminação). Estes efeitos, se controlados, permitem a definição de estratégias de prevenção da fragilização por hidrogênio e o desenvolvimento de ligas mais resistentes.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, aços inoxidáveis austeníticos, difração de raios X, pré-deformação, evolução microestrutural.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are usually resistant to hydrogen embrittlement due to higher solubility and lower hydrogen diffusivity in the austenite. However, in some applications, certain levels of deformation are required to obtain higher mechanical resistance, which can modify the diffusivity and hydrogen trapping in the microstructure of these steels. Understanding the interaction of hydrogen with deformation microstructures, such as dislocation structures, deformation twins, and strain-induced martensites, is fundamental in the search for safe deformation levels and processing routes. In this work, two austenitic stainless steels, AISI 304 and AISI 316L, were studied with several degrees of pre-strain by rolling (0%, 22%, 33%, 44% and 55%) and hydrogenated by cathodic charging. Advanced microstructural characterization techniques were used, such as X-ray diffraction simultaneously with strain (in situ), carried out in the synchrotron ring of the National Center for Research in Energy and Materials (CNPEM, Brazil), allowing the exploration of the effects of hydrogen diffused during microstructural evolution in deformation. The evaluation of hydrogen embrittlement indexes showed slopes in pre-strain degrees of 22% and 33% in the AISI 316L steel and 33% in the AISI 304 steel, associated with a decrease in susceptibility to hydrogen embrittlement. Both processing conditions and deformation microstructures were related to beneficial effects of low degrees of deformation on the hydrogen embrittlement susceptibility (such as the hydrogen retention in the hydrogenated layer, lower amounts of mechanical twins and strain-induced martensites, a more random texture, the introduction of compressive stresses on the surface during rolling, and the increase in the dislocations density) with detrimental effects resulting from high degrees of deformation (the coalescence of α' -martensite, increased mechanical twinning, the emergence of harmful texture components, and the increase of heterogeneities generated in rolling). These effects, if controlled, allow the definition of strategies to prevent hydrogen embrittlement and the development of more resistant alloys.

Keywords: Hydrogen embrittlement, austenitic stainless steels, X-ray diffraction, pre-strain, microstructural evolution.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIDE	<i>Adsorption-induced dislocation emission</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Cúbica de corpo centrado (estrutura)
CFC	Cúbica de face centrada (estrutura)
CHGE	<i>Carrier hot gas extraction</i>
C-LabMu	Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CSL	<i>Coincidence site lattice</i>
DIC	<i>Differential interference contrast</i>
DIM	<i>Deformation-induced martensite</i>
DRX	Difração de raios X
DS	Discordâncias
DSI	<i>Dynamic system inc.</i>
EBS	<i>Electron backscattered diffraction</i>
EDE	Energia de defeito de empilhamento
FDO	Função distribuição de orientações
FE	Falha de empilhamento
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
GND	<i>Geometrically necessary dislocation</i>
HAC	<i>Hydrogen-assisted cracking</i>
HAR	<i>Hydrogen affected region</i>
HB	Dureza Brinell
HC	Hexagonal Compacta (estrutura)
HDDW	<i>Highly dense dislocation wall</i>
HE	<i>Hydrogen embrittlement</i>
HEDE	<i>Hydrogen-enhanced decohesion</i>
HEE	<i>Hydrogen environment embrittlement</i>
HELP	<i>Hydrogen-enhanced localized plasticity</i>
HESIV	<i>Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy</i>
HRB	Dureza Rockwell B
HSC	<i>Hydrogen stress cracking</i>
IGF	<i>Inert gas fusion</i>
IHE	<i>Internal hydrogen embrittlement</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (<i>field emission gun</i>)
ODF	<i>Orientation distribution function</i>
PH	<i>Precipitation Hardening</i>
PREN	<i>Pitting resistance equivalent number</i>
REH	Reação de evolução de hidrogênio
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SAM	<i>Stress-assisted martensite</i>
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SIM	<i>Strain-induced martensite</i>
SSC	<i>Sulfide stress cracking</i>
TRIP	<i>Transformation-induced plasticity</i>
UDW	<i>Ultra-deep water</i>
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UVX	Primeiro anel síncrotron do CNPEM
XTMS	<i>X-ray scattering and thermo-mechanical simulation station</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

FASES

α	Ferrita
α'	Martensita α'
γ	Austenita
δ	Ferrita delta
$\delta-Ni_3Nb$	Fase $-Ni_3Nb$
ε	Martensita ε
γ'	Fase γ'
γ''	Fase γ''
γ^*	Fase γ^*
η	Fase η (de Laves)
$\eta-Ni_3Ti$	Fase $\eta-Ni_3Ti$
μ	Fase μ
σ	Fase σ
χ	Fase χ
G	Fase G
R	Fase R

FIBRAS

<i>fibra α</i>	Fibra de textura cristalográfica
<i>fibra β</i>	Fibra de textura cristalográfica
<i>fibra γ</i>	Fibra de textura cristalográfica
<i>fibra τ</i>	Fibra de textura cristalográfica

SÍMBOLOS

β	Largura do pico de difração
β_C	Alargamento referente ao tamanho de cristalitos
β_f	Largura intrínseca do pico de difração
β_g	Largura instrumental do pico de difração
β_h	Largura experimental do pico de difração
β_S	Alargamento do pico de difração referente à microdeformação da rede
Δ	Variação
ε	Deformação de engenharia
ε'	Deformação da amostra
ε^*	Microdeformação máxima
ε_{eq}	Deformação equivalente em tração
ε_v	Deformação verdadeira
$\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$	Microdeformação quadrática média
η	Microdeformação aparente
θ	Ângulo de difração
θ_{OBS}	Ângulo observado
λ	Comprimento de onda da radiação
μ	Coefficiente de absorção de massa
μ'	Coefficiente linear de absorção
v	Volume da célula unitária
ρ	Densidade de discordâncias
ρ^*	Densidade do material
σ	Tensão de engenharia
σ_v	Tensão verdadeira
$\Sigma 3$	Contorno CSL
φ_2	Ângulo de rotação (notação de Bunge)
ω	Ângulo do feixe incidente

a, c	Parâmetros de rede
A	Fator absorção
A'	Área da seção transversal do raio incidente
A_0^*	Área inicial da seção transversal do corpo de prova na área útil
A_f^*	Área final da seção transversal do corpo de prova na área útil (fratura)
AT	Alongamento total
b	Vetor de burgers
C	Concentração de hidrogênio
d	Profundidade de penetração de hidrogênio ou espessura da camada hidrogenada
D	Coeficiente de difusão de hidrogênio
d_{etd}	Distância entre o detector de raios X e a amostra
D_m	Tamanho médio de cristalitos
E_a	Energia de ativação para dessorção
EDE	Energia de defeito de empilhamento
e	Carga do elétron
e'	Espessura da camada superficial
e^{-2m}	Fator temperatura
f	Fator espalhamento atômico
F	Fator estrutura
h, k, l	Índices de Miller
h_f	Espessura final
h_0	Espessura de fresamento ou inicial
I	Intensidade do feixe
I_0	Intensidade do raio incidente
I_{OBS}	Intensidade do feixe medida
j_c	Densidade de corrente
K	Constante
K'	Constante que representa o fator instrumental
l	Comprimento percorrido no interior da amostra pelo feixe incidente
L	Fator de Lorentz
L_ψ	Perda na redução de área (índice de fragilização)
L_δ	Perda no alongamento (índice de fragilização)
LE	Limite de escoamento
LRT	Limite de resistência à tração
m	massa do elétron
M_d	Limite superior, acima do qual não ocorre transformação martensítica
$M_{d30/50}$	T de formação de 50% de martensita α' após uma deformação verdadeira de 30%
M_s	<i>Martensite start temperature</i>
M_s^σ	Limite superior de formação de martensitas assistidas por tensão
n	Expoente de encruamento
NP	Número de mols da fase
\emptyset	Diâmetro do fio
p	Fator multiplicidade
p'	Profundidade de penetração de raios X
P	Fator polarização
Q	Energia de ativação
r	Raio do difratômetro
r_{Fe}	Raio do átomo de ferro
R	Constante universal dos gases
R'	Fator de espalhamento que agrupa os fatores de correção
R_{esp}	Redução de espessura na laminação
RA	Redução de área
t	Tempo
t'	Espessura da amostra
T	Temperatura
U, V, W	Coeficientes da equação de Caglioti
V	Fração volumétrica da fase
V'	Volume de interação de raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	IMPACTOS TECNOLÓGICOS DA PESQUISA	13
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	16
3.2.1	Previsão de fases: influência da composição química	18
3.2.2	Estabilidade da austenita e transformações de fases	23
3.2.3	Propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos	31
3.3	FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	32
3.3.1	Fenômenos e terminologia geral	32
3.3.2	Aprisionamento de hidrogênio (<i>hydrogen trapping</i>)	33
3.3.3	Fontes de hidrogênio e envenenadores (<i>poisons</i>)	35
3.3.4	Mecanismos de fragilização por hidrogênio	36
3.3.4.1	<i>Hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP)</i>	36
3.3.4.2	<i>Adsorption-induced dislocation emission (AIDE)</i>	37
3.3.4.3	<i>Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy (HESIV)</i>	38
3.3.4.4	<i>Hydrogen-enhanced decohesion (HEDE)</i>	38
3.3.4.5	<i>Formação de hidretos metálicos</i>	39
3.3.5	Concentração, difusão de hidrogênio e aspectos fractográficos	39
3.3.6	Índices de fragilização por hidrogênio	44
3.3.7	Efeitos do tamanho de grão, composição e temperatura	44
3.3.8	Prevenção e reversão da fragilização por hidrogênio	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	ANÁLISES QUÍMICAS	46
4.2	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS – LINHA XTMS	46
4.3	ANÁLISE METALOGRAFICA	50
4.4	CARREGAMENTO CATÓDICO	50
4.5	FERRITOSCOPIA E MICRODUREZA	52
4.6	ENSAIOS MECÂNICOS E DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	53
4.6.1	Procedimento de análise de dados obtidos na XTMS	57
4.6.2	Metodologia de tratamento de dados de difração de raios X	58
4.6.2.1	<i>Correção do fator instrumental</i>	58
4.6.2.2	<i>Microdeformação máxima e tamanho de cristalitos</i>	59

4.6.2.3	<i>Tratamento de dados de difração de raios X</i>	61
4.6.2.4	<i>Correções de posição e intensidade</i>	65
4.6.2.5	<i>Quantificação de fases pelo método da comparação direta</i>	65
4.6.2.6	<i>Profundidade de penetração dos raios X (p')</i>	68
4.6.3	Encruamento e o método de Crussard-Jaoul (C-J) modificado.....	69
4.7	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	71
4.8	ANÁLISE POR EBSD	72
4.9	ANÁLISE DE HIDROGÊNIO TOTAL	73
5	RESULTADOS	75
5.1	ANÁLISES QUÍMICAS.....	75
5.2	ANÁLISE METALOGRÁFICA	76
5.3	MICRODUREZA E FERRITOSCOPIA.....	80
5.4	ENSAIOS MECÂNICOS E SUSCETIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO.....	81
5.5	ENCRUAMENTO E ANÁLISE DE CRUSSARD-JAOUL MODIFICADA	86
5.6	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	88
5.7	DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO E CAMADA HIDROGENADA.....	90
5.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	91
5.8.1	Varreduras iniciais de DRX obtidas antes do ensaio mecânico	91
5.8.2	Aquisições de dados de DRX obtidas durante o ensaio mecânico	94
5.9	PREVISÃO DE FASES E ANÁLISE POR EBSD	102
5.9.1	Análise de fases e de orientação cristalográfica	102
5.9.2	Contornos CSL $\Sigma 3$	110
5.9.3	Análise de mesotextura.....	112
5.9.3.1	<i>Condição inicial – como recebido</i>	113
5.9.3.2	<i>Condições de 0% e 33% (hidrogenadas e não hidrogenadas)</i>	115
6	DISCUSSÃO	118
7	CONCLUSÕES	126
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS.....	130

1 INTRODUÇÃO

Na produção e transporte de petróleo por sistemas submarinos utilizando dutos flexíveis, os materiais empregados são submetidos a condições severas de solicitações mecânicas e de corrosão. A difusão de hidrogênio, comum nestas condições de operação, pode resultar na fragilização por hidrogênio dos aços. Dentre os materiais mais utilizados nestas aplicações, os aços inoxidáveis austeníticos se destacam por combinarem durabilidade e resistência mecânica em condições adversas.

Durante a fabricação de componentes em aços inoxidáveis austeníticos são empregados certos níveis de pré-deformação para aumento de resistência mecânica, impactando na difusividade de hidrogênio nestas ligas. Logo, é fundamental o entendimento do papel de cada uma das microestruturas de deformação na difusividade de hidrogênio nestes aços, o que permite aplicar níveis seguros de deformação para ganho de resistência mecânica sem perda expressiva da resistência à fragilização.

Nesta pesquisa, foram selecionadas duas ligas, AISI 304 e AISI 316L, para investigação do efeito da pré-deformação na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio. Importantes técnicas de caracterização química e microestrutural foram utilizadas na análise, dentre elas a difração de raios X simultânea à deformação (*in situ*) utilizando fonte síncrotron, permitindo ampliar a exploração de variáveis que influenciam na difusão de hidrogênio no aço pré-deformado e na deformação subsequente do material.

Em síntese, este estudo visa preencher algumas das lacunas na literatura relacionadas à interação do hidrogênio com as microestruturas dos aços pré-deformados, e tem elevado impacto tecnológico no setor de energia, petróleo e gás natural, por suscitar a busca por estratégias de prevenção da fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis e o desenvolvimento de ligas mais resistentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Identificar a influência de variáveis na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316L pré-deformados e hidrogenados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os aços AISI 304 e AISI 316L no comportamento de fragilização por hidrogênio;
- Desenvolver um método de análise de dados de difração de raios X para tratamento dos dados obtidos na linha XTMS;
- Aplicar métodos de avaliação da concentração e da difusividade de hidrogênio nos aços e correlacionar os resultados com a evolução microestrutural na deformação;
- Analisar a influência da composição química, de aspectos microestruturais desenvolvidos na deformação (densidade de discordâncias, martensitas induzidas por deformação, maclas de deformação e textura cristalográfica) e da pré-deformação por laminação na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio dos aços estudados.

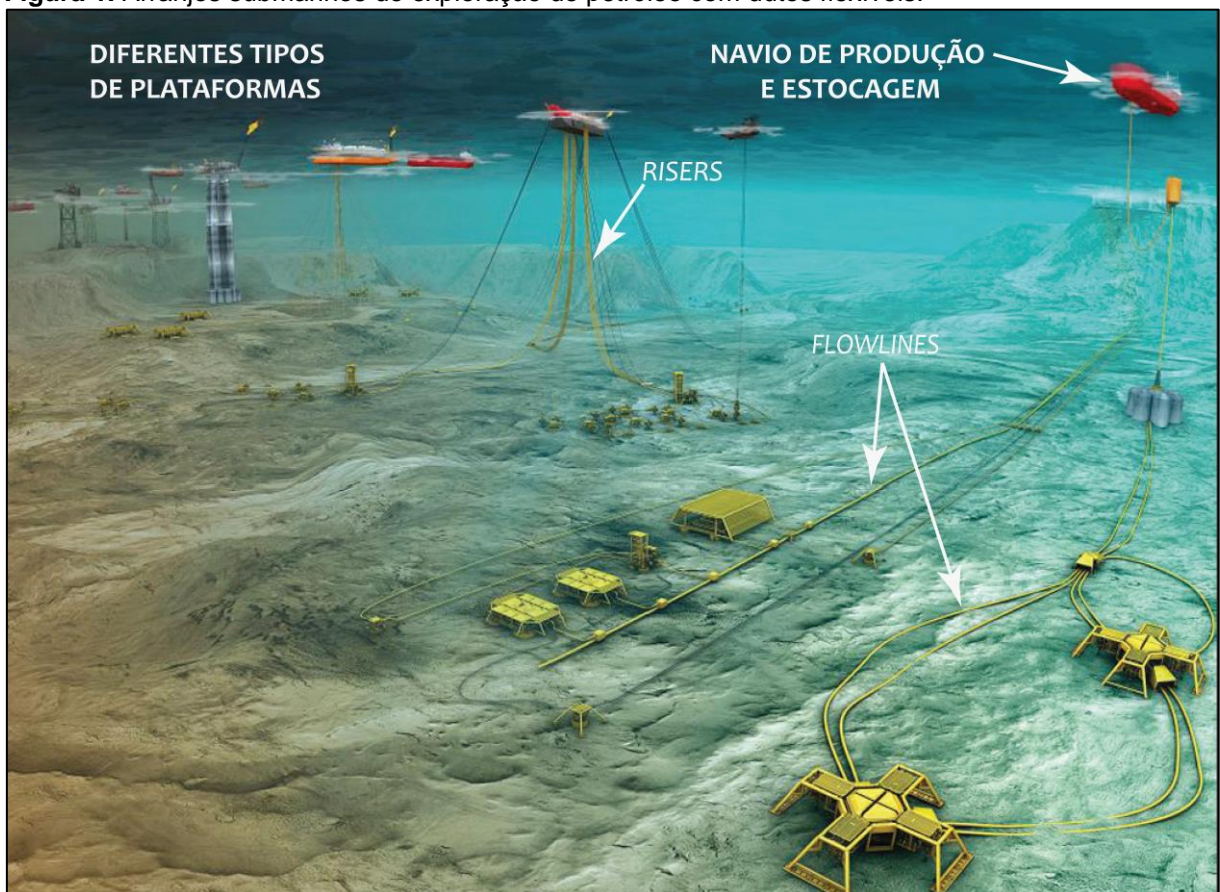
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 IMPACTOS TECNOLÓGICOS DA PESQUISA

Os aços inoxidáveis austeníticos estão entre os aços de maior resistência à fragilização por hidrogênio, sendo requeridos em diversos ambientes, como no armazenamento e transporte de hidrogênio e na exploração de petróleo e gás natural.

No Brasil, os desafios de exploração de petróleo *offshore* ⁴ e no pré-sal têm impactado na pesquisa dos aços inoxidáveis, utilizados por exemplo em composições de dutos flexíveis (*flexible pipes*). Na figura 1 é ilustrado um esquema de arranjos submarinos de exploração de petróleo indicando estes dutos (*risers* e *flowlines*).

Figura 1. Arranjos submarinos de exploração de petróleo com dutos flexíveis.



Fonte: Adaptado de Fellet e Nyborg ².

⁴ Segundo Morais ¹, “o termo *offshore*, no setor de petróleo, refere-se às operações de exploração e de produção efetivadas no mar, isto é, tanto ao longo da costa marítima quanto em alto-mar”.

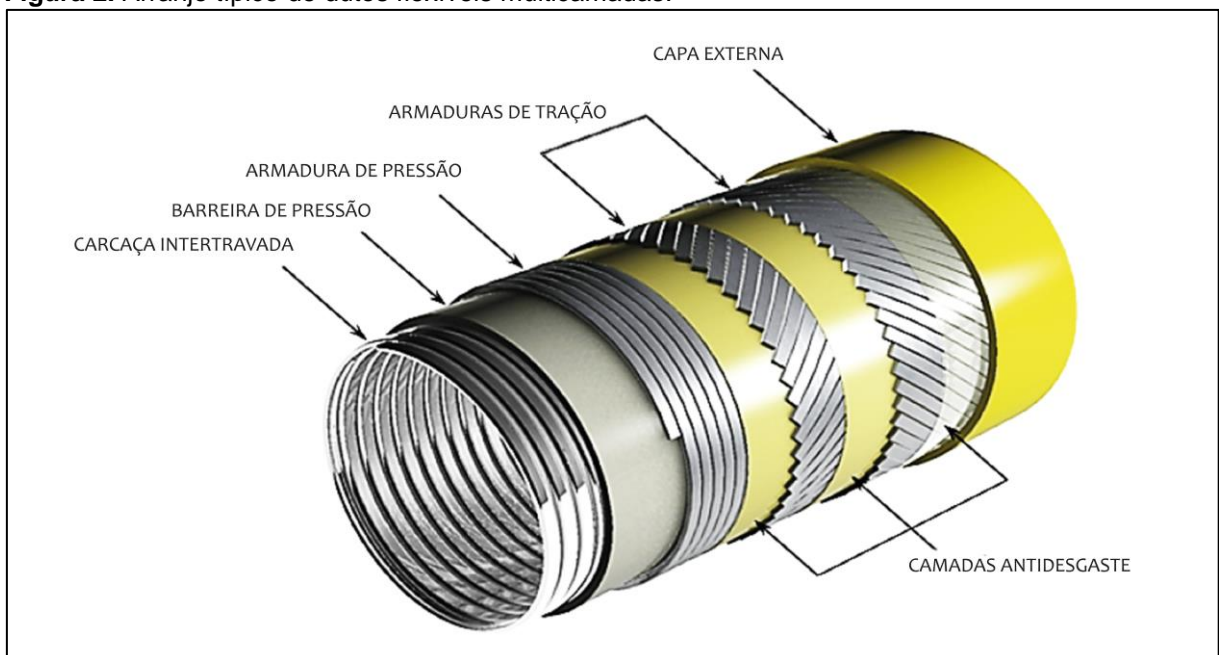
A exploração de petróleo e gás em águas cada vez mais profundas (*UDW – ultra-deep water*) impõe maiores desafios nos projetos de dutos flexíveis, os quais precisam suportar maiores pressões hidrostáticas e carregamentos axiais ³. Além disso, as condições externas (ambiente marítimo) e internas dos dutos (fluidos transportados) são fortemente corrosivas, sendo que os fluidos podem conter substâncias que aceleram a fragilização por hidrogênio.

A carcaça intertravada (*carcass*) é a camada mais interna dos dutos flexíveis e está em contato direto com os fluidos internos, sendo os aços inoxidáveis austeníticos um dos materiais mais utilizados neste componente. Nos dutos multicamadas, sua função é estrutural pois evitam o colapso da camada polimérica adjacente denominada barreira de pressão ^{3, 4}.

Esta camada não é estanque, função desempenhada pela barreira de pressão. A escolha do material a ser utilizado na carcaça depende das características do fluido interno, das solicitações mecânicas exercidas, e da profundidade de operação (pressão hidrostática) ³⁻⁵.

A carcaça é composta por tiras de metal intertravadas, conformadas a frio em formato de S, helicoidalmente. Os aços austeníticos AISI 304, 304L, 316, 316L, duplex UNS S31803, e o aço AISI 4130 estão entre os materiais mais aplicados na carcaça ³⁻⁵. Na figura 2 é apresentado um arranjo típico de dutos flexíveis multicamadas.

Figura 2. Arranjo típico de dutos flexíveis multicamadas.



Fonte: Adaptado Fergestad e Lotveit ⁶.

As elevadas quantidades de impurezas encontradas nos reservatórios de petróleo, tais como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), resultam em corrosão nas estruturas. Essas substâncias também potencializam o processo de fragilização¹, atuando como envenenadores (*poisons*).

O processo de fragilização por hidrogênio, sob tensão e na presença de sulfeto, pode ser denominado SSC (*sulfide stress cracking*), sendo os termos utilizados intercambiavelmente^{7, 6}.

Como mencionado por Sousa *et al.*¹⁰, os primeiros dutos flexíveis utilizados na Bacia de Campos eram constituídos do aço AISI 304. Em 2013, foram iniciados estudos para avaliação do aço AISI 316L devido aos avanços do pré-sal. Testando a resistência de carcaças compostas por estes aços a SSC, os autores indicaram que ambas as ligas apresentaram boa resistência^{10, 11}.

Contudo, a aplicação da proteção catódica por corrente impressa em estruturas marítimas é outro fator que pode induzir a fragilização do aço devido à evolução de hidrogênio na superfície do metal protegido. Em aços inoxidáveis austeníticos, se controlada a polarização catódica, o risco de fragilização é minimizado¹⁴. Fatores como a falha do sistema, bem como solicitações mecânicas impostas ao material, podem aumentar o risco de difusão de hidrogênio e de falha^{4, 14, 15}.

Nota-se, portanto, que o fenômeno de fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis é recorrente em ambientes agressivos, como na produção de petróleo *offshore*. Adicionalmente, a busca por energias limpas e renováveis indica o hidrogênio como uma fonte muito promissora de energia para as próximas décadas, exigindo materiais mais resistentes no seu armazenamento e transporte.

A compreensão das consequências causadas pela interação do hidrogênio com a microestrutura dos aços inoxidáveis resulta em um grande impacto tecnológico para o setor de petróleo, gás, energia e biocombustíveis, demandando o desenvolvimento de estratégias de diminuição da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio e de prevenção de falhas.

⁶ Mecanismos de dano e corrosão de metais em refinarias de petróleo são descritos pela norma API RP 571 (do *American Petroleum Institute*)^{8, 9}. Uma das formas de se assegurar os mínimos riscos de fragilização é verificar a conformidade dos materiais com normas, como a NACE MR-0175/ISO 15156, a qual qualifica materiais para uso em meios contendo H_2S na produção de petróleo e gás^{4, 10-13}.

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

A produção mundial de aços inoxidáveis atingiu cerca de 55 milhões de toneladas em 2022 ¹⁶, cerca de 3% produção mundial de aços. Ao longo das últimas décadas esta proporção vem se mantendo consistente ¹⁷. Por sua vez, os aços austeníticos representam mais de 2/3 da produção mundial de aços inoxidáveis ¹⁶, sendo os mais utilizados comercialmente ¹⁸.

A classe de aços inoxidáveis compreende ligas à base de ferro, contendo ao menos 12%_p de cromo ¹⁸, desenvolvidas inicialmente para prevenção de corrosão. Estes aços podem ser requeridos para projetos em aplicações específicas devido sua boa combinação de propriedades, como boa conformabilidade, boa tenacidade em temperaturas ambiente e criogênica, resistência à oxidação e fluência em elevadas temperaturas, dentre outras ¹⁹.

O cromo é o elemento que confere a resistência à corrosão, pela formação de um fino filme de óxidos aderentes sobre a superfície da matriz, fenômeno conhecido como passivação. Esta fina camada, usualmente com uma espessura da ordem de poucos átomos, é composta por óxidos mistos (óxido de cromo, ferro e outros elementos de liga). A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e a dissolução da camada no meio são os fatores que efetivamente governam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ^{18,19}.

A classificação das composições-padrão foi originalmente publicada pelo instituto AISI (*American Iron and Steel Institute*). Organizações normatizadoras, como a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e a SAE (*Society of Automotive Engineers*) utilizam esses padrões em suas especificações. Outra designação comumente utilizada é a da UNS (*Unified Numbering System*) ²⁰.

A classificação dos diferentes grupos de aços inoxidáveis comumente os divide em cinco categorias, de acordo com suas microestruturas ^{18,20}, em aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos, duplex, endurecíveis por precipitação (PH – *Precipitation-Hardening*), e austeníticos.

Os aços inoxidáveis austeníticos, cujo primeiro estudo detalhado é datado de 1906 ^ε, por Léon Guillet ²¹, têm estrutura cúbica de face centrada (CFC), estabilizada

^ε Entre 1909 e 1912, Maurer e Strauss, nos laboratórios Krupp, desenvolveram aços inoxidáveis austeníticos comerciais ²¹.

em temperatura ambiente pela adição de elementos tais como níquel, manganês e nitrogênio ¹⁸. São amplamente empregados pela sua boa conformabilidade, tenacidade e capacidade de encruamento, resistência à corrosão e bom comportamento na soldagem. A elevada capacidade de encruamento permite que estes aços atinjam razoáveis limites de escoamento e resistência, e também níveis severos de conformação, observados na fabricação de cubas e pias, por exemplo ¹⁸, ²². Uma das desvantagens destas ligas é o seu elevado coeficiente de expansão térmica ²³.

Estes aços não são magnéticos na condição recozida, entretanto podem sofrer transformação para duas fases martensíticas: α' (de estrutura cúbica de corpo centrado – CCC, ferromagnética) e ε (hexagonal compacta – HC, paramagnética) ²⁴.

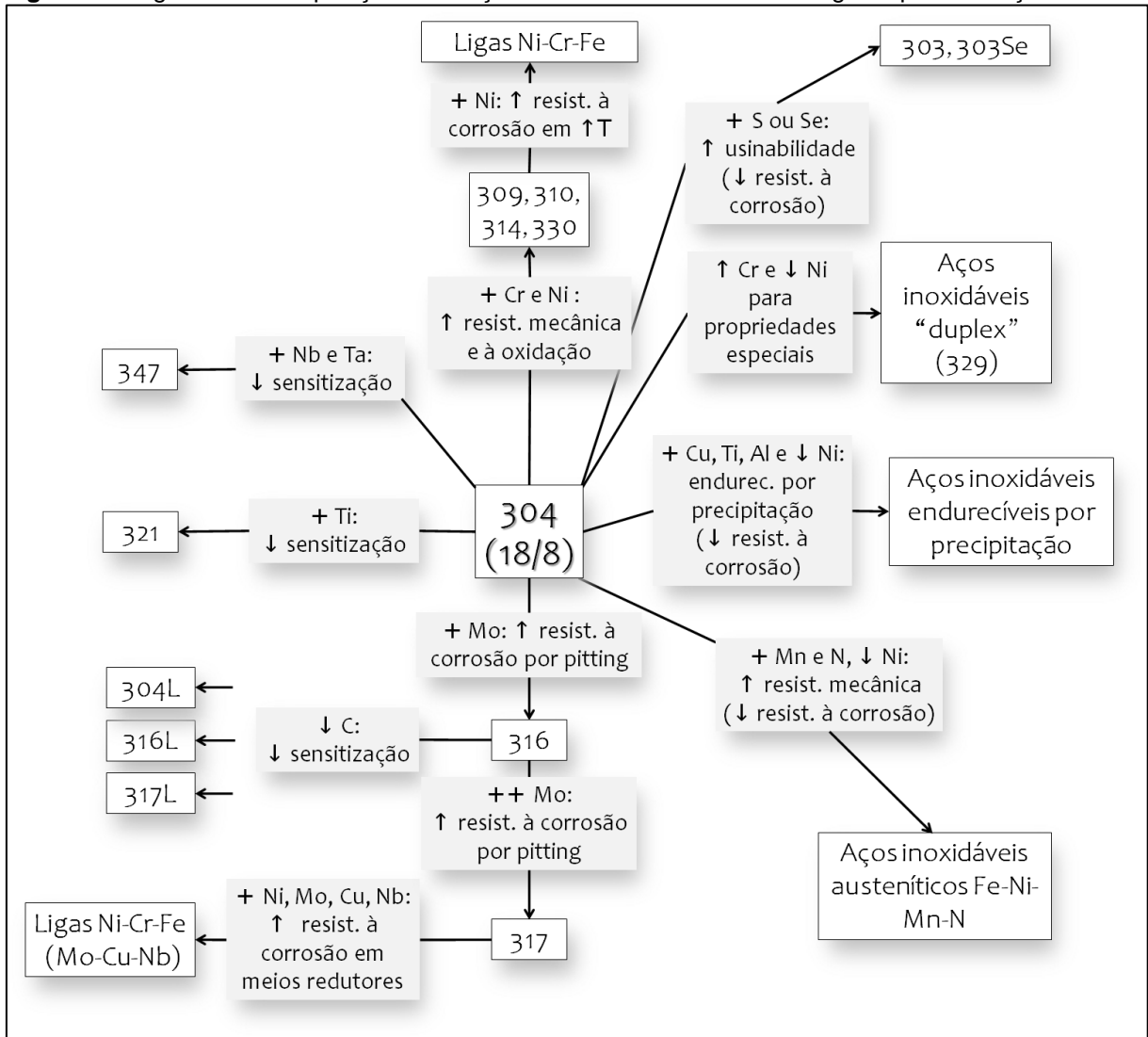
Em relação ao efeito de deformação a frio, podem ser classificados como austeníticos estáveis (mantém a estrutura austenítica mesmo após considerável deformação a frio) e metaestáveis (têm maior tendência de transformação martensítica após deformação a frio) ^{18, 19, 24-27}.

Muito versáteis, são amplamente empregados tanto em temperaturas criogênicas como em elevadas temperaturas ¹⁸. A aplicação destes aços geralmente está associada a equipamentos para a indústria alimentícia, farmacêutica, química, petroquímica, em equipamentos hospitalares, no setor de transportes e no uso doméstico ^{23, 28}.

Nestes aços, o teor de carbono é geralmente inferior a 0,08%_p, o teor de cromo varia de 16 a 26%_p, de níquel até 35%_p, e manganês até 15%_p. Aços da série 3XX contêm altas concentrações de níquel e o teor de manganês varia até 2%_p. A série 2XX contém nitrogênio, com teores de manganês variando de 4%_p a 15%_p, e possuem até 7%_p de níquel. Elementos como molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio podem ser adicionados para conferir propriedades específicas, como resistência à corrosão por *pitting* ou resistência à oxidação, por exemplo. Enxofre e selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade, porém de forma controlada para se evitar inclusões ¹⁸. Aços com maiores teores de cromo e níquel e outros elementos de liga (molibdênio > 6%_p, com adições de nitrogênio) podem ser classificados como “superausteníticos” ^{18,20,29}.

Na figura 3 são apresentadas algumas composições de ligas modificadas a partir do aço AISI 304 (18Cr – 8Ni), visando propriedades especiais.

Figura 3. Diagrama de composições dos aços inoxidáveis austeníticos e ligas a partir do aço 304.



Fonte: adaptado de Padilha e Guedes ²⁹.

3.2.1 Previsão de fases: influência da composição química

Uma previsão genérica das fases presentes no material pode ser inicialmente levantada a partir da solidificação das ligas, que mostra o estado do material anterior ao processamento termomecânico.

A solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni pode iniciar-se com a formação de ferrita δ (delta) e/ou austenita, dependendo do balanceamento entre os elementos de liga que promovem a formação de uma ou outra fase ²⁹. ⁴

⁴ No estado sólido, pode ainda ser prevista a transformação $\delta \rightarrow \gamma_S + \delta_S$, podendo ocorrer a posterior estabilização da ferrita secundária devido à segregação de elementos ferritizantes para esta fase durante a transformação no estado sólido ²⁹.

Dependendo da composição química e do histórico térmico da liga, forjados e laminados podem, portanto, conter quantidades residuais de ferrita δ , geralmente indesejável em aços inoxidáveis austeníticos, devido às suas características magnéticas e de corrosão ²⁹.^e

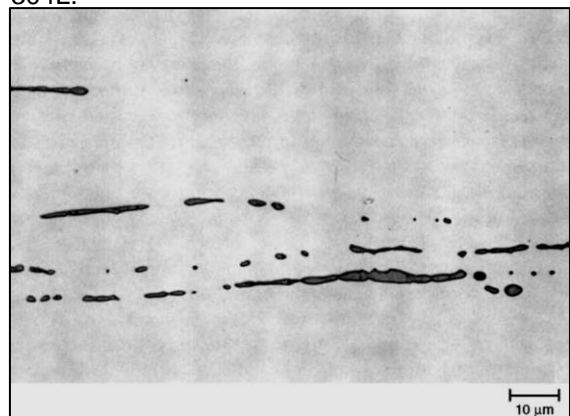
Em temperaturas de envelhecimento ou serviço (abaixo de 900°C), a ferrita δ pode se decompor em austenita e intermetálicos como a fase σ . Em geral, a transformação para fase σ tem uma cinética lenta e depende da composição ¹⁹. Em contrapartida, a formação de fase σ durante o envelhecimento é acelerada em aços que contém ferrita δ ²⁹.

Tem sido reportado que a presença de ferrita δ pode aumentar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de aços inoxidáveis austeníticos ³⁰. Por outro lado, frações volumétricas menores do que 10% têm menor impacto na fragilização ³¹. Passos e Otubo (2010) ³² recomendam que nas ligas utilizadas na fabricação de componentes para a indústria do petróleo não excedam 3%_v.

Em chapas laminadas, a concentração de ferrita δ é maior no núcleo devido ao processamento termomecânico ^{33,34}. Em aços inoxidáveis austeníticos, o hidrogênio somente se difunde em uma fina camada (de 100 a 200 μm de espessura) ^{35,36}, minimizando o efeito da ferrita δ na fragilização por hidrogênio de chapas.

Na figura 4 é exibida uma micrografia indicando a morfologia da ferrita δ , presente em uma placa de aço inoxidável austenítico AISI 304L. O teor de ferrita δ pode ser determinado por métodos magnéticos ²⁹, e também, em alguns casos, estimado por meio do diagrama de Schaeffler-Delong, onde os elementos químicos são reunidos de acordo com sua tendência para formação de austenita ou ferrita.

Figura 4. Micrografia mostrando volumes de ferrita δ presentes em uma placa do aço AISI 304L.



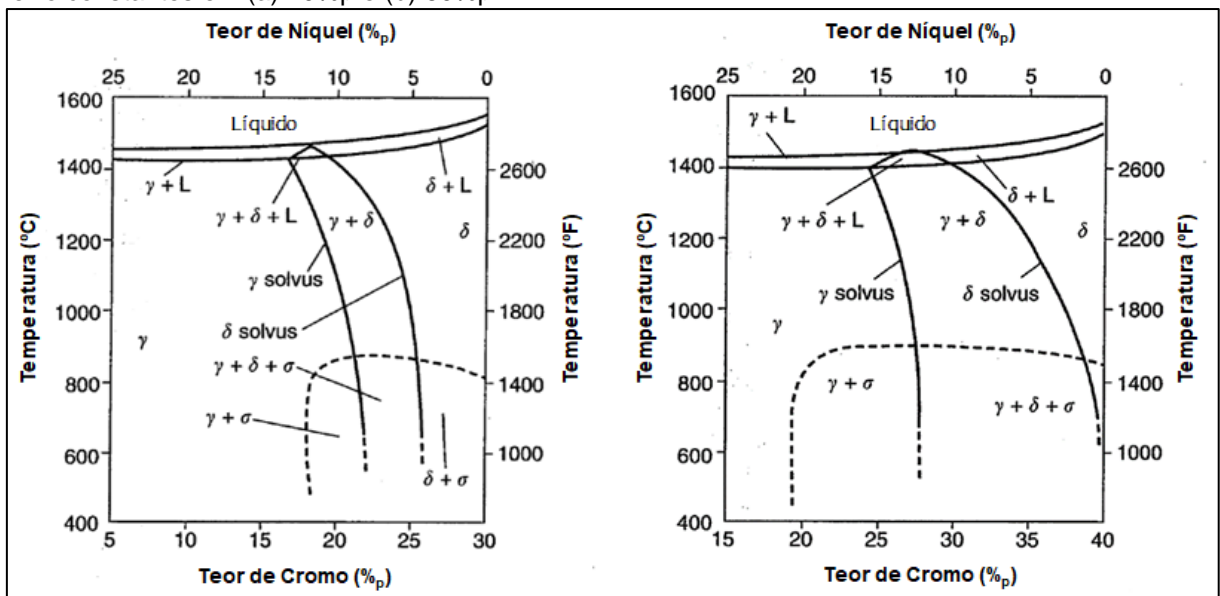
Fonte: Krauss ¹⁹.

^e Por outro lado, na zona de fusão de peças soldadas pode ser requerido um teor mínimo de 4% em volume de ferrita δ devido à sua maior capacidade de dissolver formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão, como nióbio, silício, fósforo e enxofre, em comparação com a austenita, e de acomodar tensões térmicas provenientes do resfriamento ²⁹.

O diagrama de Schaeffler-Delong, desenvolvido para previsão de ferrita δ em juntas soldadas, também pode fornecer uma estimativa das fases presentes em metais laminados ou forjados ¹⁸. Entretanto, nestes casos, estimativas de teores de ferrita δ menores do que 10%_p tendem a ser imprecisas, uma vez que estes produtos se aproximam mais das condições de equilíbrio do que juntas soldadas e fundidos ¹⁸. Assim, estimativas de condições de equilíbrio, por exemplo com o *software Thermo-Calc*, são mais indicadas para previsões de fases presentes no material.

Em função de suas composições químicas, o estudo de aços inoxidáveis austeníticos comerciais aborda dois principais sistemas: Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo ²⁹. Na figura 5 são apresentados dois diagramas pseudobinários de ligas Fe-Cr-Ni ³⁷ com porcentagens de ferro constantes em 70%_p e 60%_p, respectivamente. Os aços AISI 304 e AISI 316L comerciais, utilizados neste estudo, podem ter o seu equilíbrio aproximado em um diagrama com 70%_p de ferro. O diagrama com 60%_p de ferro mostra o aumento do campo correspondente à ferrita δ .

Figura 5. Diagramas de equilíbrio pseudobinários de ligas Fe-Cr-Ni, com porcentagens em peso de ferro constantes em (a) 70%_p e (b) 60%_p.

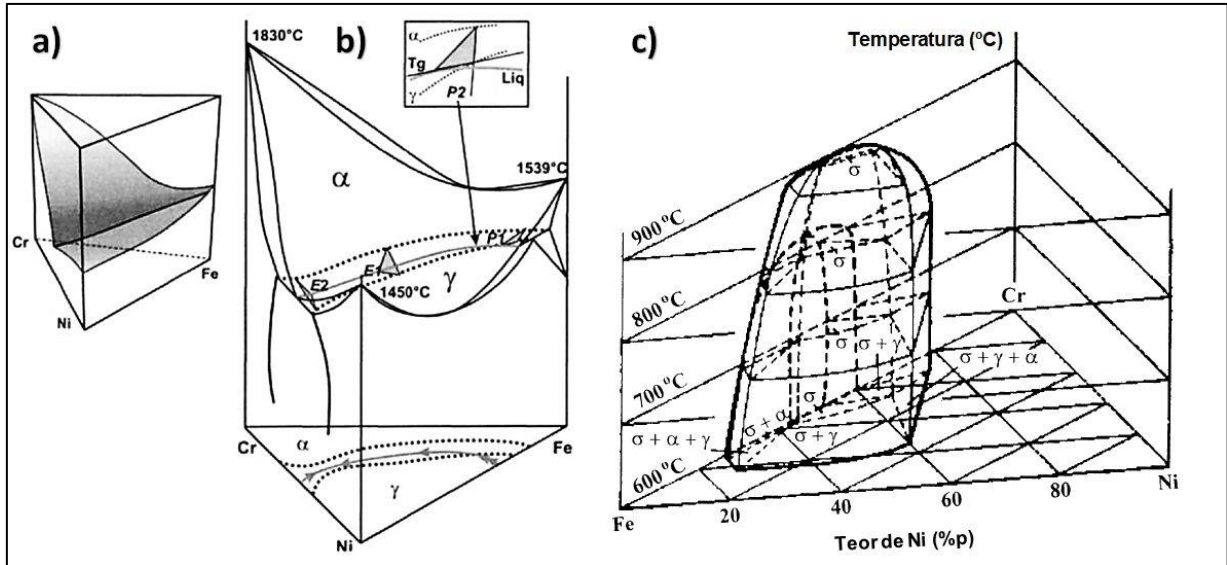


Fonte: Lippold e Kotecki ³⁷.

Na figura 6 são apresentadas vistas tridimensionais do diagrama Fe-Cr-Ni ²³. Em (a) nota-se a presença de duas superfícies *liquidus* e em (b) nota-se a linha invariante, ao centro da calha eutética. Em (c) observa-se a presença de fase σ entre 600 e 900° (ainda que a sua cinética de precipitação seja lenta, esta fase intermetálica pode ocorrer no envelhecimento de aços inoxidáveis austeníticos ²⁴).

Figura 6. Vistas tridimensionais do diagrama Fe-Cr-Ni.

(a) Superfícies *liquidus* (b) linha invariante ao centro da calha eutética (c) presença de fase σ , entre 600 e 900°C.



Fontes: a) e b): Durand-Charre ²³; c) Padilha e Rios ²⁴.

Em geral, a precipitação de fases em aços inoxidáveis austeníticos pode ser dividida em dois grupos: carbeto e fases intermetálicas. Assim como a fase σ , fases intermetálicas como a fase χ e a fase de Laves (η), e as fases G , R , μ , γ' , γ'' , $\eta-Ni_3Ti$ e $\delta-Ni_3Nb$ também são recorrentes nestes aços ²⁴. Informações sobre a composição química, estrutura, faixa de temperatura de formação da fase, grupo espacial, parâmetro de rede e relações de orientação com a matriz podem ser encontradas na literatura ^{19, 24, 27, 29}.

Na família do aço 316, o molibdênio é especificado para estar presente em uma faixa de 2%_p a 3%_p. Um dos objetivos é estabilizar a ferrita e induzir a precipitação de alguns intermetálicos como a Fase de Laves (η ; Fe_2Mo) e a Fase χ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$) e também de carbeto M_6C , além de melhoria da resistência à corrosão por *pitting* ²⁹.

Frequentemente associada ao empobrecimento da matriz (de elementos de liga como cromo, molibdênio e nióbio), a precipitação de fases também resulta em perdas de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão. A formação de carbeto nos contornos de grão leva ao empobrecimento de cromo na região, resultando no fenômeno conhecido como sensitização ²⁷. Como exceção, tem-se a precipitação da fase de Laves (Fe_2Nb) em alguns aços austeníticos que pode resultar em endurecimento por precipitação.

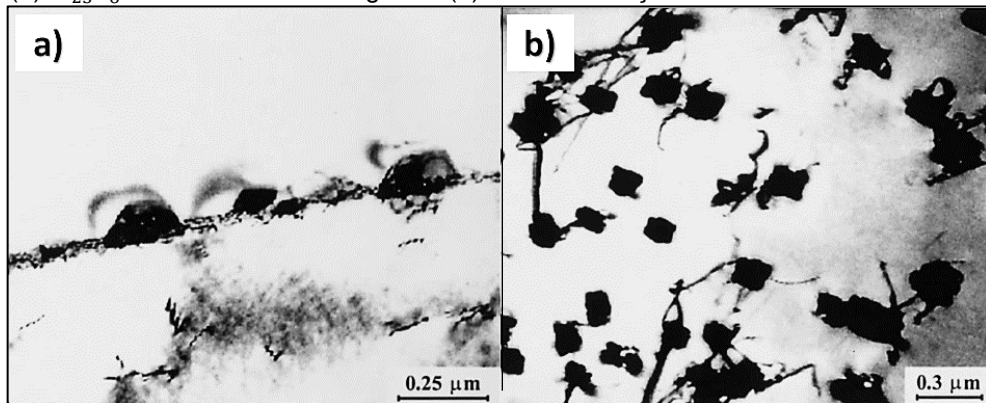
Para evitar a sensitização, a redução do teor de carbono resultou na criação dos aços da linha L, caso do aço 316L (*low carbon*) ²⁹. Aços estabilizados com

elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo também atuam neste sentido (e.g. os aços AISI 321 e AISI 347, com titânio e nióbio utilizados para estabilização, respectivamente). Entretanto, quanto maior a estabilidade do carbeto MC (V, Nb, Ti, Zr, Hf e Ta)^{27, 29}, mais difícil será dissolvê-lo na solubilização ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$)^{29, f}

Podem estar presentes nos aços austeníticos, os carbeto MC , M_6C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_5C_2 ^{27, 29}. Na figura 7 são mostrados alguns exemplos dos aspectos morfológicos de carbeto $M_{23}C_6$ e carbeto MC em aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 7. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia de alguns carbeto.

(a) $M_{23}C_6$ em um contorno de grão e (b) MC em um aço estabilizado com titânio.



Fonte: Adaptado de Padilha e Rios²⁴.

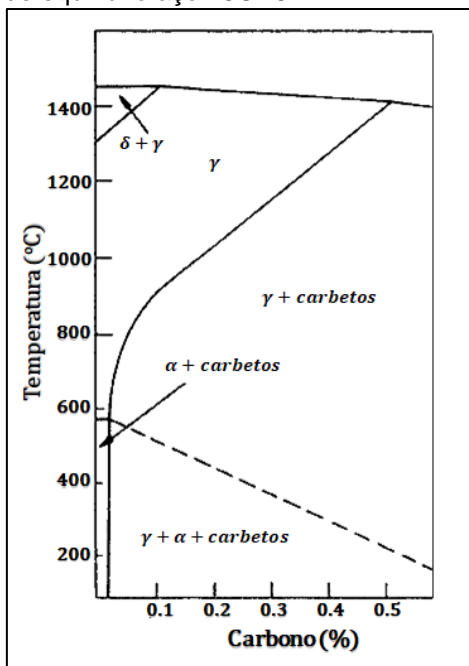
Elementos como manganês e nitrogênio podem ser utilizados na substituição do níquel, como nos aços *Nitronic*[®]. O manganês não tende a aumentar a resistência à corrosão, porém pode diminuir os efeitos relativos à ferrita δ e à fase σ por estabilizar a austenita^{23, 29}, aumenta a solubilidade de nitrogênio na austenita e inibe a formação de Cr_2N . Como o efeito austenitizante do níquel é mais forte, então maiores quantidades de manganês são requeridas para substituí-lo³⁸.

O nitrogênio, por sua vez, tem sido utilizado como alternativa para substituição do carbono, devido à menor tendência de causar corrosão intergranular³⁸, além de induzir o endurecimento por solução sólida e o aumento da resistência à corrosão²³.

^f A dificuldade de dissolução de carbeto primários grandes (faixa de $2 - 15\text{ }\mu\text{m}$) formados na solidificação induz à menor tendência de formação de carbeto secundários finos ($100 - 500\text{ }\text{Å}$) durante o envelhecimento, abaixo da temperatura de solubilização. Segundo Padilha e Guedes²⁹, um único carbeto primário de $10\text{ }\mu\text{m}$, com morfologia cúbica, pode dar origem a 10^9 carbeto secundários de $100\text{ }\text{Å}$, com consideráveis benefícios nas propriedades mecânicas.

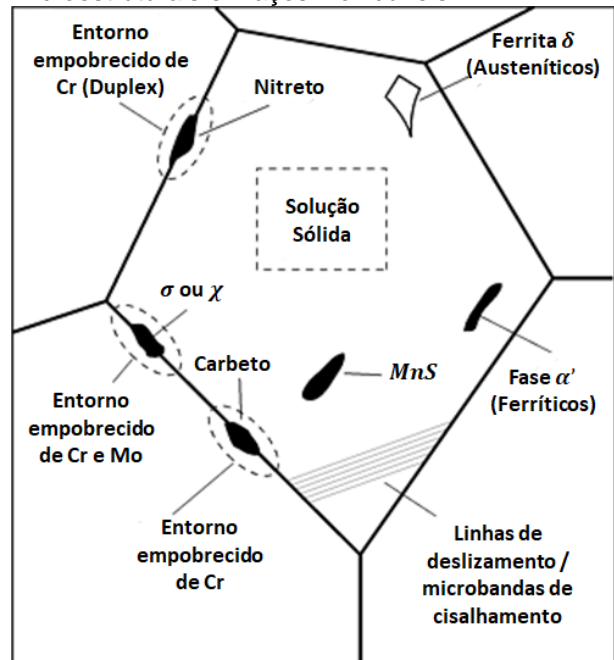
O efeito do carbono no digrama de equilíbrio de um aço 18Cr-8Ni (família do aço AISI 304) pode ser observado na figura 8. Nota-se que a ferrita δ é mais estável em menores concentrações de carbono. O carbeto $M_{23}C_6$ está presente em temperaturas abaixo de 900°C e é frequentemente solubilizado em temperaturas na faixa de 1100°C – 1150°C . O rápido resfriamento subsequente pode resultar na austenita livre de precipitados ³⁸. Na figura 9 são mostrados em um esquema os principais componentes microestruturais presentes nos aços inoxidáveis.

Figura 8. Efeito do carbono no diagrama de equilíbrio aço 18Cr-8Ni.



Fonte: adaptado de Bhadeshia e Honeycombe ³⁸.

Figura 9. Esquema com os principais componentes microestruturais em aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de Koch ³⁹.

3.2.2 Estabilidade da austenita e transformações de fases

Dois tipos de martensitas podem ser nucleadas por formação espontânea no resfriamento ou por deformação plástica: a martensita α' e a martensita ε . Os parâmetros de rede comumente encontrados para as três fases são ¹⁷:

$$\gamma \text{ (CFC, paramagnética)} \rightarrow a = 3,585 \text{ \AA}$$

$$\alpha' \text{ (CCC, ferromagnética)} \rightarrow a = 2,872 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon \text{ (HC, paramagnética)} \rightarrow a = 2,532 \text{ \AA} \text{ e } c = 4,114 \text{ \AA}$$

A transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ está relacionada a um aumento de volume de 2,57%, enquanto que a transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$, por sua vez, está relacionada a um aumento de volume de 0,81%¹⁷.

A morfologia de martensitas ε é reportada como sendo de plaquetas finas (*thin platelets*), caracterizada pela sobreposição de falhas de empilhamento. Já a morfologia de martensitas α' é reportada como sendo de ripas (*laths*)⁴⁰⁻⁴².

O comportamento mecânico do aço é mais sensivelmente afetado pela formação de martensita α' , a qual tende a aumentar o encruamento⁴². Martensitas ε tendem a induzir um perfil parabólico na curva tensão-deformação, enquanto que martensitas α' tendem a induzir um perfil sigmoideal^{40, 43-45}.

As relações de orientação comumente reportadas entre a austenita e as fases martensíticas são:

i. Austenita (γ) e martensita α' - Kurdjumov-Sachs (K-S)⁴⁰:

$$(111)\gamma \parallel (011)\alpha'$$

$$[\bar{1}01]\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]\alpha'$$

ii. Austenita (γ) e martensita ε - Shoji-Nishiyama (S-N)⁴⁰:

$$(111)\gamma \parallel (0001)\varepsilon$$

$$[11\bar{2}]\gamma \parallel [1\bar{1}00]\varepsilon \text{ ou } [1\bar{1}0]\gamma \parallel [1\bar{2}10]\varepsilon$$

Para a martensita ε , há 4 variantes cristalográficas possíveis de serem formadas a partir da austenita, enquanto para a martensita α' há 24 variantes⁴⁰. Sendo o plano basal da martensita ε (0001) paralelo aos planos de formação de falhas de empilhamento na austenita (111), tem sido reportado na literatura que a martensita ε pode nuclear em falhas de empilhamento³⁸.

A formação simultânea de martensitas α' e ε pode dificultar o entendimento dos mecanismos de formação de ambas as fases²⁴. Estas transformações em aços inoxidáveis dependem da estabilidade da austenita, a qual por sua vez depende da taxa de deformação, do estado de tensões e da composição química do aço, sendo a última de maior influência²⁷. De acordo com a estabilidade da austenita os aços inoxidáveis austeníticos podem ser classificados em^{18, 19, 24-27} :

- i. **Aços de Austenita Estável:** mantêm a estrutura austenítica, mesmo após considerável quantidade de deformação a frio;
- ii. **Aços de Austenita Metaestável:** têm maior tendência à transformação martensítica após deformação a frio e no resfriamento.

A transformação martensítica em aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer a partir das seguintes forças motrizes ^{41, 46}:

- i. **Mecânica e Química (*Deformation-Induced Martensites - DIM*)** ^{40, 41, 46-51}: são formadas entre a temperatura M_S (*martensite start temperature*) e a temperatura M_d (limite superior, acima do qual não ocorre transformação martensítica), podendo ser subdivididas em duas categorias, como exibido abaixo. Dependem do estado de tensões e da temperatura.
- ii. **Química (*Athermal / Spontaneous Martensites*)** ^{24, 40, 41, 46, 52, 53}: formadas no resfriamento, ocorrem espontaneamente abaixo de M_S , dependendo exclusivamente da temperatura ^{41, 53, 54}.^g

As martensitas DIM podem ser subdivididas em duas categorias ^{40, 46, 49, 50}:

- i. **Martensitas assistidas por tensão (*SAM - Stress-Assisted Martensites*):** são formadas entre as temperaturas M_S e M_S^σ (limite superior para transformação martensítica assistida por tensão), no regime elástico ⁵⁷, quando o nível de tensão fornece a diminuição da energia livre para a transformação ^{40, 50, 51}.
- ii. **Martensitas induzidas por deformação (*SIM - Strain-Induced Martensites*):** ocorrem entre as temperaturas M_S^σ e M_d , acima da qual não ocorre transformação martensítica. A transformação é precedida pela deformação plástica considerável ⁵⁷, e a nucleação ocorre em microbandas de cisalhamento geradas durante a deformação ^{40, 51}.

^g a) Foram reportadas velocidades de propagação da martensita em um aço tipo 304 da ordem de 110 a 200 m/s, com medidas realizadas por emissão acústica ⁵²; b) Transformações martensíticas podem ser classificadas em dois tipos, de acordo com sua cinética: como atérmicas (formadas instantaneamente quando atingem M_S , independentemente do tempo) ou isotérmicas (não apresentam uma temperatura de transformação definida, ocorrendo após algum tempo de incubação em retenção isotérmica) ^{55, 56}.

As martensitas α' e ε são frequentemente agrupadas de forma genérica como martensitas induzidas por deformação – DIM ⁴⁰, às vezes como SIM, mas se distinguem das martensitas geradas no resfriamento (espontâneas) ⁴¹.

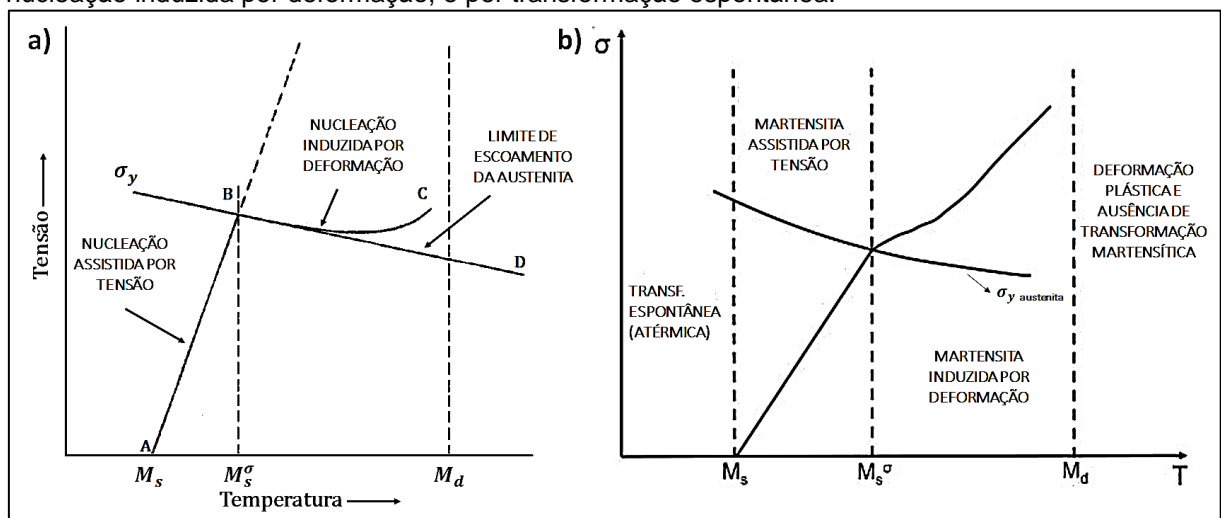
Além disso, martensitas α' induzidas por deformação estariam restritas no interior ou nas interseções de microbandas de cisalhamento, enquanto que as geradas no resfriamento estariam restritas pelos contornos de grão e de maclas de recozimento ⁴¹.

As martensitas induzidas por deformação podem induzir a um aumento da ductilidade, decorrente da transformação martensítica, sendo o efeito considerado como um mecanismo de deformação ^{18, 22}. Este fenômeno, o efeito TRIP (acrônimo de *Transformation-Induced Plasticity*), é comumente relacionado ao estudo de aços de mesmo nome (Aços TRIP). Consideráveis combinações de elevadas resistência, ductilidade e tenacidade são reportadas nestes aços ⁴⁶.

Também é comumente reportado que a transformação martensítica pode ser induzida no carregamento catódico ^{24, 58-60}, devido ao aumento de tensões internas decorrente da difusão de hidrogênio. Neste caso, pode-se inferir que o conceito está associado a martensitas assistidas por tensão (SAM).

Na figura 10 são mostradas representações esquemáticas da correlação entre a nucleação de martensitas assistidas por tensão (abaixo de M_s^σ), de martensitas induzidas por deformação (acima de M_s^σ), e a transformação espontânea.

Figura 10. Representações esquemáticas da correlação entre a nucleação assistida por tensão, a nucleação induzida por deformação, e por transformação espontânea.



Fonte: a) adaptado de Olson e Cohen ⁴⁸ e b) adaptado de Hedström e Odqvist ⁴⁰.

Na figura 10 (a) é ilustrado o esquema de Olson e Cohen ⁴⁸ e na figura 10 (b) uma variação, de Hedström e Odqvist ⁴⁰. Bleck, Guo e Ma ⁴⁶ e Lindgren, Olsson e Carlsson ⁵¹ também apresentam variações do diagrama.

O parâmetro M_s é influenciado por diversos fatores, tais como composição química, tamanho de grão, defeitos microestruturais, estado de tensões, existência de martensita pré-existente, etc. ²⁷. Uma das equações empíricas comumente utilizadas no cálculo deste parâmetro é a equação de Eichelmann e Hull ²⁴, dada por:

$$M_s(^{\circ}C) = 1302 - 42(Cr) - 61(Ni) - 33(Mn) - 28(Si) - 1667(C + N) \quad [1]$$

Já o parâmetro $M_{d30/50}$ representa a temperatura na qual são formados 50% de martensita α' , após uma deformação verdadeira (ϵ_v) de 30%, e pode ser estimado pela equação de Angel ²⁴:

$$M_{d30/50} (^{\circ}C) = 413 - 13.7(Cr) - 9,5(Ni) - 8.1(Mn) - 18.5(Mo) - 9.2(Si) - 462(C + N) \quad [2]$$

Algumas considerações a respeito destes parâmetros são importantes. Segundo Padilha e Rios ²⁴:

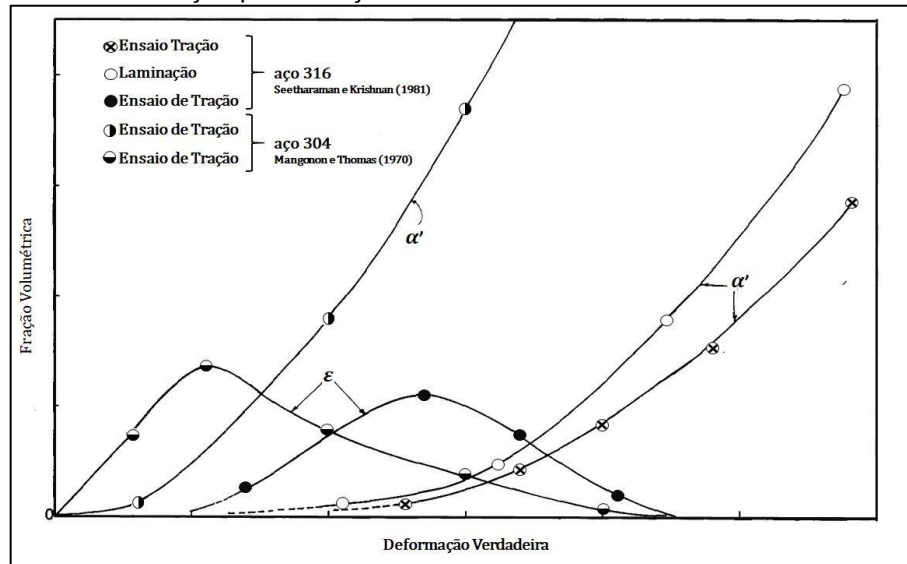
Para a maioria dos aços inoxidáveis austeníticos, a temperatura M_d é acima da temperatura ambiente. Para martensita ϵ , tais equações empíricas não são válidas. A suscetibilidade da austenita formar martensita e a quantidade de martensita formada aumentam com a diminuição da temperatura. O efeito da taxa de deformação é difícil determinar porque quando a taxa de deformação é aumentada, a temperatura da amostra é também aumentada devido ao efeito Joule.

Como o calor gerado na deformação em altas taxas de deformação não pode ser dissipado rapidamente para as vizinhanças, a temperatura do material aumenta localmente, fenômeno denominado como aquecimento adiabático ⁶¹.

Na figura 11 são mostrados os resultados dos estudos de Mangonon e Thomas ⁶² e de Seetharaman e Krishnan ⁶³ sobre a formação simultânea de martensita α' e martensita ϵ . Nota-se que na deformação de ambos os aços, a quantidade de martensita α' aumenta continuamente com a deformação, enquanto a martensita ϵ atinge um pico de concentração em baixos graus de deformação, com subsequente diminuição até o consumo total da fase. O aço 316, mais estável, apresenta um

adiamento na formação de ambas as martensitas para maiores graus de deformação, se comparado com o aço 304. Como resultado deste efeito, tem-se um aumento do alongamento uniforme ¹⁹.

Figura 11. Variação das frações volumétricas de martensitas α' e ε de acordo com a deformação para os aços 304 e 316.



Fonte: adaptado de Seetharaman e Krishnan ⁶³.

Seetharaman e Krishnan ⁶³ sugeriram ainda que a martensita α' se forma preferencialmente nas intersecções de volumes de martensita ε , com contornos de macla e contornos de grão, sendo possível a formação de martensita α' com a martensita ε como fase intermediária, ou formação de martensita α' isoladamente.

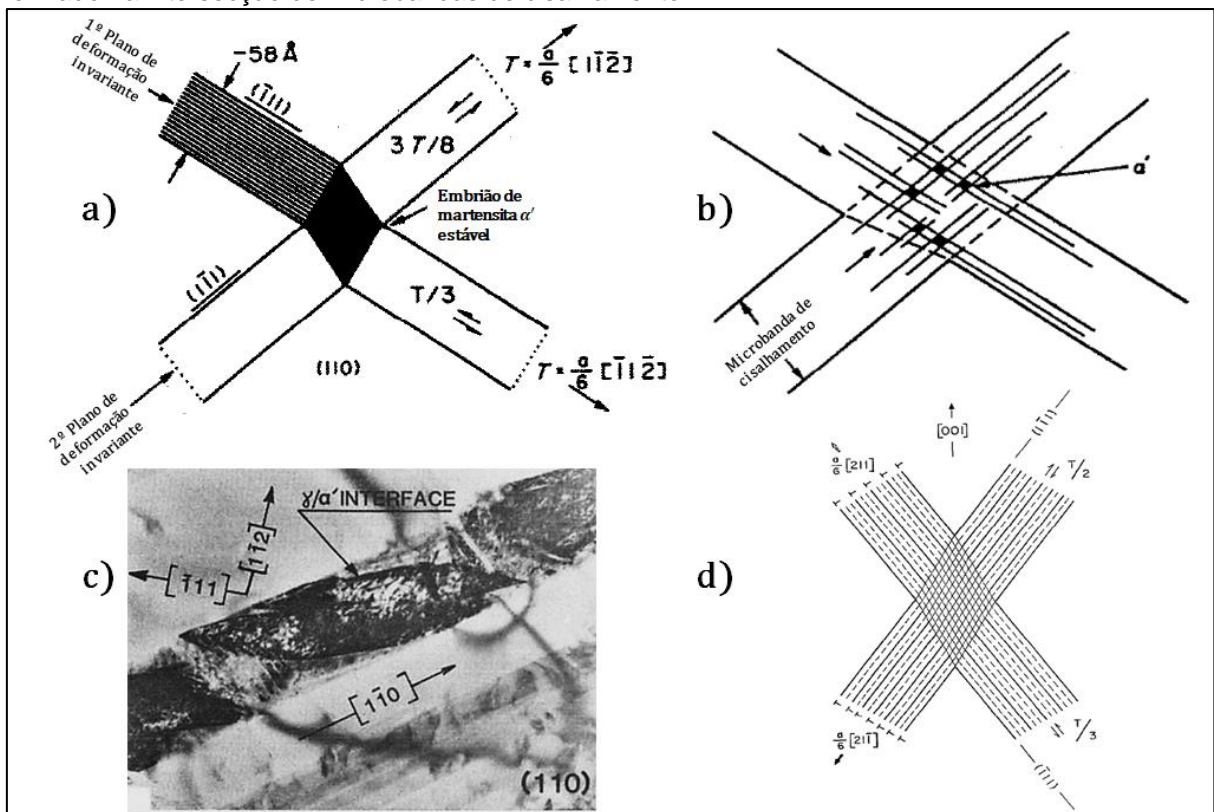
O comportamento de formação de martensitas induzidas por deformação também depende do modo de sollicitação mecânica. A pesquisa conduzida por Lebedev e Kosarchuk ⁶⁴ mostrou que a deformação por tração resulta em uma formação de martensitas α' e ε mais intensa do que por torção e, especialmente, por compressão. A sollicitação por tração promove a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ e pode suprimir a formação de martensita ε , sendo o efeito inverso observado por compressão.

Os detalhes dos componentes microestruturais associados à nucleação de um embrião estável de martensita α' são mostrados na figura 12. Observa-se que a intersecção de microbandas de cisalhamento são responsáveis pela formação do embrião. Em (b) são mostrados embriões irregulares (caso real). Em (c), nota-se um volume de martensita nucleado dentro de uma microbanda de cisalhamento e em (d)

um embrião teórico de fase CCC nucleado na intersecção de arranjos de discordâncias parciais (falhas de empilhamento) e maclas.

Figura 12. Ilustração esquemática da nucleação de um embrião estável de martensita α' .

a) Formação do embrião estável (b) formação de embriões de martensitas α' irregulares - caso real (c) martensita α' nucleada dentro de uma microbanda de cisalhamento (d) embrião teórico de fase CCC formado na intersecção de microbandas de cisalhamento.



Fontes: a), b) e c) adaptado de Staudhammer, Murr e Hecker ⁶⁵.
d) adaptado de Olson e Cohen ⁴⁸.

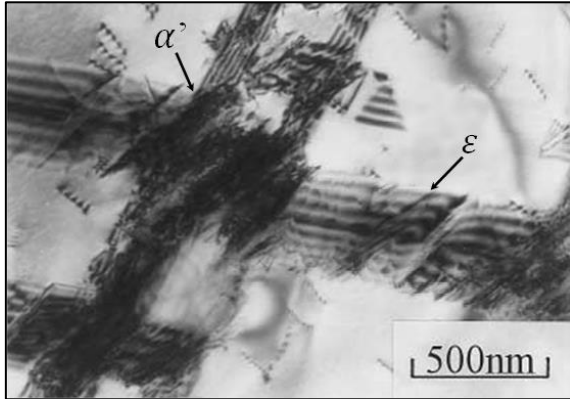
Segundo Naraghi, Hedström e Borgenstam ⁴¹, o termo “banda de cisalhamento” pode ser utilizado para agrupar os conceitos de maclas mecânicas, falhas de empilhamento e martensitas ϵ . A formação dos embriões de martensita α' ocorreriam nas interseções destas bandas ¹⁷. Na figura 13 é mostrada uma micrografia, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), exibindo um volume de martensita α' nucleado na intersecção de feixes de martensita ϵ .

Murr, Staudhammer e Hecker ⁶⁶, estudando um aço 304, observaram que o crescimento da martensita α' ocorreria não pelo crescimento dos embriões, mas pela repetida nucleação em novos sítios e o coalescimento. Em altas taxas de deformação, o aquecimento adiabático restringiria o processo.

Ainda que os mecanismos de deformação possam ocorrer simultaneamente, é possível especificar estágios durante a deformação onde cada mecanismo tem maior

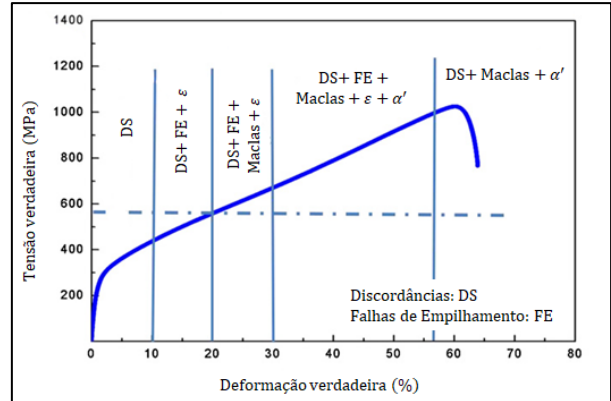
predominância. Shen *et al.*⁶⁷ identificaram estágios referentes a discordâncias (DS), falhas de empilhamento (FE), maclas de deformação e transformações martensíticas em um aço 304 ensaiado em tração, como mostrado na figura 14.

Figura 13. Volume de martensita α' nucleado na intersecção de feixes de martensita ϵ



Fonte: adaptado de Han *et al.*⁶⁸.

Figura 14. Evolução dos mecanismos de deformação em um aço 304 ensaiado em tração.

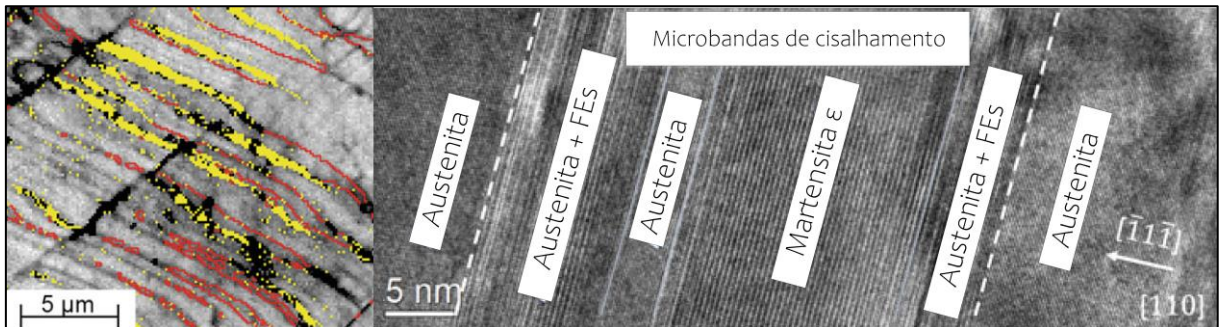


Fonte: adaptado de Shen *et al.*⁶⁷.

Como as maclas de deformação e as martensitas ϵ são frequentemente geradas paralelamente, a distinção experimental pode ser difícil, como mostrado na figura 15⁶⁹. À esquerda, em um aço TWIP, são destacados volumes de martensita ϵ em amarelo, e os contornos de macla em vermelho, pela análise por EBSD (*electron backscattered diffraction*). À direita, são mostrados os arranjos dos microconstituintes em um aço TRIP por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na imagem, são identificadas regiões de austenita, martensita ϵ e regiões de austenita contendo falhas de empilhamento (FEs).

Figura 15. Caracterização experimental dos constituintes das microbandas de cisalhamento.

À esquerda, volumes de martensita ϵ em amarelo, contornos de macla em vermelho, analisados por EBSD. À direita, imagem dos constituintes das microbandas de cisalhamento obtidos por microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: adaptado de Rafaja *et al.*⁶⁹.

3.2.3 Propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos

A formação de martensitas induzidas por deformação está relacionada à energia de defeito de empilhamento (EDE) do aço. O aumento da EDE dificulta a formação de microbandas de cisalhamento com espessura crítica para a formação de embriões de martensitas induzidas por deformação ²⁷. Diversas fórmulas empíricas foram propostas para determinação da EDE ²⁷, tal como a expressão de Schramm e Reed ^{26, 40, 46, 70}:

$$EDE(mJ/m^2) = -53 + 6.2(Ni) + 0.7(Cr) + 3.2(Mn) + 9.3(Mo) \quad [3]$$

Outros elementos não considerados nas equações também podem exercer influência na EDE de aços austeníticos. Enquanto que o hidrogênio ^{71, 72} e o nióbio ²⁷, podem reduzir a EDE, o cobre e o nitrogênio podem aumentar ^{27, 71}.

Na tabela 1 são apresentados os valores de EDE de alguns aços inoxidáveis austeníticos comerciais. Na tabela 2 são mostradas algumas propriedades mecânicas dos aços 304 e 316L segundo a norma ASTM A240/240M – 17 ⁷³.

Tabela 1. Energias de defeito de empilhamento (EDEs) de alguns aços inoxidáveis austeníticos.

Aço Tipo	301	304	304L	316	316L	321	347
EDE (mJ/m ²)	<16	9.2 – 32.5	9.2 – 41.8	34.6 – 80.7	34.6 – 80.7	14.7 – 41.1	14.7 – 47.3

Fonte: Padilha, Plaut e Rios ¹⁷.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços 304 e 316L segundo a norma ASTM A240/240M.

Designação UNS	Aço (Tipo)	Limite de escoamento – LE (MPa)	Limite de resistência à tração – LRT (MPa)	Alongamento Total – AT (%, Mín.)	Dureza Brinell HB (máx.)	Dureza Rockwell HRB (máx.)
S30400	304	205	515	40	201	92
S31603	316L	170	485	40	217	95

Fonte: ASTM A240/240M – 17 ⁷³.

Outro importante parâmetro de aços inoxidáveis pode ser calculado a partir da composição química, denominado PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) ⁷⁴, e é utilizado para estimar a resistência à corrosão por *pitting* e por frestas de aços inoxidáveis:

$$PREN = (Cr) + 3.3(Mo) + 16(N) \quad [4]$$

3.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Os efeitos deletérios da fragilização por hidrogênio são conhecidos desde o século XIX, quando Johnson ⁷⁵⁻⁷⁷, em 1875, relatou mudanças nas propriedades mecânicas do ferro imerso temporariamente em ácido e atribuiu a modificação de propriedades ao hidrogênio. Algumas importantes observações deste artigo foram apresentadas à sociedade científica, à época ⁷⁶: i) o hidrogênio seria responsável por fragilizar o metal, e não o ácido; ii) o hidrogênio estaria em sua forma atômica, e não molecular; iii) o hidrogênio difusível seria responsável por fragilizar o metal, então o fenômeno seria reversível; iv) a contínua difusão de hidrogênio no metal levaria à formação de bolhas; v) aços mais resistentes eram mais suscetíveis à fragilização.

Em meados de 1960, a agência espacial americana reconheceu como um sério problema, investigando falhas em tanques de armazenamento de hidrogênio ⁷⁸.

Devido aos usos em diferentes áreas, há diferenças nas terminologias utilizadas sobre fragilização por hidrogênio ⁷⁸. Nas próximas seções serão apresentados conceitos e definições que foram adotados neste trabalho.

3.3.1 Fenômenos e terminologia geral

Como muitos termos foram absorvidos de diferentes setores – fundição, soldagem, forjamento, petroquímico – há interpretações do fenômeno sob diversos pontos de vista. Neste texto será apresentada uma classificação baseada nos trabalhos de Craig ⁷⁹, e Lynch ⁸⁰ para o fenômeno global de degradação por hidrogênio (*hydrogen damage*):

I. Fragilização por Hidrogênio (*Hydrogen Embrittlement* - HE):

- i. ***Hydrogen Environment Embrittlement (HEE)***: ocorre sob solicitação mecânica e em atmosfera de hidrogênio, sendo mais severo em baixas taxas de deformação e na presença de trincas ou entalhes ⁷⁹.
- ii. ***Hydrogen-assisted cracking (HAC) (ou Hydrogen stress cracking (HSC))***: decorrente da presença de tensão aplicada em situações envolvendo processamento térmico, eletrólise ou corrosão. É mais severo em baixas taxas de deformação e na presença de trincas ou entalhes. O processo ocorre por difusão de hidrogênio para pontos de concentração de tensões ^{79, 80}.

- iii. **Internal Hydrogen Embrittlement (IHE):** ocorre na ausência de tensão aplicada. A taxa de deformação exerce grande relevância. Diminuições no alongamento e redução de área são observadas em diversos aços e ligas ^{79, 80}.
- II. **Hydrogen Attack:** ocorre em altas temperaturas em aços-carbono e de baixa liga, submetidos a altas pressões de hidrogênio por tempo prolongado. O hidrogênio se difunde e reage com o carbono (carbeto ou em solução) formando metano. Resulta na formação de trincas ou na descarbonetação do aço ⁷⁹. É recorrente no refino de petróleo ⁸¹.
- III. **Hydrogen Blistering:** ocorre quando o hidrogênio atômico se difunde para defeitos internos grandes e se recombina como hidrogênio molecular. A pressão de hidrogênio gasoso aumenta, resultando em deformação e formação de bolhas ^{79, 82}.
- IV. **Interação com defeitos de processo:** defeitos gerados em operações de forjamento, soldagem e fundição, atribuídos à captura de hidrogênio no metal líquido. Durante o resfriamento o hidrogênio migraria para vazios e descontinuidades ^{79, 82}.
- V. **Microperfuração:** rede de microfissuras decorrente de elevadas pressões de hidrogênio à temperatura ambiente, em compressores de aço ⁷⁹.
- VI. **Interação com a fluência:** foi observado que a taxa de fluência aumentaria na presença de hidrogênio para ligas de níquel. O fenômeno também foi relacionado a outras ligas e condições ⁷⁹.
- VII. **Formação de hidretos metálicos:** fragiliza metais como magnésio, tântalo, nióbio, vanádio, urânio, tório, zircônio, titânio e suas ligas, pela formação de hidretos metálicos. A aplicação de tensões pode potencializar a formação de hidretos ⁷⁹.

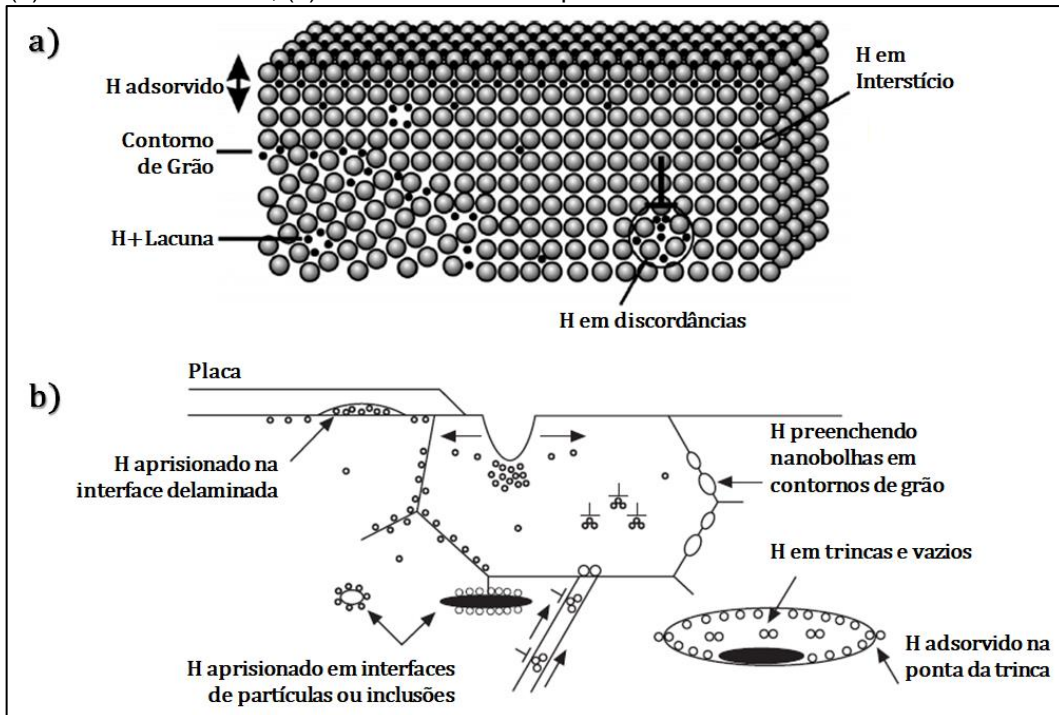
3.3.2 Aprisionamento de hidrogênio (*hydrogen trapping*)

A difusão de hidrogênio pela rede ocorre com o elemento na forma atômica, podendo ser armazenado na austenita [‡] ou capturado por defeitos da rede, os sítios de aprisionamento de hidrogênio (*traps*), representados na figura 16 e listados na tabela 3, com as respectivas energias de ativação para dessorção (E_a). O caráter

[‡] Em metais com estruturas CFC e HC o hidrogênio ocupa predominantemente os interstícios octaédricos, e em metais com estrutura CCC, os interstícios tetraédricos ^{83, 84}. Nos aços AISI 304 e AISI 310 foi verificado por difração de nêutrons que os átomos de hidrogênio ocupam exclusivamente os interstícios octaédricos ⁸⁵.

destes sítios pode ser considerado como reversível para $E_a < 60 \text{ kJ/mol}$, e irreversível para $E_a \geq 60 \text{ kJ/mol}$ ^{86, 87}.

Figura 16. Ilustrações dos principais sítios de aprisionamento de hidrogênio em metais. (a) em escala atômica; (b) em escala microscópica.



Fonte: adaptado de Lynch ⁸⁰.

Tabela 3. Classificação dos sítios de aprisionamento de hidrogênio em ferro puro e ligas ferrosas.

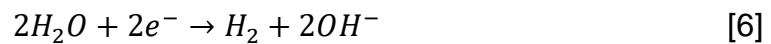
Sítio de Aprisionamento (<i>Trap</i>)	E_a – Energia de ativação para dessorção (kJ/mol)	Material
Solutos Intersticiais	3 – 15 ^(a)	Ferro puro
Campos de tensões de discordâncias	20 ^(b,c)	Ferro puro, Aços inoxidáveis duplex
	19 ^(f)	Aço inoxidável austenítico
Núcleos de discordâncias	32 ^(f)	Aço inoxidável austenítico
	35 – 40 ^(c)	Aços inoxidáveis duplex
Campos de tensões ou núcleos de discordâncias	31 ^(e)	Aço 316L
Paredes de células de discordâncias	62 ^(e)	Aço 316L
Contornos de grão	17 ^(b)	Ferro puro
	22,5 – 28,5 ^(c)	Aços inoxidáveis duplex
Contornos de macla	43 ^(f)	Aço inoxidável austenítico
	62 ^(d)	Fe-18Mn-1.5Al-0.6C
Interfaces $\alpha - \gamma$	50 – 57 ^(c)	Aços inoxidáveis duplex
Microvazios	35,2 ^(b)	Ferro puro
Austenita retida	55 ^(b)	Aço bifásico
Austenita (interstícios)	44 ^(e)	Aço 316L
Martensita α' , martensita ϵ	58 – 62 ^(f)	Aços inoxidáveis duplex
Superfície	70-95 ^(a)	Ferro puro

Fontes: adaptado ^(a) Kim e Kim ⁸⁸; ^(b) Szost *et al.* ⁸⁹; ^(c) Dabah, Lisitsyn e Eliezer; ^(d) Ji *et al.* ⁹⁰;

^(e) Metalnikov, Ben-Hamu e Eliezer ⁸⁶; ^(f) Silverstein e Eliezer ⁸⁷.

3.3.3 Fontes de hidrogênio e envenenadores (*poisons*)

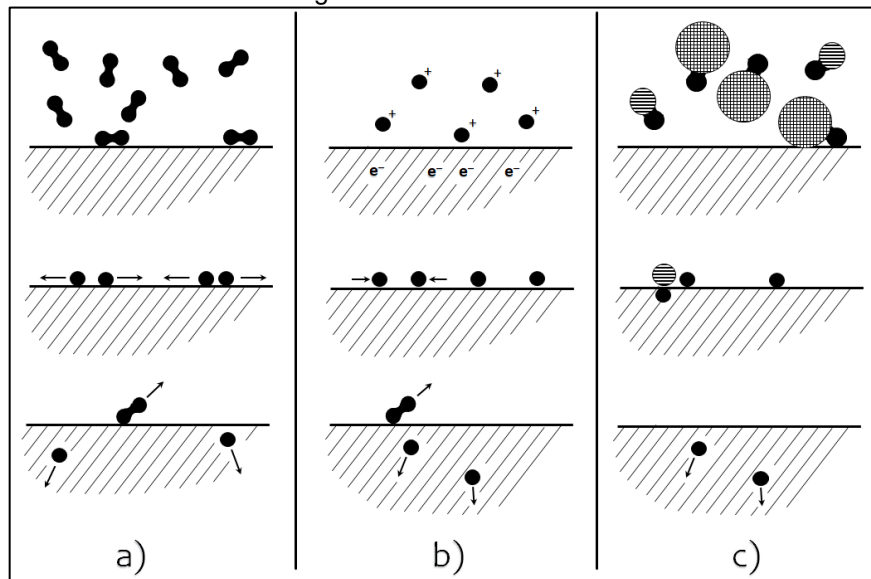
Durante a fabricação e processamento de metais, o hidrogênio atmosférico pode ficar retido na microestrutura durante a solidificação e em operações de soldagem, ou em tratamentos térmicos, sendo que as fontes de hidrogênio podem se originar na redução catódica da água:



Estas reações podem estar presentes em processos de corrosão, proteção catódica ⁷⁹, decapagem e galvanoplastia ^{81, 91}. Na proteção catódica, o hidrogênio atômico pode ser gerado na superfície do catodo (metal protegido), caso não haja um controle adequado do processo ⁷⁹. A descrição detalhada da cinética da reação de evolução de hidrogênio (REH) é descrita em detalhes na literatura ^{84, 92}.

Na figura 17 é apresentado um esquema de possíveis fontes de hidrogênio [†]: a partir da atmosfera de H_2 , de íons H^+ em solução (meio ácido), e a partir de reações químicas com moléculas contendo hidrogênio.

Figura 17. Ilustração esquemática das fontes de hidrogênio. (a) a partir de atmosfera de H_2 ; (b) a partir de meio ácido; (c) a partir de moléculas contendo hidrogênio.



Fonte: adaptado de Thompson e Bernstein ⁹¹.

[†] Omura *et. al.* ⁹³ conduziram um estudo comparando a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de vários aços inoxidáveis e em diversos meios (por carregamento catódico, com atmosfera de hidrogênio gasoso e em serviço).

Substâncias denominadas como envenenadores (*poisons*) retardam a recombinação de hidrogênio molecular e aumentam o tempo de permanência de hidrogênio atômico na superfície do metal, que se difunde na rede ^{81, 82, 94, 95}. Íons de elementos do grupo 5A (fósforo, arsênio e antimônio), do grupo 6A (enxofre, selênio e telúrio), e ânions CN⁻ (cianeto), CNS⁻ (tiocianato) e I⁻ (iodeto), e os compostos H₂S (sulfeto de hidrogênio), CS₂ (dissulfeto de carbono), CO (monóxido de carbono), CON₂H₄ (ureia) e CSN₂H₄ (tiourea) apresentam esse comportamento ^{81, 95}.

3.3.4 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

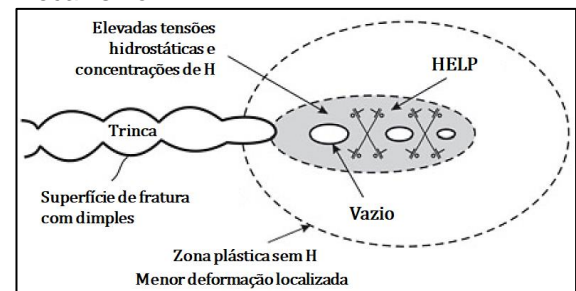
3.3.4.1 *Hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP)*

O mecanismo HELP (*Hydrogen-enhanced localized plasticity*) é um dos mais frequentemente associados a aços inoxidáveis austeníticos. Proposto por Rozenak, Robertson e Birnbaum ^{27, 96}, neste mecanismo o efeito do hidrogênio estaria relacionado à diminuição da tensão requerida para a movimentação de discordâncias, propagação de trincas e transformações de austenita para martensitas α' e ϵ .

Foi sugerido por Beachem ⁹⁷ a partir de observações fractográficas, que o hidrogênio aumentaria a atividade de discordâncias e expandiria a zona plástica na ponta de trincas ⁹⁸. Mais tarde, Birnbaum e Sofronis ⁹⁹ reforçaram a teoria, mostrando que maiores concentrações de hidrogênio foram encontradas nestas regiões.

Na figura 18 é mostrado um esquema do mecanismo HELP, indicando que a plasticidade localizada é facilitada pela alta concentração de hidrogênio na ponta da trinca. No entorno, a menor concentração de hidrogênio permite a formação de *dimples* mais profundos.

Figura 18. Ilustração esquemática do mecanismo HELP.



Fonte: adaptado de Lynch ⁸⁰.

As evidências experimentais da teoria HELP são baseadas em: (a) teoria da elasticidade, (b) cálculos atomísticos, e análises (c) por microscopia eletrônica de transmissão (MET), (d) fractográfica, (e) por nanoindentação e (f) do comportamento mecânico ⁸⁰. De acordo com a teoria da elasticidade, as discordâncias são blindadas

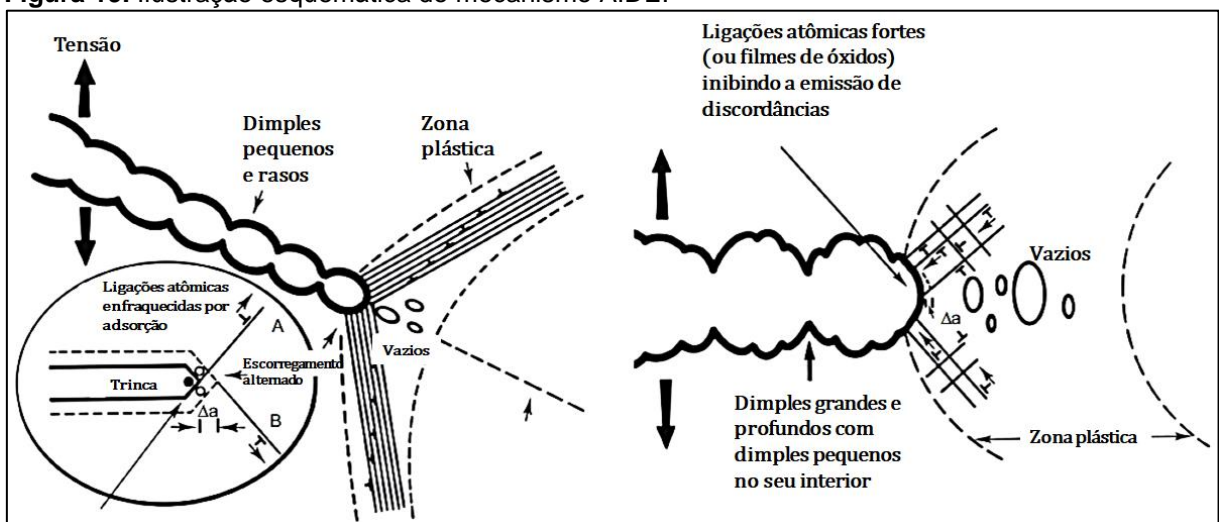
(*shielding*) das forças repulsivas entre discordâncias e obstáculos quando o hidrogênio está presente. Os métodos atomísticos demonstram que o hidrogênio diminui a tensão de Peierls-Nabarro para movimentação de discordâncias em até uma ordem de magnitude ⁸⁰.

3.3.4.2 Adsorption-induced dislocation emission (AIDE)

Inicialmente, foi proposto por Petch ¹⁰⁰ que a redução da energia superficial estaria relacionada à adsorção de hidrogênio. Mais tarde, Clum ¹⁰¹, baseado em observações por microscopia de campo iônico, indicou que a nucleação de discordâncias era facilitada pela adsorção de hidrogênio ⁸⁰. Em seguida, foi proposto por Lynch ⁸⁰ que a emissão e movimentação de discordâncias era facilitada pela adsorção de hidrogênio em superfícies.

O mecanismo AIDE (*Adsorption-induced dislocation emission*) é ilustrado na figura 19. Sob tensão aplicada, discordâncias se movimentariam na ponta de trincas, facilitando o coalescimento das trincas ⁸⁰. O impedimento da emissão de discordâncias favoreceria a formação heterogênea de *dimples*, como mostrado à direita na imagem.

Figura 19. Ilustração esquemática do mecanismo AIDE.



Fonte: adaptado de Lynch ⁸⁰.

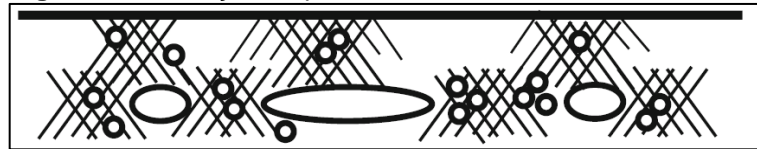
Apesar da semelhança com o mecanismo HELP, a diferença entre ambos os mecanismos é que o foco do mecanismo HELP é na mobilidade aumentada de discordâncias pela presença de hidrogênio no volume, enquanto que o mecanismo

AIDE foca no aumento da emissão de discordâncias a partir de superfícies, como em pontas de trincas ⁹⁸.

3.3.4.3 *Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy (HESIV)*

Proposto por Nagumo ⁹⁸, o mecanismo de geração de lacunas denominado HESIV (*Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy*) é ilustrado na figura 20. Neste mecanismo, o hidrogênio seria responsável por favorecer a nucleação e estabilização de lacunas nas interseções de microbandas de cisalhamento, formando *clusters* responsáveis por agir como fontes de microtrincas, fragilizando o metal.

Figura 20. Ilustração esquemática do mecanismo HESIV.



Fonte: Nagumo ⁹⁸.

3.3.4.4 *Hydrogen-enhanced decohesion (HEDE)*

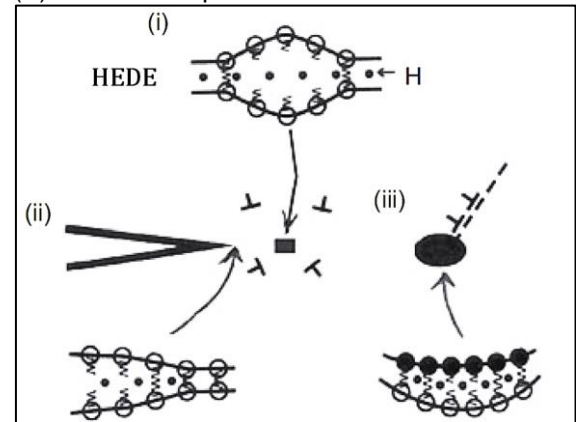
Na teoria da decoesão (HEDE, *hydrogen-enhanced decohesion*), proposta por Pfeil ^{80, 102}, é admitido que o hidrogênio diminuiria a coesão através dos planos de clivagem da estrutura cúbica e também dos contornos de grão. Esta hipótese envolve a transferência eletrônica e enfraquecimento de ligações interatômicas de modo que a separação dos átomos (decoesão) ocorreria preferencialmente em detrimento do escorregamento ⁸⁰. Elevadas tensões elásticas seriam requeridas para produzir concentrações de hidrogênio suficientemente altas na ponta da trinca ⁸⁰. Mais tarde, Troiano ¹⁰³ e Oriani ¹⁰⁴ reforçaram a teoria.

Na figura 21 é mostrado um diagrama esquemático do mecanismo HEDE, exibindo a separação dos átomos pelo (i) enfraquecimento das ligações interatômicas na rede, (ii) na ponta de trincas e (iii) na interface partícula-matriz. Dentre as evidências experimentais do mecanismo HEDE, estão relacionadas variações da temperatura de Debye ^{27, 80}.

Trabalhos posteriores têm mostrado que esta teoria tem menor probabilidade de ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, uma vez que o caráter metálico da ligação interatômica seria reforçado após a difusão de hidrogênio ^{27 106, 107}.

Também tem sido reportado que alguns mecanismos poderiam ocorrer em sinergia, dependendo da liga e de condições experimentais ^{80, 84, 98, 105}.

Figura 21. Ilustração esquemática do mecanismo HEDE. Decoção: (i) na rede, (ii) na ponta da trinca, e (iii) na interface partícula-matriz.



Fonte: Lynch ⁸⁰

3.3.4.5 Formação de hidretos metálicos

A combinação dos metais vanádio, nióbio, tântalo, zircônio, titânio e magnésio com o hidrogênio pode levar à formação de frágeis hidretos metálicos na ponta das trincas. A ruptura do material ocorreria pela alternância da fratura dúctil da matriz e frágil dos hidretos ⁷⁹. Um primeiro modelo foi proposto por Westlake baseado na presença de hidretos na superfície de fratura ⁸⁰.

Em aços inoxidáveis, a formação de um pseudo-hidreto (fase γ^*) foi sugerida por alguns autores. Gavriljuk *et al.* ¹⁰⁶ mostraram que esta fase seria na verdade uma solução sólida de austenita rica em hidrogênio, e a formação de hidretos não ocorreria em aços inoxidáveis austeníticos comerciais.

3.3.5 Concentração, difusão de hidrogênio e aspectos fractográficos

Em aços austeníticos, o hidrogênio tende a ficar confinado em uma fina camada superficial (camada hydrogenada) ^{35, 36, 107}, com espessura entre 100 e 200 μm ³⁶, e com concentrações de hidrogênio entre 10 e 60 *ppm* em peso ³⁵. No volume total, as concentrações típicas nestas ligas provenientes do aprisionamento na solidificação são de 2 a 3 *ppm*, enquanto que em aços ferríticos, são de cerca de 0,01 *ppm* ³⁵. Por outro lado, enquanto cerca de 2 a 3 *ppm* são suficientes para fragilizar os aços ferríticos ³⁵, enquanto teores menores do que 8 a 9 *ppm* não seriam críticos para fragilizar aços austeníticos ^{107, 108}.

A distribuição da concentração de hidrogênio na camada hidrogenada após o carregamento com hidrogênio, pode ser observada pela Segunda Lei de Fick ³⁶:

$$C(d, t) = C_h + C_0 - C_h \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad [7]$$

Onde C_h é a concentração de hidrogênio na superfície da amostra durante o carregamento, C_0 é a concentração de hidrogênio inicial, d é a profundidade de penetração de hidrogênio (espessura da camada hidrogenada); D é o coeficiente de difusão de hidrogênio, e t é o tempo de carregamento catódico, em segundos.

O coeficiente de difusão de hidrogênio, expresso por uma relação do tipo Arrhenius, ($D - m^2/s$), é dado por ^{108, 109}:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad [8]$$

Onde D_0 é um termo pré-exponencial, Q é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases ($8.314 J/mol.K$) e T é a temperatura em Kelvin.

A espessura da camada (d , *depth*) ^{89, 107, 109, 110} é dada por:

$$d = \sqrt{2Dt} \quad [9]$$

Onde D é o coeficiente de difusão de hidrogênio (m^2/s), e t é o tempo do carregamento catódico, em segundos.

A difusividade de hidrogênio pode diferir consideravelmente para cada fase. As martensitas induzidas por deformação podem atuar como caminhos preferenciais para difusão (*hydrogen diffusion highways*) ^{36, 111, 112} e os coeficientes de difusão podem variar algumas ordens de grandeza, de acordo com a composição e com o grau de deformação do aço, como mostrado na tabela 4.

A influência de parâmetros como o tipo de eletrólito e condições de carregamento catódico (tempo, densidade de corrente e temperatura) é mostrada na tabela 5, para o aço 316L ¹¹³.

Assim, considerando-se a difusividade para os aços 304 ¹¹⁴ e 316L ¹¹³ recozidos, e pré-deformados ³⁵, é possível estimar as profundidades de penetração de hidrogênio, apresentadas na tabela 6.

Tabela 4. Coeficientes de difusão de hidrogênio (D) para aços deformados e não deformados.

Aço (Tipo)	D (m ² /s)
304	1.1x10 ⁻¹⁵ *
316	2.0x10 ⁻¹⁵ *
316L	2.4x10 ⁻¹⁶ *
405	2.8x10 ⁻¹² *
304 (%α' = 3) ***	5.5x10 ⁻¹⁵ **
304 (%α' = 65 – 69) ****	2.4x10 ⁻¹³ **
316L (%α' = 26 – 28) ****	5.4x10 ⁻¹⁴ **

Notas: * 50°C; ** 70°C; *** deformado em 29°C; **** deformado em -70°C. Fonte: Murakami *et al.* ³⁵.

Tabela 5. Coeficientes de difusão de hidrogênio (D) do aço 316L em diversos meios.

Condições de hidrogenação (H ₂ e carregamento catódico)	D (m ² /s)
0.1M NaOH, 72h, 50 mA/cm ² , 95°C	1.67x10 ⁻¹⁴
0.1M NaOH, 144h, 100 mA/cm ² , 95°C	1.67x10 ⁻¹⁴
0.5M H ₂ SO ₄ , 50h, 50 mA/cm ² , 95°C	1.67x10 ⁻¹⁴
Atmosfera de H ₂ , 48h, 140 bar, 450°C	8,7x10 ⁻¹¹
Atmosfera de H ₂ , 48h, 180 bar, 600°C	4x10 ⁻¹⁰

Fonte: adaptado de Brass e Chêne ¹¹³.

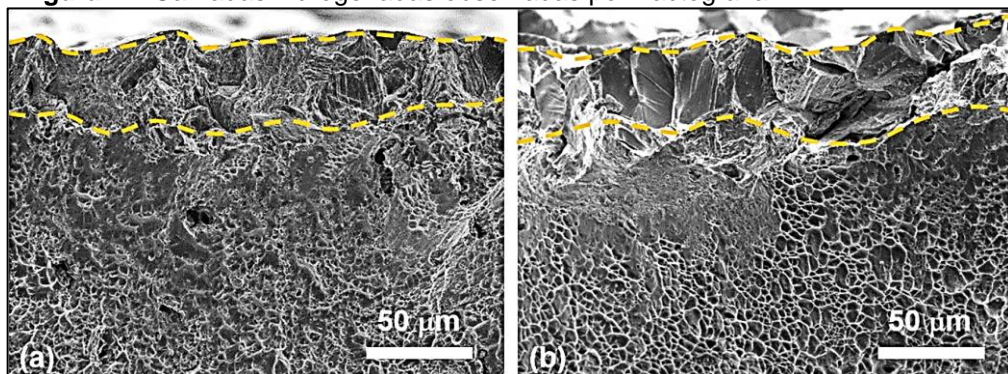
Tabela 6. Coeficientes de difusão de hidrogênio (D) e estimativa de profundidade de penetração de hidrogênio (d) calculada a partir dos coeficientes obtidos na literatura.

Aço	Equação D (m ² /s)	D	d (μm)
AISI 304 recozido *	$D = 6,43x10^{-7}x \exp\left(\frac{-53.45kJ/mol}{RT}\right)$	1,90x10 ⁻¹⁶	15,2
AISI 316L recozido **	$D = 6,20x10^{-7}x \exp\left(\frac{-53.63kJ/mol}{RT}\right)$	1,70x10 ⁻¹⁶	14,24
AISI 304 Deformado (α' = 65 – 69%) ***	-	2,40x10 ⁻¹³	538,8
AISI 316L Deformado (α' = 26 – 28%)***	-	5,40x10 ⁻¹⁴	255,6

R = 8,314 J/mol.K; T = 293K (Temperatura ambiente).

Fontes: * Xiukui *et al.* ¹¹⁴; ** Brass e Chêne ¹¹³; *** Murakami *et al.* ³⁵.

A camada fragilizada (figura 22) pode ser observada por fractografia, revelando a severidade da difusão de hidrogênio.

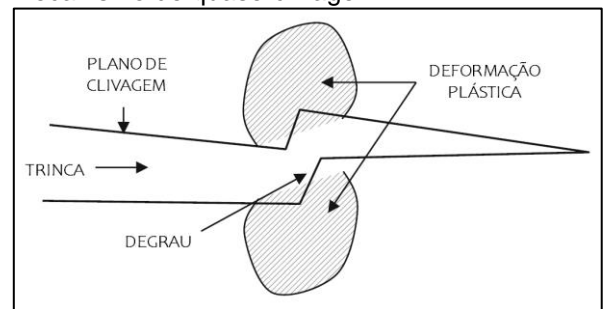
Figura 22. Camadas hidrogenadas observadas por fractografia.

Fonte: Kim *et al.* ¹¹⁵.

A fratura de aços austeníticos não hydrogenados tende a apresentar um aspecto de fratura dúctil com *dimples* grandes, profundos e equiaxiais. Quando hydrogenados, podem apresentar um aspecto de fratura frágil (intergranular e transgranular), e ainda com *dimples* pequenos, rasos e alongados ^{98, 116}, quase clivagem (*quasi-cleavage*) e facetas planas com estrias ⁹⁸. Em condições severas de hydrogenação, a pressão exercida pela recombinação de hidrogênio pode favorecer o deslocamento e a formação de bolhas (*blistering*) ^{79, 82}.

No mecanismo de quase-clivagem (figura 23) ocorre o desvio do crescimento da trinca para planos paralelos, formando degraus pela alternância de fratura dúctil e clivagem. O fenômeno depende do estado de tensões, da temperatura e da taxa de deformação ¹¹⁷.

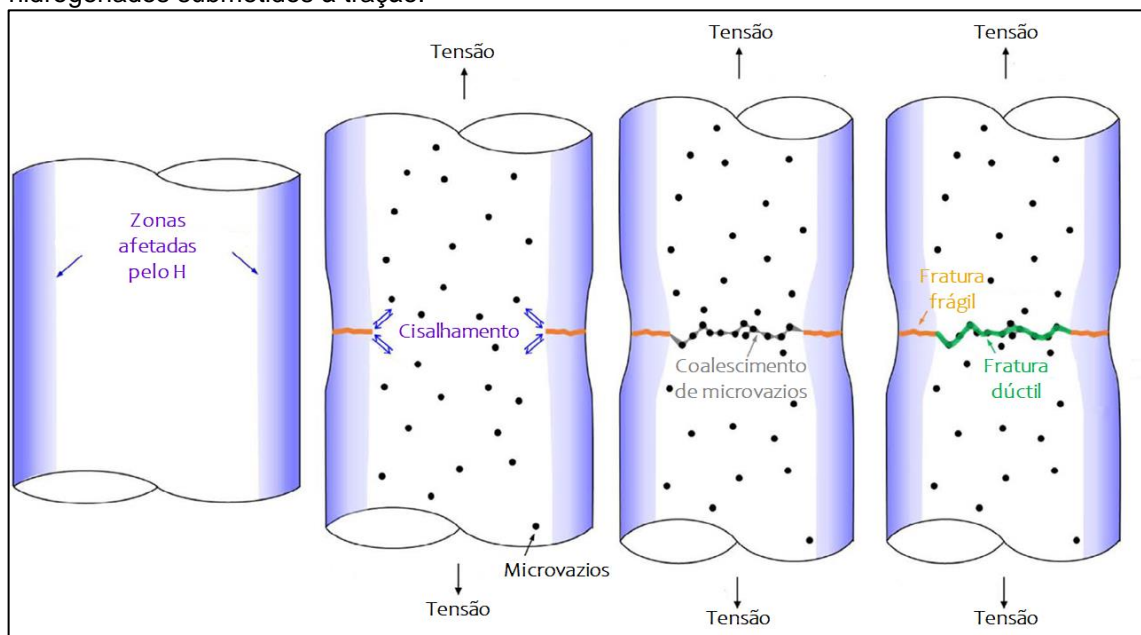
Figura 23. Ilustração esquemática do mecanismo de quase-clivagem.



Fonte: González-Velázquez ¹¹⁷.

Na figura 24 é apresentado um esquema do desenvolvimento da fratura em aços inoxidáveis austeníticos hydrogenados, submetidos à tração.

Figura 24. Esquema do desenvolvimento da fratura em aços inoxidáveis austeníticos hydrogenados submetidos à tração.



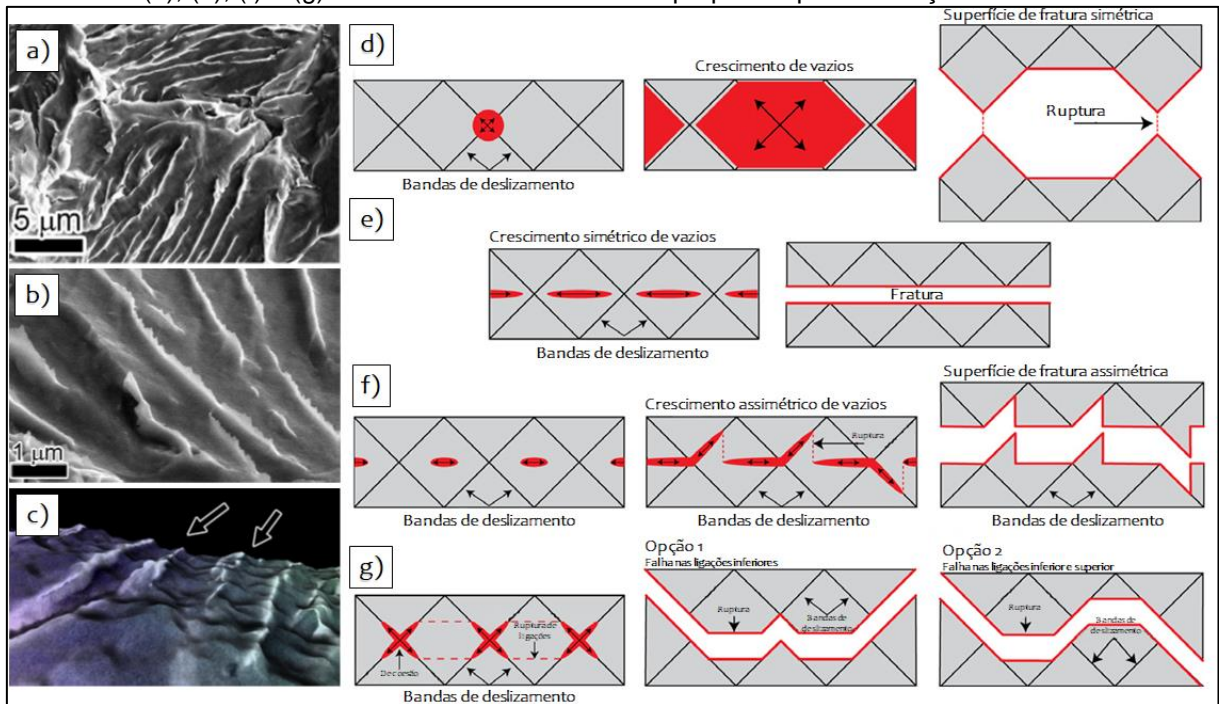
Fonte: Adaptado de Kim, Kang e Kim ¹¹⁸.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, os planos associados à fratura são referentes às famílias $\{100\}$, $\{110\}$, $\{211\}$ e $\{210\}$, com predominância dos planos $\{100\}$ ¹¹⁹, sendo os planos $\{100\}$ e $\{110\}$ de clivagem nestes aços¹¹⁹. As facetas, que ocorrem ao longo de contornos de grão e de maclas^{98, 120}, surgem com estrias, com alturas de cerca de 0,5 a 6,5 μm ¹²⁰, associadas a maclas de deformação¹²¹ e bandas de deslizamento¹²² nos planos $\{111\}$ que emergem na superfície. κ

Na figura 25 são mostrados mecanismos propostos para a formação de estrias em facetas¹²².

Figura 25. Ilustrações esquemáticas da formação de estrias em facetas.

Em (a) e (b) são mostradas estrias em (c) uma reconstrução em 3D em *software* da superfície de fratura. Em (d), (e), (f) e (g) são mostrados mecanismos propostos para formação das estrias.



Fonte: Adaptado de Martin *et al.*¹²².

^j Os planos $\{100\}$ também são relacionados aos planos de clivagem da estrutura CCC¹¹⁷.

^κ Os planos de hábito da martensita ϵ $\{0001\}$ são paralelos aos planos $\{111\}$ da austenita (por isso a associação desta fase à fragilização), enquanto da martensita α' são os planos $\{225\}$ ¹⁹.

3.3.6 Índices de fragilização por hidrogênio

O limite de escoamento (LE) e de resistência à tração (LRT) são apenas levemente afetados pela difusão de hidrogênio ²⁵. São indicados índices mais comumente utilizados na avaliação da suscetibilidade à fragilização ⁸⁰:

- i. **Redução na ductilidade:** teste em tração e baixas taxas de deformação ⁸⁰; ^l
- ii. **Redução na tensão de ruptura:** em tração e baixas taxas de deformação;
- iii. **Tempo para a fratura:** em tração e para anéis-C sob carga constante;
- iv. **Redução da energia de impacto:** em materiais formadores de hidretos;
- v. **ΔK_{th} e a Taxa de crescimento de trincas:** em carregamentos dinâmicos;

A redução na ductilidade, indicada pelos índices de fragilização de Perda na redução de área (L_ψ) e Perda no alongamento (L_δ), é expressa por ^{30, 79, 112, 115, 123-125}:

$$L_\psi(\%) = 100 (\psi_{NH} - \psi_H) / \psi_{NH} \quad [10]$$

$$L_\delta(\%) = 100 (\delta_{NH} - \delta_H) / \delta_{NH} \quad [11]$$

Onde NH indica uma amostra não hydrogenada, e H indica uma amostra hydrogenada.

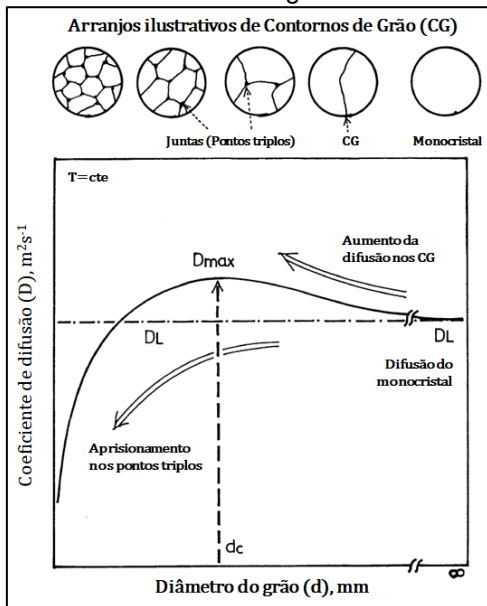
3.3.7 Efeitos do tamanho de grão, composição e temperatura

O efeito do tamanho de grão na difusividade de hidrogênio (*grain boundary cross-effect*) ¹²⁶ é ilustrado na figura 26. Já o efeito da temperatura e da composição química é ilustrado na figura 27 ¹²⁷.

Nota-se que na condição de poucos contornos de grão, o aumento da difusividade está relacionado ao aumento no número de contornos. Para um grande número de contornos, a difusividade tende a diminuir uma vez que pontos triplos agem como sítios de aprisionamento de hidrogênio ^{126, 128-130}.

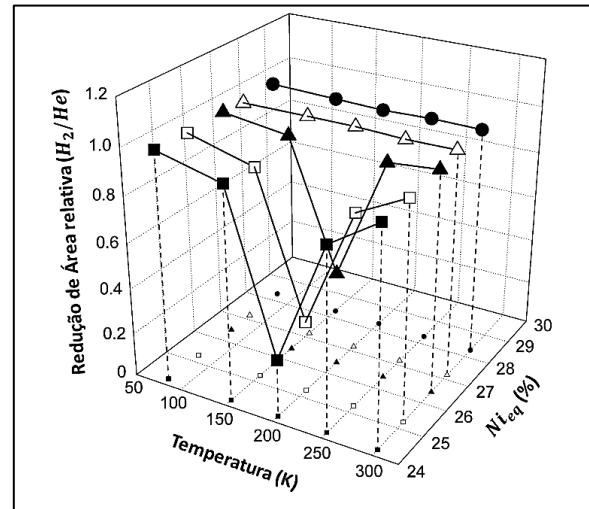
^l O efeito de fragilização por hidrogênio diminui com o aumento da taxa de deformação e com a diminuição da temperatura.

Figura 26. Efeito dos contornos de grão na difusividade de hidrogênio em metais.



Fonte: Ichimura, Sasajima e Imabayashi 126.

Figura 27. Efeito da temperatura e do níquel equivalente na redução de área relativa para o aço AISI 316, em pressão de 1 MPa de hidrogênio e hélio.



Fonte: Zhang *et al.* 127.

Em relação à composição química, o níquel interfere fortemente na estabilidade da austenita, sendo que para teores acima de 12,5 %_p, não são esperados efeitos consideráveis de fragilização em aços inoxidáveis austeníticos^{25, 131}. Já a temperatura influencia no fornecimento de energia para dessorção de hidrogênio, sendo que para $T = 77K$ a difusividade de hidrogênio é quase nula²⁷.

3.3.8 Prevenção e reversão da fragilização por hidrogênio

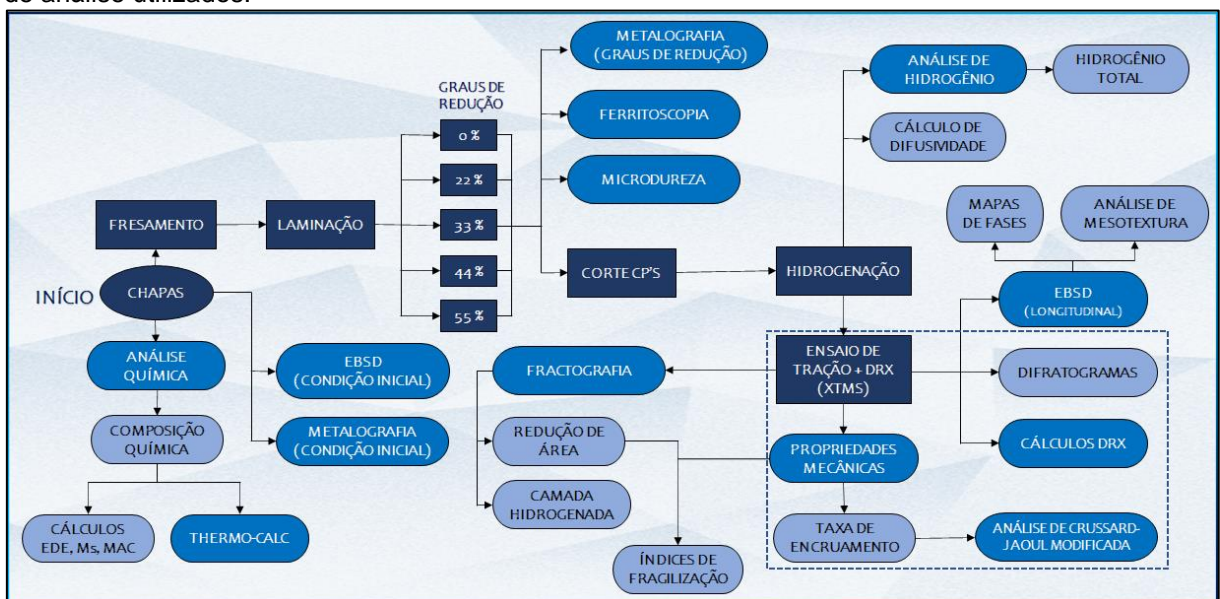
Além do controle da composição química e contornos de grão, utilizados para prevenção da fragilização por hidrogênio, outras estratégias são aplicadas: o controle de sítios de aprisionamento irreversíveis⁷⁶, a modificação da superfície, como com recobrimentos ou nitretação^{82, 132}, e o uso de inibidores (para redução de hidrogênio dissociado na superfície, porém com a limitação de uso em sistemas fechados). A remoção de envenenadores (*poisons*) da solução, e a alteração de condições de galvanoplastia para evitar a captura de hidrogênio são soluções específicas⁸².

Tratamentos térmicos em baixas temperaturas (*hydrogen embrittlement relief* ou *baking*) são geralmente suficientes para reversão (por exemplo 200 °C por 48h), dependendo da severidade da fragilização e do material^{82, 133-135}.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 28 é apresentado o fluxograma que resume as etapas de obtenção das amostras a partir das chapas dos aços AISI 304 e AISI 316L, os ensaios realizados, e os métodos de análise utilizados no projeto. A região dentro da linha pontilhada compreende a análise de propriedades mecânicas e de difração de raios X, e será ampliada e detalhada na seção 4.6.1.

Figura 28. Fluxograma das etapas de obtenção das amostras com os ensaios realizados e os métodos de análise utilizados.



Fonte: o autor.

4.1 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas foram conduzidas em um espectrômetro de emissão ótica *Ametek Spectromaxx*, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A composição nominal destes aços segundo a norma ASTM A240/A240M⁷³ foi utilizada para comparação.

4.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS – LINHA XTMS

Os corpos de prova para utilização na linha XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station*) do anel síncrotron do CNPEM, foram obtidos a partir de chapas de ambos os aços, de 5,2 mm de espessura. As chapas foram

cortadas, fresadas e laminadas para se atingir os graus de redução de espessura (R_{esp}) de 0%, 22%, 33%, 44% e 55%, escolhidos a partir de testes preliminares com as chapas. A relação entre a espessura final (h_f) de 2 mm e de fresamento (h_0)¹³⁶ (inicial para a redução de espessura) é dada por:

$$h_0 = h_f / (1 - R_{esp}) \quad [12]$$

A deformação equivalente em tração¹³⁷ é expressa pela relação:

$$\varepsilon_{eq} = \ln (h_0/h_f) \quad [13]$$

Na tabela 7 são apresentados os valores de espessura inicial pós-fresamento, os graus de redução de espessura escolhidos^m como graus de pré-deformação, e as deformações equivalentes relacionadas.

Tabela 7. Valores de espessura e parâmetros utilizados na laminação e fresamento das chapas.

Espessura inicial da chapa (mm)	Espessura pós-fresamento (h_0 - mm)	Grau de redução de espessura (R_{esp} - %)	Deformação equivalente (ε_{eq})	Espessura final do CP pós-laminação e corte (h_f - mm)
5,20	2,00	0	0	2,00
	2,56	22	0,25	
	2,99	33	0,40	
	3,57	44	0,58	
	4,44	55	0,80	

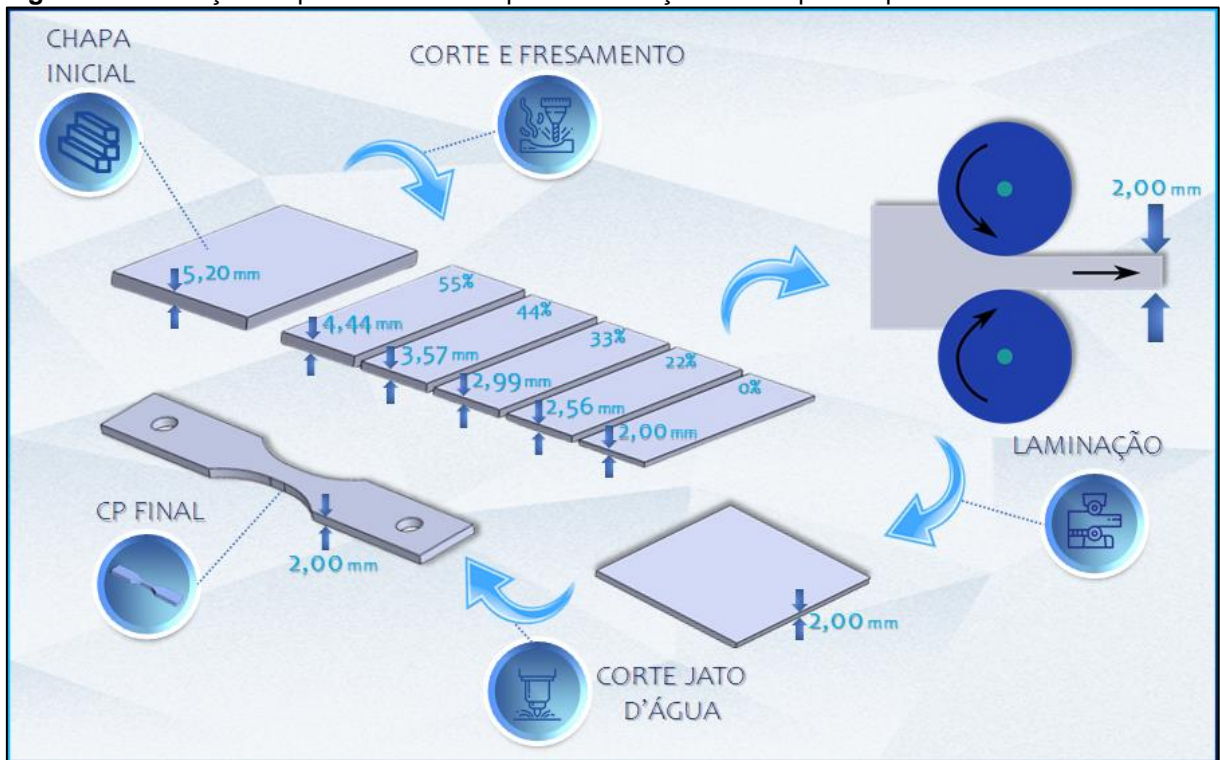
Fontes: o autor.

Na figura 29 é ilustrado um esquema do processamento utilizado para obtenção dos corpos de prova. O fresamento foi realizado cuidadosamente, em pequenos passes da fresa, para evitar tensões e deformações excessivas nas chapas.

As chapas foram laminadas em um laminador de laboratório *Fenn*, do Laboratório de Engenharia de Materiais da UEPG. Na figura 30 são exibidos, à esquerda, o processo de fresamento e, à direita, o laminador utilizado. Em seguida, as chapas foram cortadas com jato d'água no formato do corpo de prova.

^m Reduções de espessura por laminação de até 80% são utilizadas em aços austeníticos, geralmente seguidas de recozimento^{74, 137}.

Figura 29. Ilustração esquemática das etapas de obtenção dos corpos de prova.



Fonte: o autor.

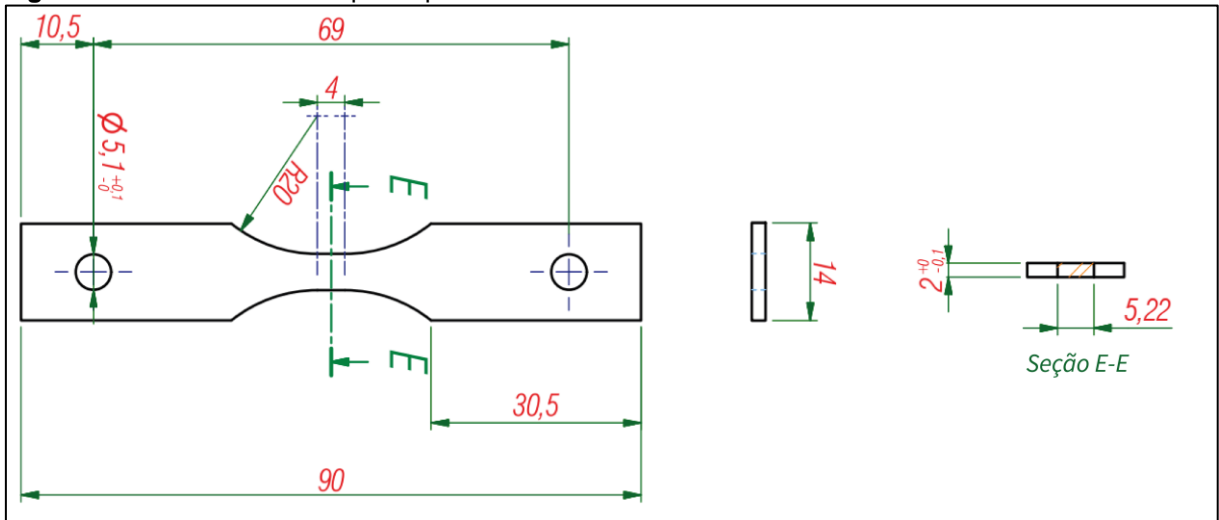
Figura 30. Processo de fresamento (esquerda) e o laminador de laboratório utilizado (direita).



Fonte: o autor.

Os corpos de prova, projetados para uso na linha XTMS, permitem que o feixe fique restrito à área útil do corpo de prova durante a deformação. Suas dimensões estão dispostas na figura 31. Mais detalhes sobre o projeto do corpo de prova podem ser conferidos no trabalho de Faria ¹³⁸.

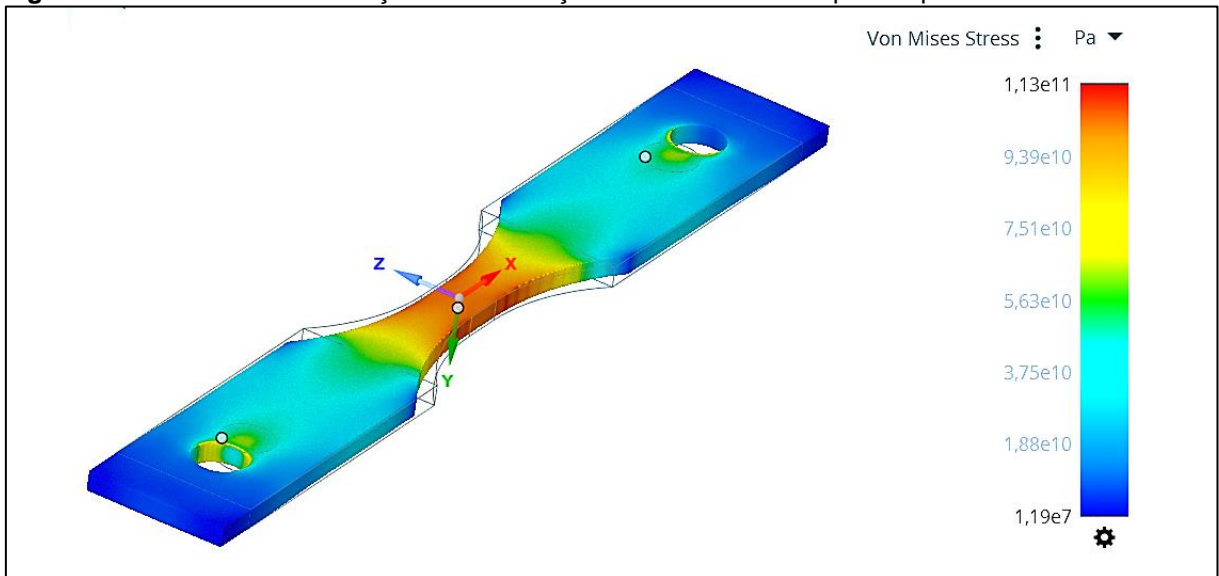
Figura 31. Dimensões do corpo de prova utilizado na linha XTMS.



Fonte: adaptado de CNPEM ¹³⁹.

Foram realizadas simulações com ambos os aços usando o *software Ansys Discovery* para aferição da distribuição de tensões nos corpos de prova, conforme mostrado na figura 32.

Figura 32. Resultado de simulação da distribuição de tensões nos corpos de prova.



Nota: simulação utilizando o *software Ansys Discovery*. Fonte: o autor.

4.3 ANÁLISE METALOGRAFICA

Amostras das chapas na condição inicial e dos graus pré-deformados foram lixadas em lixas d'água (80#, 150#, 240#, 400#, 600#, 1200#) e em seguida, polidas em equipamento de eletropolimento *Buehler Electromet 4*, da UEPG.

Para o polimento eletrolítico, foi utilizado o eletrólito descrito na tabela 8. Foram escolhidos dois tipos de ataque: o ataque químico, realizado com Beraha II modificado e o ataque com chama (ataque oxidante por aquecimento).

Tabela 8. Reagentes químicos utilizados para ataque das amostras estudadas.

Reagentes Químicos	Composição	Parâmetros
Eletrólito *	800 ml de etanol 60 ml de ácido perclórico ($HClO_4$) 140 ml de água destilada	$t = 15s$, 58 V, 1–2 A
Beraha II ** modificado	80 ml de água destilada 60 ml de ácido clorídrico (HCl) 4,8 g de bifluoreto de amônio (NH_4) HF_2 1 g de metabissulfito de potássio ou sódio - $K_2S_2O_5$ ou $Na_2S_2O_5$	$t = 20 - 30 s$
Ataque com chama ***	Gás: Propano 6%, Nor-Butano 60%, Iso-Butano 34%	3 min (3 x 1 min)

Fontes: *Weidman ¹⁴⁰, **ASTM E407 ¹⁴¹, *** Vander Voort ¹⁴².

Para a análise metalográfica foi utilizado um microscópio ótico *Olympus BX51*, da UEPG. Em algumas micrografias, foi utilizado o Contraste de Interferência Diferencial Nomarski (*DIC – differential interference contrast*) para evidenciar o relevo de superfície. A contagem de grãos foi realizada pelo método planimétrico, de acordo com a norma ASTM E112 ¹⁴³.

4.4 CARREGAMENTO CATÓDICO

O carregamento catódico foi realizado com solução ácida de 0,1M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 10 mg/L de As_2O_3 , durante 7 dias ($t = 168h$) ⁿ, com densidade de corrente (j_c) de 20 mA/cm² ^{144, 145}. Estes parâmetros são detalhados na tabela 9.

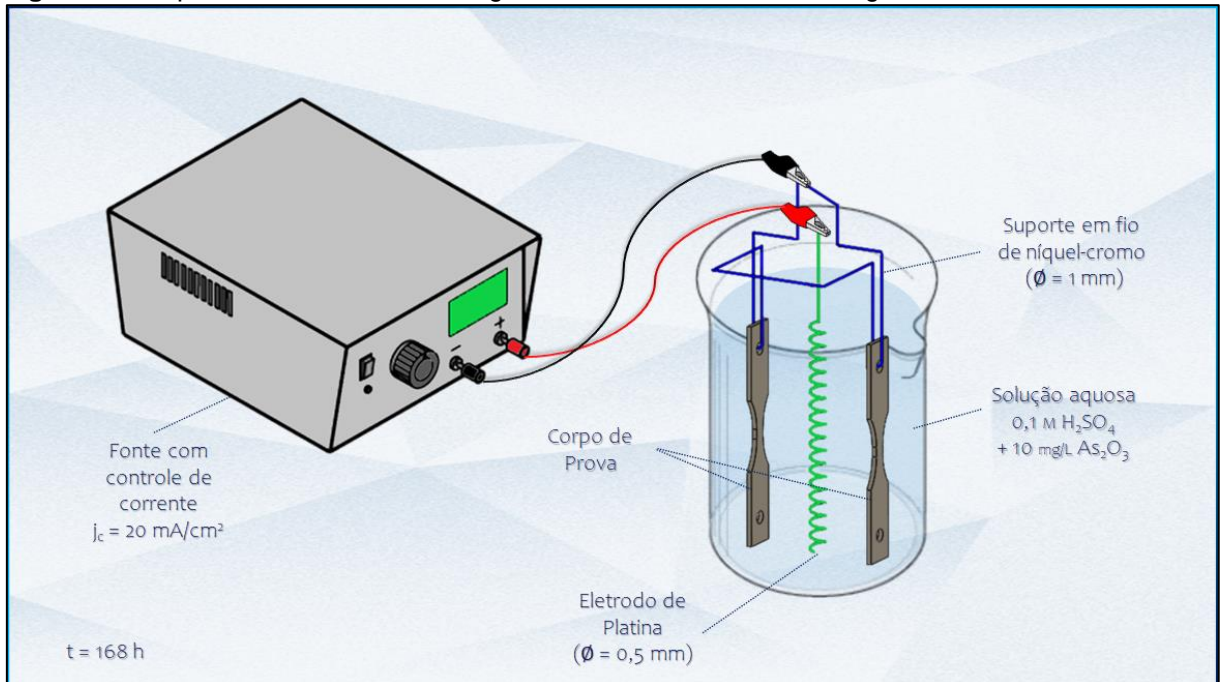
ⁿ Para assegurar o fornecimento de energia durante todo o tempo de carregamento catódico, foi utilizado um sistema com *nobreaks* e temporizadores analógicos.

Tabela 9. Parâmetros utilizados no carregamento catódico.

	Composição	Parâmetros
Solução eletrolítica	5,5 ml de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 10 mg de trióxido de arsênio (As ₂ O ₃) 1 L de água deionizada	$j_c = 20 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 1$, $t = 7 \text{ dias}$, $i = 2A$

Fontes: Zakroczymski, Glowacka e Swiatnicki ¹⁴⁴, Glowacka, Wózniaik e Swiatnicki ¹⁴⁵.

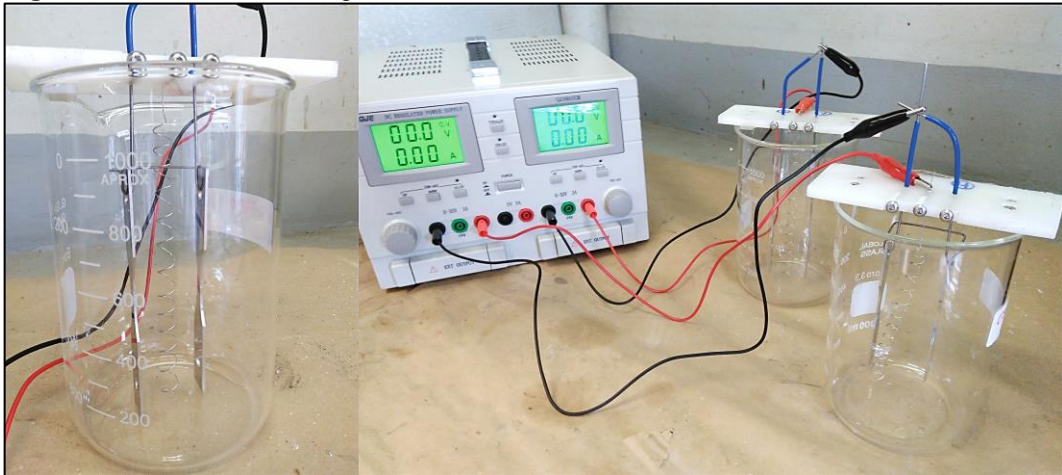
Na figura 33 é mostrado um esquema ilustrativo da célula eletroquímica. A célula é montada em suporte de fio de níquel-cromo (*Nichrome*[®]) de 1 mm de espessura. As amostras foram hidrogenadas em pares, e previamente lixadas até 1200#. O anodo consiste em um fio de platina (99,9%_p), com comprimento de 200 mm e diâmetro de 0,5 mm, enrolado em espiral.

Figura 33. Esquema ilustrativo da montagem da célula utilizada no carregamento catódico.

Fonte: o autor.

Na figura 34 é mostrado o sistema utilizado para o carregamento catódico dos corpos de prova, realizado na UEPG. As amostras hidrogenadas foram armazenadas em nitrogênio líquido em frascos de armazenamento (*dewars*), e transportados até o CNPEM, para realização dos ensaios mecânicos e de difração de raios X simultâneos.

Figura 34. Sistema de carregamento catódico.



Fonte: o autor.

4.5 FERRITOSCOPIA E MICRODUREZA

As amostras com diferentes graus de pré-deformação foram analisadas em ferritoscópio, modelo *Helmut-Fischer FMP30*, do CNPEM, devidamente calibrado antes das análises. Foram realizadas 6 medidas na área útil de cada corpo de prova. Para esta espessura de amostra (2 mm), as leituras no equipamento foram corrigidas com um fator de correção de 1,02^{146, 147}.

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro *Shimadzu HMV-2*, da UEPG. A carga utilizada foi de 9,8 N, e os resultados foram obtidos em função da média de 10 medidas para cada condição. Na figura 35 podem ser observados os equipamentos utilizados.

Figura 35. Ferritoscópio e microdurômetro utilizados.



Fonte: o autor.

4.6 ENSAIOS MECÂNICOS E DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

Os ensaios mecânicos com difração de raios X simultânea (*in situ*) foram realizados na estação experimental XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station*) do anel síncrotron UVX do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais). Para realização dos ensaios foi utilizado um simulador termomecânico *Gleeble 3S50*, posicionado a 17 metros do segundo cristal monocromador ¹⁴⁸. Na figura 36 é mostrado o anel síncrotron, com destaque para a linha XTMS.

Figura 36. Anel Síncrotron UVX do CNPEM.



Fonte: o autor.

O anel síncrotron é composto por um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV, operando com uma corrente de injeção típica de 250 mA, sendo a resolução de energia da linha de 5 eV a 8 keV ¹⁴⁸. A utilização da radiação síncrotron na difração de raios X tem, dentre as vantagens em relação a difratômetros convencionais, a maior energia do feixe e a possibilidade de utilização de uma ampla faixa de comprimentos de onda que variam desde o infravermelho aos raios X, permitindo análises, como por exemplo, por espectroscopia e difratometria de raios X ¹⁴⁹⁻¹⁵¹.

Além disso, a maior intensidade do feixe permite análises em menores intervalos de tempo de coleta de dados. Estas características possibilitam a avaliação de cristais menores ou com vida muito curta que surgem em determinadas reações químicas. Também é importante para a obtenção de perfis de difração de cristais com

picos de baixa intensidade/alargados, resultantes de desordens na microestrutura ^{149, 150, 152-154}.

Outras características importantes são a polarização no plano do anel de armazenamento ^{135, 136}, com difração no plano vertical (sendo nulo o efeito polarização ^{138, 150}) e o alto grau de colimação (ou paralelismo, o processo de alinhamento que minimiza a convergência/divergência do feixe) ^{149, 150}. O alto grau de colimação melhora a qualidade da análise por proporcionar perfis mais afinados e distintos do *background* (efeito que também depende da qualidade da amostra) ¹⁵⁰.

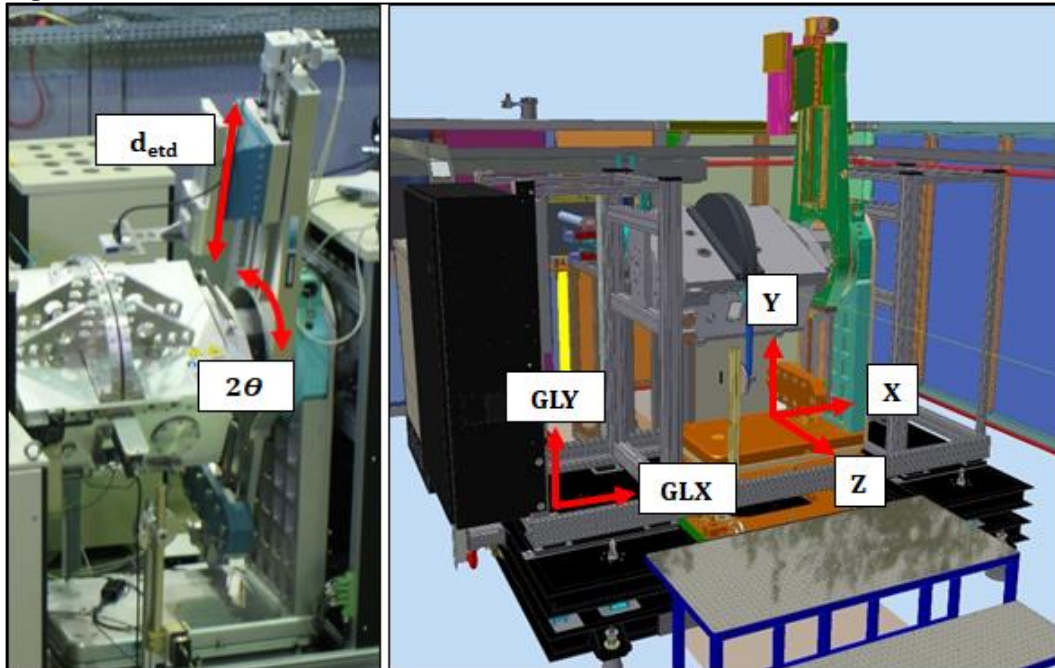
Monocromadores de silício (111) (*double bounce*) ¹⁴⁸, equipados na linha XTMS, permitem a seleção de um comprimento de onda (λ) de 1,0332 Å (que em geral, deve ser suficientemente pequeno para permitir uma grande quantidade de reflexões; entretanto, não deve ser menor que o eixo de absorção dos átomos da amostra, para evitar que a radiação fluorescente seja muito intensa) ¹⁵⁵. Este menor comprimento de onda possibilita uma maior resolução espacial (penetração) e podem reduzir erros sistemáticos de absorção e extinção. Comprimentos de onda particulares podem ser selecionados para maximizar ou minimizar efeitos especiais como o espalhamento anômalo ¹⁵⁰.

Na estação XTMS, dependendo do arranjo escolhido de detectores, deve ser montada uma janela polimérica específica que permite a passagem do feixe. O conjunto utilizado contempla dois detectores lineares *Dectris Mythen2 X1K*. A linha possui ainda fendas automatizadas (*slits*) para controle do diâmetro do feixe, sendo 3,6 mm horizontalmente, por 1,2 mm verticalmente ¹⁴⁸.

Na figura 37 é possível observar detalhes do simulador. Um conjunto de motores permite afastar e aproximar os detectores da câmara do simulador, e rotacionar em torno de um eixo, permitindo o alinhamento da amostra com o feixe, antes dos testes. A distância entre detector e amostra utilizada foi de 365 mm (representado por d_{etd} , pode variar de 360 a 600 mm). O movimento em torno de 2θ permite captar o sinal para ângulos selecionados ou fazer varreduras.

O simulador conta ainda com um sistema de aquisição e instrumentação desenvolvido pelas equipes LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia), LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) e pela *DSI (Dynamic Systems Inc.)*. Taxas de aquecimento de 500°C/s e taxas de resfriamento de -150°C/s podem ser atingidas, possibilitando a operação em temperaturas criogênicas.

Figura 37. Detalhes do simulador termomecânico *Gleeble 3S50*.



Fonte: XTMS *Experimental Station User's Guide* ¹⁵⁶.

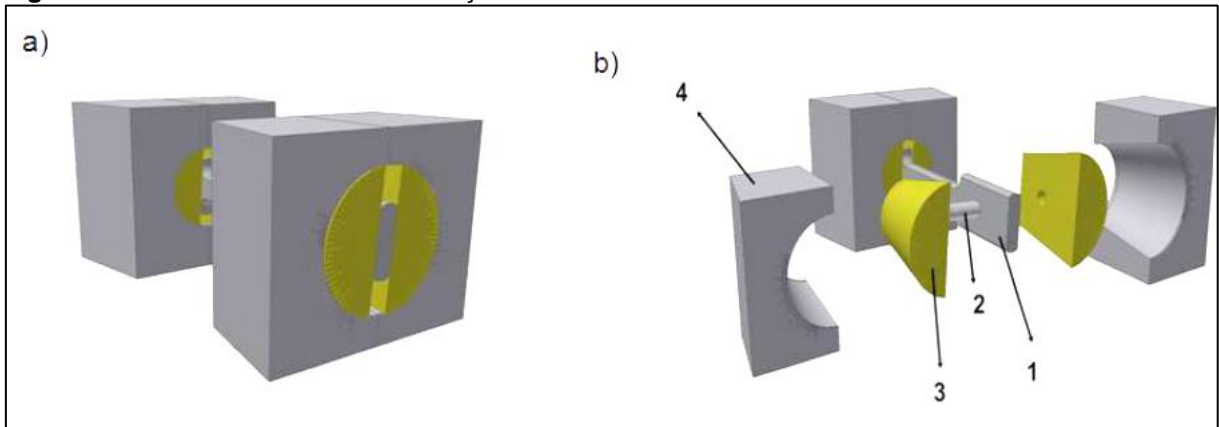
A célula de carga do simulador é de 44 kN , com resolução de $0,1\text{ kN}$, sendo a resolução do deslocamento das garras (*stroke*) de $0,01\text{ mm}$. Foi utilizado também um dilatômetro a laser, com resolução de $10\text{ }\mu\text{m}$ ¹⁴⁸. Na figura 38 é possível observar a câmara do simulador termomecânico, o sistema de fixação de amostras e o posicionamento do sistema entre as garras do equipamento.

Figura 38. Câmara do simulador termomecânico *Gleeble 3S50*, mostrando o posicionamento da amostra entre as garras.



Fonte: o autor.

Na figura 39 são apresentados detalhes do sistema de fixação de amostras. A inclinação da amostra deve ser ajustada para 15° , por meio da rotação dos cones.

Figura 39. Detalhes do sistema de fixação das amostras.

Notas: 1) amostra; 2) pino guia; 3) cones de ajuste rotativos; 4) sistema fixo de acoplamento nas garras. Fonte: Faria ¹³⁸.

As amostras hidrogenadas (H) e não hidrogenadas (NH) foram comparadas com amostras apenas resfriadas (R) em nitrogênio líquido. O resfriamento em nitrogênio líquido foi empregado para investigação da dessorção de hidrogênio, que poderia ocorrer entre a realização da hidrogenação e dos ensaios ^{27, 157, 158}. Assim, são compostas as 30 condições de ensaios como mostrado na tabela 10.

Tabela 10. Codificação das 30 condições de ensaios.

AISI 316L		AISI 304	
Nº	Grau de deformação	Nº	Grau de deformação
1	0% NH	16	0% NH
2	0% R	17	0% R
3	0% H	18	0% H
4	22% NH	19	22% NH
5	22% R	20	22% R
6	22% H	21	22% H
7	33% NH	22	33% NH
8	33% R	23	33% R
9	33% H	24	33% H
10	44% NH	25	44% NH
11	44% R	26	44% R
12	44% H	27	44% H
13	55% NH	28	55% NH
14	55% R	29	55% R
15	55% H	30	55% H

Notas: NH=não hidrogenada; R=resfriada; H=Hidrogenada. Fonte: o autor.

Além disso, foi necessária a sincronização dos dados dos ensaios (mecânico e de difração de raios X) antes do início do tratamento de dados.

Os testes mecânicos foram conduzidos em temperatura ambiente, imediatamente após a retirada de cada amostra do frasco de armazenamento (*dewar*). Em todos os testes, foi utilizada uma taxa de deformação de $6,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.^o

As faixas contempladas por cada detector (*Mythen 1* e *Mythen 2*) são separadas por um intervalo (*gap*) de aproximadamente $0,9^\circ$. Foram realizadas varreduras iniciais ($25 - 105^\circ$) antes do ensaio mecânico para caracterização e cálculo da quantidade de fases do estado inicial. Durante os ensaios mecânicos, foi programado um intervalo de 3 segundos entre cada aquisição de dados de difração de raios X (intervalo de detecção).

No tratamento de dados de difração de raios X foi utilizada uma programação em *Java*, desenvolvida por Fabricio L. Grzebielucka e Edson C. Grzebielucka, com o objetivo de fracionar os dados da XTMS em difratogramas separados, otimizando a análise. Após esta etapa, o tratamento dos dados foi realizado no *software HighScore Plus*, sendo escolhidos 8 pontos para tratamento por condição.^p

Os ensaios mecânicos das condições de 0% e 33%, obtidos no CNPEM, foram repetidos em uma máquina de tração convencional, modelo *EMIC DL10000*, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Ponta Grossa. As condições de carregamento catódico e a taxa de deformação foram mantidas as mesmas dos ensaios realizados no CNPEM, para comparação.

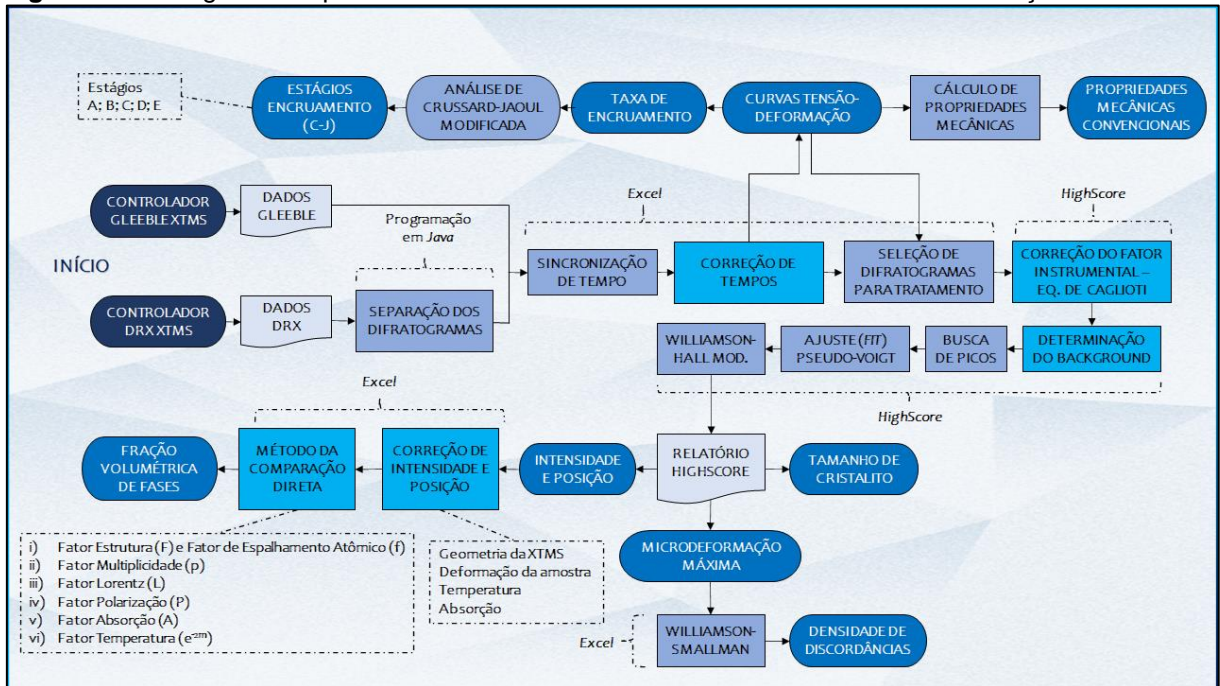
4.6.1 Procedimento de análise de dados obtidos na XTMS

No procedimento de análise de dados deste trabalho, foi adotada uma abordagem utilizando a programação em *Java*, e os *softwares Excel e HighScore*. O procedimento aplicado é representado no fluxograma da figura 40, e será detalhado nas próximas seções.

^o Segundo Garcia, Spim e Santos¹⁵⁹, as taxas comumente utilizadas variam de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e, fora destes limites, as taxas poderiam ser consideradas baixas ($< 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ou altas ($> 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Na taxa utilizada, o carregamento pode ser considerado como quase estático, onde a tensão pode ser considerada a mesma em toda a amostra e as forças de inércia podem ser consideradas desprezíveis^{57, 159}.

^p A quantidade de pontos avaliada proporciona um tratamento mais preciso uma vez que possibilita a análise de cada difratograma individualmente. Em contrapartida, tratamentos em batelada permitem maior velocidade de análise, porém com menor precisão.

Figura 40. Fluxograma do processamento de dados dos ensaios mecânicos e de difração de raios X.



Fonte: o autor.

4.6.2 Metodologia de tratamento de dados de difração de raios X

Foram escolhidos difratogramas em graus de deformação regularmente espaçados ao longo do teste, para ajuste dos perfis e aplicação de cálculos. Métodos diferentes de tratamento dos dados obtidos na linha XTMS foram reportados pela equipe da UEPG e em outros trabalhos ^{138, 160-168}.

4.6.2.1 Correção do fator instrumental

Em função dos alargamentos dos picos de difração relacionados ao fator instrumental, foi empregada a equação de Caglioti para correção das larguras dos picos. Um padrão de Ítria de alta pureza (Y_2O_3) foi utilizado para determinação da largura instrumental (o padrão deve ter cristalitos grandes, microdeformação desprezível e elevada pureza, permitindo que o alargamento devido a fatores referentes à amostra seja desprezível, sendo que o alargamento resultante pode ser atribuído ao fator instrumental ^{169, 170}).

A dependência da largura dos picos com o ângulo de difração pode ser mostrada pela equação de Caglioti ¹⁷¹, dada por:

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

Onde: β é a largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) dos picos de difração, θ é o ângulo de difração e U , V e W são os coeficientes da equação.

Para realização das correções, são necessárias aplicações de ajustes dos perfis de difração. Foi utilizada a função do tipo Pseudo-Voigt, a qual apresenta uma combinação linear¹⁷⁰ das funções Gaussiana e Lorentziana (ou de Cauchy)¹⁶⁹. As funções mais utilizadas para o ajuste de perfis são do tipo Gaussiana, Pseudo-Voigt, Voigt e Pearson VII^{138, 169}.

A correção do fator instrumental deve ser realizada para obtenção da largura intrínseca dos perfis de difração. Caso os picos de difração sejam aproximados por uma função Gaussiana, a correção dos perfis deve ser realizada pela subtração dos quadrados das larguras integradas dos perfis. Caso sejam aproximados por uma função Lorentziana, deve ser utilizada a subtração simples^{169, 172, 173}:

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} - \beta_{gL} \quad [15]$$

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

Onde: β_f é a largura intrínseca, β_h é a largura experimental, e β_g é a largura instrumental. Os índices L e G são referentes às porções Lorentziana e Gaussiana dos ajustes, respectivamente. A correção do fator instrumental é realizada no *software Highscore Plus*, que permite separar as contribuições Lorentziana e Gaussiana.

4.6.2.2 Microdeformação máxima e tamanho de cristalitos

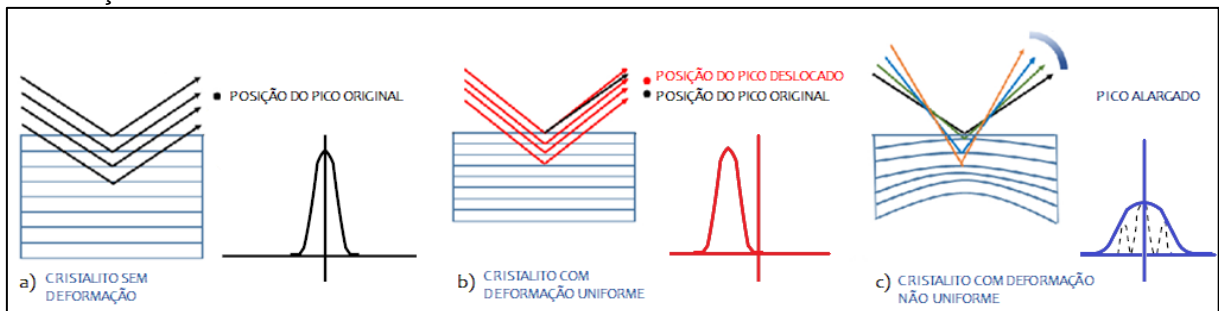
Três fatores principais estão relacionados ao alargamento dos picos de difração: o fator instrumental^{172, 174, 175} e outros dois fatores, ligados ao material em si, a microdeformação da rede cristalina (*strain broadening*) e o tamanho dos cristalitos (*size broadening*)^{148, 149, 157}.

A microdeformação corresponde a deslocamentos dos átomos na rede cristalina em relação às suas posições originais em um cristal perfeito¹⁵². O conceito de microdeformação (neste texto, adotado como microdeformação máxima) pode diferir de acordo com os métodos de análise utilizados^{161, 169}.

A deformação plástica, por introduzir uma grande quantidade de defeitos na rede cristalina, resulta em alargamento e deslocamento dos picos de difração, em relação a um metal recristalizado. Os efeitos de deformações uniformes e não uniformes na posição e largura dos picos de difração podem ser observados no esquema ilustrativo exibido na figura 41.

A diminuição do tamanho de cristalitos (ou domínios de difração) também causa o alargamento dos picos de difração, a qual ocorre devido a um aumento de região de desordem entre as regiões cristalinas (aumento do número de contornos de subgrão), as quais possuem grande capacidade de espalhamento.

Figura 41. Esquema ilustrativo da contribuição da microdeformação no alargamento dos picos de difração. (a) Cristalito sem deformação; (b) Cristalito com deformação uniforme; (c) Cristalito com deformação não uniforme.



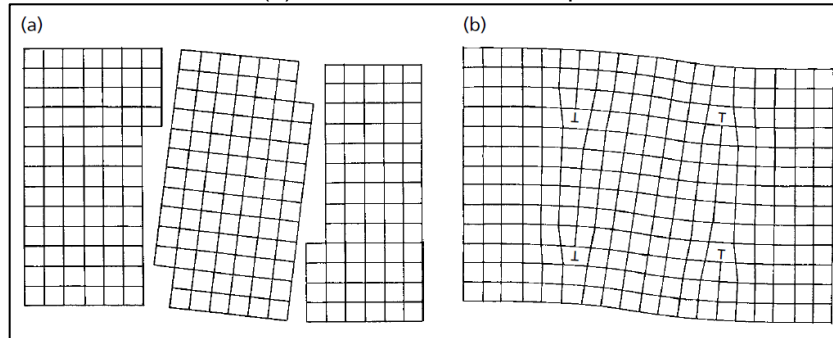
Fonte: adaptado de Ichikawa ¹⁶⁹ e de Cullity e Stock ¹⁷².

Para esclarecer esses conceitos, Suryanarayana e Norton ¹⁷⁴ propuseram algumas definições:

Alguns termos como (...) domínio de difração, tamanho de cristalito e tamanho de grão (...) têm criado alguma confusão (...). Um domínio é aquela parte da amostra que difrata o raio X coerentemente, e é às vezes chamado como domínio de difração coerente. Os domínios formam uma subestrutura, que pode ocorrer em monocristais e materiais policristalinos. Os domínios individuais têm leves diferenças de orientação (geralmente $< 1^\circ$), um em relação ao outro, e são menores do que o tamanho de grão do material. Por exemplo, os grãos podem ser subdivididos por contornos de grão de baixo ângulo (um arranjo planar de discordâncias individuais). Um metal deformado a frio, por exemplo, tem domínios (referentes aos contornos de subgrão ou células separadas por contornos de baixo ângulo). Um metal bem recozido não tem domínios (contornos de subgrão), mas tem grãos. Cristalito é um termo mais geral e pode significar um domínio em relação a, por exemplo, um metal deformado a frio (e parcialmente recozido) ou um grão, no caso de um metal bem recozido. Na literatura esses termos são utilizados intercambiavelmente (...). Em materiais nanocristalinos, o tamanho de grão é tão pequeno (~ 10 a 100 nm) que não será possível ter uma subestrutura, então cristalito, domínio e grão têm o mesmo significado.

Neste texto a definição de cristalito é a definição de subgrão, uma vez que durante a deformação, a microestrutura é subdividida ^{174, 176}. Na figura 42 é exibida uma representação esquemática dos cristalitos como (a) mosaico de blocos e (b) contornos dos cristalitos como paredes de discordâncias aresta.

Figura 42. Representação esquemática dos cristalitos como (a) mosaico de blocos e (b) contornos delimitados por discordâncias.



Fonte: adaptado de Hammond ¹⁴⁹.

Se identificadas as contribuições dos diferentes efeitos que causam o alargamento e o deslocamento de picos, é possível determinar as tensões internas introduzidas no material, e também a EDE do material ^{177, 178}.

A seguir, são listadas as causas do alargamento dos picos de difração (excluindo-se os efeitos da deformação elástica e do fator instrumental) em: (a) alargamento referente ao tamanho dos cristalitos (*size broadening*) e (b) alargamento referente à microdeformação do cristal (*strain broadening*). Os efeitos referentes à microdeformação, por sua vez, podem ser relacionados a: (i) discordâncias, (ii) desajuste entre fases coerentes; (iii) contornos de grão em materiais nanocristalinos; (iv) deformação entre placas coerentes, especialmente em estruturas lamelares deformadas, (v) defeitos pontuais, (vi) partículas de segunda fase ou inclusões, (vii) gradientes de concentração em materiais multifásicos fora do equilíbrio (viii) falhas de empilhamento ^{138, 175, 179}.

4.6.2.3 Tratamento de dados de difração de raios X

O método proposto por Williamson e Hall ¹⁸⁰ permite a separação das contribuições do alargamento dos picos de difração relacionadas ao tamanho médio

de cristalitos (β_c) e da microdeformação da rede cristalina (β_s) nos perfis de difração, como mostrado na relação de larguras integradas ¹⁵²:

$$\beta = \beta_c + \beta_s \quad [17]$$

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta} + \frac{4 \varepsilon^* \sin\theta}{\cos\theta} \quad [18]$$

Rearranjando a equação, pela Lei de Bragg ($n \lambda = 2 d \sin\theta$):

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

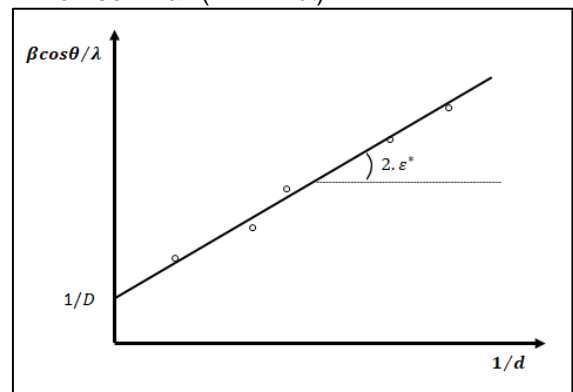
Sendo:
$$\beta^* = \frac{\beta \cos\theta}{\lambda} \text{ e } d^* = \frac{1}{d} \quad [20]$$

$$\beta^* = \frac{1}{D_s} + 2\varepsilon^* \cdot d^* \quad [21]$$

Assim, o ajuste da reta na construção de um gráfico de β^* (ou $\beta \cos\theta/\lambda$) por d^* ($2 \sin\theta/\lambda$ ou $1/d$) permite a identificação: a) do tamanho médio de cristalitos (D_m), pelo inverso do intercepto da reta com o eixo vertical (coeficiente linear) e b) da microdeformação máxima (ε^*), pelo coeficiente angular da reta ajustada ^{169, 180, 181}, conforme ilustrado na figura 43:

O método clássico considera uma distribuição lorentziana dos picos de difração ^{152, 181}. Posteriormente, Langford ^{152, 182} propôs a utilização da função Voigt para aproximação dos perfis (considerando portanto ambas as porções gaussianas e lorentziana, chamado de método de Williamson-Hall modificado) ¹⁵².

Figura 43. Gráfico ilustrativo do método de Williamson-Hall (*W-H Plot*).



Fonte: o autor.

Apesar da função de Voigt representar adequadamente os picos de difração, há uma maior dificuldade de aplicação. A função Pseudo-Voigt (uma combinação linear das funções gaussianas e lorentziana) oferece uma boa aproximação e, por ser mais simples, é também mais empregada ¹⁵².

$$\text{Estrutura CFC} \quad \rho = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\varepsilon^*}{0.244b} \right)^2 \quad [22]$$

$$\text{Estrutura CCC} \quad \rho = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\varepsilon^*}{0.258b} \right)^2 \quad [23]$$

Para a fase CFC, o vetor de Burgers (notação simplificada¹⁸⁹) é dado por¹⁹⁰:

$$b_{CFC} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle \quad [24]$$

Sendo a magnitude do vetor expressa por¹⁹⁰:

$$b_{CFC} = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad [25]$$

$$b_{CFC} = a\sqrt{2}/2 \quad [26]$$

E sabendo-se que¹⁹¹, $a_{CFC} = 2r\sqrt{2}$ [27]

$$r_{Fe-CFC} = 0,1269 \text{ nm} \quad [28]$$

Então: $b_{CFC} = 0,2538 \text{ nm}$ [29]

Para a fase CCC, o vetor de Burgers (notação simplificada¹⁸⁹) é dado por¹⁹⁰:

$$b_{CCC} = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle \quad [30]$$

Sendo a magnitude do vetor dada por¹⁹⁰:

$$b_{CCC} = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad [31]$$

$$b_{CCC} = a\sqrt{3}/2 \quad [32]$$

E sabendo-se que¹⁹¹, $a_{CCC} = 4r\sqrt{3}/3$ [33]

$$r_{Fe-CCC} = 0,1241 \text{ nm} \quad [34]$$

Então: $b_{CCC} = 0,2482 \text{ nm}$ [35]

4.6.2.4 Correções de posição e intensidade

A deformação dos corpos de prova durante os ensaios na linha XTMS resultam em modificações das dimensões da amostra na superfície de difração. Adicionalmente, deve-se considerar o efeito da absorção do feixe incidente, como descrito por Faria ¹³⁸. O efeito da absorção é de reduzir as intensidades, sendo que a correção depende do tamanho e da forma da amostra, não existindo uma equação universal para ser aplicada. Como estas correções são dependentes da geometria de difração na linha XTMS, a posição e a intensidade devem ser corrigidas, utilizando-se as equações:

$$2\theta = \tan^{-1}\{\varepsilon[t'/d_{etd}][\text{sen}(2\theta_{obs})/\text{sen}(\omega)]\} \quad [36]$$

$$I = I_{obs} e^{-\{1+[\text{sen}(\omega)/\text{sen}(2\theta-\omega)]\}} \quad [37]$$

Onde: 2θ é a posição corrigida do ângulo de difração, θ_{obs} é o ângulo observado, t' é a espessura da amostra, ω é o ângulo do feixe incidente, ε é a deformação da amostra, d_{etd} é a distância entre o centro do detector e região irradiada da amostra, I é a intensidade corrigida, I_{obs} é a intensidade medida.

4.6.2.5 Quantificação de fases pelo método da comparação direta

A quantificação de fases por difração de raios X foi realizada pelo Método da Comparação Direta, desenvolvido por Averbach e Cohen ^{172, 192, 193}. Este método é de grande interesse do ponto de vista metalúrgico, uma vez que pode ser aplicado de forma sistemática para agregados policristalinos. É baseado no princípio de que o total das intensidades integradas de todos os picos de difração para cada fase na mistura é proporcional à fração volumétrica daquela fase ^{172, 194}.

A intensidade do feixe difratado depende da natureza da radiação, do ângulo de Bragg, de características do material e dos fatores a seguir ^{150, 151, 155, 172, 195-197}:

a. Fator Estrutura – F (leva em consideração o arranjo atômico no cristal ¹⁹⁶, considerando o fator de espalhamento atômico – f ; determina as reflexões necessariamente ausentes e possivelmente presentes ¹⁹⁵);

b. Fator Multiplicidade – p (considera o número de planos (hkl) no policristal que contribuem para a difração) ¹⁹⁵;

c. Fator Lorentz – L (considera fatores geométricos da difração; geralmente agrupado com o fator polarização, o efeito global de ambos os fatores é reduzir a intensidade do feixe difratado) ¹⁹⁵;

d. Fator Polarização – P (no síncrotron, o feixe é completamente polarizado no plano do anel de armazenamento ^{149, 150}. Sendo o plano de difração vertical, não há perda de intensidade pela polarização ^{138, 150}. Em difratômetros convencionais, o feixe incidente não é polarizado, mas a difração polariza parcialmente o feixe, reduzindo a intensidade medida dependendo do ângulo de incidência ¹⁹⁶);

e. Fator Absorção – A (considera a diminuição da intensidade pela absorção do feixe, e depende da geometria de cada método ¹⁹⁵. A correção deste fator já foi apresentada na seção anterior);

f. Fator Temperatura – e^{-2m} (a vibração térmica dos átomos causa a expansão das células unitárias, a diminuição da intensidade do feixe difratado e aumento do *background*, ou radiação de fundo) ¹⁹⁵;

Assim, a intensidade integrada de qualquer pico de difração hkl de uma fase i , é dada pela equação ^{67, 172, 194}:

$$I_i^{hkl} = \frac{K' R_i^{hkl} V_i}{2\mu} \quad [38]$$

Sendo K e R_{hkl} dados pelas equações, respectivamente:

$$K' = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{e^4}{m^2} \right] \quad [39]$$

$$R_i^{hkl} = \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2m}) \quad [40]$$

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 uma constante e representa o fator instrumental; R_i^{hkl} é o fator de espalhamento do material (agrupando os fatores de correção) 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 o 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; 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.

Entretanto, uma vez que o raio incidente é produzido em um anel síncrotron e o plano de difração é vertical, não há perda de intensidade pelo efeito de polarização, e o fator polarização será igual a 1¹³⁸. Logo, somente o efeito do fator de Lorentz deve ser considerado, e é dado pela equação:

$$L(\theta_{hkl}) = \frac{1}{4\text{sen}^2\theta_{hkl}\text{cos}\theta_{hkl}} \quad [41]$$

Assim, para um aço contendo austenita (γ , CFC), martensita α' (CCC), e martensita ε (HC), a equação [38] pode ser escrita das seguintes formas:

$$I_\gamma = \frac{KR_\gamma V_\gamma}{2\mu}; \quad I_{\alpha'} = \frac{KR_{\alpha'} V_{\alpha'}}{2\mu}; \quad I_\varepsilon = \frac{KR_\varepsilon V_\varepsilon}{2\mu} \quad [42]$$

Adicionalmente, tem-se que a soma das frações volumétricas das fases na mistura é igual à unidade:

$$V_\gamma + V_{\alpha'} + V_\varepsilon = 1 \quad [43]$$

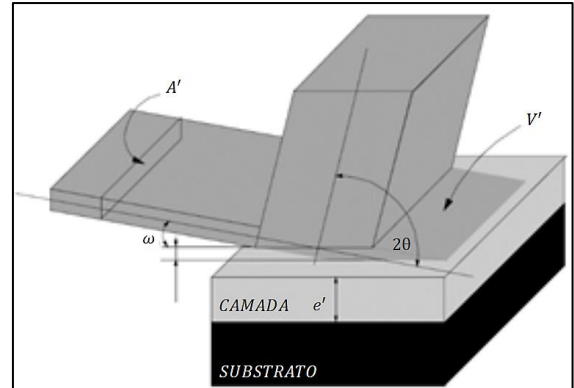
Assim, sabendo-se que $K/2\mu$ é constante em uma dada varredura, a fração volumétrica de austenita, martensita- α' , e martensita- ε , para diversos picos, é dada por^{67, 172, 194}:

$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_i^j}{R_i^j}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_\gamma^j}{R_\gamma^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_\varepsilon^j}{R_\varepsilon^j}} \quad [44]$$

4.6.2.6 Profundidade de penetração dos raios X (p')

A geometria dos componentes do processo de difração de raios X de uma amostra que contém uma camada superficial de espessura (e'), é representada na figura 45. Nota-se neste esquema um raio incidente de área (A'), incidindo na superfície da amostra com um ângulo (ω), possuindo um volume de interação (V').

Figura 45. Geometria da difração de raios X



Fonte: Adaptado de Guinebretière ¹⁵².

A relação entre a intensidade do raio incidente (I_0) e a intensidade após a absorção (I') é dada por ¹⁵²:

$$\frac{I'}{I_0} = e^{-\mu\rho^*l} \quad [45]$$

Onde l é o comprimento percorrido no interior da amostra pelo feixe incidente, ρ^* é a densidade do material e μ é o coeficiente de absorção de massa, sendo o fator $\mu' = \mu\rho^*$ o coeficiente linear de absorção.

A profundidade de penetração do raio incidente (p') é dada por ¹⁵²:

$$p' = -\frac{1}{\mu'} \left[\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \right] \left[\frac{\text{sen}\omega * \text{sen}(2\theta - \omega)}{\text{sen}\omega + \text{sen}(2\theta - \omega)} \right] \quad [46]$$

É possível observar, portanto, que a profundidade de penetração dos raios X depende da geometria da interação do feixe incidente e do coeficiente linear de absorção μ' . Segundo o LNLS (Laboratório nacional de luz síncrotron), a profundidade de penetração dos raios X (p') na linha XTMS é da ordem de alguns microns ¹⁹⁸.

No *HighScore* foi utilizada a ferramenta de cálculo de profundidade de penetração de raios X ¹⁹⁹, que depende do coeficiente de absorção de massa (μ) dos átomos que compõe amostra. Para o cálculo, foram utilizados os teores dos elementos obtidos na análise química. Outros valores necessários são o empacotamento (para uma amostra sem porosidade o valor deve ser 1), densidade da liga e ângulo de

incidência do feixe. O coeficiente de absorção é dependente do comprimento de onda utilizado, sendo que menores valores fornecem maior resolução espacial (maior penetração) ¹⁹⁹.

4.6.3 Encruamento e o método de Crussard-Jaoul (C-J) modificado

A taxa de encruamento (*work-hardening rate* ou *strain-hardening rate*) ^{136, 189} é um parâmetro útil na avaliação da deformação de metais. A interpretação gráfica, utilizando-se curvas $d\sigma/d\varepsilon \times \varepsilon_v$ (deformação verdadeira), fornecem indicativos dos mecanismos de deformação operantes no encruamento¹⁸⁹, uma vez que na curva tensão-deformação estas variações sutis podem não ser observadas facilmente.

A tensão verdadeira (σ_v) e a deformação verdadeira (ε_v) são relacionadas com a tensão de engenharia (σ) e deformação de engenharia (ε), pelas equações ²⁰⁰:

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon) \quad [47]$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon) \quad [48]$$

É importante ressaltar que estas expressões são válidas somente até o início da estricção. A partir deste ponto, a tensão e a deformação verdadeiras devem ser computadas a partir de medições da carga, da área da seção reta e do comprimento útil reais ^{191, 201}.

Outros métodos gráficos têm sido utilizados para observação das variações de inclinação da curva tensão-deformação. Para aplicação dos modelos de previsão, é necessário escolher equações que descrevam o comportamento parabólico da curva tensão-deformação. Na região de encruamento uniforme, a curva tensão-deformação pode ser representada por uma relação potencial simples, dada pela equação [49], de Ludwik ^{159, 202 189}, ou assumindo uma tensão de escoamento σ_0 como mostrado na equação [50], de Ludwik-Hollomon ^{57, 189}:

$$\sigma_v = K \cdot \varepsilon_v^n \quad [49]$$

$$\sigma_v = \sigma_0 + K \cdot \varepsilon_v^n \quad [50]$$

Nessas equações, a constante K e o expoente de encruamento n dependem da temperatura e da deformação ⁵⁷. A partir das equações apresentadas, é possível

aplicar o método de Crussard-Jaoul (C-J), ²⁰³⁻²⁰⁵, que exibe a forma logarítmica da derivada da equação de Ludwik-Hollomon em relação à deformação verdadeira ε_v ²⁰⁶:

$$\log (d\sigma_v/d\varepsilon_v) = \log (kn) + (n - 1) \log \varepsilon_v \quad [51]$$

Os vários estágios representados por mudanças de inclinações na curva são relacionados a mudanças nos mecanismos de deformação ²⁰⁶. Todavia, em aços que apresentam diversos mecanismos de deformação operantes na região de encruamento uniforme ou bifásicos, uma análise diferente pode ser requerida ²⁰⁷. Para tais situações, foi desenvolvida uma análise modificada ^{205, 207-210}, baseada na equação de Swift ^{208, 209}, a qual é expressa por:

$$\sigma_v = K. (\varepsilon_0 + \varepsilon_v)^n \quad [52]$$

Esta equação é interessante para esta aplicação pois considera uma deformação inicial (ε_0). O método de Crussard-Jaoul (C-J) modificado é dado por:

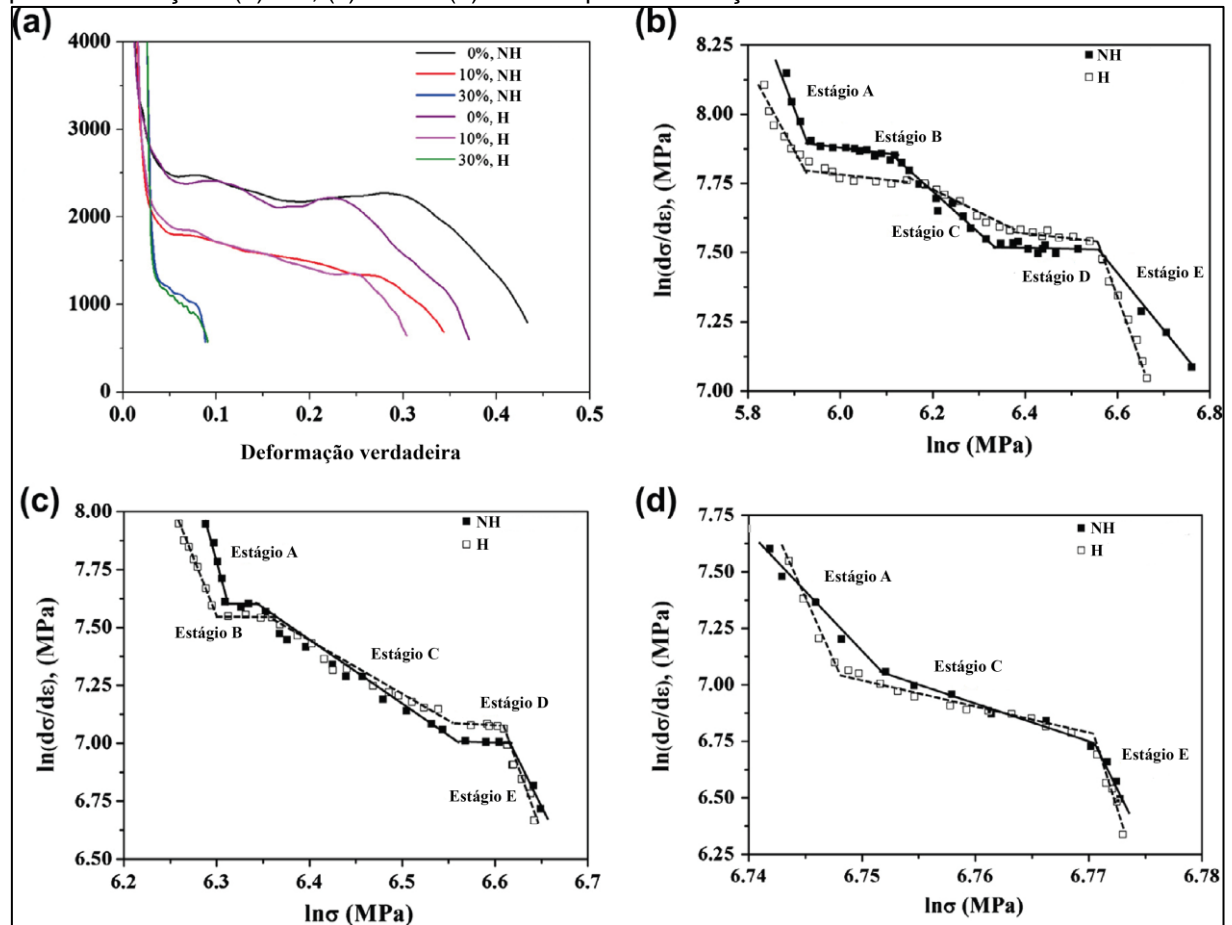
$$\ln \left(\frac{d\sigma_v}{d\varepsilon_v} \right) = (1 - n) \ln \sigma_v - \ln Kn \quad [53]$$

Segundo estudos de Ji *et al.* (2014) ⁹⁰ em um aço 310S e Park *et al.* (2014) ¹²⁴ em um aço 316L, com aços pré-deformados e hidrogenados, descrevem a ocorrência de cinco estágios (A-E), baseados em outros trabalhos ^{211, 212}: (a) recuperação dinâmica de discordâncias; (b) forte influência de maclação mecânica primária; (c) fraca influência de maclação mecânica primária; (d) forte influência de maclação mecânica secundária; (e) formação de feixes espessos de maclas.

Na figura 46 é apresentada a análise de Crussard-Jaoul (C-J) modificada do trabalho de Ji *et al.* (2014) ⁹⁰, em um aço inoxidável 310S, nas condições recozida e com pré-deformação de 10% e 30%, de amostras hidrogenadas e não hidrogenadas.

Figura 46. Análise de Crussard-Jaoul modificada para o aço 310S.

(a) Taxa de encruamento para 0%, 10% e 30% de pré-deformação. Análise Crussard-Jaoul modificada para as condições (b) 0%, (c) 10% e (d) 30% de pré-deformação.



Nota: NH=não hidrogenada e H=hidrogenada. Fonte: Ji *et al.* ⁹⁰.

Contudo, em aços de austenita metaestável, como o aço 304, ²¹³ foram identificados os seguintes estágios: (a) recuperação dinâmica de discordâncias; (b) influência de maclação mecânica e de martensitas ε ; (c) formação de *clusters* de martensita α' , geração de GNDs (*geometrically necessary dislocations*) e consumo de volumes de martensita ε ; (d) elevada taxa de coalescimento de *clusters* de martensita α' ; (e) Deformação plástica e recuperação dinâmica de uma microestrutura complexa saturada de martensita α' e que se comporta como um volume único.

4.7 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

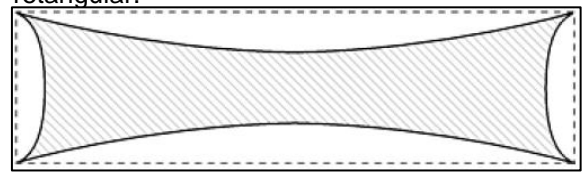
A análise da superfície de fratura dos materiais foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG, *Field Emission Gun*), *Tescan Mira3*, do Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG (C-LabMu). A redução de área, calculada a partir da superfície de fratura, é dada por ²⁰⁰:

$$\%RA = \left(\frac{A_0^* - A_f^*}{A_0^*} \right) * 100 \quad [54]$$

Onde: A_0^* é a área inicial da seção transversal do corpo de prova na área útil, e A_f^* é a área de fratura. Corpos de prova com seção transversal retangular podem apresentar uma redução de área não uniforme, como mostrado na figura 47 ²⁰⁰.

É possível notar a limitação nos cantos, característica deste tipo de seção. Foi utilizado o *software Image J*, para determinação da seção de fratura em imagens obtidas por microscopia eletrônica.

Figura 47. Ilustração esquemática da redução de área em corpos de prova com seção retangular.



Fonte: Holt ²⁰⁰.

Além disso, aços inoxidáveis austeníticos têm baixa difusividade de hidrogênio no estado recozido, o qual fica retido em uma camada superficial (camada hidrogenada) ^{36, 98}. Na amostra fraturada, é possível identificar uma transição entre núcleo (dúctil) e camada (frágil). No presente trabalho, a espessura de camada hidrogenada foi obtida a partir de uma média de 10 medições ¹¹¹.

4.8 ANÁLISE POR EBSD

A preparação de amostras para EBSD foi realizada com uma sequência de lixamento em 80#, 150#, 240#, 400#, 600#, 1200#, 1500# e 2000#, seguida de polimento com pasta diamantada (3 μm e 1 μm) e polimento final realizado em equipamento de polimento vibratório *Buehler Vibromet 2* (figura 48), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Ponta Grossa/PR. O polimento vibratório foi realizado por 6 horas, em *pH* 8 e solução de sílica coloidal (0,05 μm) misturada com parte igual de água destilada. A limpeza foi realizada em cuba ultrassônica com água, seguida de secagem com álcool etílico e ar quente.

A técnica é indicada para análise por EBSD pois diminui o efeito da deformação no lixamento, revelando uma superfície livre de tensões (*stress-free surface*)²¹⁴. Testado previamente, resultados satisfatórios não foram obtidos com o polimento eletrolítico devido ao arredondamento de bordas, o qual prejudicou a observação da camada hidrogenada.

Figura 48. Equipamento de polimento vibratório *Buehler Vibromet 2*.



Fonte: o autor.

Para a análise por EBSD foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) *Tescan Mira3* equipado com um detector *Nordlys Nano* da *Oxford Instruments*²¹⁵. Uma inclinação da amostra de cerca de 70° é recomendada para permitir uma otimização na detecção de elétrons retroespalhados²¹⁶.

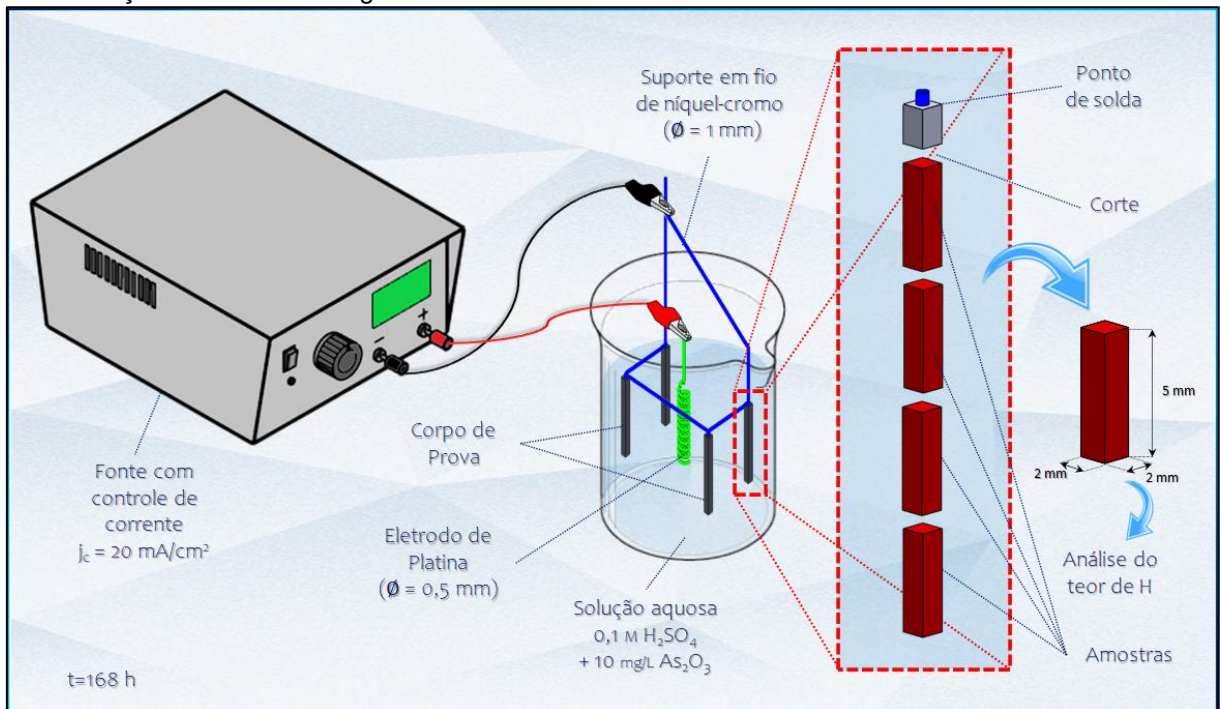
Foi utilizado o *software AZtec HKL* e a interface *Tango*, para tratamento dos resultados e geração de mapas de fases e de contraste de banda. As funções de distribuição de orientações – FDOs (*orientation distribution functions – ODFs*), foram obtidas a partir de arquivos tratados no *software ATEX*²¹⁷.

4.9 ANÁLISE DE HIDROGÊNIO TOTAL

Para a determinação do teor de hidrogênio total r para cada condição, foram preparados corpos de prova hidrogenados, em condições semelhantes às amostras ensaiadas no síncrotron (sistema, densidade de corrente, eletrólito e tempo de hidrogenação) conforme esquema da figura 49.

^rAssim como outras técnicas de medida de hidrogênio em metais, a determinação do teor de hidrogênio total tem sido amplamente utilizada para avaliação da fragilização por hidrogênio de aços inoxidáveis 110, 112, 218-224.

Figura 49. Esquema ilustrativo do sistema de carregamento catódico de corpos de prova utilizados na determinação do teor de hidrogênio total.



As barras hydrogenadas ($2 \times 2 \times 23 \text{ mm}$) foram seccionadas em cortadora de precisão *Allied Techcut 4*, da UEPG, em amostras de 2 mm de comprimento, e transportadas em reservatórios (*dewars*) com nitrogênio líquido até o local de análise. Foram realizadas duplicatas das análises para garantir a confiabilidade das medidas.

Para avaliação do teor de hidrogênio total foi utilizado um analisador de gases *LECO TCH600* (HNO), do SENAI – Rio Claro/SP, que utiliza a técnica de fusão com gás inerte (IGF – *inert gas fusion*)²²⁵.^s

^s Nesta técnica ocorre a fusão da amostra, diferentemente da técnica de extração a quente (CHGE – *carrier hot gas extraction*)²²⁵.

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS

Os resultados das análises químicas de ambos os aços, obtidos por espectrometria de emissão ótica, podem ser observados na tabela 11.

Tabela 11. Composição química aços AISI 304 e AISI 316L obtida por espectrometria de emissão ótica.

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	V	N
AISI 304	0,05	1,26	0,04	0,02	0,34	18,20	8,12	0,04	0,05	0,09	0,06	0,06
AISI 316L	0,02	1,47	0,05	0,02	0,41	16,66	10,08	2,03	0,21	0,22	0,06	0,04

Fonte: o autor.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos parâmetros calculados, de acordo com as porcentagens dos elementos químicos obtidos nas análises químicas.

Tabela 12. Parâmetros calculados a partir das análises químicas dos aços AISI 304 e AISI 316L.

	M_s ($^{\circ}C$)	$M_{d30/50}$ ($^{\circ}C$)	EDE (mJ/m^2)	$PREN$
AISI 304	-188,20	22,64	14,49	19,3
AISI 316L	-182,47	5,41	44,69	24,0

Fonte: o autor.

Nota-se que o maior teor de molibdênio impacta na maior resistência à corrosão do aço AISI 316L, expresso pelo parâmetro $PREN$, sendo de 24,0 para o aço 316L e 19,3 para o aço 304.

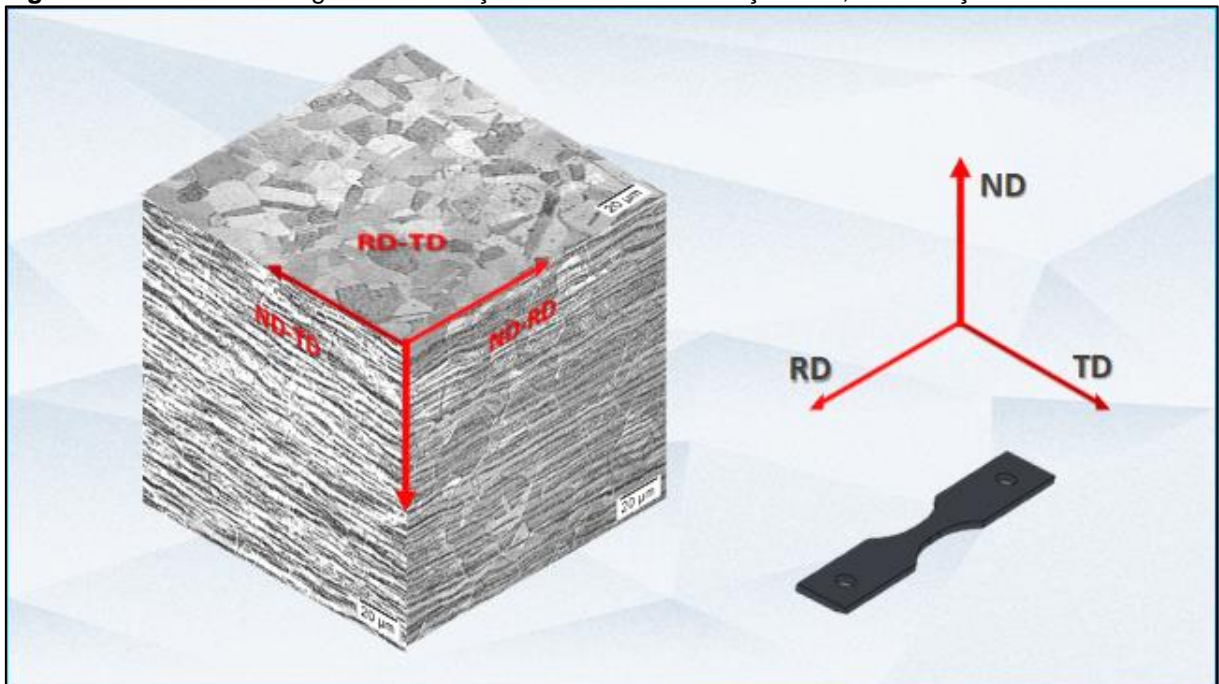
As temperaturas M_s calculadas resultaram em valores em temperaturas criogênicas. Vale ressaltar que a equação utilizada é válida apenas para a martensita α' ²⁴ e o cálculo é apenas orientativo. Sendo as temperaturas M_s calculadas próximas da temperatura do nitrogênio líquido, algum percentual de transformação poderia ser esperado. Entretanto, não houve variação significativa no teor de martensita α' inicial para amostras de aço resfriadas em nitrogênio líquido em relação às amostras testadas em temperatura ambiente (como será mostrado nas próximas seções), sendo possível, portanto, desprezar o efeito do resfriamento na formação de martensitas induzidas pelo resfriamento.

Como pode ser observado, a EDE calculada de ambos os aços difere consideravelmente ⁷⁰. Em ligas com EDE menor do que 50 mJ/m^2 há uma tendência para formação de martensitas α' e ε , sendo que acima deste valor, somente a martensita α' seria formada ²⁹. Ambos os aços apresentaram valores inferiores a 50 mJ/m^2 ($44,69 \text{ mJ/m}^2$ para o aço 316L e $14,49 \text{ mJ/m}^2$ para o aço 304), sendo que há maior predisposição para a formação de martensita ε no carregamento catódico no aço 304, de menor EDE.

5.2 ANÁLISE METALGRÁFICA

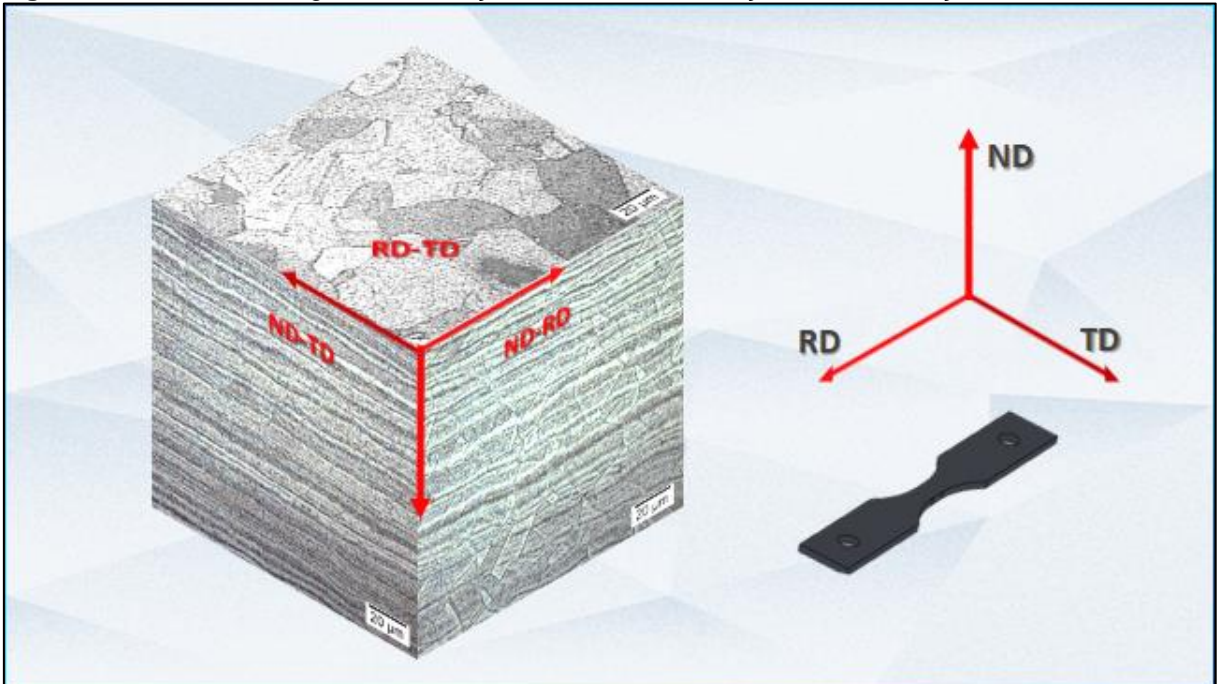
Na figura 50 é possível observar a análise metalográfica das três seções dos corpos de prova do aço inoxidável AISI 316L, na condição “como recebido”. Na figura 51 é apresentada a mesma análise para o aço AISI 304.

Figura 50. Análise metalográfica das seções de amostras do aço 316L, na condição como recebido.



Notas: Ataque com Beraha II modificado; tamanho de grão ASTM G8 – $d_m = 22,5 \mu\text{m}$. Fonte: o autor.

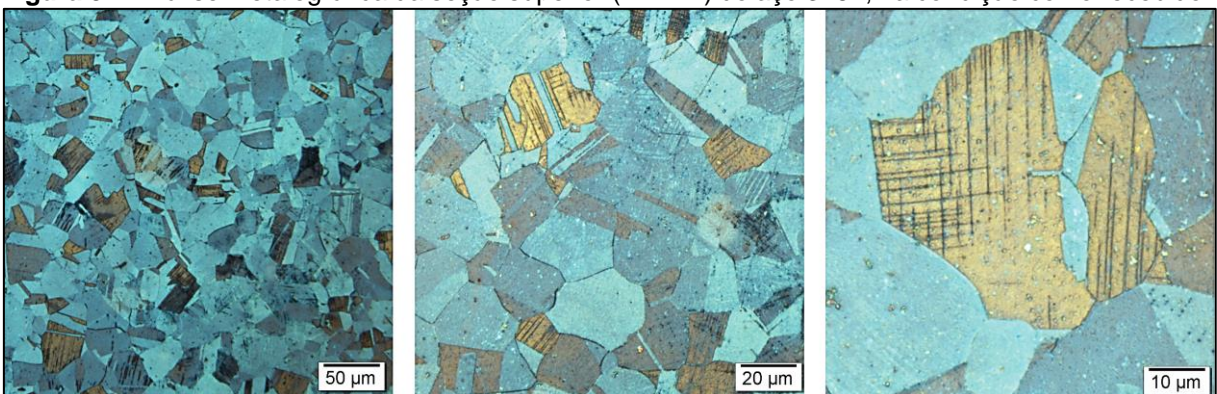
Figura 51. Análise metalográfica das seções de amostras do aço 304, na condição como recebido.



Notas: ataque com Beraha II modificado; tamanho de grão ASTM G6 $d_m = 44,9 \mu\text{m}$. Fonte: o autor.

A análise metalográfica da seção superior (RD-TD) dos corpos de prova do aço AISI 316L, na condição como recebido, pode ser observada na figura 52. Nota-se uma microestrutura recristalizada, com maclas de recozimento. Em maior aumento, é possível observar isoladamente algumas linhas de deformação, restritas pelos contornos [‡]

Figura 52. Análise metalográfica da seção superior (RD-TD) do aço 316L, na condição como recebido.

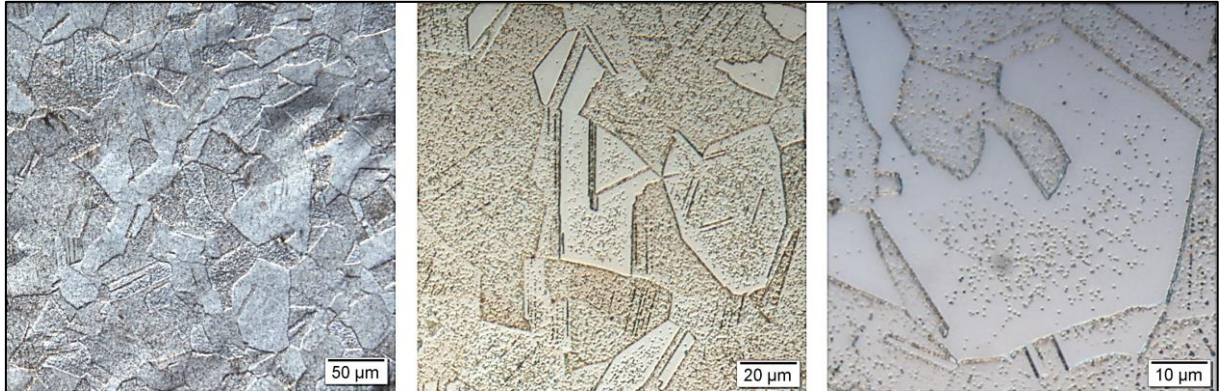


Nota: polimento eletrolítico e ataque com Beraha II modificado. Fonte: o autor.

[‡] O ataque com Beraha II é capaz de revelar os contornos de grão austeníticos e ferríticos nos aços inoxidáveis. Nos aços austeníticos, o crescimento dos filmes de óxidos sobre a superfície dos grãos depende da orientação cristalográfica, e diferentes espessuras do filme resultam em diferentes colorações na interação com a luz. Quando a cinética do crescimento dos filmes é mais lenta, a espessura dos filmes resultante é pequena e, assim, a diferença de tonalidades não é perceptível na observação por microscopia ótica ¹⁴².

Na figura 53 é apresentada a análise metalográfica da seção superior do aço AISI 304, na condição como recebido. O ataque foi suficiente para revelar contornos de grão e de maclas, mas não ocorreu a diferenciação de tonalidades como no aço AISI 316L (no aço 304 foi utilizado o metabissulfito de potássio, ao invés de metabissulfito de sódio, utilizado no aço AISI 316L).

Figura 53. Análise metalográfica da seção superior (RD-TD) do aço 304, na condição como recebido.



Nota: polimento eletrolítico e ataque com Beraha II modificado. Fonte: o autor.

Outro ataque utilizado, para comparação, foi o ataque oxidante por aquecimento ²²⁶ (*heat tinting* ^{142, 227}), o qual revela os microconstituintes pela oxidação diferencial ²²⁶. Na figura 54 é mostrado o aspecto visual de uma amostra após ataque.

O procedimento consiste no aquecimento de amostras polidas até temperaturas entre 250° a 600°C, em fornos ou com chama, com exposição ao ar (atmosfera oxidante). As cores típicas para um aço 304 variam de amarelo claro (filmes de óxido mais finos), passando por marrom, e vermelho, até azul escuro (filmes mais espessos) ²²⁸.

Figura 54. Fotografia de amostra após ataque com chama.

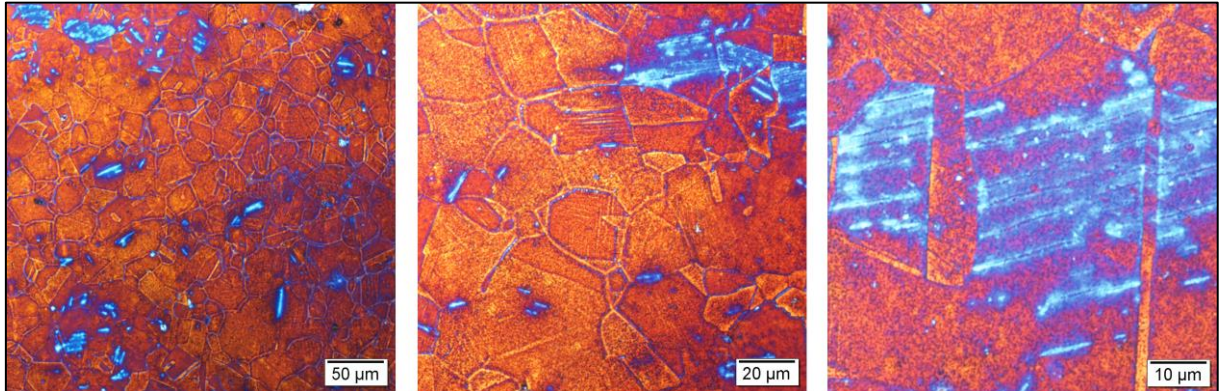


Fonte: o autor.

Na figura 55 é mostrado o ataque oxidante por aquecimento da seção superior (RD-TD) do aço AISI 316L, na condição como recebido. São observadas algumas microbandas de cisalhamento (ou linhas de deformação, em azul, à direita), sendo

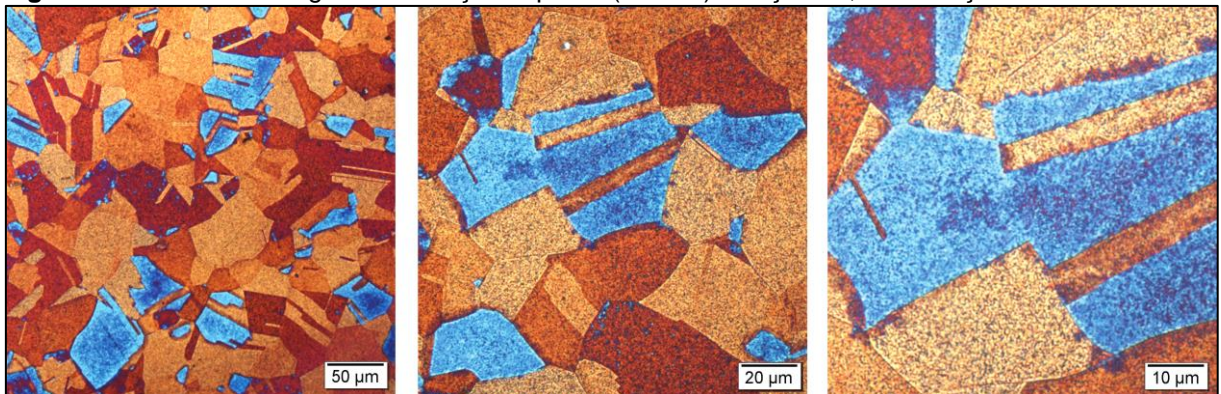
possível observar contornos de grão e maclas de recozimento. Na figura 56 é apresentada a mesma análise para o aço 304 onde nota-se uma melhor diferenciação das tonalidades entre os grãos e das regiões macladas, mas não foram observadas as microbandas.

Figura 55. Análise metalográfica da seção superior (RD-TD) do aço 316L, na condição como recebido.



Nota: polimento eletrolítico e ataque com chama. Fonte: o autor.

Figura 56. Análise metalográfica da seção superior (RD-TD) do aço 304, na condição como recebido.



Nota: polimento eletrolítico e ataque com chama. Fonte: o autor.

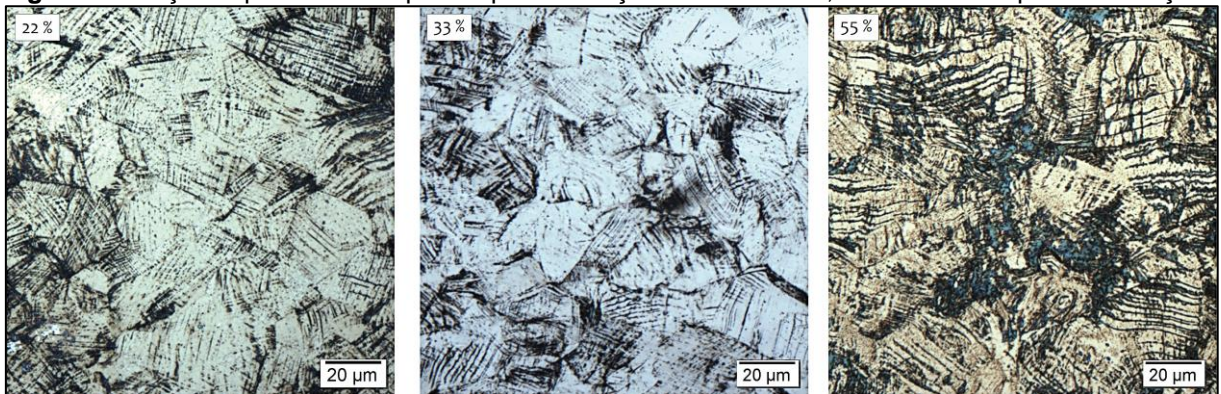
Os filmes de óxido formados possuem pequenas espessuras e o crescimento dos filmes, que confere as diferentes tonalidades na interação com a luz, é dependente da orientação cristalográfica dos grãos. A diferenciação das tonalidades ocorre quando os filmes alcançam cerca de 30 nm ¹⁴².

Na figura 57 são apresentadas as micrografias de amostras pré-deformadas do aço 316L, para as condições de 22%, 33% e 55% de pré-deformação (ataque com Beraha II modificado). É possível observar a evolução das linhas de deformação, que podem agrupar microbandas de cisalhamento (reunindo maclas de deformação, martensita ϵ , e falhas de empilhamento) ⁶⁹. Em níveis de deformação mais altos, há

uma tendência de formação e coalescimento de martensita α' , formada nas interseções das microbandas de cisalhamento.

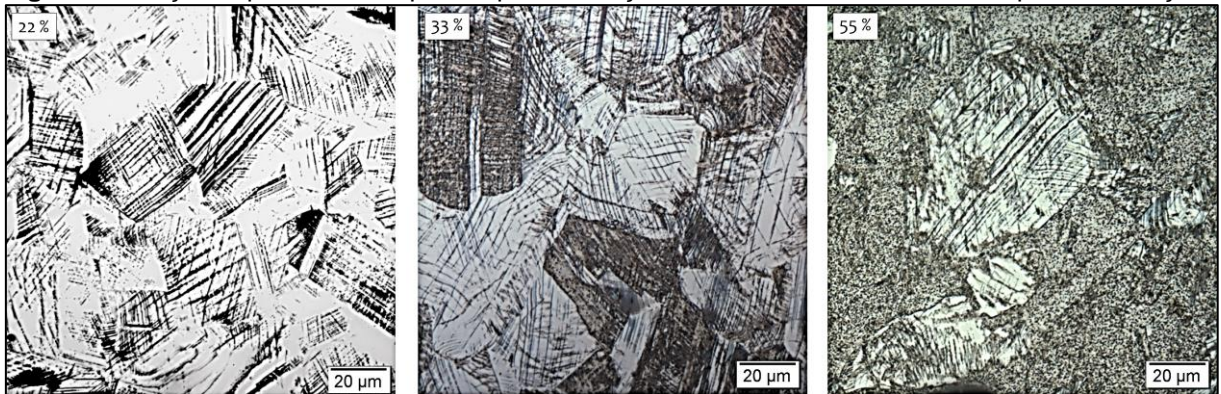
O mesmo procedimento foi aplicado no aço 304, e o resultado pode ser observado na figura 58. Comparando-se as mesmas condições do aço 316L, o aço 304 apresentou uma maior quantidade de regiões atacadas, indicando maior presença de martensita α' e o consumo de martensita ϵ .

Figura 57. Seção superior dos corpos de prova do aço 316L com 22%, 33% e 55% de pré-deformação.



Nota: ataque com Beraha II modificado. Fonte: o autor.

Figura 58. Seção superior dos corpos de prova do aço 304 com 22%, 33% e 55% de pré-deformação.

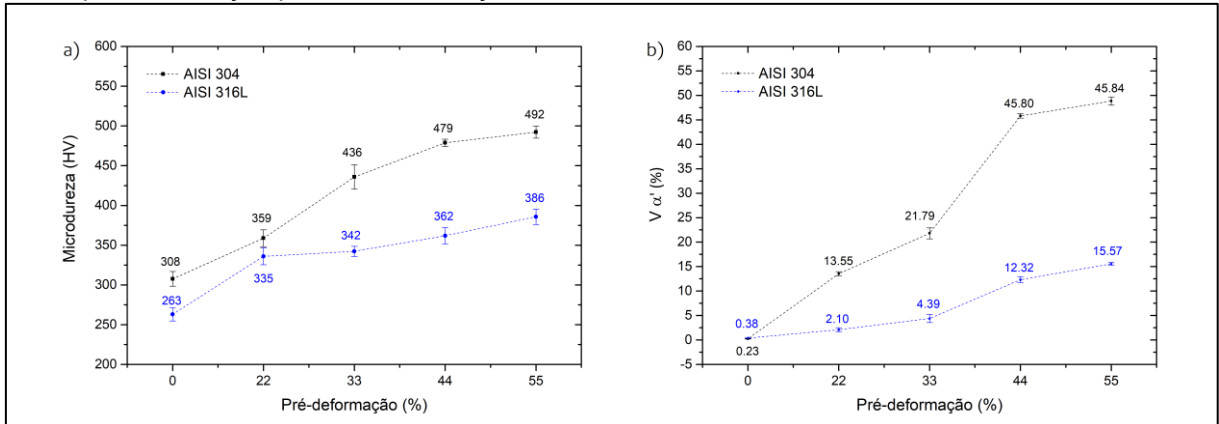


Nota: ataque com Beraha II modificado. Fonte: o autor.

5.3 MICRODUREZA E FERRITOSCOPIA

Na figura 59 são apresentados os resultados de microdureza e de fração volumétrica de martensita α' de acordo com os graus de pré-deformação para os aços 304 e 316L. Nota-se que ambos os aços apresentam uma fração volumétrica de martensita α' e microdureza crescente ¹¹¹, de acordo com a pré-deformação. O aço 304, menos estável, apresenta maior dureza em todas as condições, relacionado ao encruamento e a maior propensão para transformação martensítica.

Figura 59. Resultados de (a) microdureza Vickers e (b) fração volumétrica de martensita α' , de acordo com a pré-deformação para ambos os aços.



Fonte: o autor.

5.4 ENSAIOS MECÂNICOS E SUSCETIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO

Na figura 60 são apresentadas as curvas tensão-deformação de engenharia para as condições ambiente (vermelho), e hidrogenada (verde). Para a condição não deformada (0%), nota-se um perfil aproximadamente parabólico das curvas nas três condições para o aço AISI 316L. No aço 304, para a mesma condição, nota-se um perfil aproximadamente sigmoidal.

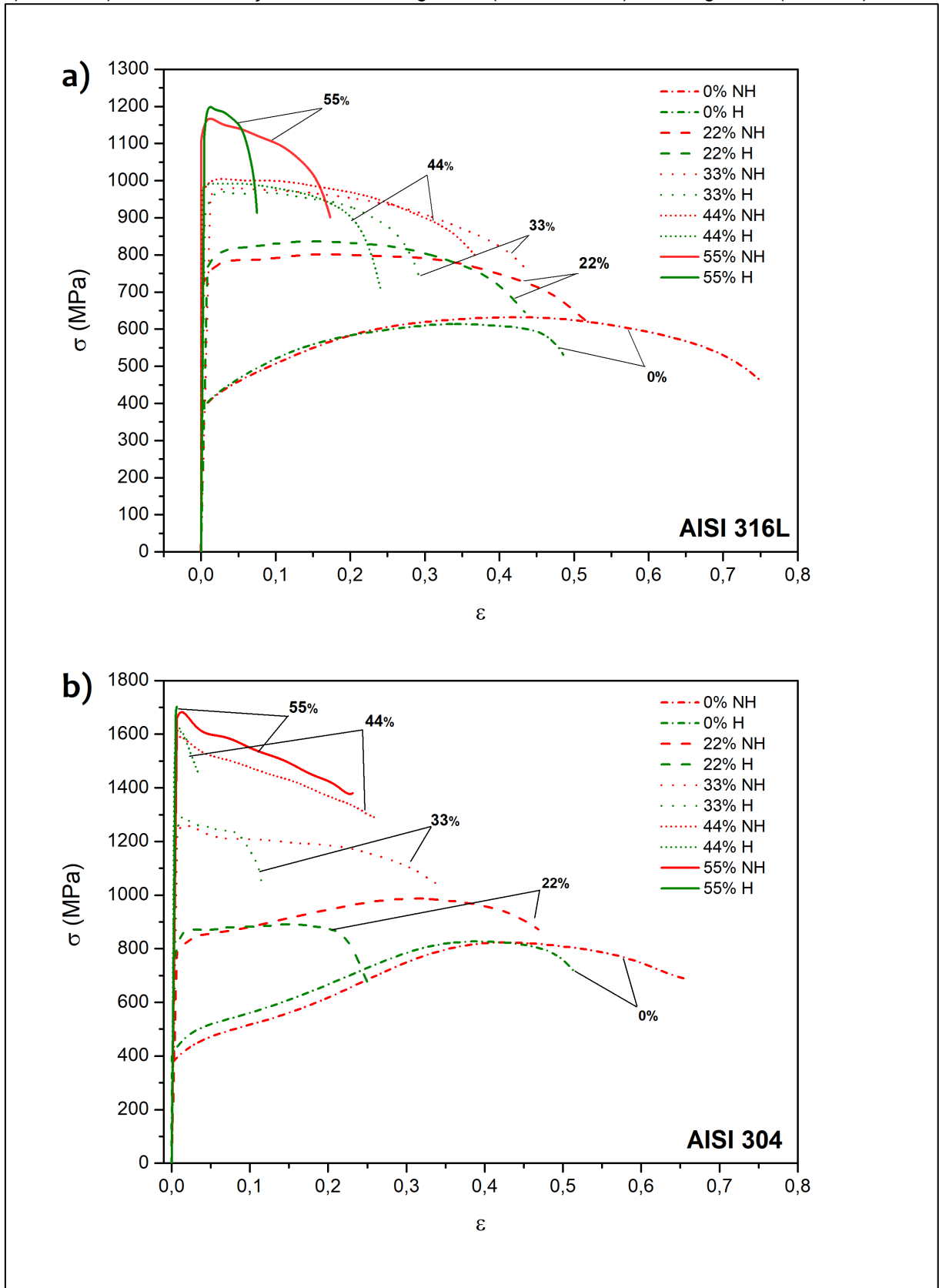
Os valores dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos são listados na tabela 13 (AISI 316L) e na tabela 14 (AISI 304). São mostrados parâmetros de limite de escoamento (LE), do Limite de Resistência à Tração (LRT), de Alongamento Total (AT), e os índices de fragilização de Perda no Alongamento (L_δ) e Perda na Redução de Área (L_ψ).

Tabela 13. Resultados das propriedades mecânicas e índices de fragilização para o aço 316L. (ε_{eq} – deformação equivalente, LE – limite de escoamento, LRT – limite de resistência à tração, AT – alongamento total, L_δ – Perda no alongamento, L_ψ – Perda na redução de área).

PROPRIEDADES MECÂNICAS - AISI 316L						
Pré-deformação	ε_{eq}	LE (MPa)	LRT (MPa)	AT	Índices de Fragilização	
					L_δ (%)	L_ψ (%)
0%NH	0,00	388	653	0,75	34,53	15,40
0%H		388	630	0,49		
22%NH	0,25	719	815	0,52	17,80	22,81
22%H		768	852	0,43		
33%NH	0,40	960	996	0,43	31,89	17,46
33%H		901	990	0,29		
44%NH	0,58	969	1018	0,37	34,94	52,36
44%H		975	1010	0,24		
55%NH	0,80	1108	1176	0,17	54,98	77,46
55%H		1107	1212	0,08		

Fonte: O autor.

Figura 60. Curvas tensão-deformação de engenharia para os aços inoxidáveis AISI 316L e 304. a) 316L e b) 304, nas condições de não hydrogenada (NH, vermelho), e hydrogenada (H, verde).



Fonte: o autor.

Tabela 14. Resultados das propriedades mecânicas e índices de fragilização para o aço 304. (ε_{eq} – deformação equivalente, LE – limite de escoamento, LRT – limite de resistência à tração, AT – alongamento total, L_{δ} – Perda no alongamento, L_{ψ} – Perda na redução de área).

PROPRIEDADES MECÂNICAS - AISI 304						
Pré-deformação	ε_{eq}	LE (MPa)	LRT (MPa)	AT	Índices de Fragilização	
					L_{δ} (%)	L_{ψ} (%)
0%NH	0,00	380	842	0,66	21,21	23,89
0%H		405	848	0,52		
22%NH	0,25	785	1001	0,47	44,68	61,66
22%H		757	906	0,26		
33%NH	0,40	1240	1288	0,34	67,65	51,79
33%H		1237	1305	0,11		
44%NH	0,58	1580	1613	0,26	88,46	59,50
44%H		1455	1630	0,03		
55%NH	0,80	1660	1706	0,23	95,65	90,65
55%H		1671	1716	0,01		

Fonte: O autor.

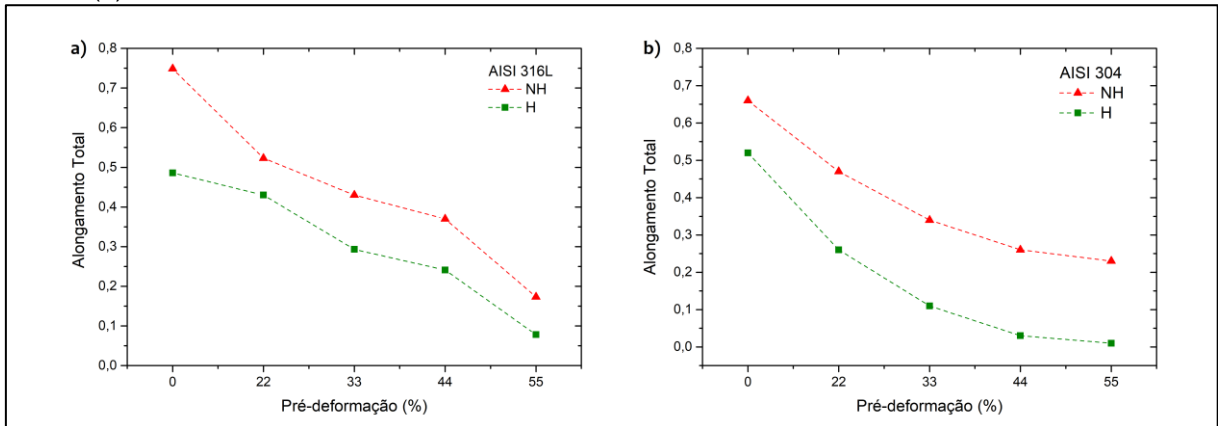
Comparando-se os aços 316L e 304, nota-se uma maior resistência mecânica do aço 304, relacionada à menor estabilidade da austenita e menor EDE. A mudança de inclinação das curvas, indicando um perfil sigmoidal, é associada a um segundo estágio de encruamento decorrente da formação de martensitas α' (uma vez que a martensita ε tende a formar um perfil parabólico ⁴⁰), que depende da temperatura e taxa de deformação ^{40, 43-45}. Estas inflexões são refletidas nas taxas de encruamento, as quais serão analisadas a seguir.

Nas curvas do aço 304 pré-deformado, o perfil sigmoidal não é tão evidente pois grande parte das transformações são antecipadas na pré-deformação. A partir de 44% de pré-deformação, nota-se um esgotamento da deformação uniforme na pré-deformação.

A partir dos resultados de propriedades mecânicas, foram calculados os índices de fragilização. De modo geral, parâmetros de avaliação da ductilidade são mais sensíveis para verificação da suscetibilidade à fragilização do que parâmetros de medição da resistência dos aços, como demonstrado nas figuras 61 e 62.

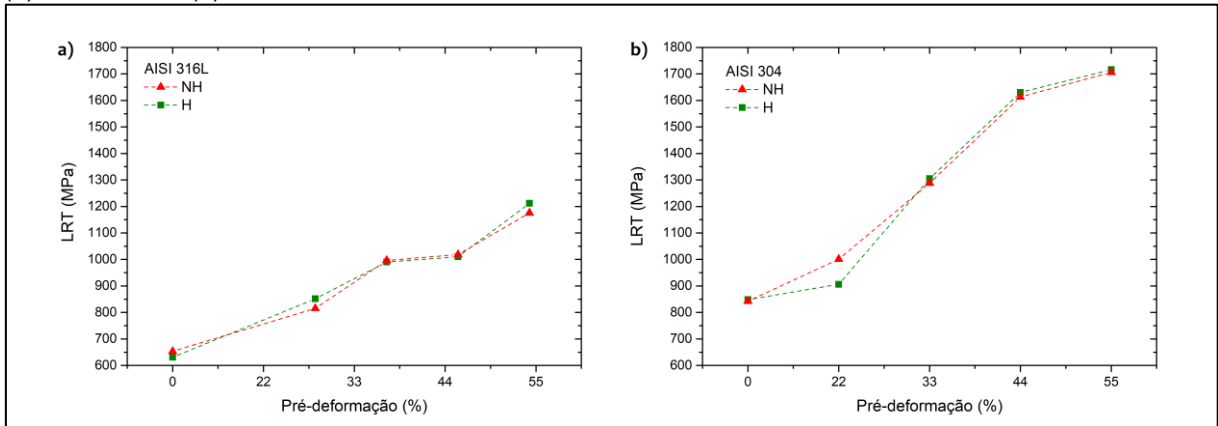
Os índices de fragilização de Perda na redução de área (L_{ψ}) ^{30, 111, 123} e de Perda no alongamento (L_{δ}) ^{30, 111, 115, 124, 125}, mostrados na figura 63, apresentam maior sensibilidade para avaliação do grau de fragilização e são, portanto, mais utilizados.

Figura 61. Variação do alongamento total (AT) de acordo com a pré-deformação para os aços (a) AISI 316L e (b) AISI 304.



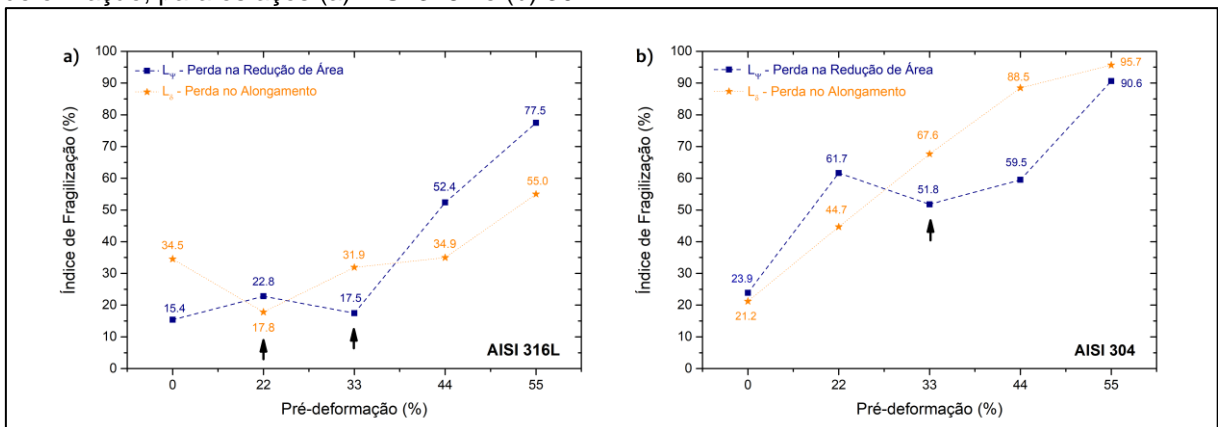
Nota: Condições não hydrogenada (NH) e hydrogenada (H). Fonte: o autor.

Figura 62. Variação do limite de resistência à tração (LRT) de acordo a pré-deformação para os aços (a) AISI 316L e (b) AISI 304.



Nota: Condições não hydrogenada (NH) e hydrogenada (H). Fonte: o autor.

Figura 63. Perda na redução de área (L_{ψ}) e Perda no alongamento (L_{δ}) de acordo com a pré-deformação, para os aços (a) AISI 316L e (b) 304.



Nota: As setas mostram inflexões nos índices de fragilização. Fonte: o autor.

A comparação entre os aços indica menores índices de fragilização atribuídos ao aço AISI 316L. Mesmo com 44% de pré-deformação, os índices são menores neste aço (52,4% de perda na redução de área, e 34,9% de perda no alongamento) do que para o AISI 304 com 22% de pré-deformação, por exemplo (61,7% de perda na redução de área e 44,7% de perda no alongamento).

Nota-se também que no aço AISI 316L, a pré-deformação até 33% resulta em parâmetros L_{ψ} e L_{δ} razoavelmente próximos dos apresentados pelo aço sem pré-deformação (0%), refletindo a maior estabilidade deste aço. Isto não ocorre para o aço AISI 304, onde o aumento da suscetibilidade à fragilização é crescente.

As inflexões nas curvas dos índices de fragilização indicam limites razoáveis para a utilização do aço 316L, ou seja, uma possível janela de processamento. Para o aço 304 o efeito não é observado em ambos os índices devido à menor estabilidade da austenita, não garantindo a janela de processamento. Talvez, o efeito seja observado em menores graus de pré-deformação, sendo necessário um estudo adicional destas condições.

Na tabela 15 é possível observar os resultados de duplicatas de ensaios mecânicos de condições selecionadas (0% e 33%), para ambos os aços, realizadas em uma máquina de tração convencional, os quais foram comparados com os resultados obtidos no CNPEM. As condições de carregamento catódico, preparação de amostras e a taxa de deformação foram as mesmas em ambos os ensaios. O intuito da repetição das análises foi medir a variabilidade relacionada ao dano localizado induzido pelo hidrogênio, que causa maior dispersão de medidas, principalmente nas amostras pré-deformadas, como observado nas amostras com 33% de pré-deformação para ambos os aços.

Tabela 15. Resultados de duplicatas dos ensaios mecânicos de amostras hidrogenadas realizados em máquina de tração convencional.

Aço	Red. Esp.	ENSAIO	LE (MPa)	Variação (%)	LRT (MPa)	Variação (%)	AT	Variação (%)
304	0%	CNPEM	405		848		0,52	
304	0%	UTFPR	417	3,0	826	-2,6	0,53	1,9
316L	0%	CNPEM	388		630		0,33	
316L	0%	UTFPR	429	10,6	636	1,0	0,38	15,2
304	33%	CNPEM	1237		1305		0,11	
304	33%	UTFPR	817	-34,0	821	-37,1	0,13	18,2
316L	33%	CNPEM	901		990		0,29	
316L	33%	UTFPR	742	-17,6	857	-13,4	0,16	-44,8

Fonte: o autor.

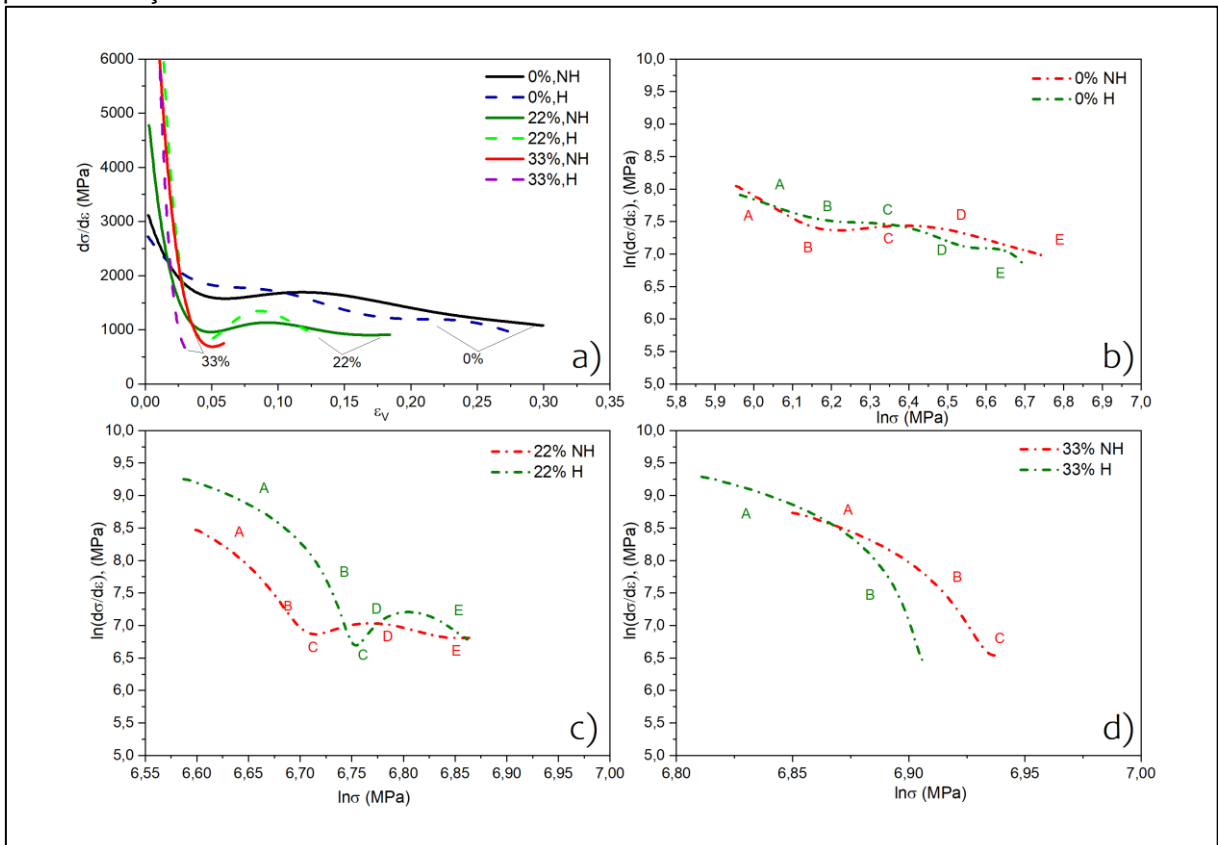
A partir das propriedades mecânicas mostradas nas tabelas 13 e 14, e dos índices de fragilização (figura 63), infere-se que a mudança sensível de propriedades ocorre até 33% de pré-deformação. Logo, as análises subsequentes foram concentradas até este limite, para uma avaliação com maior detalhamento.

5.5 ENCRUAMENTO E ANÁLISE DE CRUSSARD-JAOUL MODIFICADA

Os resultados da análise de Crussard-Jaoul (C-J) modificada e da taxa de encruamento são apresentadas na figura 64 para o aço AISI 316L.

Figura 64. Taxas de encruamento e análise de Crussard-Jaoul modificada para o aço AISI 316L.

a) Taxa de encruamento para 0%, 22% e 33% de pré-deformação, nas condições não hidrogenada (NH) e hidrogenada (H). Análise de Crussard-Jaoul (C-J) modificada para b) 0%, c) 22% e d) 33% de pré-deformação.



Fonte: o autor

Nesta análise, os resultados foram considerados para ambos os aços somente até o início da estrição. A partir deste ponto, a tensão e deformação verdadeiras

devem ser calculadas a partir de medições da carga, da área da seção transversal, e do comprimento útil reais ²⁰¹.

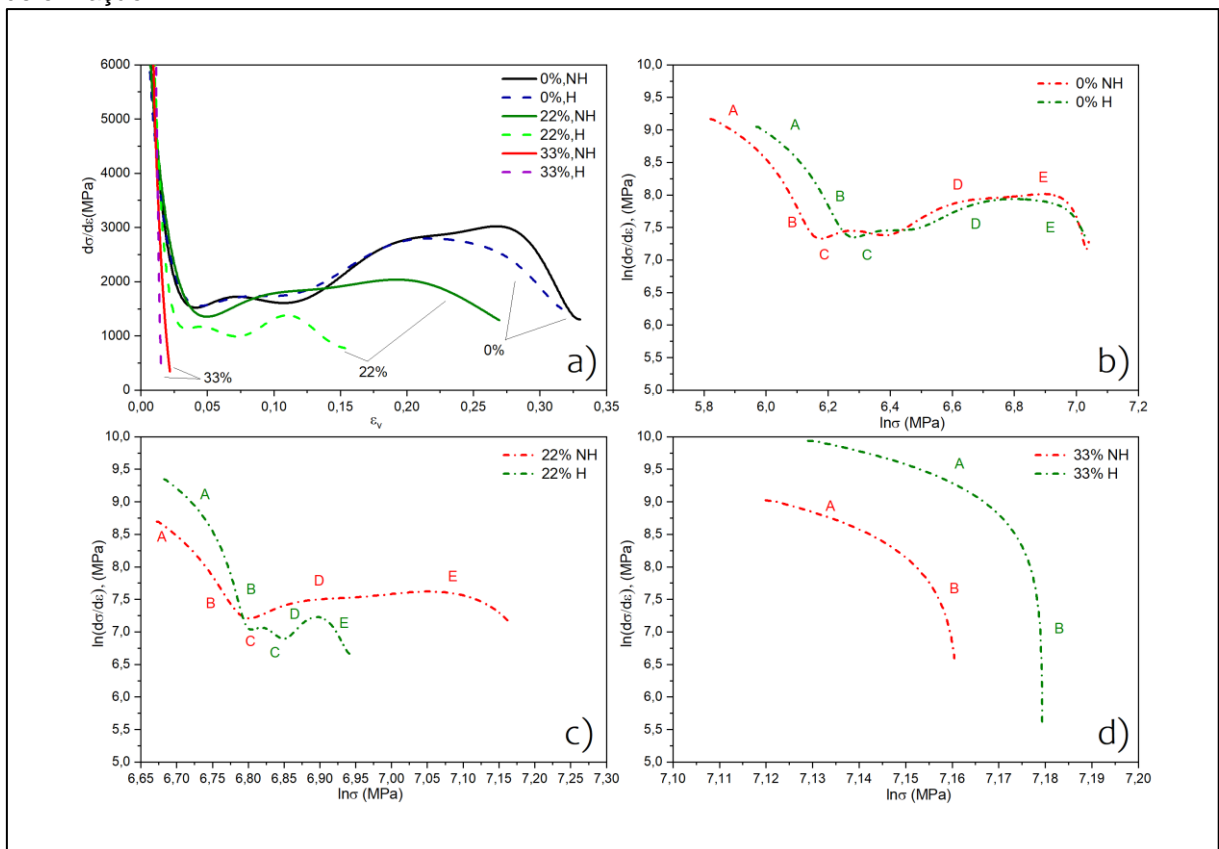
A taxa de encruamento mostra uma diminuição inicial relacionada aos estágios A, B e C ^{210, 213}, sendo a inclinação da curva mais acentuada nas amostras pré-deformadas. A amostra com 22% de pré-deformação apresenta um aumento da taxa de encruamento referente à transformação martensítica, com todos os estágios (A-E) dentro do encruamento uniforme.

A redução para 2 estágios (A e B) nas amostras com 33% de pré-deformação mostra que pode haver um esgotamento rápido da deformação uniforme antecipado na laminação ^{217, 220}. Os demais estágios e mecanismos podem continuar operando, mas fora do encruamento uniforme.

Na figura 65 é apresentada a taxa de encruamento e a análise de Crussard-Jaoul modificada para as condições do aço AISI 304.

Figura 65. Taxas de encruamento e Análise de Crussard-Jaoul modificada para o aço AISI 304.

a) Taxa de encruamento para 0%, 22% e 33% de pré-deformação, nas condições não hidrogenada (NH) e hidrogenada (H). Análise de Crussard-Jaoul (C-J) para b) 0%, c) 22% e d) 33% de pré-deformação.



Fonte: o autor.

Nas condições de 0% e 22% de pré-deformação do aço 304, o aumento da taxa de encruamento após a formação do poço está relacionado à formação e coalescimento de *clusters* de martensita α' ²¹³, maior no aço 304 em comparação ao aço 316L. Nota-se também que as amostras 22%H e 33%H apresentam maiores inclinações iniciais que as amostras não hidrogenadas.

Da mesma forma que no aço 316L, o aço 304 também apresenta um rápido esgotamento dos estágios no encruamento uniforme para 33% de pré-deformação, e redução para os estágios A e B, sendo que os demais mecanismos podem operar na deformação subsequente.

5.6 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

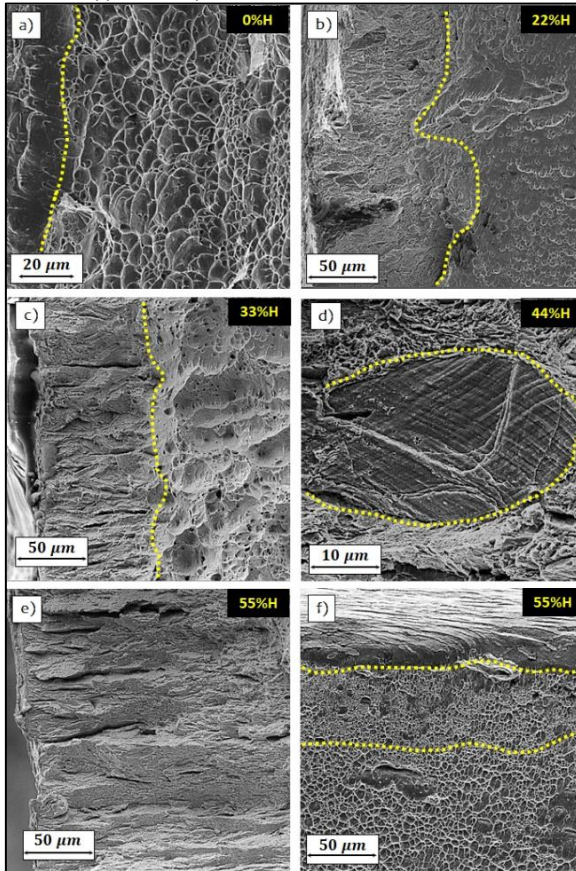
Nas figuras 66 e 67 são apresentados os principais aspectos de fratura das amostras hidrogenadas dos aços 316L e 304, respectivamente. Nota-se que o aço 304 apresenta um aspecto de maior fragilidade do que o aço 316L para as mesmas condições.

No aço 316L, figura 66, observa-se uma transição de aspecto dúctil para frágil, com mudança nos padrões de *dimples*, de mais profundos a rasos. Para maiores graus de pré-deformação (33%H a 55%H), a camada hidrogenada tende a apresentar maior espessura, mostrando trincas e aspecto de quase clivagem (QC - *quasi-cleavage*). Além disso, *dimples* alongados são observados em substituição aos equiaxiais. Ambos os aspectos são registrados na literatura ^{98, 116}.

Nos dois aços, é possível notar a presença de facetas com estrias ^{116, 120, 229} – figura 66 (d) e figura 67 (a), (b) e (c), indicadas pelos contornos tracejados e pelas setas – rodeadas por áreas mais dúcteis, características da quase clivagem ^{118, 122, 236}. As facetas ocorreriam ao longo de contornos de grão e de maclas ^{98, 120} e as estrias, associadas aos planos {111}, seriam referentes a maclas de deformação ¹²¹ e bandas de deslizamento ¹²² que emergem na superfície.

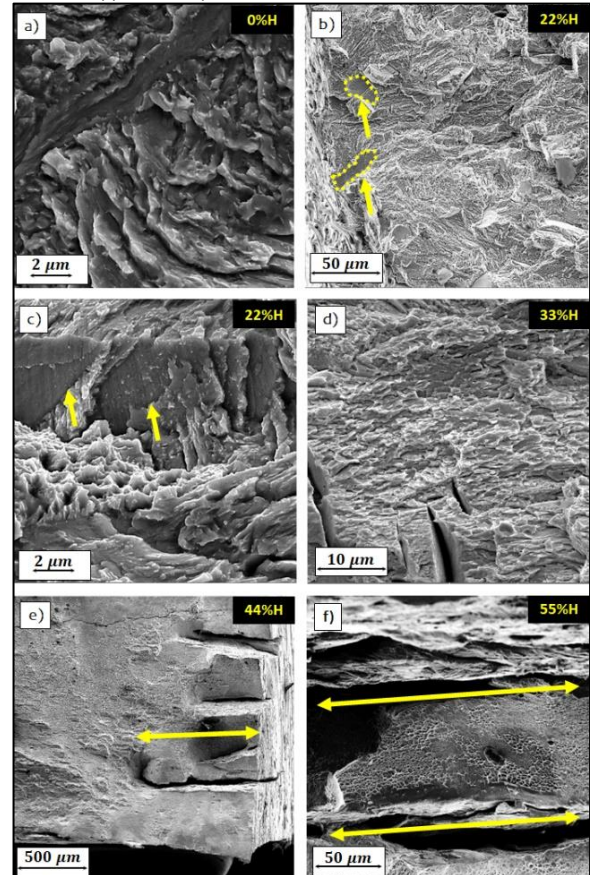
No aço 304, figura 67 (e) e (f), é possível observar trincas grandes, também visíveis a olho nu. Na figura 67 (f), nota-se um aspecto de delaminação decorrente da evolução de hidrogênio molecular no interior dos vazios, resultando na ruptura da camada frágil (*blistering*) ⁷⁹.

Figura 66. Principais aspectos de fratura de amostras hidrogenadas do aço AISI 316L. (a) 0%H, (b) 22%H, (c) 33%H, (d) 44%H, (e) 55%H, (f) 55%H).



Fonte: o autor.

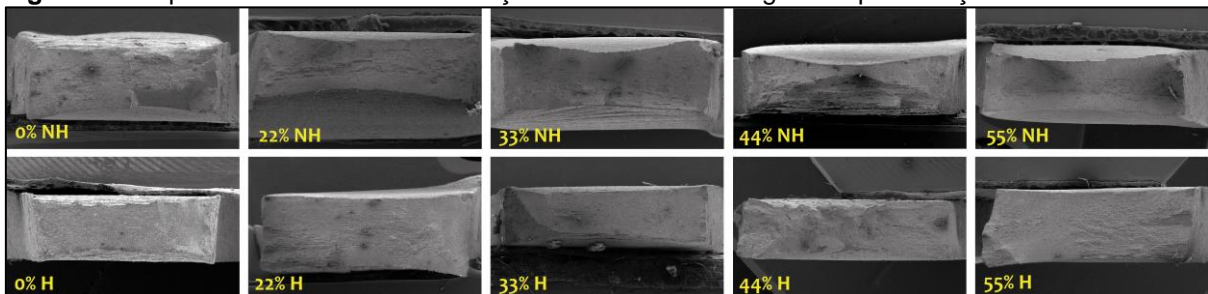
Figura 67. Principais aspectos de fratura de amostras hidrogenadas do aço AISI 304. (a) 0%H, (b) 22%H, (c) 22%H, (d) 33%H, (e) 44%H, (f) 55%H).



Fonte: o autor.

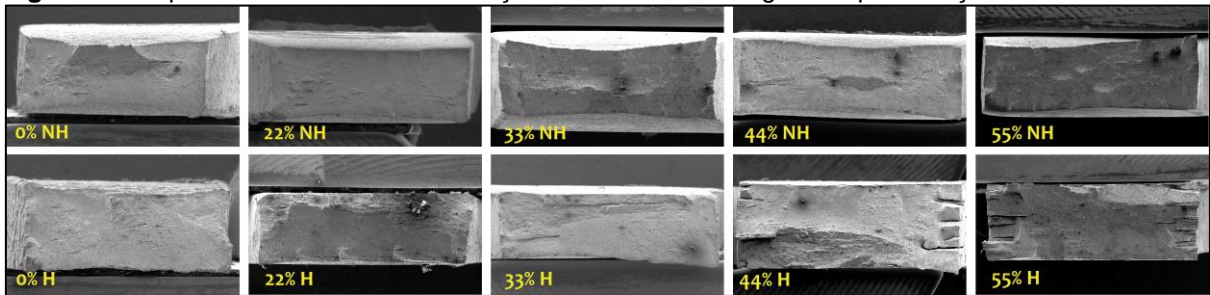
Nas figuras 68 e 69, são apresentados os aspectos gerais das superfícies de fratura de todas as condições, para ambos os aços. É possível observar uma menor redução de área do aço 304 em comparação às mesmas condições do aço 316L.

Figura 68. Superfície de fratura das condições ambiente e hidrogenada para o aço AISI 316L.



Fonte: o autor.

Figura 69. Superfície de fratura das condições ambiente e hydrogenada para o aço AISI 304.



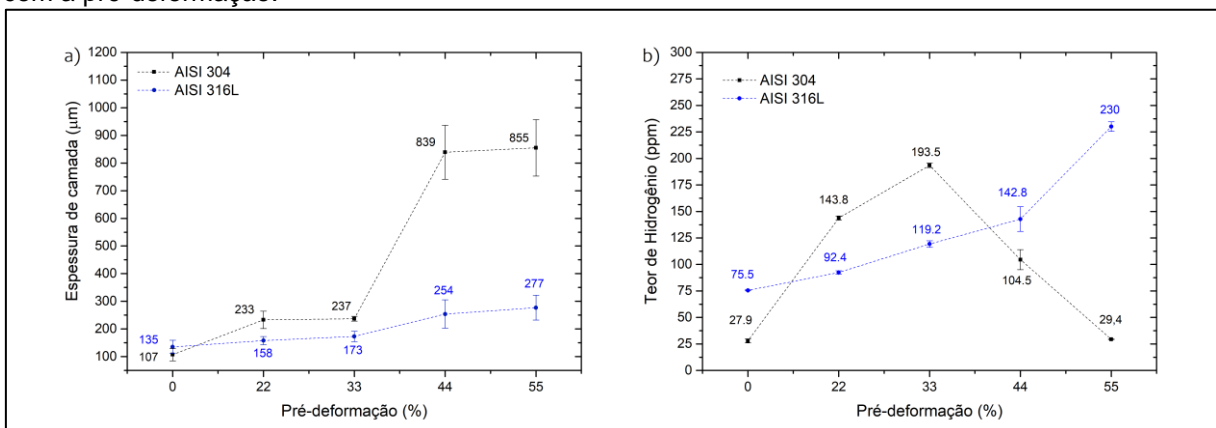
Fonte: o autor.

5.7 DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO E CAMADA HIDROGENADA

Na figura 70 são exibidos os resultados em (a) de espessura da camada hydrogenada e em (b) do teor de hidrogênio total. Observa-se que a espessura da camada tem uma taxa de crescimento menor para o aço 316L, de acordo com a pré-deformação.

Para o aço 304, nas condições 44%H e 55%H, é mais difícil distinguir a camada do núcleo, uma vez que os *clusters* de martensita α' coalescem por toda a amostra, como observado no aspecto metalográfico de amostras pré-deformadas, o que justifica a maior dispersão nas medidas. Nestas condições, o hidrogênio se difunde em grandes extensões, e a distinção das regiões é menos nítida.

Figura 70. Resultados de (a) espessura de camada hydrogenada e b) teor de hidrogênio total, de acordo com a pré-deformação.



Fonte: o autor.

A partir das espessuras de camada hydrogenada, e utilizando a equação [9], é possível estimar os coeficientes de difusão de hidrogênio, conforme mostrado na tabela 16.

Tabela 16. Estimativa do coeficiente de difusão de hidrogênio (D) a partir da espessura de camada hidrogenada (*d*).

Condição	AISI 316L		AISI 304	
	<i>d</i> (μm)	<i>D</i> (m ² /s)*	<i>d</i> (μm)	<i>D</i> (m ² /s)*
0%H	135	1,5 x 10 ⁻¹⁴	107	9,5 x 10 ⁻¹⁵
22%H	158	2,1 x 10 ⁻¹⁴	233	4,5 x 10 ⁻¹⁴
33%H	173	2,5 x 10 ⁻¹⁴	237	4,6 x 10 ⁻¹⁴
44%H	254	5,3 x 10 ⁻¹⁴	839	5,8 x 10 ⁻¹³
55%H	277	6,3 x 10 ⁻¹⁴	855	6,0 x 10 ⁻¹³

Nota: *Calculado. Fonte: o autor.

Para o aço 316L, mais estável, o coeficiente de difusão calculado se mantém na ordem de grandeza, de 10⁻¹⁴ m²/s. Para o aço AISI 304, ocorre uma maior variação, de 10⁻¹⁵ a 10⁻¹³ m²/s, devido à maior difusão de hidrogênio.

O teor de hidrogênio total segue uma curva ascendente para o aço 316L. Para o aço 304, para os graus de pré-deformação de 44% e 55%, o teor de hidrogênio diminui acentuadamente, possivelmente devido à dessorção de hidrogênio, compatível com a delaminação (*blistering*) observada na superfície de fratura. No aço 316L, não é observado o colapso da camada hidrogenada.

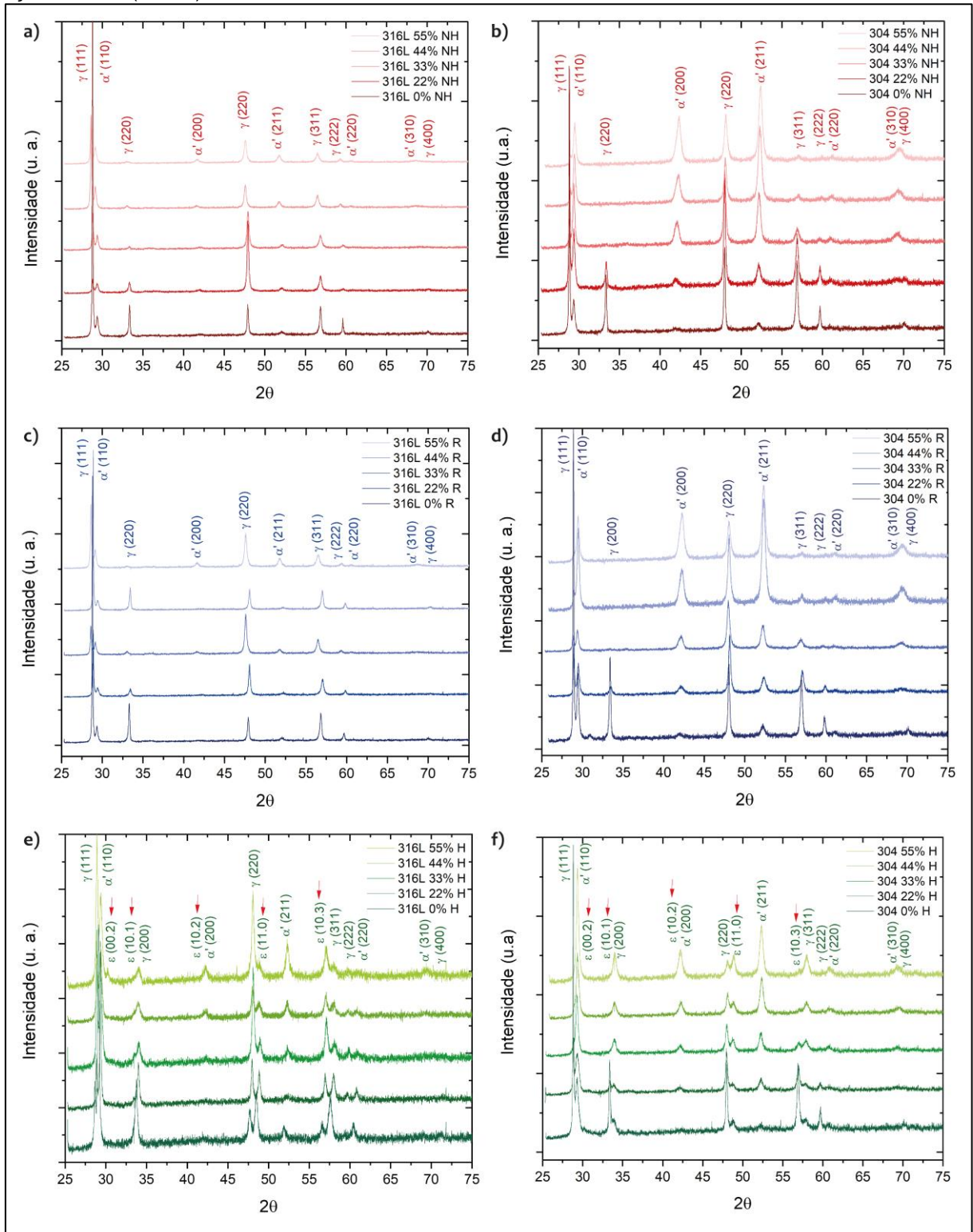
5.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5.8.1 Varreduras iniciais de DRX obtidas antes do ensaio mecânico

Na figura 71 podem ser observadas as varreduras iniciais (*scans*) realizados antes dos testes mecânicos. Nas amostras hidrogenadas, são indicadas as posições possíveis de picos de martensita ε (setas), referentes aos picos $\varepsilon(002)$, $\varepsilon(101)$, $\varepsilon(102)$, $\varepsilon(110)$ e $\varepsilon(103)$.

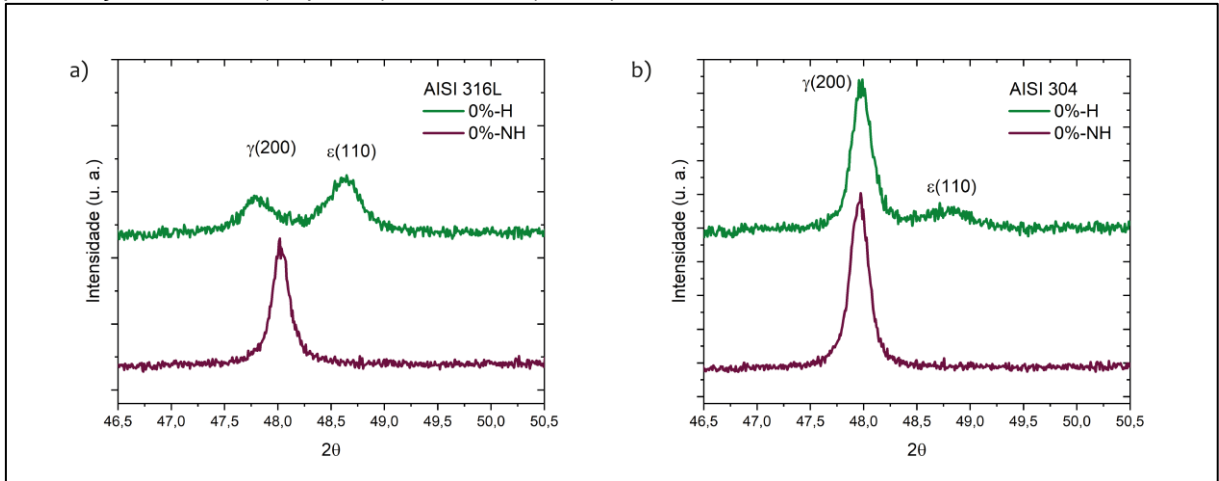
Na figura 72 é mostrada uma ampliação dos picos $\gamma(220)$ e $\varepsilon(110)$ referente às varreduras iniciais, mostrando a formação de martensita ε espontaneamente no carregamento catódico⁵⁸⁻⁶⁰.

Figura 71. Perfis de difração de raios X das varreduras iniciais (*scans*) do aço AISI 316L (esquerda) e aço AISI 304 (direita).



Notas: Condições não hidrogenada (NH), resfriada (R) e hidrogenada (H). As setas mostram as possíveis posições de picos de martensita ϵ . Fonte: o autor.

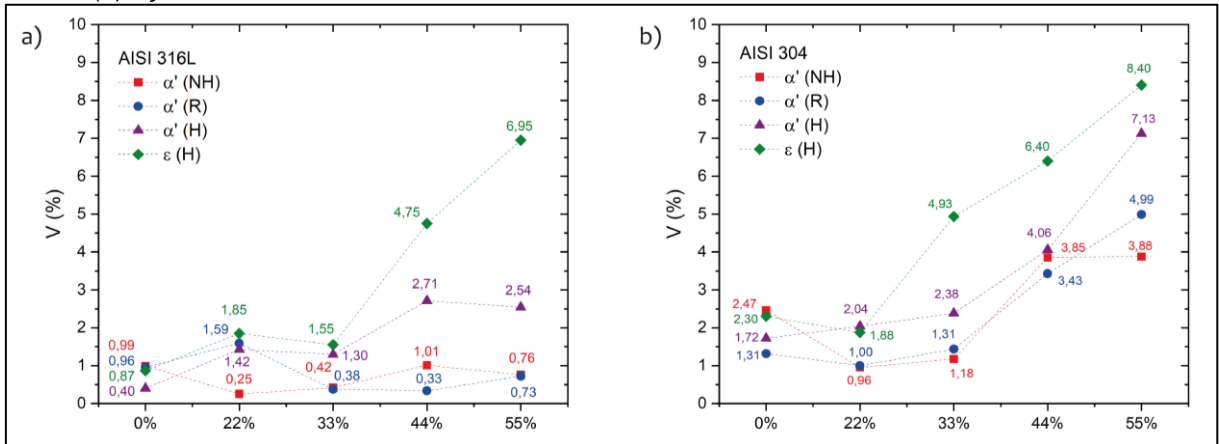
Figura 72. Perfis de difração de raios X indicando a formação de martensita ε no carregamento catódico para o aço AISI 316L (esquerda) e AISI 304 (direita).



Notas: Condições não hydrogenada (NH) e hydrogenada (H). Fonte: o autor.

A partir dos perfis de difração das varreduras iniciais foram calculadas as frações volumétricas de austenita (γ), martensita α' e martensita ε , nas amostras dos aços AISI 304 – figura 73 (a), e AISI 316L – figura 73 (b). Nas amostras não-hydrogenadas as frações de martensitas são residuais (a presença de martensita ε foi detectada somente nos aços hydrogenados) ⁵⁸⁻⁶⁰.

Figura 73. Frações volumétricas de fases (V) obtidas a partir das varreduras iniciais para o (a) aço 316L e (b) aço 304.



Fonte: o autor.

As varreduras iniciais permitem considerar uma faixa espectral maior do que nas aquisições durante a deformação, logo foram utilizadas para a avaliação do estado inicial das amostras antes da deformação.

Os valores calculados de profundidade de penetração de raios X (p') das amostras na linha XTMS, a partir da estimativa do coeficiente de absorção de massa de cada aço (μ), são mostrados na tabela 17. Nota-se que em amostras hidrogenadas todo o volume de interação de raios X está contido na camada hidrogenada (aproximadamente 70 – 100 μm)^{35, 36, 115}.

Tabela 17. Profundidade de penetração de raios X (p) e coeficiente de absorção de massa (μ).

Aço	p' (μm)	μ (cm^2/g)
AISI 316L	7,589	99,41
AISI 304	7,573	99,62

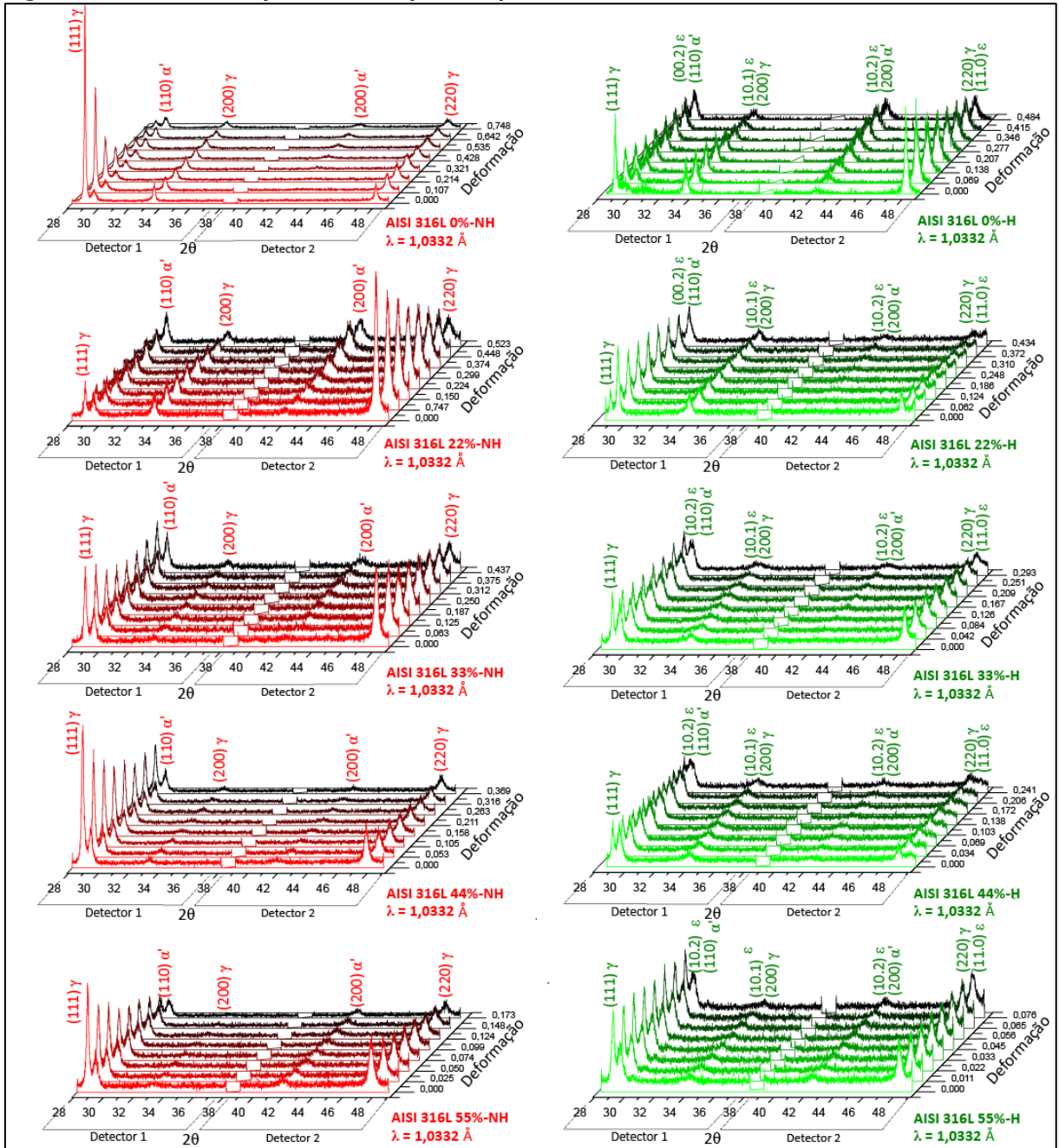
Fonte: o autor.

5.8.2 Aquisições de dados de DRX obtidas durante o ensaio mecânico

As aquisições de dados de difração de raios X (DRX) foram obtidas com um intervalo de aproximadamente 3 segundos. Para melhor visualização, foram dispostos somente os perfis utilizados nos cálculos, exibidos esquematicamente na figura 74 para o aço 316L e na figura 75 para o aço 304.

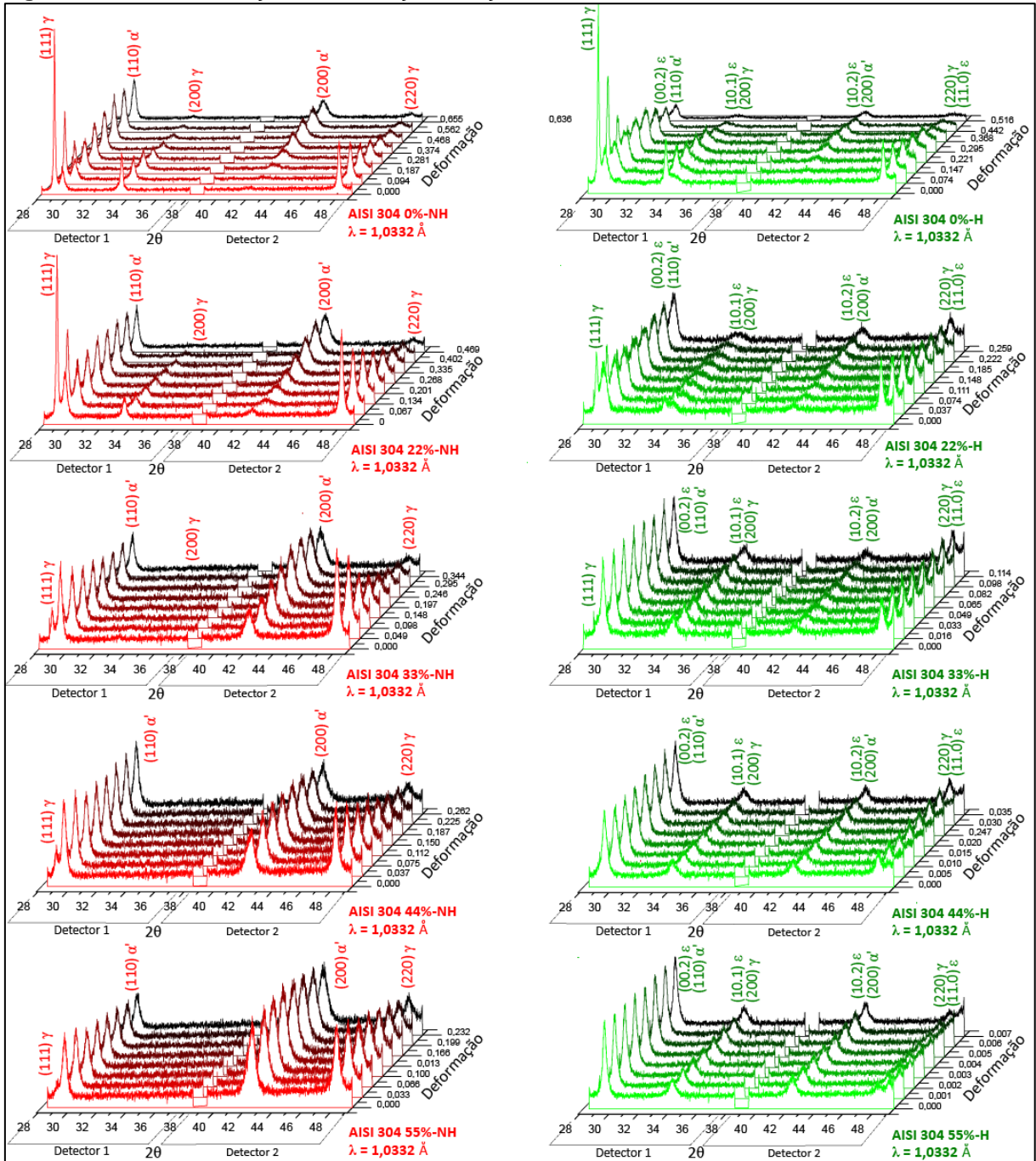
Em seguida foram calculados parâmetros como o tamanho médio dos cristalitos, a densidade de discordâncias, e fração volumétrica de fases. Foram incluídos nos gráficos das amostras sem pré-deformação (0%) os estágios da análise de Crussard-Jaoul (C-J) modificada. Como estes estágios foram obtidos até à estrição, os estágios não foram dispostos nas curvas referentes aos graus de 22% e 33% de pré-deformação.

Figura 74. Perfis de difração x deformação do aço AISI 316L obtidos da linha XTMS.



Notas: NH=não hidrogenada e H=hidrogenada. Fonte: o autor.

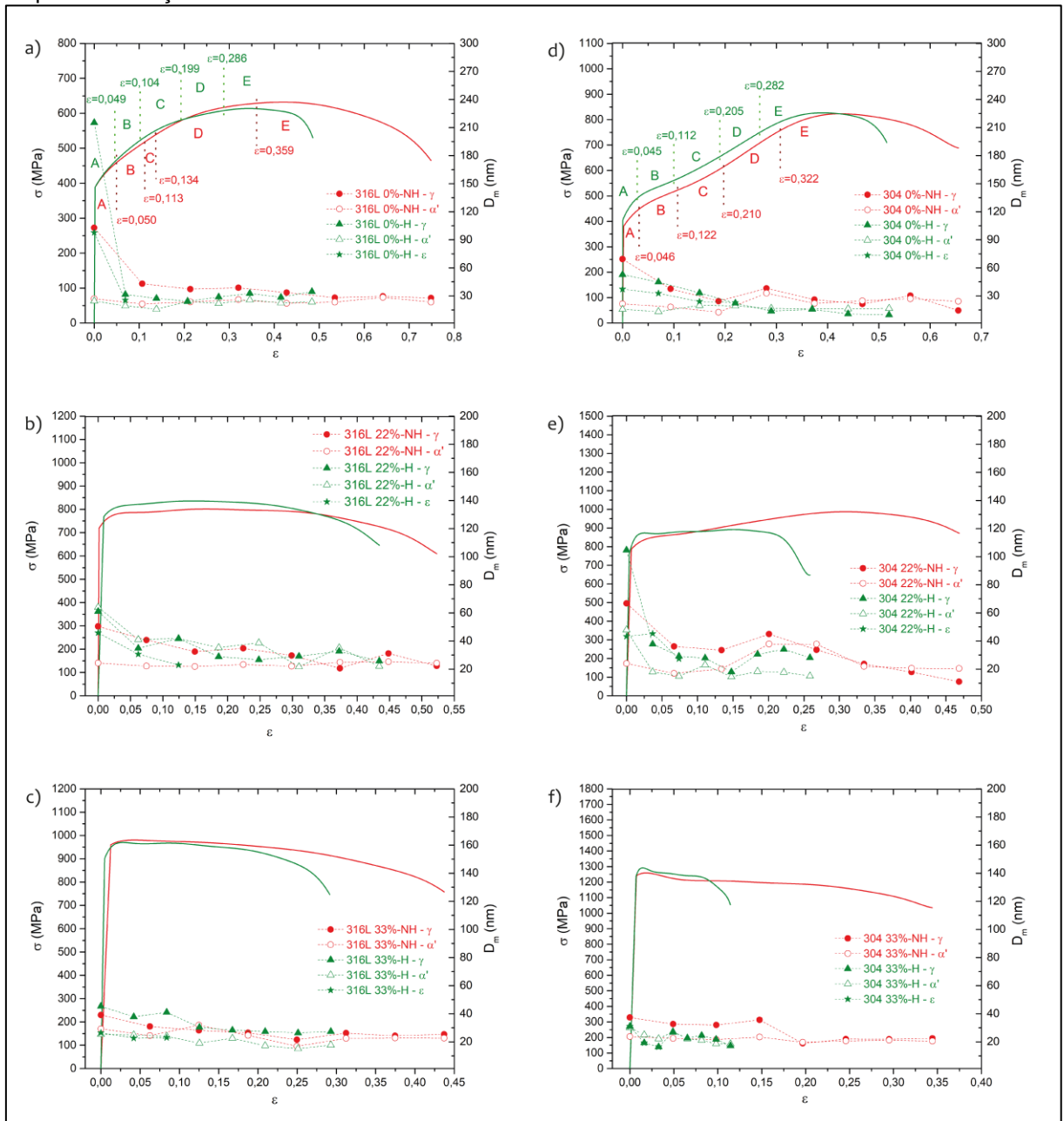
Figura 75. Perfis de difração x deformação do aço AISI 304 obtidos da linha XTMS.



Notas: NH=não hidrogenada e H=hidrogenada. Fonte: o autor.

Na figura 76 são apresentados os resultados da evolução do tamanho médio de cristalitos de acordo com a deformação.

Figura 76. Evolução do tamanho médio de cristalitos (D_m) de acordo com a deformação. Aço AISI 316L (esquerda) e aço AISI 304 (direita) nas condições não hydrogenada (NH, vermelho) e hydrogenada (H, verde). (a) e (d) 0% de pré-deformação; (b) e (e) 22% de pré-deformação; c) e (f) 33% de pré-deformação.



Fonte: o autor.

A diminuição do tamanho de cristalito médio (D_m) tende a ocorrer nos estágios iniciais de deformação. Para os aços sem pré-deformação, isto ocorre com maior

intensidade nos estágios A e B, onde há maior atividade de discordâncias e de recuperação, e início da maclação primária. Na tabela 18 são apresentados os resultados de tamanho médio de cristalitos, para ambos os aços.

Tabela 18. Resultados de Tamanho médio de cristalitos (D_m) para os aços AISI 316L e AISI 304.

Condição	Fase	AISI 316L			AISI 304		
		D_m Inicial (nm)	D_m Final (nm)	Δ (%)	D_m Inicial (nm)	D_m Final (nm)	Δ (%)
0%NH	γ	103	27,8	-73,0	69,4	14,5	-79,2
	α'	27,0	23,5	-12,9	21,6	20	-7,4
0%H	γ	215	34,7	-83,9	52,7	9,71	-81,6
	α'	24,5	23,5	-3,9	15,7	16,6	5,7
	ε	97,8	-	-	37,3	-	-
22%NH	γ	50,4	22,2	-55,9	66,8	11,0	-83,5
	α'	24,3	24,2	-0,5	24,0	20,4	-14,6
22%H	γ	61,0	25,8	-57,8	105	28,0	-73,2
	α'	64,0	22,1	-65,5	47,8	15,1	-68,5
	ε	45,8	-	-	43,3	-	-
33%NH	γ	39,1	25,4	-35,0	37,3	22,5	-39,8
	α'	29,2	22,7	-22,4	23,8	20,5	-13,7
33%H	γ	45,3	27,3	-39,7	31,0	17,1	-44,8
	α'	25,3	17,7	-30,0	30,0	18,6	-38,2
	ε	26,5	-	-	31,0	-	-

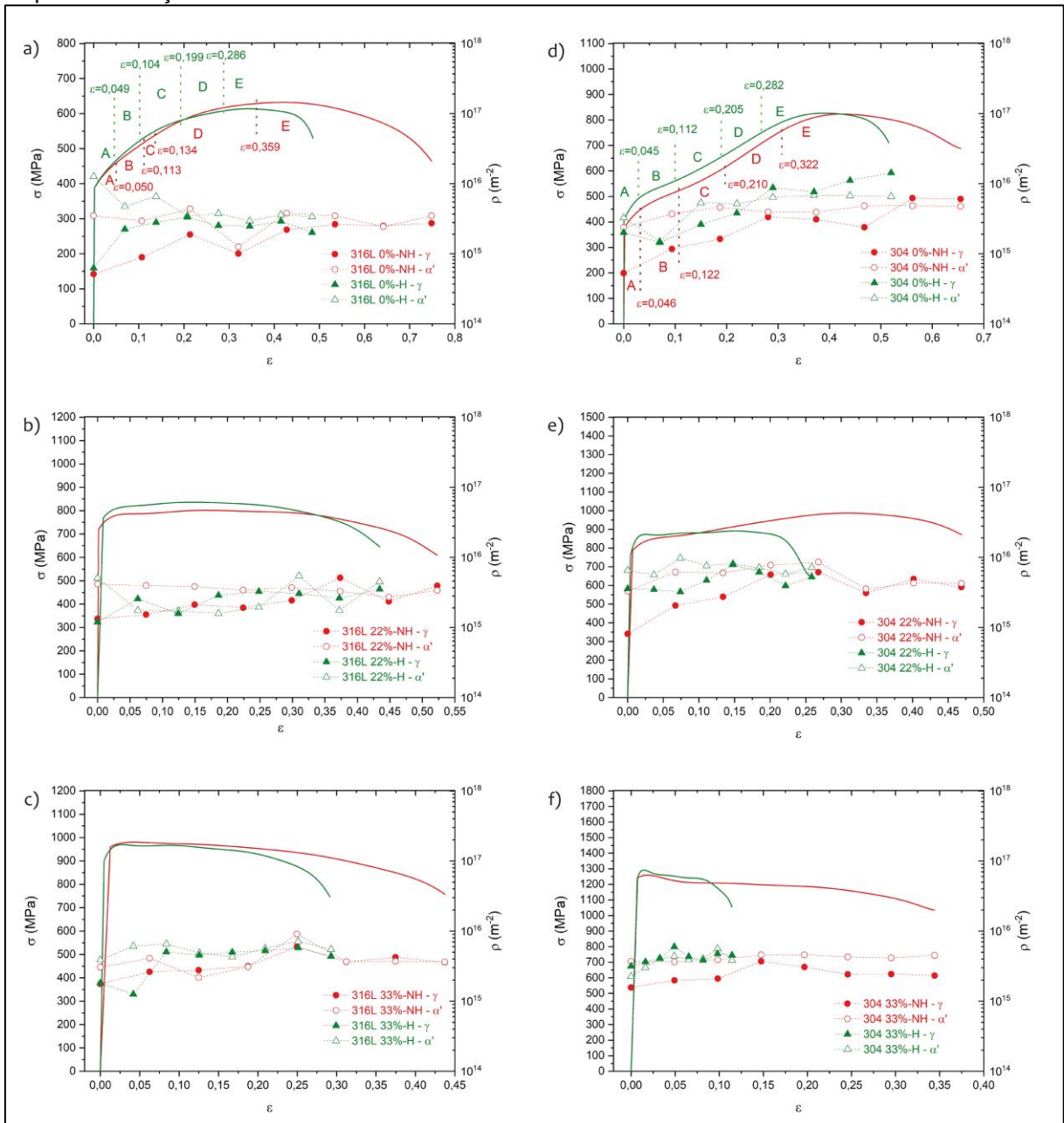
Notas: NH=não hidrogenada e H=hidrogenada. Fonte: o autor.

O tamanho de cristalitos da austenita nas amostras sem pré-deformação (0%) inicia com tamanhos maiores para o aço 316L (0%NH = 103nm) e menores para o aço 304 (0%NH = 69,4 nm). Os valores medidos atingem um mínimo em aproximadamente 20 nm em todas as condições^{168, 230}.

A martensita α' apresenta uma menor variação do tamanho de cristalitos, atingindo um mínimo entre 15 – 25 nm em todas as condições. A martensita ε , presente somente nos aços hidrogenados nos estágios iniciais da deformação (até 0,15 a 0,20 de deformação) apresenta valores iniciais médios ligeiramente menores do que os domínios de austenita. Ao final da deformação o teor de martensita ε é residual, devido à transformação para martensita α' .

Na figura 77 são exibidos os resultados da evolução da densidade de discordâncias de acordo com a deformação para ambos os aços.

Figura 77. Evolução da densidade de discordâncias (ρ) de acordo com a deformação. Aço AISI 316L (esquerda) e aço AISI 304 (direita) nas condições não hydrogenada (NH, vermelho) e hydrogenada (H, verde). (a) e (d) 0% de pré-deformação; (b) e (e) 22% de pré-deformação; (c) e (f) 33% de pré-deformação.



Fonte: o autor.

Nos gráficos, nota-se que a densidade de discordâncias (ρ) na austenita (símbolos cheios) é levemente superior nas condições hydrogenadas.

Os valores de densidades de discordâncias iniciais e finais, assim como a variação percentual, podem ser observadas na tabela 19.

Tabela 19. Resultados de densidade de discordâncias (ρ) para os aços AISI 316L e AISI 304.

Condição	Fase	AISI 316L			AISI 304		
		ρ Inicial (m^{-2})	ρ Final (m^{-2})	Δ (%)	ρ Inicial (m^{-2})	ρ Final (m^{-2})	Δ (%)
0%NH	γ	$5,14 \times 10^{14}$	$2,73 \times 10^{15}$	432,3	$5,29 \times 10^{14}$	$6,06 \times 10^{15}$	1045,9
	α'	$3,49 \times 10^{15}$	$3,47 \times 10^{15}$	-0,4	$2,37 \times 10^{15}$	$4,75 \times 10^{15}$	100,9
0%H	γ	$6,24 \times 10^{14}$	$2,01 \times 10^{15}$	367,5	$2,01 \times 10^{15}$	$1,43 \times 10^{16}$	611,0
	α'	$1,26 \times 10^{16}$	$3,37 \times 10^{15}$	-73,3	$3,27 \times 10^{16}$	$6,56 \times 10^{15}$	100,6
22%NH	γ	$1,32 \times 10^{15}$	$3,93 \times 10^{15}$	196,6	$8,11 \times 10^{14}$	$3,76 \times 10^{15}$	363,5
	α'	$4,17 \times 10^{15}$	$3,39 \times 10^{15}$	-18,7	$3,32 \times 10^{15}$	$4,23 \times 10^{15}$	27,4
22%H	γ	$1,20 \times 10^{15}$	$3,15 \times 10^{15}$	193,9	$3,58 \times 10^{15}$	$5,25 \times 10^{15}$	46,9
	α'	$5,08 \times 10^{15}$	$4,52 \times 10^{15}$	-11,1	$6,54 \times 10^{15}$	$7,21 \times 10^{15}$	10,2
33%NH	γ	$1,77 \times 10^{15}$	$3,60 \times 10^{15}$	103,8	$1,57 \times 10^{15}$	$2,32 \times 10^{15}$	47,6
	α'	$3,05 \times 10^{15}$	$3,63 \times 10^{15}$	18,8	$3,69 \times 10^{15}$	$4,51 \times 10^{15}$	22,0
33%H	γ	$1,82 \times 10^{15}$	$4,73 \times 10^{15}$	140,3	$3,16 \times 10^{15}$	$4,53 \times 10^{15}$	43,4
	α'	$3,89 \times 10^{15}$	$5,50 \times 10^{15}$	41,3	$2,25 \times 10^{15}$	$3,83 \times 10^{15}$	69,8

Notas: NH=não hidrogenada e H=hidrogenada. Fonte: o autor.

Na condição 0%NH, os aços apresentam a maior variação (Δ) da densidade de discordâncias (ρ) na austenita, enquanto na condição 0%H a variação é menor, decorrente da falha prematura do aço das amostras hidrogenadas.

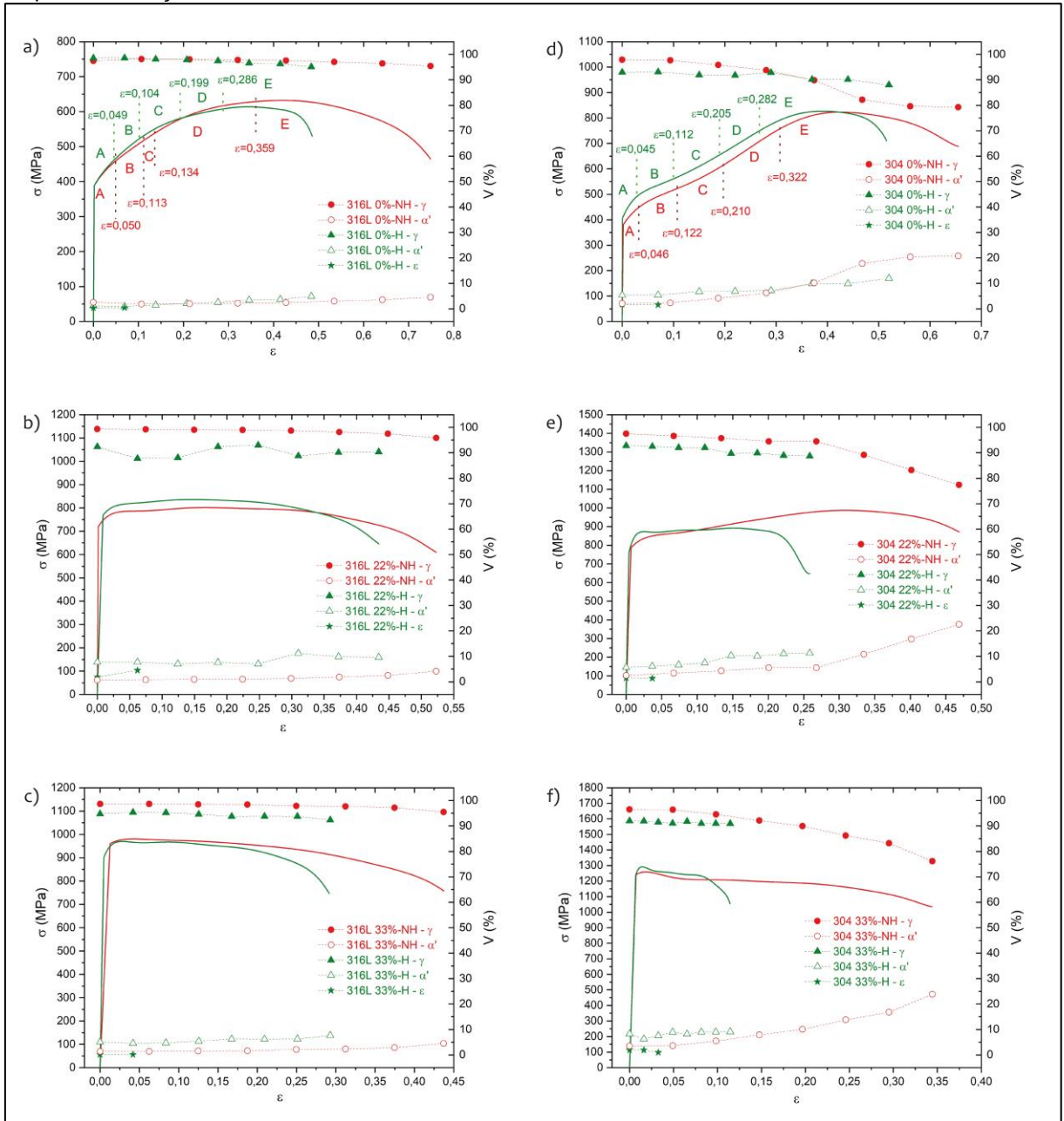
Na comparação entre os aços, nota-se que o aço 316L apresenta menores variações da densidade de discordâncias, em função da sua maior energia de defeito de empilhamento (EDE).

Também é possível notar que, apesar da maior relação dos estágios A e B com a atividade de discordâncias^{90, 213}, o aumento da densidade de discordâncias pode ocorrer até os estágios finais da deformação, com a taxa diminuindo progressivamente devido ao encruamento. Nas amostras pré-deformadas, a atividade de discordâncias é antecipada na laminação e a variação é menor.

Na figura 78 são mostrados os resultados da evolução da fração volumétrica de fases de acordo com a deformação. São exibidas as frações volumétricas de austenita (γ), martensita α' e martensita ε , estimadas pelo Método da Comparação Direta^{67, 172, 194}.

Na tabela 20 são apresentados os resultados das frações volumétricas de fases (V) para os aços 316L e 304. Na condição inicial antes da tração, todas as condições não hidrogenadas iniciam com uma fração volumétrica de austenita superiores a 97,44% para o aço 316L, e 96,48% para o aço 304.

Figura 78. Evolução da fração volumétrica de fases (V) de acordo com a deformação. Aço AISI 304 (esquerda) e aço AISI 316L (direita) nas condições não hydrogenada (NH, vermelho) e hydrogenada (H, verde). (a) e (d) 0% de pré-deformação; (b) e (e) 22% de pré-deformação; (c) e (f) 33% de pré-deformação.



Fonte: o autor.

O aço 316L, de austenita mais estável, tem variação da fração de austenita menores que 3,5%, enquanto no aço 304, de menor estabilidade da austenita, essa variação chega a 21%.

Tabela 20. Resultados das frações volumétricas de fases (V) para os aços AISI 316L e AISI 304.

Condição		AISI 316L			AISI 304		
		V Inicial (%)	V Final (%)	Δ (%)	V Inicial (%)	V Final (%)	Δ (%)
0%NH	γ	97,44	95,47	-2,0	97,94	79,27	-19,1
	α'	2,56	4,53	76,9	2,06	20,73	906,2
0%H	γ	98,55	95,11	-3,5	92,96	88,00	-5,3
	α'	1,14	4,89	328,7	5,35	12,00	124,1
	ε	0,31	-	-	1,68	-	-
22%NH	γ	99,35	95,86	-3,5	97,49	77,40	-20,6
	α'	0,65	4,14	536,1	2,51	22,60	799,3
22%H	γ	92,39	90,38	-2,2	92,79	88,70	-4,4
	α'	7,74	9,62	24,2	5,68	11,30	99,1
	ε	1,87	-	-	1,54	-	-
33%NH	γ	98,64	95,50	-3,2	96,48	76,18	-21,0
	α'	1,36	4,50	229,6	3,52	23,82	576,9
33%H	γ	94,78	92,33	-2,6	92,00	90,92	-1,2
	α'	5,06	7,67	51,6	8,24	9,08	10,2
	ε	0,16	-	-	1,96	-	-

Notas: NH=não hidrogenada e H=hidrogenada. Fonte: o autor.

Com exceção da condição de 0% do aço 316L, que apresentou uma fração volumétrica de austenita inicial semelhante entre a condição 0%NH e 0%H, as demais condições de ambos os aços apresentaram valores iniciais inferiores na condição hidrogenada, indicando a transformação de fases induzida pelo carregamento catódico.

5.9 PREVISÃO DE FASES E ANÁLISE POR EBSD

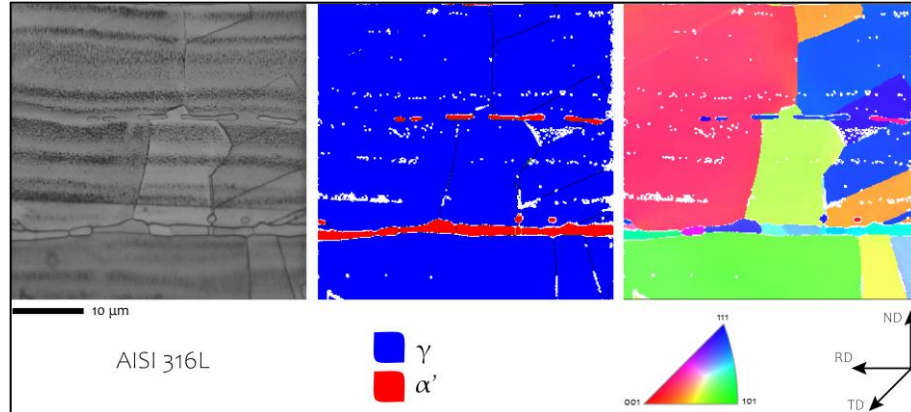
5.9.1 Análise de fases e de orientação cristalográfica

As análises por EBSD da condição inicial, realizadas na seção longitudinal (ND-RD) das amostras, podem ser observadas na figura 79 para o aço 316L e na figura 80 para o aço 304.

Nota-se um bandeamento químico ³⁴ (marcas de laminação) decorrente da segregação durante a solidificação e o processamento termomecânico na produção das chapas. No aço 316L, é possível observar ilhas de ferrita δ , alinhadas à direção de laminação (RD), fase que não foi detectada no aço 304. A ferrita δ pode ser controlada intencionalmente pelos fabricantes de chapas a serem soldadas, em teores

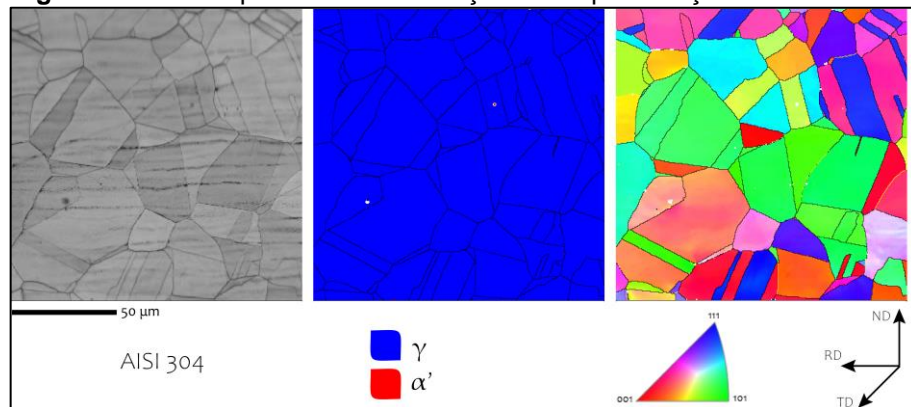
de até 4%_v, pela maior capacidade de dissolver formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão e de acomodar tensões térmicas no resfriamento ²⁹.

Figura 79. Análise por EBSD da condição inicial para o aço AISI 316L.



Nota: Análise na seção longitudinal (ND-RD). Nota-se a presença de ferrita delta. Mapas de contraste de banda (esquerda), mapas de fases (centro) e mapas de orientação (direita). Fonte: o autor.

Figura 80. Análise por EBSD da condição inicial para o aço AISI 304.



Nota: Análise na seção longitudinal (ND-RD). Mapas de contraste de banda (esquerda), mapas de fases (centro) e mapas de orientação (direita). Fonte: o autor.

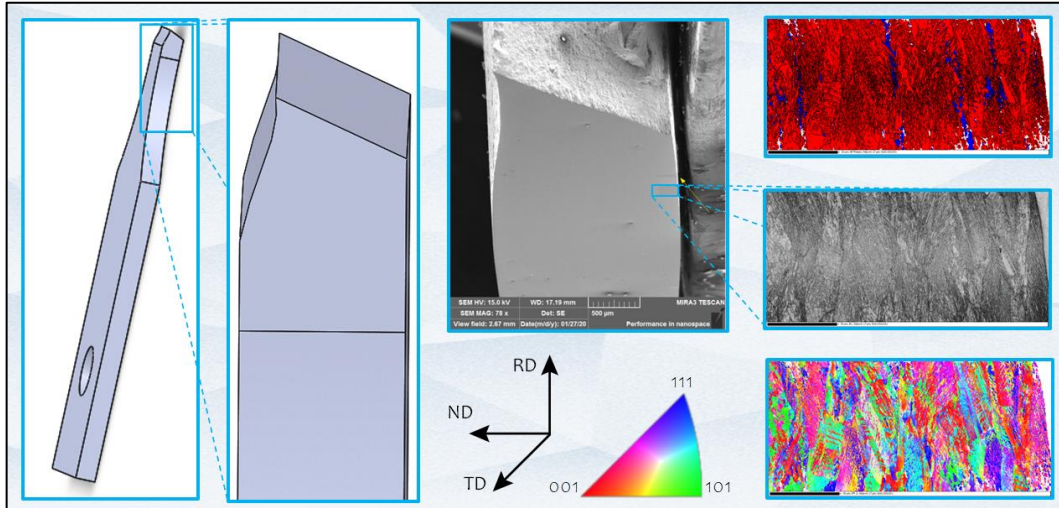
As amostras deformadas escolhidas para análise por EBSD foram dos graus de pré-deformação de 0% e 33%, os quais representam o intervalo de interesse demonstrado pelos índices de fragilização. Na figura 81 é exibido um esquema da região analisada por EBSD.

Na tabela 21 são exibidos os resultados obtidos pela análise de EBSD para ambos os aços. Os resultados de frações volumétricas foram corrigidos, proporcionalmente às áreas não indexadas (*zero solution*).

Todas as análises por EBSD foram realizadas na seção longitudinal (ND-RD). O tamanho de grão encontrado para o aço 316L foi de 4,27 μm , e para o aço 304 de

15,37 μm . Comparativamente, os valores pelo método planimétrico na seção superior (RD-TD) foram de 22,5 μm para o aço 316L, e de 44,9 μm para o aço 304.

Figura 81. Esquema da região do corpo de prova selecionada para análise por EBSD. A imagem ilustra o corpo de prova fraturado (esquerda), a lateral preparada para análise de EBSD (centro) e os exemplos de resultados obtidos por EBSD (direita).



Nota: região a uma distância de 100 a 200 μm da superfície de fratura. Fonte: o autor.

Tabela 21. Resultados obtidos pela análise de EBSD dos aços AISI 316L e 304.

	Condição	% γ	% α'	% ϵ	Passo (μm)	Zero Solution
AISI 316L	Inicial	96,00	4,00 *	-	10,00	7,43
	0%NH	87,18	12,77	0,05	0,18	23,17
	0%H	92,47	7,38	0,15	0,40	35,89
	33%NH	80,63	19,23	0,15	0,20	43,45
	33%H	90,65	9,26	0,09	0,34	43,49
AISI 304	Inicial	99,96	0,04	-	10,00	1,38
	0%NH	68,66	31,09	0,25	0,16	43,43
	0%H	60,32	39,17	0,51	0,15	31,21
	33%NH	5,92	93,95	0,08	0,17	35,34
	33%H	25,19	74,42	0,39	0,21	36,14

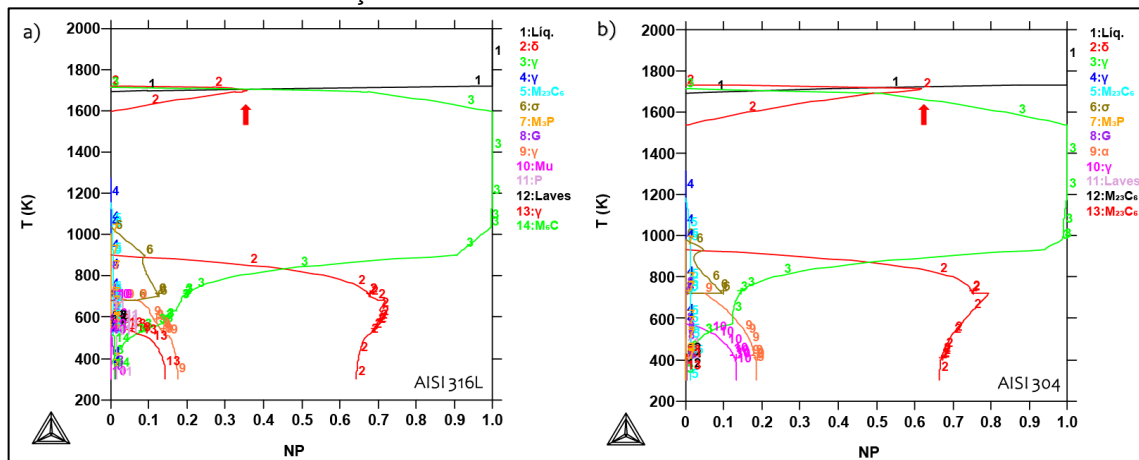
Notas: * somada à % δ . Fonte: o autor.

A análise é realizada nos corpos de prova fraturados, logo o teor de martensita ϵ observado é considerado residual, uma vez que nesta condição é esperada a transformação $\epsilon \rightarrow \alpha'$ ^{62, 63}. É necessário considerar que volumes individuais desta fase são da ordem de alguns nanômetros, então os volumes detectados possivelmente são de feixes de martensita ϵ . Como a região de análise está localizada cerca de 100 μm a 200 μm da superfície de fratura, infere-se que a taxa de transformação é um pouco menor do que na área de maior estrição. A área escolhida

também favorece a indexação de fases na análise de EBSD, uma vez que a pré-deformação, a desordem referente à deformação por tração e à hidrogenação dificulta a indexação.

Na figura 82 é apresentado o diagrama de temperatura (T) por número de mols da fase (NP), obtido no *software Thermo-Calc* para ambos os aços, de acordo com as composições químicas das ligas do projeto.

Figura 82. Diagrama de temperatura por número de mols da fase (NP), obtido no *Thermo-Calc*. As setas mostram a solidificação da ferrita δ .



Fonte: simulação realizada pelo Prof. Dr. Kahl D. Zilnyk (ITA).

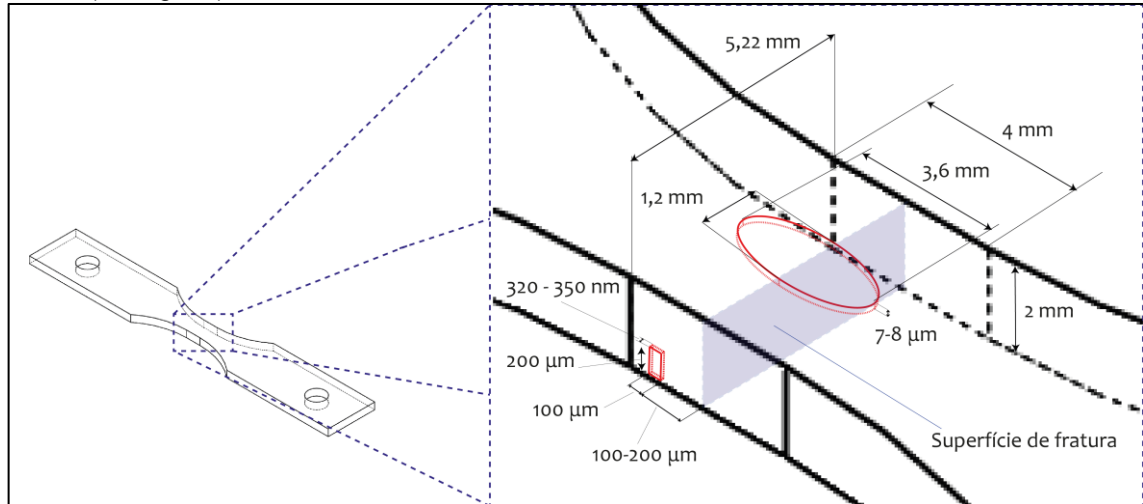
Nota-se a maior tendência para início da solidificação com ferrita δ do aço 304, do que o aço 316L, apesar da fase ser detectada no aço 316L, porém residual.

A quantidade de fase CCC do aço AISI 316L é referente à soma das frações de martensita α' e ferrita δ . Entretanto, a análise com ferritoscópio mostrou apenas uma pequena fração de fase magnética na condição inicial (no volume - 0,38%). Além disso, a ferrita δ presente está concentrada geralmente no centro de chapas, e a distribuição depende do histórico de processamento termomecânico do material^{33, 34}. Na superfície, onde foram realizadas as análises por EBSD e difração de raios X, a fração de fase CCC pode ser relacionada somente à martensita α' .

Na figura 83 é mostrado um esquema (ilustrativo, fora de escala) das áreas analisadas por difração de raios X (elipsoidal) e por EBSD (retangular), indicando as profundidades de penetração dos feixes, de raios X (entre 7 e 8 μm , calculadas neste trabalho) e de elétrons (entre 320 e 350 nm , simuladas para os aços deste trabalho, utilizando o *software CASINO*^{231, 232}, como ilustrado na figura 84). Os resultados da simulação indicam uma profundidade máxima de 342 nm para o aço 316L e 322 nm

para o aço 304. Nota-se que 90% dos elétrons de maior energia se concentram nas regiões em preto, com profundidade de 15 nm – figuras 84 c) e d) – e somente 5% dos elétrons atingem a máxima profundidade.

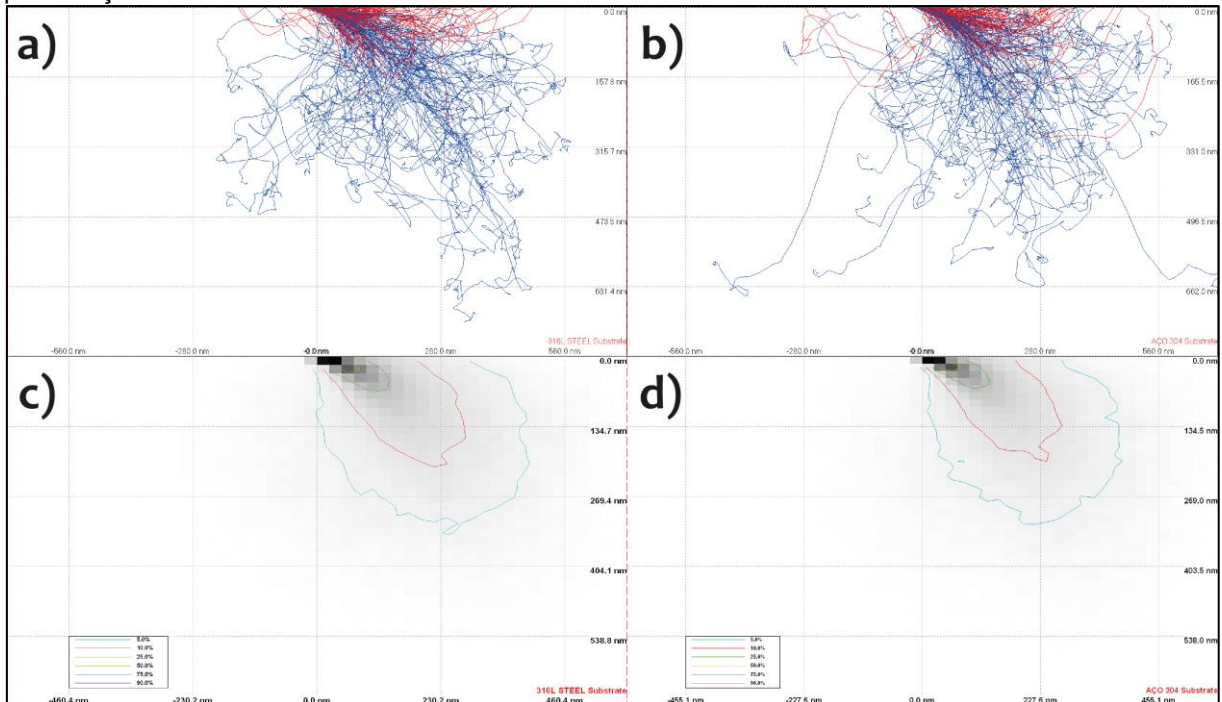
Figura 83. Ilustração esquemática das áreas analisadas por difração de raios X (elipsoidal) e por EBSD (retangular).



Nota: imagem sem escala e somente ilustrativa. Fonte: o autor.

Figura 84. Volumes de interação dos feixes de elétrons estimados por simulações de Monte Carlo usando o *software CASINO*.

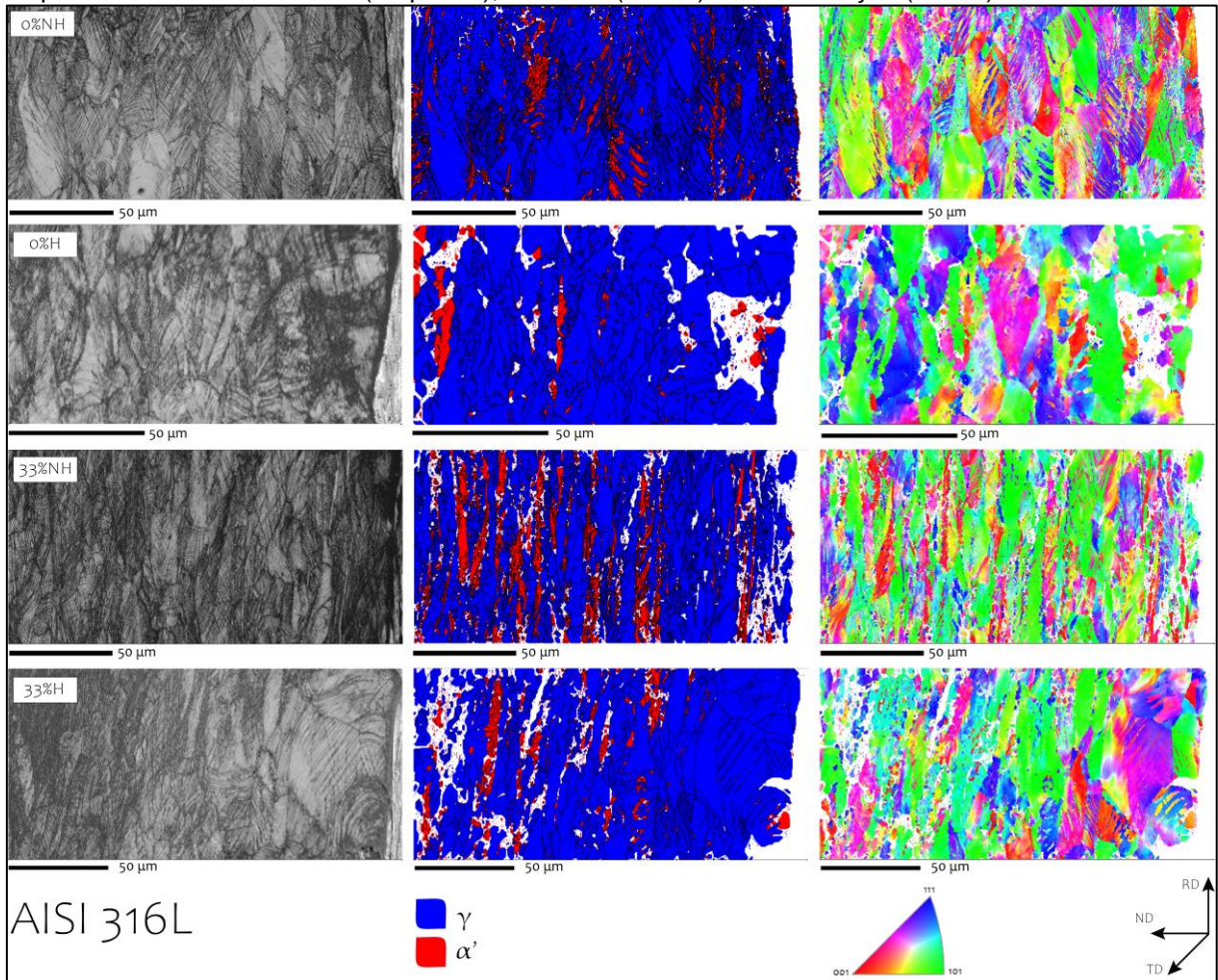
Trajatórias simuladas dos elétrons para os aços (a) 316L e (b) 304, e distribuição de energia por posição para os aços (c) 316L e (d) 304. Profundidade máxima encontrada 342 nm para o aço 316L e de 322 nm para o aço 304.



Notas: energia do feixe de 15 keV, 2×10^4 elétrons, raio do feixe de 100 nm, 70° de inclinação. Densidades (ρ^*) de $7,85 \text{ g/cm}^3$ para o aço 316L e $7,76 \text{ g/cm}^3$ para o aço 304 calculadas no *software CASINO* de acordo com as composições químicas. Fonte: o autor.

Nas figuras 85 e 86 são apresentados os resultados da análise por EBSD das amostras fraturadas dos aços 316L e 304, respectivamente.

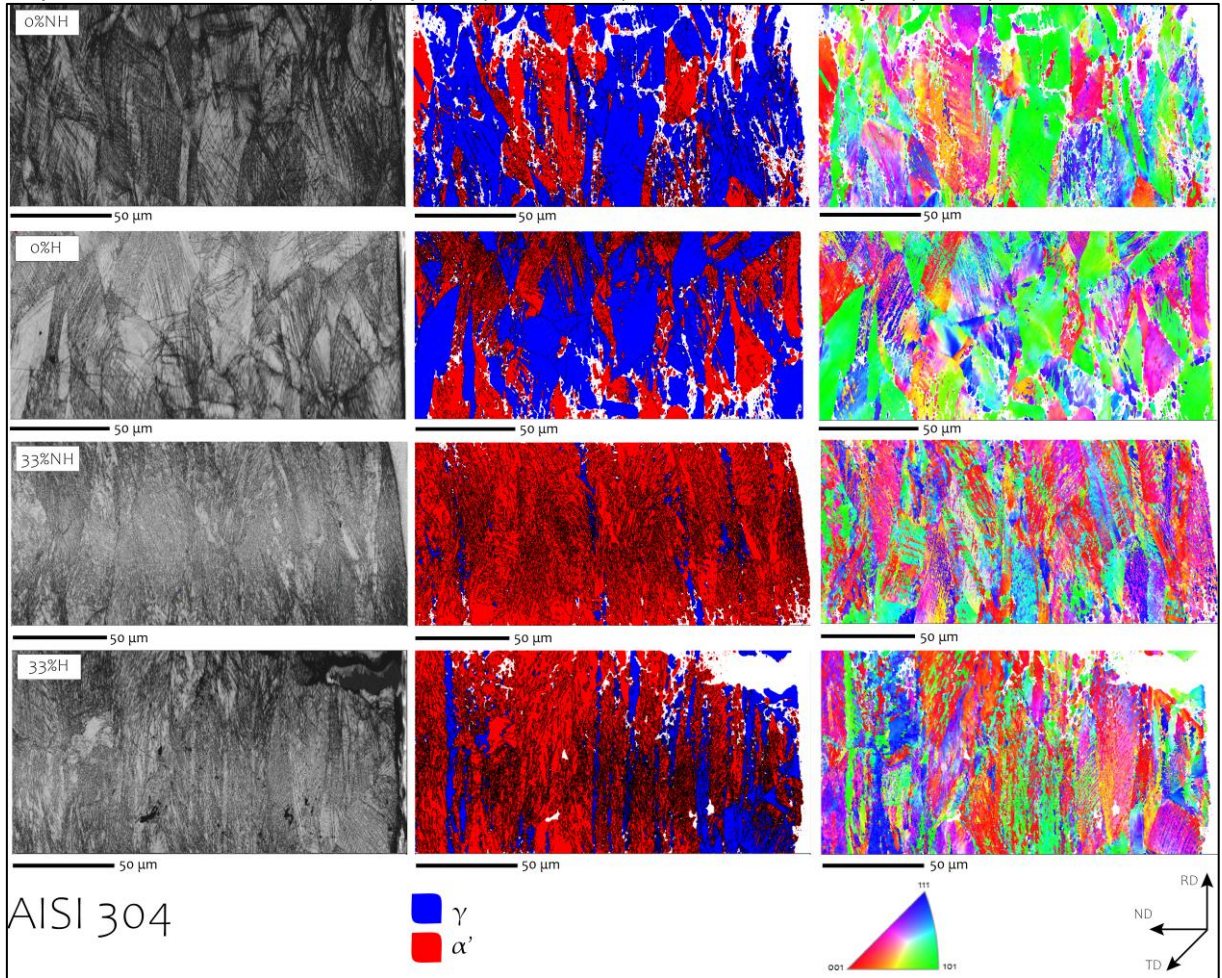
Figura 85. Análise por EBSD das amostras do aço 316L ensaiadas até a fratura. Amostras com 0% e 33% de pré-deformação. Superfície da amostra situada à direita nas imagens. Mapas de contraste de banda (esquerda), de fases (centro) e de orientação (direita).



Notas: NH= não hydrogenada; H= hydrogenada. Fonte: o autor.

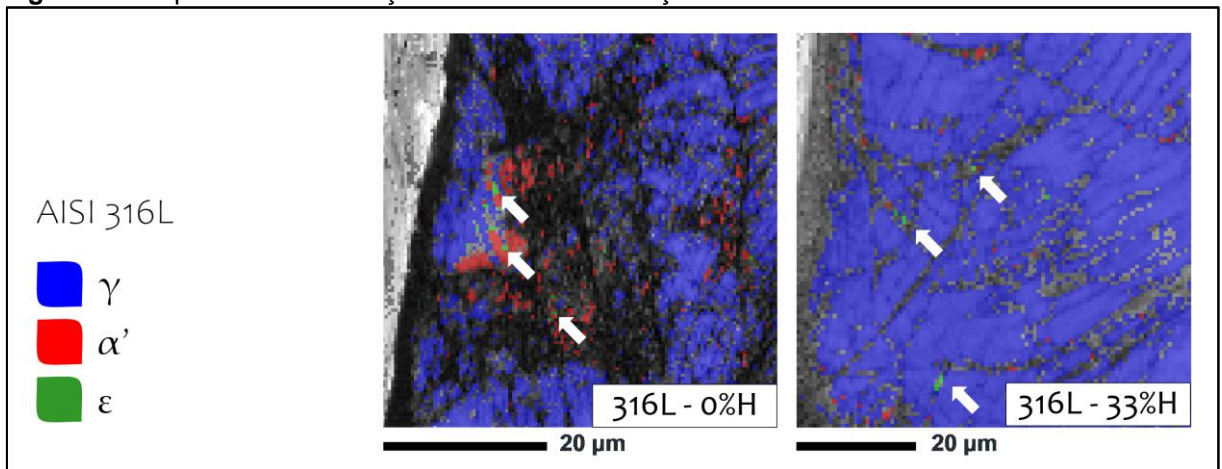
Nestes mapas não foi incluída a análise da martensita ϵ devido sua pequena quantidade, as quais podem ser visualizadas na figura 87 para o aço 316L. A quantidade de martensita ϵ é residual nesta condição, uma vez que há uma tendência de consumo desta fase e transformação para martensita α' em estágios iniciais de deformação^{62, 63}. Além disso, as pequenas dimensões relatadas para volumes individuais desta fase²³³ indicam que os teores detectados são, na realidade, de feixes de martensita ϵ , e não de volumes individuais para o passo utilizado.

Figura 86. Análise por EBSD das amostras do aço 304 ensaiadas até a fratura. Amostras com 0% e 33% de pré-deformação. Superfície da amostra situada à direita nas imagens. Mapas de contraste de banda (esquerda), de fases (centro) e de orientação (direita).



Notas: NH= não hydrogenada; H= hydrogenada. Fonte: o autor.

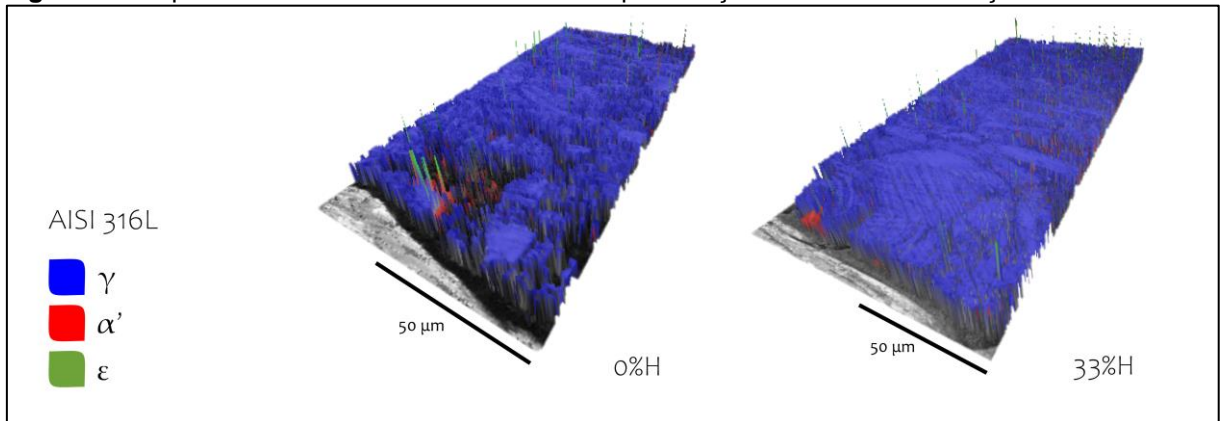
Figura 87. Mapas de fases do aço AISI 316L nas condições 0%H e 33%H.



Nota: As setas indicam feixes de martensita ε. Fonte: o autor.

Na figura 88 são exibidos os mapas de fases obtidos no *software Atex*, para o aço 316L, indicando as fases observadas na figura 88, porém o recurso do *software* permite mostrar as fases nestes gráficos como picos de diferentes alturas, o que facilita a visualização de fases com baixa concentração, em toda área analisada.

Figura 88. Mapas de fases obtidos no *software Atex* para o aço AISI 316L nas condições 0%H e 33%H.

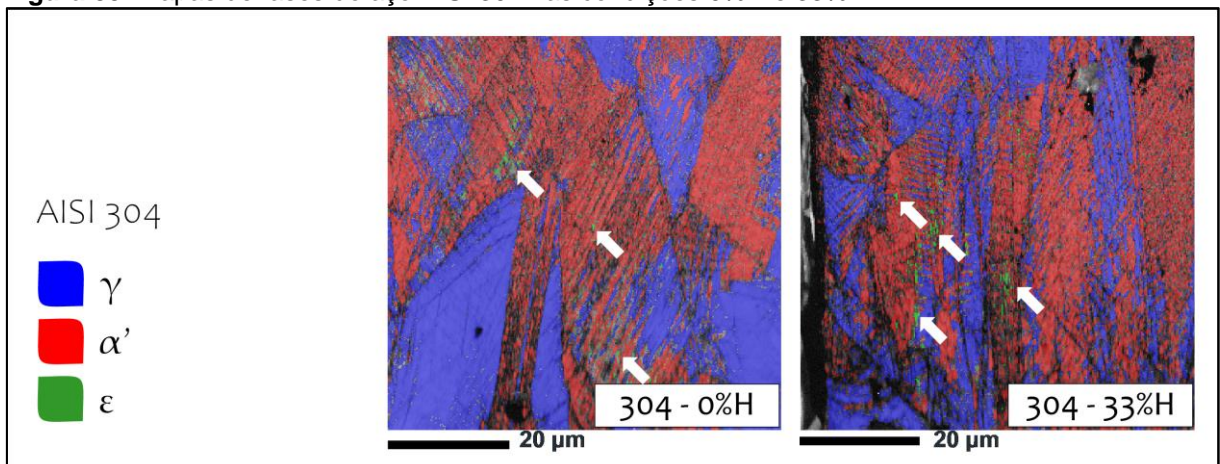


Nota: superfície da amostra junto à escala. Fonte: o autor.

Nestes gráficos, a superfície da amostra está localizada junto à escala. Nota-se uma predominância da fase austenítica, com ilhas pequenas de martensitas α' e ϵ , próximas à superfície.

Na figura 89 são mostrados os mapas de fases do aço 304 indicando maior quantidade de martensita ϵ residual do que no aço 316L, intercalada com regiões onde *clusters* de martensita α' coalesceram.

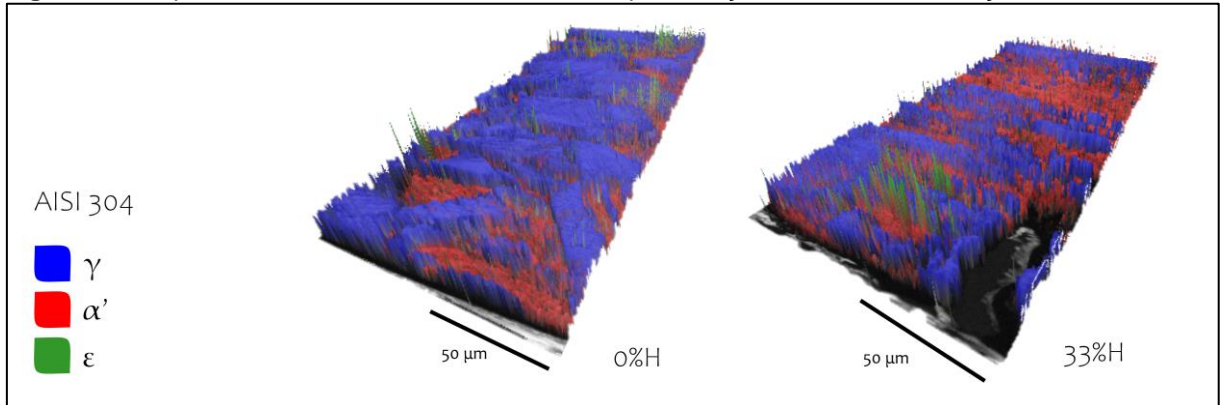
Figura 89. Mapas de fases do aço AISI 304 nas condições 0%H e 33%H.



Nota: As setas indicam feixes de martensita ϵ . Fonte: o autor.

Na figura 90 são exibidos os mapas de fases obtidos no *software Atex*, com as fases mostradas como picos de diferentes alturas, para o aço 304 nas condições 0%H e 33%H. É possível observar uma maior quantidade de ilhas de feixes de martensita ε residuais entre as regiões de martensita α' , em relação ao aço 316L.

Figura 90. Mapas de fases obtidos no *software Atex* para o aço AISI 304 nas condições 0%H e 33%H.

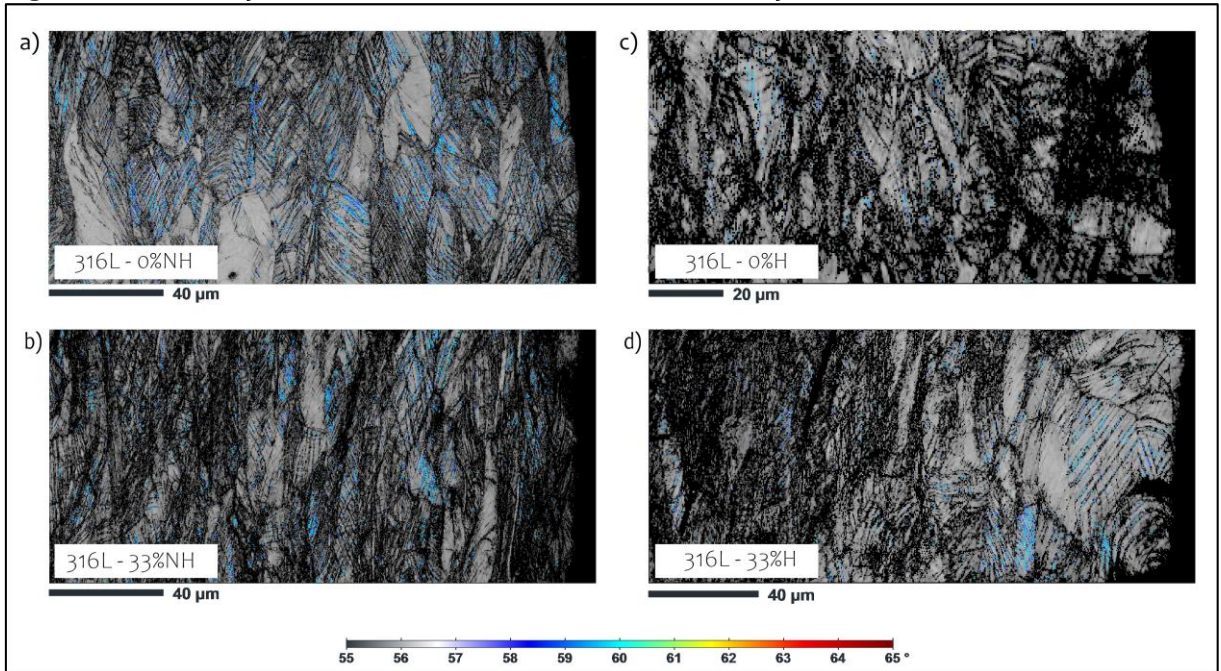


Nota: superfície da amostra junto à escala. Fonte: o autor.

5.9.2 Contornos CSL $\Sigma 3$

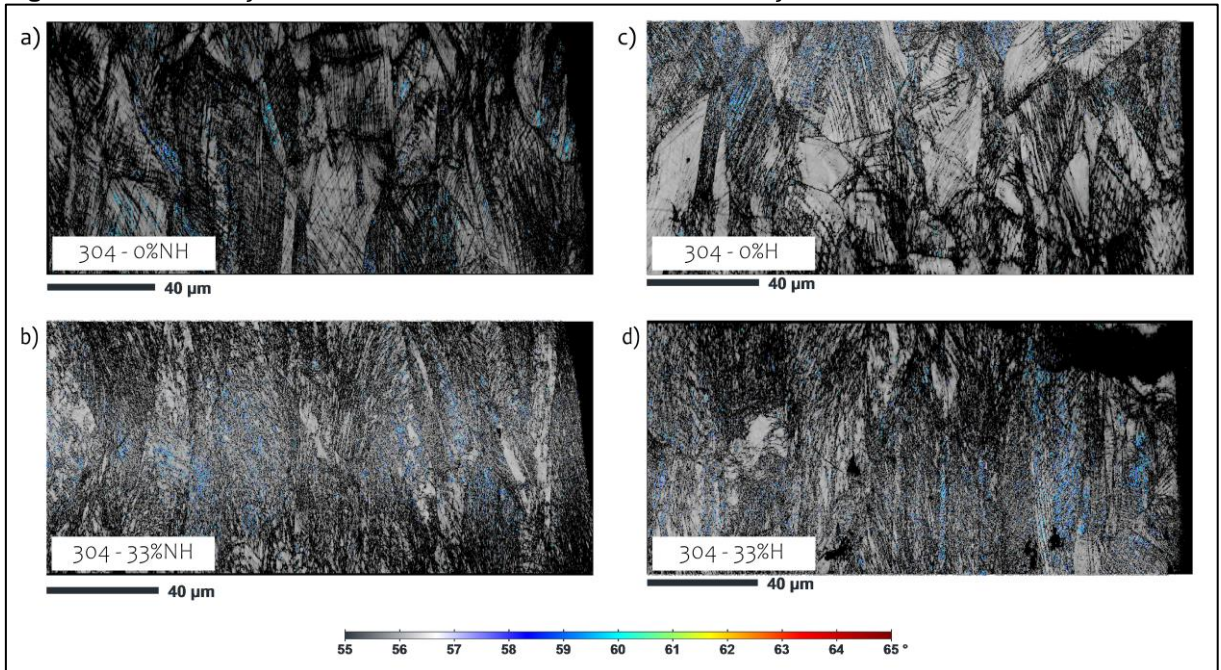
Nas figuras 91 e 92 são apresentados os resultados de contornos CSL $\Sigma 3$ (*coincidence site lattice*), indicados em azul, para os aços 316L e 304, respectivamente, obtidos no *software Atex*. Estes contornos especiais, associados a contornos de maclas ²¹⁶, mostram a ocorrência de maclas de deformação junto às marcas de deformação (associadas a microbandas de cisalhamento ⁴¹, podem conter maclas de deformação, martensita ε , e falhas de empilhamento; as interseções entre as microbandas seriam sítios de nucleação de martensita α').

Figura 91. Identificação de contornos CSL $\Sigma 3$ nas amostras do aço 316L.



Notas: NH= não hidrogenada; H= hidrogenada. Fonte: o autor.

Figura 92. Identificação de contornos CSL $\Sigma 3$ nas amostras do aço 304.

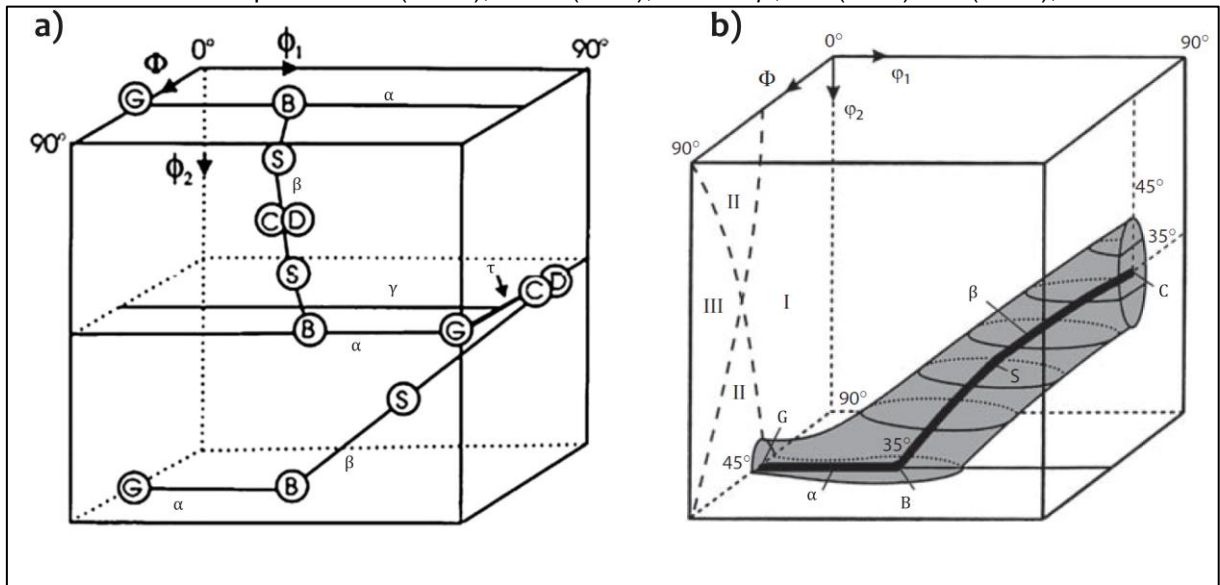


Notas: NH= não hidrogenada; H= hidrogenada. Fonte: o autor.

5.9.3 Análise de mesotextura

Na figura 93 é representado o espaço de Euler ^{216, 234} e um esquema do tubo de orientações desenvolvido por metais com estrutura CFC – cúbica de face centrada, evidenciando as principais componentes nas fibras α e β ^{235, 236}.

Figura 93. Representação esquemática do espaço de Euler e de um tubo de orientações.
(a) Espaço de Euler, segundo a notação de Bunge, aplicável para materiais cúbicos submetidos à deformação plana e (b) tubo de orientações de metais de estrutura CFC ao longo das fibras α e β , evidenciando as componentes C (cobre), S e B (latão), na fibra β , e B (latão) e G (Goss), na fibra α .



Fonte: a) adaptado de Suwas e Gurao ²³⁷ b) adaptado de Engler e Randle ²¹⁶.

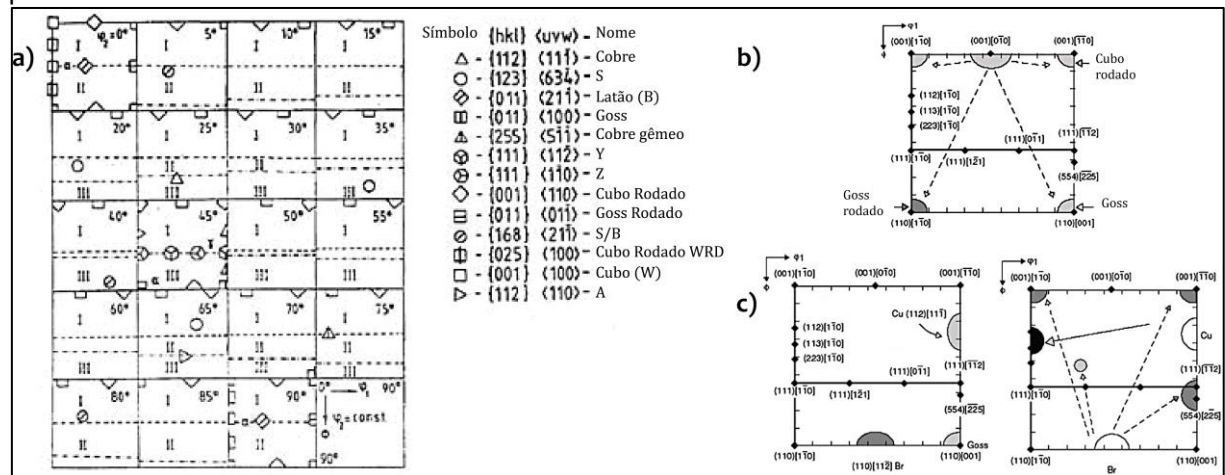
Metais com estrutura CFC e elevada EDE (energia de defeito de empilhamento) laminados a frio desenvolvem preferencialmente textura do tipo cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ e metais CFC de baixa EDE desenvolvem preferencialmente textura do tipo latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ ^{177, 238}. Metais CFC com média EDE apresentam textura mista, com intensidade de orientação proporcional à EDE. Podem estar presentes componentes como S $\{123\} \langle 634 \rangle$, Goss $\{110\} \langle 100 \rangle$ e Taylor $\{4\ 4\ 11\} \langle 11\ 11\ \bar{8} \rangle$ ²³⁶. Já a deformação por tração de metais CFC pode induzir à formação das fibras $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ enquanto que a deformação por compressão tende a induzir a formação da fibra $\langle 110 \rangle$ ²³⁶.

Metais com estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) laminados a frio tendem a formar textura cubo rodado $\{001\} \langle 110 \rangle$, com componentes adicionais do tipo cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ e latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ ¹⁷⁷.

Na figura 94 (a) são indicados os ábacos utilizados na interpretação dos resultados, para a estrutura CFC, mostrando planos referentes a cada 5° de φ_2 e as principais componentes desenvolvidas na laminação. Em (b) são indicadas as componentes de estrutura CCC formados a partir da componente cubo, da austenita recristalizada, para $\varphi_2=45^\circ$. Em (c), à esquerda são indicadas as componentes cobre, latão e Goss, do material laminado, e à direita são identificadas as componentes da estrutura CCC formadas a partir da austenita deformada.

Figura 94. Ábacos utilizados na interpretação das análises por EBSD para a estrutura CFC.

(a) Ábaco ideal, com as principais componentes desenvolvidas na laminação, mostrando seções de φ_2 a cada 5° (b) seções em $\varphi_2=45^\circ$, mostrando componentes da estrutura CCC formados a partir da austenita recristalizada (c) seções em $\varphi_2=45^\circ$, mostrando componentes da estrutura CCC formados a partir da austenita deformada.



Fontes: a) Chowdhury, Mahato e De ²³⁹; b) e c) Jonas ²³⁵.

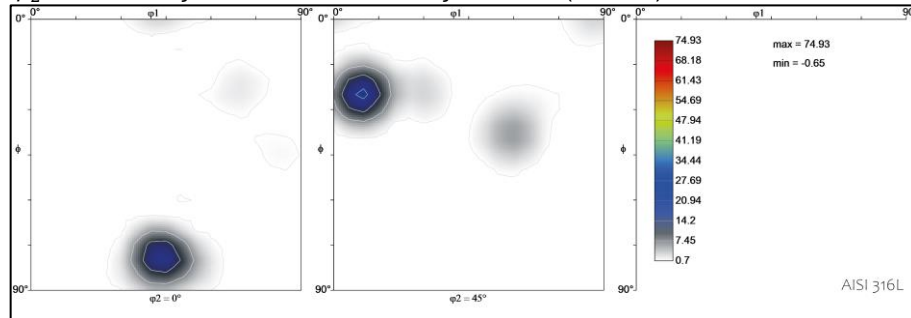
Assim, infere-se que a textura dos aços estudados deve contemplar as componentes usuais de deformação por laminação e por tração. Como os níveis de redução de espessura são relativamente baixos, texturas ainda em desenvolvimento são esperadas. Deve-se considerar ainda que a transformação para martensita α' indicará a transformação gradual para componentes da estrutura CCC.

5.9.3.1 Condição inicial – como recebido

Nas figuras 95 e 96 são apresentadas as FDOs (Funções Distribuição de Orientações) obtidas no software *Atex* ²¹⁷ para os aços 304 e 316L, respectivamente. É mostrada a condição como recebido para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$, e a escala é apresentada à direita (*times random*).

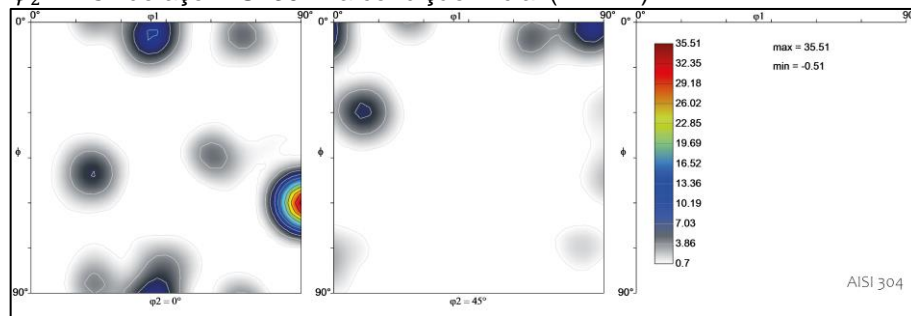
No aço 316L, para $\varphi_2 = 0^\circ$, observa-se a componente cubo rodado $\{001\} < 110 >$ na fibra τ , e para $\varphi_2 = 45^\circ$ a componente A $\{112\} < 110 >$ na fibra α . Há a possibilidade de uma pequena influência da ferrita δ identificada na análise (4%).

Figura 95. Funções de distribuição de orientações (FDOs) para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ do aço AISI 316L na condição inicial (RD-TD).



Nota: escala à direita (*times random*). Fonte: o autor.

Figura 96. Funções de distribuição de orientações (FDOs) para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ do aço AISI 304 na condição inicial (RD-TD).



Nota: escala à direita (*times random*). Fonte: o autor.

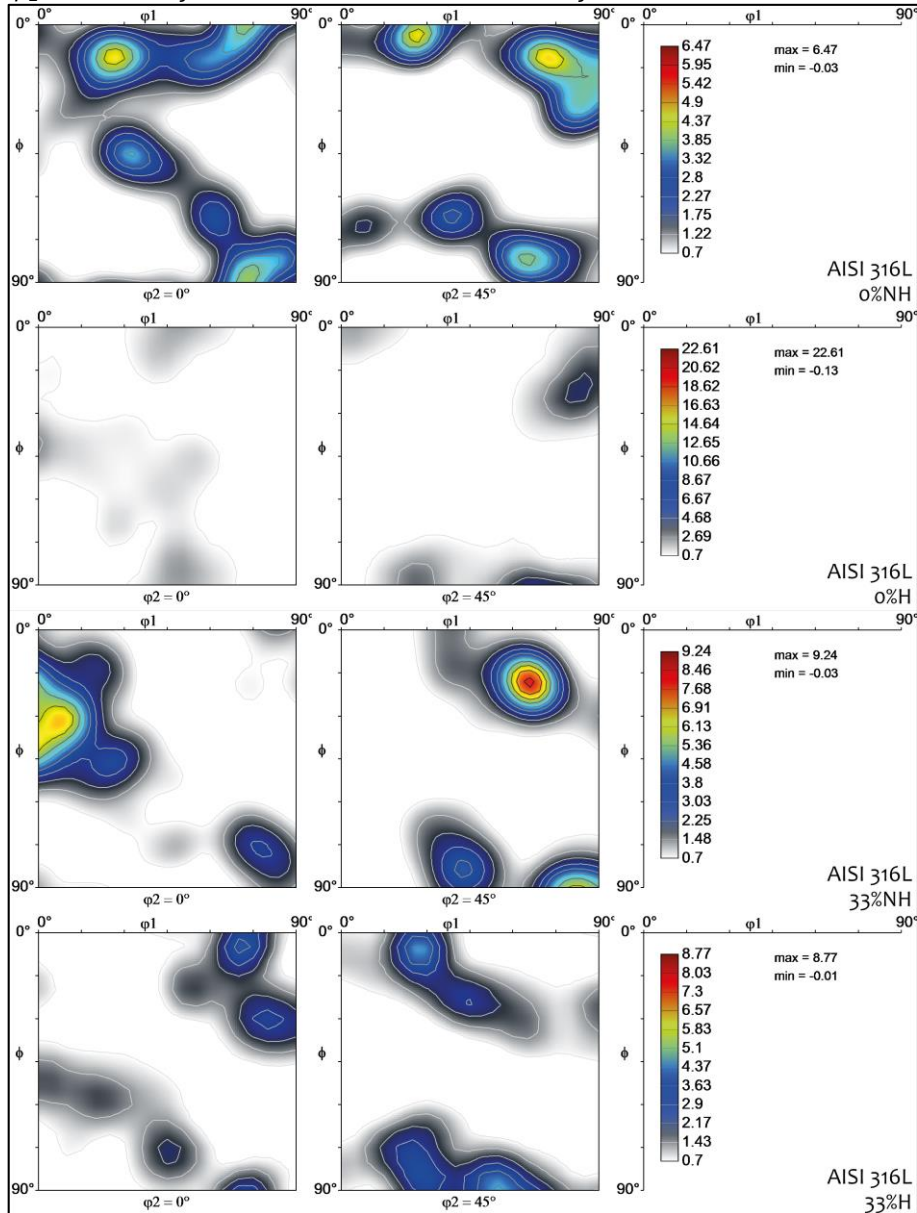
No aço 304, para $\varphi_2 = 0^\circ$, uma componente intensa de Goss rodado $\{011\} < 011 >$ e a componente latão $\{110\} < 112 >$ na fibra α , e a componente cubo rodado $\{001\} < 110 >$ na fibra τ são observadas. Para $\varphi_2 = 45^\circ$, são identificadas as componentes cubo rodado $\{001\} < 110 >$ na fibra τ e A $\{112\} < 110 >$ na fibra α .

Embora as chapas de aços austeníticos produzidas por laminação a quente geralmente revelem uma fraca distribuição de orientações, pode ocorrer um gradiente entre superfície e núcleo. As texturas de deformação comumente relatadas consistem na componente latão $\{110\} < 112 >$ no centro das chapas, e as componentes cubo rodado $\{001\} < 110 >$, Z $\{111\} < 110 >$ e A $\{112\} < 110 >$ em regiões de maior cisalhamento ¹⁷.

5.9.3.2 Condições de 0% e 33% (hidrogenadas e não hidrogenadas)

Na figura 97 são mostradas as FDOs para o aço 316L, para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$, nas condições referentes a 0% e 33% de pré-deformação.

Figura 97. Funções de distribuição de orientações (FDOs) para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ do aço AISI 316L nas diferentes condições de análise.



Notas: escala à direita, para cada condição (*times random*). NH= não hidrogenada; H= hidrogenada. Fonte: o autor.

É importante salientar que nem todas as fibras são vistas nestas seções de φ_2 , todavia as seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ são de particular interesse pois apresentam

as principais componentes observadas na evolução de textura em aços ^{216, 235, 240}. Assim, observou-se, por condição:

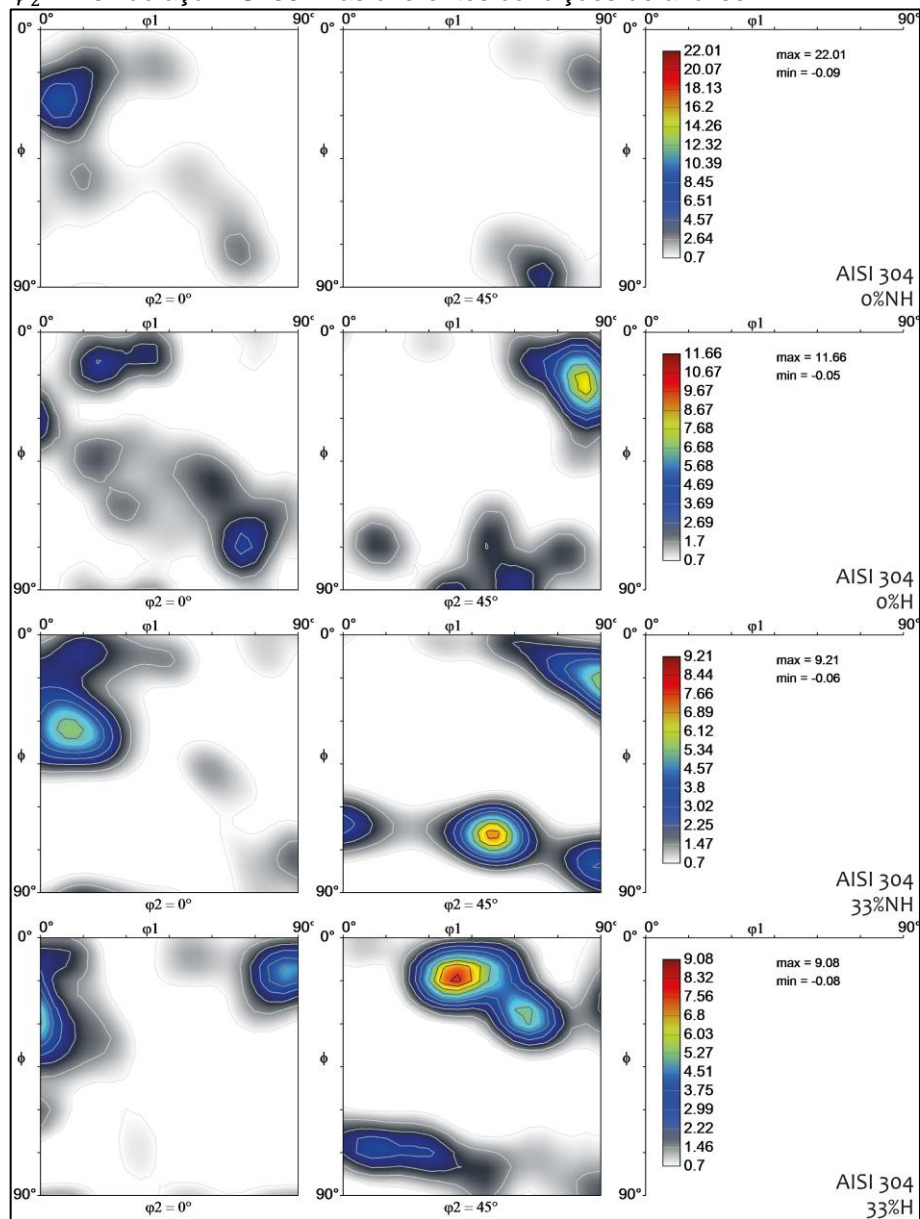
- i. **AISI 316L 0%NH:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, são observadas as componentes latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ na fibra α ; cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$ e cubo rodado $\{001\} \langle 110 \rangle$ na fibra τ . Para $\varphi_2 = 45^\circ$, notam-se as componentes cubo rodado $\{001\} \langle 110 \rangle$, cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ e Goss $\{110\} \langle 001 \rangle$ na fibra τ ; as componentes Y $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$ e Z $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ na fibra γ ; e a componente cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$.
- ii. **AISI 316L 0%H:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, fracos componentes são observados. Para $\varphi_2 = 45^\circ$, a condição manifesta as componentes, Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ e cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ na fibra τ , e uma fraca componente latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ na fibra α .
- iii. **AISI 316L 33%NH:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, observa-se componentes do tipo cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$, e latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ e Goss $\{110\} \langle 001 \rangle$ na fibra α . Para $\varphi_2 = 45^\circ$, as componentes latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ na fibra α , uma forte componente cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ na fibra τ , e a componente Goss $\{110\} \langle 001 \rangle$ entre as fibras α e τ .
- iv. **AISI 316L 33%H:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, são mostradas a componente Goss rodado $\{011\} \langle 011 \rangle$, e menos intensas de Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ e latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ na fibra α ; cubo rodado $\{001\} \langle 110 \rangle$ na fibra τ , e cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$. Para $\varphi_2 = 45^\circ$, é possível observar a componente latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ na fibra α ; cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$, e uma fraca componente cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ na fibra τ .

Na figura 98 são mostradas as FDOs para o aço 304, para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$, nas condições referentes a 0% e 33% de pré-deformação, onde foi observado:

- i. **AISI 304 0%NH:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, são observadas as componentes Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ na fibra α . Para $\varphi_2 = 45^\circ$, nota-se a componente latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ na fibra α , e uma fraca componente cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ na fibra τ .
- ii. **AISI 304 0%H:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, notam-se Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ na fibra α , cubo rodado $\{001\} \langle 110 \rangle$ na fibra τ , e cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$. Para $\varphi_2 = 45^\circ$, nota-se a componente cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ mais acentuada e a cubo rodado $\{001\} \langle 110 \rangle$, ambas na fibra τ . Na fibra α , são observadas as componentes latão $\{110\} \langle 112 \rangle$ e Goss rodado $\{011\} \langle 011 \rangle$.

- iii. **AISI 304 33%NH:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, é possível notar uma componente Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ na fibra α . Para $\varphi_2 = 45^\circ$, são observadas as componentes cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ na fibra τ , e Z $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ na fibra γ ; e cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$.
- iv. **AISI 304 33%H:** Para $\varphi_2 = 0^\circ$, pode ser observada a componente Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ na fibra α . Para $\varphi_2 = 45^\circ$, observa-se Y $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$ e Z $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ na fibra γ ; cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ na fibra τ ; e a componente cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$.

Figura 98. Funções de distribuição de orientações (FDOs) para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ do aço AISI 304 nas diferentes condições de análise.



Notas: escala à direita, para cada condição (*times random*). NH= não hidrogenada; H= hidrogenada. Fonte: o autor.

6 DISCUSSÃO

Em aços inoxidáveis austeníticos, elementos estabilizadores da austenita tendem a manter o hidrogênio em solução sólida nesta fase. Se o teor de níquel é mantido acima de 12,5 %_p, não são esperados efeitos de fragilização por hidrogênio consideráveis ^{25, 131}. Porém, devido ao seu elevado preço, alguns aços austeníticos comerciais possuem teores menores, entre 8 e 10 %_p.

Nos aços deste trabalho observa-se um maior teor de níquel do aço 316L (10,8 %_p) em relação ao aço 304 (8,12 %_p). Destaca-se o teor de molibdênio (estabilizador de ferrita) do aço 316L (2,03 %_p), que confere maior resistência à corrosão desta liga, enquanto o aço 304 apresenta apenas um teor residual (0,04 %_p). Também diferem os teores de cromo (estabilizador de ferrita), sendo maior no aço 304 (18,20 %_p) em relação ao aço 316L (16,66 %_p).

As estruturas de deformação e evolução de discordâncias dependem criticamente da energia de defeito de empilhamento (EDE) do aço, que tem forte relação com a estabilidade da austenita ²⁷.

Se por um lado a diminuição da EDE em aços inoxidáveis austeníticos ($EDE < 20 \text{ mJ/m}^2$) aumenta a propensão para a transformação martensítica (caminhos preferenciais de difusão) ²⁴¹, o que aumenta significativamente a tendência à fragilização, por outro lado, o aumento da EDE, para $20 < EDE < 50 \text{ mJ/m}^2$ ²⁴¹ resulta na predominância da deformação por maclas e tendência para textura do tipo cobre na laminação ²⁴, o que poderia levar à formação de maclas mais vulneráveis à fragilização ²⁴² que, embora em menor grau, também fragilizam o aço. Somente com elevação do teor de níquel a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio seria significativamente diminuída ^{25, 131}. Para valores de $EDE > 50 \text{ mJ/m}^2$, por exemplo, a deformação seria predominantemente dominada por discordâncias ²⁴¹.

O hidrogênio tende a diminuir localmente a EDE sendo que reduções de cerca de 20-30% seriam causadas pelo hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos ⁹⁸, associadas ao aumento da planaridade da distribuição de discordâncias na deformação.

Em um estudo com amostras deformadas dos aços 304 e 316L ^{101, 237}, foi mostrada uma evidência deste efeito, indicando uma elevada densidade de falhas de empilhamento e de feixes de martensita ϵ em amostras do aço 304 hidrogenado, além

de uma elevada densidade de discordâncias em contornos de macla e de grão, ocasionando em trincas ao longo de contornos. Comparativamente, emaranhados de discordâncias (*tangled dislocations*), pequenas quantidades de falhas de empilhamento e martensita ε , responsáveis pela menor suscetibilidade à fragilização do aço 316L, foram encontrados^{101, 237}. Falhas de empilhamento e martensita ε seriam precursoras para a formação de microbandas de cisalhamento⁴¹, podendo ocorrer a nucleação de *clusters* de lacunas nas interseções das bandas^{98, 229}.

A formação de martensita α' em aços de austenita mestaestável favorece a formação de caminhos preferenciais de difusão de hidrogênio (*hydrogen diffusion highways*) para o interior da microestrutura. Isto porque, em aços inoxidáveis austeníticos, o hidrogênio tende a ficar retido em uma fina camada superficial (camada hidrogenada) de cerca de $100 \mu\text{m}$ ^{36, 37, 114}, devido à baixa difusividade de hidrogênio na austenita, da ordem de 10^{-15} a $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. O coalescimento de volumes de martensitas formaria redes interconectadas que aumentam a difusividade para o interior da microestrutura em até duas ordens de grandeza³⁵, porém ainda menores que em um aço ferrítico, da ordem de 10^{-12} a $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ^{35, 116}.

A maior taxa de transformação martensítica no aço 304 fica evidente, pela formação do perfil sigmoidal na tração^{40, 43-45}, associado a um segundo estágio no encruamento devido à formação de martensita α' . A evolução da formação desta fase pode ser observada, nas figuras 57 e 58, onde as marcas de deformação (relacionadas às microbandas de cisalhamento) coalescem e são mais facilmente atacadas pelo reagente metalográfico. Nestas imagens também se nota que alguns grãos sofrem menor taxa de transformação, efeito relacionado à orientação cristalográfica da deformação, discutida a seguir.

A formação de martensita α' pode ser observada pela análise com ferritoscópio, sendo crescente em ambos os aços, e mais pronunciada no aço 304, de menor estabilidade da austenita. Com o encruamento, os valores de dureza também aumentam gradualmente, com o aço 304 exibindo maiores valores em todas as condições.

A difusão de hidrogênio também pode ocorrer pela rede cristalina ou por contornos de grão (*grain boundary cross effect*)^{126, 128-130}, e depende de fatores como a quantidade de contornos, a presença de tensão aplicada e do modo de carregamento de hidrogênio. No carregamento com hidrogênio gasoso a difusão pelos

contornos é mais provável, uma vez que é necessário que ocorra a dissociação molecular para que o hidrogênio possa difundir pela rede, embora a dissociação possa ser facilitada sob tensão ^{82, 91}.

Existem outras diferenças entre o carregamento catódico e o carregamento com hidrogênio gasoso ^{93, 113, 125, 243}. Apesar deste último ser mais homogêneo, em todas as superfícies do corpo de prova, no carregamento catódico a dissociação do hidrogênio é facilitada pela presença de envenenadores (*poisons*) no eletrólito que possibilitam a difusão pela rede e a obtenção de um estado de supersaturação de hidrogênio ¹¹³. No carregamento com hidrogênio gasoso a fratura tende a ser intergranular devido a interação de hidrogênio com contornos de grão ¹²⁵. Já no carregamento catódico, a fratura poderia se iniciar no interior das martensitas ¹²⁵, nas interfaces entre martensitas e austenita ¹²⁵ ou em contornos de macla ⁹⁰, sítios de elevada energia de ativação (E_a) para dessorção.

Ainda que os caminhos preferenciais potencializem a fragilização, o dano também pode ocorrer na ausência de transformação martensítica. Em um estudo com o aço 310 (de austenita estável) foi mostrado que, mesmo na ausência de martensita α' , algum grau de dano pelo hidrogênio pode ocorrer ²⁷. Desta forma, a estabilidade da austenita não seria uma condição suficiente para previsão da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio ²⁴⁴, sendo necessário considerar outros fatores que também refletem no dano localizado.

O carbono, em menor teor no aço 316L, tende a aumentar o efeito de planaridade da distribuição e deslizamento de discordâncias, originando o desenvolvimento de finas estruturas como de paredes densas de discordâncias (HDDWs – *Highly dense dislocation walls*) e está relacionado à tensão crítica para formação de maclas de deformação e à sua morfologia, efeitos que impactam na ocorrência de perda de ductilidade localizada.

A difusão de hidrogênio também induziria ao dano localizado, relacionado à interação com discordâncias. O elemento seria responsável por estabilizar o caráter aresta (*edge*), favorecendo o escorregamento e a distribuição planar de discordâncias (*planar slip*). Uma vez que somente o caráter hélice (*screw*) promove o escorregamento com desvio (*cross-slip*), amenizando tensões em empilhamentos de discordâncias (*pile-ups*), este efeito favoreceria o dano localizado ^{98, 116, 123}.

Além disso, o hidrogênio se acumularia na atmosfera de Cottrell, resultando na diminuição das forças repulsivas entre discordâncias e na diminuição das tensões de Peierls-Nabarro, ou seja, aumentariam sua mobilidade ^{98, 99, 116, 245}.

Ambos os efeitos estão em acordo com as principais teorias de fragilização por hidrogênio reportadas para aços inoxidáveis austeníticos: de aumento da plasticidade localizada (HELP, *Hydrogen-enhanced localized plasticity*) ^{96, 99} e de emissão de discordâncias em superfícies (AIDE, *Adsorption-induced dislocation emission*) ^{80, 98}. Ambas as teorias estão relacionadas à plasticidade localizada, mas a diferença primária é a fonte da deformação ¹¹⁶. Enquanto o mecanismo AIDE é baseado em interações do hidrogênio com superfícies e emissão de discordâncias (a partir de trincas, por exemplo), o mecanismo HELP é baseado em interações do hidrogênio com discordâncias no volume (*bulk*) ¹¹⁶.

Em aços inoxidáveis austeníticos, também foi reportado o desenvolvimento de *clusters* de lacunas induzidas pelo hidrogênio em interseções de microbandas de cisalhamento ^{101, 237}, resultados relacionados ao mecanismo de geração de lacunas (HESIV, *Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy*).

Além da importância na formação das microbandas, as maclas de deformação, observadas com os contornos CSL $\Sigma 3$, também têm importante papel no aprisionamento de hidrogênio e na fragilização de aços que possuem menor propensão para transformação martensítica (de austenita estável). São sítios de aprisionamento elevada energia de ativação (E_a), de cerca de 62 kJ/mol ⁹⁰, e estratégias para supressão das maclas são reportadas para diminuir a suscetibilidade à fragilização. O acúmulo de hidrogênio em contornos de macla pode favorecer a clivagem através dos contornos (e a formação de facetas) ^{98, 120}, além de reportada a relação entre a orientação cristalográfica das maclas com a suscetibilidade à fragilização ^{124, 247}. Foram encontrados contornos de maclas mais definidos nas amostras sem pré-deformação, e nas amostras pré-deformadas há maior dispersão dos contornos CSL $\Sigma 3$, devido ao coalescimento de martensita α' .

Até cerca de 22% de pré-deformação, são mantidos os 5 estágios (A-E) do método de Crussard-Jaoul modificado ^{210, 213}, relacionados a discordâncias, maclas de deformação e martensitas induzidas por deformação. Para 33% de pré-deformação, nota-se que a antecipação da instabilidade localizada permite que somente os estágios A (recuperação de discordâncias) e B (influência da maclação

mecânica e de martensitas ε) sejam contempladas na deformação uniforme. Os estágios C, D e E, que tem importante papel da martensita α' , seriam deslocados para fora do encruamento uniforme.

Após se difundir no volume, o hidrogênio tende a se acumular em regiões de elevada tensão triaxial, denominadas HAR (*hydrogen affected regions*)¹¹⁹ como em trincas pré-existentes, ou regiões de elevada distorção da rede. Nestas regiões, a energia de defeito de empilhamento (EDE) seria reduzida, estabilizando travas de Lomer-Cottrell e elevando a tensão local, o que favoreceria o início da clivagem nos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ ¹¹⁹.

Em ambos os aços foi observada a presença de facetas com estrias, como na figura 66 (d) e na figura 67 (a), rodeadas por regiões dúcteis, características de quase clivagem. As facetas ocorreriam ao longo de contornos de grão e de maclas^{98, 120} e as estrias, associadas aos planos $\{111\}$, seriam referentes a maclas de deformação¹²¹ e bandas de deslizamento¹²² que emergem na superfície.

Também são notadas alterações nos padrões de *dimples*, mais profundos e equiaxiais no centro das amostras, e mais rasos e alongados próximos às áreas afetadas pelo hidrogênio, na superfície⁹⁸. Além disso, o hidrogênio tende a diminuir o tamanho médio dos *dimples*, reflexo do dano localizado induzido pelo hidrogênio²⁴⁶.

Nas amostras de maiores níveis de pré-deformação do aço 304 foi observado elevado estágio de degradação, com ocorrência de trincas macroscópicas e deslocamento (*blistering*). Além disso, a redução de área foi significativamente menor no aço 304.

O teor de hidrogênio total tende a ser crescente de acordo com a pré-deformação do aço 316L. Os valores partem de 5,6 *ppm* para o aço 316L e de 10,4 *ppm* para o aço 304, nas amostras de controle não hidrogenadas. A severa condição de hidrogenação permite que um elevado teor de hidrogênio seja encontrado na condição 0%H e é crescente com a pré-deformação.

Porém, no aço 304 nota-se um decréscimo significativo do teor de hidrogênio nas amostras 44%H e 55%H, atribuído à recombinação do hidrogênio e liberação de hidrogênio molecular, característica de amostras com deslocamento (*blistering*).

Concentrações típicas de hidrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos, devido maior solubilidade de hidrogênio na austenita, são de cerca de 2 a 3 *ppm*³⁵, em peso. Teores acima de 8 *ppm* normalmente causam fragilização mais significativa^{135, 247}.

As concentrações na camada hidrogenada são maiores do que no restante do material, devido à baixa difusividade de hidrogênio na austenita. Na camada, são reportadas maiores concentrações, entre 10 e 60 ppm³⁵. A formação de caminhos preferenciais de difusão altera a estabilidade da camada, até que não exista distinção entre camada e núcleo.

O volume de interação dos raios X calculado, de cerca de 7,6 μm para ambos os aços, sugere que a região analisada por raios X está contida na camada hidrogenada, de cerca de 100 μm a 200 μm . Em ambos os aços foram identificados picos de difração nas varreduras iniciais de difração de raios X relacionados à formação espontânea de martensita ε no carregamento catódico^{25, 59-61}, referentes aos picos $\varepsilon(002)$, $\varepsilon(101)$, $\varepsilon(102)$, $\varepsilon(110)$ e $\varepsilon(103)$, com frações volumétricas de 0,87%_v no aço 316L e 2,30%_v no aço 304, na condição 0%H, e valores crescentes com a pré-deformação. A formação espontânea de martensita ε estaria relacionada ao desenvolvimento de tensões internas durante o carregamento catódico^{60, 252}, associadas ao desenvolvimento de martensitas assistidas por tensão (SAM)^{40, 50, 51}.

Durante o encruamento, a austenita tem redução significativa do tamanho de cristalitos^{168, 230} (domínio de difração), mostrados na tabela 18. No aço 316L, o tamanho dos cristalitos inicial é de 103 nm, e para o aço 304, de 69,4 nm. Os valores medidos atingem um mínimo entre 15 nm e 25 nm para ambos os aços. Já a martensita α' apresenta tamanho de cristalito médio inicial de 27 nm para o aço 316L e 22 nm para o aço 304, com pouca variação durante a deformação. A martensita ε , presente somente nos aços hidrogenados nos estágios iniciais da deformação, apresenta valores iniciais médios ligeiramente menores do que os domínios de austenita e é substituída gradualmente pela martensita α' .

Os resultados de densidade de discordâncias (tabela 19) indicam que as amostras hidrogenadas apresentam em média uma densidade de discordâncias ligeiramente superior às amostras não hidrogenadas, sendo que a passagem de hidrogênio também induz a tensões internas^{60, 248} e transformações de fases^{25, 59-61}. Porém, há evidências de que o aumento da densidade de discordâncias (até um limite de saturação) possa estar relacionada à diminuição da suscetibilidade à fragilização, como mostrado em comparações com aços inoxidáveis austeníticos¹³⁷, efeito que pode estar relacionado às inflexões nos índices de fragilização.

A variação máxima entre as frações volumétricas de austenita inicial e final (tabela 20) para todas as condições foi de 3,5% no aço 316L, indicando a maior estabilidade da austenita. No aço 304, as maiores variações ocorreram nas amostras não hidrogenadas, de cerca de 20%. Nas amostras hidrogenadas, a menor variação e comportamento decrescente está relacionada à fratura prematura decorrente do dano localizado induzido pelo hidrogênio.

A diferença entre a porcentagem de martensita α' encontrada pela análise de DRX inicial e por ferritoscopia entre os graus de pré-deformação indicam a quantidade de transformação sofrida na superfície e no volume são diferentes. Por exemplo, a condição 0%NH do aço 316L exibe 0,38% de martensita α' no volume (ferritoscopia), mas cerca de 2,56% na superfície (DRX). O aço 304, por sua vez, apresentou 0,23% no volume e 2,06% na superfície.

As frações de fases encontradas pela análise por EBSD, analisadas após a fratura, podem ser comparadas com as frações volumétricas finais encontradas pela análise de DRX. Nota-se que a fração volumétrica de austenita na análise DRX das amostras hidrogenadas do aço 304 são superiores às das amostras não hidrogenadas, mostrando que a fratura prematura interrompe a transformação, ou seja, o material ainda possui frações de austenita que poderiam se transformar. Esse efeito também é observado na condição 33%H analisada por EBSD.

As maiores diferenças encontradas entre as frações volumétricas das análises por EBSD e por DRX, principalmente para o aço 304, ocorrem possivelmente devido às seções analisadas: ND-RD na análise por EBSD e RD-TD na análise de DRX, sendo, portanto, complementares.

Adicionalmente, o modo de deformação impacta fortemente na suscetibilidade à fragilização por hidrogênio, como mostrado em um estudo com um aço inoxidável austenítico ²⁴². Foi reportado que a laminação, comparada à tração, aumenta significativamente a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio devido à maior distorção do reticulado e à geração de maclas mais suscetíveis à absorção de hidrogênio, orientadas ao longo de $\langle 111 \rangle$ ^{121, 242}, ou seja “maclas mais vulneráveis”, observando-se portanto a influência da orientação cristalográfica ^{124, 247}.

Nos graus de pré-deformação analisados, notou-se uma fraca distribuição de orientações nas amostras, com texturas em desenvolvimento, mesclando

componentes da pré-deformação por laminação com componentes desenvolvidas durante a tração.

Entretanto, outros efeitos envolvidos na pré-deformação por laminação devem ser considerados. Para pequenos diâmetros de cilindro (como o caso deste estudo, um laminador de laboratório) podem ser geradas tensões compressivas na superfície, favorecendo o fechamento de trincas pré-existentes ²⁴⁹.

Assim, é possível resumir os efeitos da pré-deformação nos aços inoxidáveis austeníticos hidrogenados estudados, considerando:

a) Efeito benéfico da deformação: em pequenas deformações, a retenção de hidrogênio na camada hidrogenada ^{35, 36} de aços inoxidáveis austeníticos induz à menor suscetibilidade à fragilização. Como menores quantidades de maclas de deformação e de martensitas induzidas por deformação são geradas, são reduzidos os efeitos deletérios relacionados. A introdução de tensões compressivas na superfície relacionadas a parâmetros da laminação ²⁴⁹ podem também favorecer o fechamento de trincas. Há indícios de que o aumento da densidade de discordâncias possa ter um efeito benéfico no armazenamento de hidrogênio ¹³⁷, porém dependendo da liga, condições de processamento e até um limite de saturação.

b) Efeito prejudicial da deformação: em grandes deformações, o coalescimento de martensita α' leva à formação de caminhos preferenciais de difusão (*hydrogen diffusion highways*) ^{36, 111, 112}, aumentando a difusividade de hidrogênio para o interior da microestrutura. Em aços com menor influência da transformação martensítica, o acúmulo de hidrogênio em maclas e a formação de maclas mais vulneráveis favorece o início da clivagem pelos contornos ^{124, 247}. A maior dispersão de resultados mecânicos, também pode ser atribuída a heterogeneidades geradas na laminação, indicadas por grãos pouco deformados próximos à superfície encontrados na análise por EBSD. Sobretudo, algumas ligas e condições podem apresentar somente o efeito prejudicial da deformação (*detrimental effect*) ¹¹¹.

7 CONCLUSÕES

1) O aço 316L, devido ao seu maior teor de níquel e molibdênio, e menor teor de carbono, apresenta maiores estabilidade da austenita e energia de defeito de empilhamento ($EDE = 44,69 \text{ mJ/m}^2$) do que o aço 304 ($EDE = 14,49 \text{ mJ/m}^2$), que refletem na menor suscetibilidade à fragilização do aço 316L.

2) O coeficiente de difusão de hidrogênio dos aços inoxidáveis austeníticos, que varia entre $[10^{-16}]$ e $[10^{-15}] \text{ m}^2/\text{s}$ na condição dos aços recozidos, alcançou valores entre $[10^{-14}]$ e $[10^{-13}] \text{ m}^2/\text{s}$ pelas estimativas realizadas a partir da camada hidrogenada, valores próximos dos encontrados na literatura. O aumento do coeficiente de difusão pode ser relacionado à formação de caminhos preferenciais de difusão de hidrogênio (*hydrogen diffusion highways*).

3) A difusão de hidrogênio modificou os padrões de *dimples* observados na fratura em ambos os aços, induzindo a formação de *dimples* rasos e alongados na superfície, próximo à camada hidrogenada. Outros aspectos da superfície de fratura, como a formação de facetas com estrias, indicaram mecanismos de quase clivagem. No aço 304, a ocorrência de bolhas e deslocamento (*blistering*) evidenciam a ocorrência de estágios severos de hidrogenação, com recombinação de hidrogênio para a forma molecular.

4) O teor de hidrogênio total das amostras de controle foram de 5,6 *ppm* no aço 316L e de 10,4 *ppm* no aço 304. A pré-deformação tende a aumentar a concentração de hidrogênio nos aços, por permitir uma maior permeação de hidrogênio para o interior da microestrutura. No aço 304, para as condições de 44% e 55% de pré-deformação, o teor diminuiu possivelmente devido ao colapso da camada hidrogenada, resultando no deslocamento e na dessorção de hidrogênio.

5) Foi detectada a formação espontânea de martensita ϵ pelo carregamento catódico pela análise de difração de raios X, associada à formação de martensitas induzidas por tensão (SAM). A difusão de hidrogênio aumentaria as tensões internas no material, modificando a estabilidade das fases no aço.

6) As análises de Crussard-Jaoul modificada, por difração de raios X, por EBSD, e fractográfica são complementares pois indicam evidências da evolução microestrutural desenvolvida pelos aços hidrogenados, em diferentes pontos dos corpos de prova e momentos da deformação, e se mostraram efetivas para avaliação da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de aços inoxidáveis.

7) O método de análise dos dados de difração de raios X empregado permite a obtenção de parâmetros importantes na investigação da evolução microestrutural dos aços. Os tamanhos de cristalito médios (domínios de difração) da austenita mostraram uma tendência de rápida diminuição nos estágios iniciais do encruamento, com estabilização em tamanhos mínimos de aproximadamente 20 nm, tanto para amostras hidrogenadas quanto não hidrogenadas. O aço 304 hidrogenado apresenta frações volumétricas finais de austenita superiores às das amostras não hidrogenadas devido à fratura prematura, portanto ainda não transformada. No aço 316L, de maior estabilidade da austenita, não é verificada esta tendência. São observados ainda indícios de que o aumento da densidade de discordâncias poderia diminuir a suscetibilidade à fragilização, atuando como sítios de aprisionamento. Entretanto, como o hidrogênio também atua no aumento da mobilidade de discordâncias, parece existir um limite a partir do qual os efeitos deletérios decorrentes do dano localizado se sobrepõem aos efeitos benéficos de captura e armazenamento de hidrogênio.

8) A inflexão dos índices de fragilização ocorre até 33% de pré-deformação por laminação dos aços estudados. Em 33% de pré-deformação, os estágios C, D e E da análise de Crussard-Jaoul modificada são deslocados para fora do encruamento uniforme, sendo possível inferir que somente as martensitas geradas na pré-deformação interagem com o hidrogênio antes do início da instabilidade plástica em tração.

9) As inflexões nos índices de fragilização podem indicar um balanço entre efeitos benéficos e prejudiciais da deformação em aços inoxidáveis austeníticos. Para pequenas deformações, efeitos benéficos como a retenção de hidrogênio na camada hidrogenada, menores quantidades de maclas de deformação e martensitas induzidas

por deformação, uma textura com maior aleatoriedade, a introdução de tensões compressivas na superfície e o aumento da densidade de discordâncias, podem diminuir a suscetibilidade à fragilização. Para grandes deformações, efeitos prejudiciais como o coalescimento de martensita α' , o aumento da maclação mecânica e da densidade de discordâncias, e o surgimento de componentes de textura prejudiciais podem aumentar a suscetibilidade à fragilização. Maiores níveis de heterogeneidades geradas na laminação também podem induzir a efeitos prejudiciais.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Realização de análises de hidrogênio difusível para investigação dos mecanismos de aprisionamento e dessorção de hidrogênio;
- 2) Realização de ensaios de emissão acústica e correlação com as técnicas utilizadas de análise da evolução microestrutural na deformação;
- 3) Realização de ensaio de nanoindentação para investigação da camada hidrogenada;
- 4) Expansão das condições analisadas (amostras antes da tração) e do método de análise por EBSD para aprofundar o entendimento da influência da martensita ϵ .
- 5) Refinamento das condições de pré-deformação para investigação do ponto de inflexão das curvas dos índices de fragilização.
- 6) Investigação e otimização dos parâmetros de carregamento catódico.
- 7) Investigação por microscopia eletrônica de transmissão.
- 8) Comparação com outros aços inoxidáveis austeníticos de diversos graus de estabilidade da austenita e EDEs, utilizando os índices de fragilização.

REFERÊNCIAS

- 1 MORAIS, J. M. **Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. Brasília: IPEA/PETROBRAS, 2013.
- 2 FELLET, M.; NYBORG, R. Understanding corrosion of flexible pipes at subsea oil and gas wells. **MRS Bulletin**, v. 43, n. 9, p. 654-655, 2018.
- 3 DRUBERS, D. **Wet Collapse behavior of flexible UDW Risers**. Netherlands: TUDelft, 2018.
- 4 PALMER, A. C.; KING, R. A. **Subsea pipeline engineering**. 2. ed. PennWell, 2008.
- 5 BAI, Y.; BAI, Q. **Subsea pipelines and risers**. Elsevier, 2005.
- 6 FERGESTAD, D.; LOTVEIT, S. A. **Handbook on design and operation of flexible pipes**. Trondheim: NTNU/ 4Subsea/ SINTEF Ocean, 2017.
- 7 PAPA VINASAM, S. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. Gulf Professional Publishing/ Elsevier, 2014.
- 8 API. **API RP 571 - Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry**. Washington, DC: Standards Department, 2011.
- 9 HAU, J. L. Corrosion Inspection and Control in Refineries. *In*: RIAZI, M. *et al.* (Ed.). **Petroleum Refining and Natural Gas Processing**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013. p.437-454.
- 10 SOUSA, F. V. *et al.* Laboratory Test to Prospect Service Life Extension of AISI 304 Flexible Pipe Carcass at Sour Service. *In*: NACE (Ed.). **Corrosion Conference and Expo 2015**. Dallas: NACE International, 2016.
- 11 SOUSA, F. V. *et al.* Laboratory test to evaluate service life extension of AISI 304 and 316 flexible pipe carcass at sour service - part II. *In*: NACE (Ed.). **Corrosion Conference and Expo 2016**. Dallas: NACE International, 2015.
- 12 NACE. **NACE MR0175/ISO15156-1:2015: Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production**. Houston: NACE, 2015.
- 13 CICEK, V. **Cathodic Protection: Industrial Solutions for Protecting Against Corrosion**. Scrivener Publishing/ Wiley, 2013.
- 14 SINGH, R. **Corrosion control for offshore structures: cathodic protection and high efficiency coating**. 1. ed. Elsevier, 2014.

- 15 BRAESTRUP, M. W. *et al.* **Design and Installation of Marine Pipelines**. 1. ed. Blackwell Science, 2005.
- 16 WORLD STAINLESS. **Stainless steel meltshop production 2022**. Disponível em: <http://www.worldstainless.org>. Acesso em: 06 jul. 23.
- 17 PADILHA, A. F. *et al.* Annealing of Cold-worked Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 43, n. 2, p. 135-143, 2003.
- 18 SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. Edgard Blücher, 2008.
- 19 KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure and Performance**. ASM International, 2005.
- 20 WASHKO, S. D. Wrought stainless steels. *In*: ASM (Ed.). **ASM Handbook v. 1 - Properties and Selection: Iron, Steels and High Performance Alloys**. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- 21 COBB, H. M. **The History of Stainless Steel**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.
- 22 MAXWELL, P. C. *et al.* Stress-assisted and strain-induced martensites in Fe-Ni-C alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 6, p. 1305-1318, 1974.
- 23 DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. Germany: Springer, 2004.
- 24 PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325-327, 2002.
- 25 MICHLER, T. *et al.* Influence of macro segregation on hydrogen environment embrittlement of SUS 316L stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 7, p. 3201-3209, 2009.
- 26 TALONEN, J.; HÄNNINEN, H. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, v. 55, n. 18, p. 6108-6118, 2007.
- 27 LO, K. H. *et al.* Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 65, n. 4-6, p. 39-104, 2009.
- 28 PORTO, J. P. S. **Aços inoxidáveis planos**. São Leopoldo: Unisinos, 2012.
- 29 PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2004.
- 30 LI, Y.; XING, Z. Effect of hydrogen on the microstructure, mechanical properties and phase transformations in austenitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 169, p. 151-157, 1989.

- 31 WEBER, S. *et al.* Impact of heat treatment on the mechanical properties of AISI 304L austenitic stainless steel in high-pressure hydrogen gas. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 16, p. 6095-6107, 2012.
- 32 PASSOS, D. O.; OTUBO, J. The influence of delta ferrite on forged austenitic stainless steel. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 057-063, 2010.
- 33 SADEGHI, F. *et al.* The effect of Ni depletion on athermal martensitic transformation in 304 austenitic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 175, p. 111063, 2021.
- 34 MAN, J. *et al.* Microstructural changes during deformation of AISI 300 grade austenitic stainless steels: Impact of chemical heterogeneity. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 2299-2306, 2016. ISSN 2452-3216.
- 35 MURAKAMI, Y. *et al.* Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, n. 6, p. 1327, 2008.
- 36 KANEZAKI, T. *et al.* Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2604-2619, 2008.
- 37 LIPPOLD, J. C. K., DAMIAN J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. New Jersey: Wiley, 2005.
- 38 BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**. 3. Butterworth-Heinemann, 2006.
- 39 KOCH, G. H. Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement. *In*: ASM (Ed.). **ASM Handbook v. 19 - Fatigue and Fracture**. Materials Park, Ohio: ASM International, 1996.
- 40 HEDSTROM, P.; ODQVIST, J. Deformation-induced martensitic transformations in metastable austenitic stainless steels - introduction and current perspectives. *In*: PRAMANIK, A.; BASAK, A. K. (Ed.). **Stainless Steel: Microstructure, Mechanical Properties and Methods of Application**. New York: Nova Science Publishers, 2015.
- 41 NARAGHI, R. *et al.* Spontaneous and Deformation-Induced Martensite in Austenitic Stainless Steels with Different Stability. **Steel Research International**, v. 82, n. 4, p. 337-345, 2011.
- 42 TALONEN, J. *et al.* Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 2, p. 421-432, 2005.
- 43 PARK, W. S. *et al.* Strain-rate effects on the mechanical behavior of the AISI 300 series of austenitic stainless steel under cryogenic environments. **Materials & Design**, v. 31, n. 8, p. 3630-3640, 2010.

- 44 HUANG, G. L. *et al.* Martensite formation, strain rate sensitivity, and deformation behavior of type 304 stainless steel sheet. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. 7, p. 1239-1246, 1989.
- 45 HECKER, S. S. *et al.* Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part I. Magnetic Measurements and Mechanical Behavior. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 4, p. 619-626, 1982.
- 46 BLECK, W. *et al.* The TRIP Effect and Its Application in Cold Formable Sheet Steels. **Steel Research International**, v. 88, n. 10, p. 1700218, 2017.
- 47 PATEL, J.; COHEN, M. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. **Acta metallurgica**, v. 1, n. 5, p. 531-538, 1953.
- 48 OLSON, G.; 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.
- 49 HADJI, M.; BADJI, R. Microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steels after cold rolling. **Journal of Materials Engineering Performance**, v. 11, n. 2, p. 145-151, 2002.
- 50 VARMA, S. K. *et al.* Effect of grain size on deformation-induced martensite formation in 304 and 316 stainless steels during room temperature tensile testing. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 2, p. 107-111, 1994.
- 51 LINDGREN, L. *et al.* Simulation of hydroforming of steel tube made of metastable stainless steel. **International Journal of Plasticity**, v. 26, n. 11, p. 1576-1590, 2010.
- 52 SHIMOJO, M. *et al.* Formation of nanosized martensite particles in stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 2, p. 261-265, 2001.
- 53 NISHIYAMA, Z. **Martensitic transformation**. Academic Press, 1978.
- 54 TAKASHIMA, K. *et al.* The propagation velocity of the martensitic transformation in 304 stainless steel. **Philosophical Magazine A**, v. 49, n. 2, p. 231-241, 1984.
- 55 CHOI, J.-Y. *et al.* Effect of Magnetic Field on Successive $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ Isothermal Martensitic Transformation in a SUS304L Stainless Steel. **ISIJ International**, v. 52, n. 7, p. 1366-1369, 2012.
- 56 ZHENG, H. *et al.* Athermal nature of the martensitic transformation in Heusler alloy Ni-Mn-Sn. **Intermetallics**, v. 36, p. 90-95, 2013.
- 57 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1982.
- 58 TEUS, S. M. *et al.* Hydrogen-induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation and the role of ϵ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 497, n. 1-2, p. 290-294, 2008.

- 59 HOLZWORTH, M. L.; LOUTHAN, M. R. Hydrogen-Induced Phase Transformations in Type 304L Stainless Steels. **CORROSION**, v. 24, n. 4, p. 110-124, 1968.
- 60 ROZENAK, P. *et al.* Hydrogen effects on phase transformations in austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 2, p. 567-573, 1984.
- 61 VAZQUEZ-FERNANDES, N. I. *et al.* Adiabatic Heating of Austenitic Stainless Steels at Different Strain Rates. **Journal of Dynamic Behavior of Materials**, v. 5, p. 221 - 229, 2019.
- 62 MANGONON, P. L.; THOMAS, G. The martensite phases in 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 6, p. 1577-1586, 1970. ISSN 0026-086X.
- 63 SEETHARAMAN, V.; KRISHNAN, R. Influence of the martensitic transformation on the deformation behaviour of an AISI 316 stainless steel at low temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 2, p. 523-530, 1981.
- 64 LEBEDEV, A. A.; KOSARCHUK, V. V. Influence of phase transformations on the mechanical properties of austenitic stainless steels. **International Journal of Plasticity**, v. 16, n. 7, p. 749-767, 2000.
- 65 STAUDHAMMER, K. P. *et al.* Nucleation and evolution of strain-induced martensitic (b.c.c.) embryos and substructure in stainless steel: A transmission electron microscope study. **Acta metallurgica**, v. 31, n. 2, p. 267-274, 1983.
- 66 MURR, L. E. *et al.* Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part II. Microstructural Study. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 4, p. 627-635, 1982.
- 67 SHEN, Y. F. *et al.* Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 552, p. 514-522, 2012.
- 68 HAN, G. *et al.* Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures. **Acta Materialia**, v. 46, n. 13, p. 4559-4570, 1998.
- 69 RAFAJA, D. *et al.* Microstructure Aspects of the Deformation Mechanisms in Metastable Austenitic Steels. *In*: BIERMANN, H.; ANEZIRIS, C. G. (Ed.). **Austenitic TRIP/TWIP Steels and Steel-Zirconia Composites: Design of Tough, Transformation-Strengthened Composites and Structures**. Cham: Springer International Publishing, 2020. p.325-377.
- 70 SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 7, p. 1345, 1975.
- 71 DAS, A. Revisiting Stacking Fault Energy of Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, n. 2, p. 748-768, 2016.

- 72 PONTINI, A. E.; HERMIDA, J. D. X-ray diffraction measurement of the stacking fault energy reduction induced by hydrogen in an AISI 304 steel. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 11, 1997.
- 73 ASTM. **ASTM A240/A240M - Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. West Conshohocken, PA, USA 2019.
- 74 MICHLER, T. Austenitic Stainless Steels. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Elsevier, 2016.
- 75 JOHNSON, W. H. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids. **Nature**, v. 11, n. 281, p. 393-393, 1875.
- 76 BHADESHIA, H. K. D. H. Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels. **ISIJ International**, v. 56, n. 1, p. 24-36, 2016.
- 77 LYNCH, S. P. 2 - Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. In: RAJA, V. S.; SHOJI, T. (Ed.). **Stress Corrosion Cracking**: Woodhead Publishing, 2011. p.90-130.
- 78 RAYMOND, L. Evaluation of Hydrogen Embrittlement. In: ASM (Ed.). **ASM Handbook v. 13 - Corrosion**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004. p.637-654.
- 79 CRAIG, B. Hydrogen Damage. In: ASM (Ed.). **ASM Handbook v. 13 - Corrosion**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004. p.360-378.
- 80 LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, v. 30, n. 3-4, p. 105-123, 2012.
- 81 JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. USA: Macmillan, 1992.
- 82 FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. USA: McGraw-Hill, 1987.
- 83 KIRCHHEIM, R.; PUNDT, A. Hydrogen in metals. In: LAUGHLIN, D. E.; HONO, K. (Ed.). **Physical Metallurgy**. Oxford: Elsevier, v.III, 2014. p.2597-2705.
- 84 LI, X. *et al.* Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 33, n. 6, p. 759-773, 2020.
- 85 HOELZEL, M. *et al.* Effects of high-pressure hydrogen charging on the structure of austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 384, n. 1, p. 255-261, 2004.
- 86 METALNIKOV, P. *et al.* Hydrogen Trapping in Laser Powder Bed Fusion 316L Stainless Steel. **Metals**, v. 12, n. 10, p. 1748, 2022.

- 87 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.
- 88 KIM, S. J.; KIM, K. Y. An overview on hydrogen uptake, diffusion and transport behavior of ferritic steel, and its susceptibility to hydrogen degradation. **Corrosion Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 209-225, 2017.
- 89 SZOST, B. A. *et al.* Hydrogen-Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 10, p. 4542-4550, 2013.
- 90 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.
- 91 THOMPSON, A. W.; BERNSTEIN, I. The role of metallurgical variables in hydrogen-assisted environmental fracture. *In*: FONTANA, M. G.; STAEHLE, R. W. (Ed.). **Advances in corrosion science and technology**. Boston: Springer, v.7, 1980. p.53-175.
- 92 POPOV, B. N. *et al.* Chapter 7 - Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking. *In*: KUTZ, M. (Ed.). **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. 3. ed. New York: William Andrew Publishing, 2018. p.133-162.
- 93 OMURA, T. *et al.* Effect of surface hydrogen concentration on hydrogen embrittlement properties of stainless steels and Ni based alloys. **ISIJ International**, v. 56, n. 3, p. 405-412, 2016.
- 94 BERKOWITZ, B. J. *et al.* Hydrogen dissociation poisons and hydrogen embrittlement. **Scripta Metallurgica**, v. 10, n. 10, p. 871-873, 1976.
- 95 HINCAPIE-LADINO, D.; FALLEIROS, N. A. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n. 1, p. 82-93, 2015.
- 96 ROZENAK, P. *et al.* HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 38, n. 11, p. 2031-2040, 1990.
- 97 BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"). **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 3, n. 2, p. 441-455, 1972.
- 98 NAGUMO, M. **Fundamentals of hydrogen embrittlement**. Springer, 2016.
- 99 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.

100 PETCH, N. J. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption. **The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics**, v. 1, n. 4, p. 331-337, 1956.

101 CLUM, J. A. The role of hydrogen in dislocation generation in iron alloys. **Scripta Metallurgica**, v. 9, n. 1, p. 51-58, 1975.

102 PFEIL, L. B. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 112, p. 182-195, 1926.

103 TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 5, n. 6, p. 557-569, 2016.

104 ORIANI, R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 76, n. 8, p. 848-857, 1972.

105 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. 106528, 2019.

106 GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. **High Nitrogen Steels**. Springer, 1999.

107 BAK, S. H. *et al.* Effect of hydrogen on dislocation structure and strain-induced martensite transformation in 316L stainless steel. **RSC Advances**, v. 7, n. 45, p. 27840-27845, 2017.

108 INTERRANTE, C. G.; RAYMOND, L. Hydrogen Damage. *In*: BABOIAN, R. (Ed.). **ASTM Manual Series - Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**. Philadelphia, PA: ASTM, v.MNL 20, 1995. p.272-288.

109 FOURNIER, L. *et al.* Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718. **Materials Science and Engineering: A**, v. 269, n. 1, p. 111-119, 1999.

110 KIM, Y. *et al.* Effects of Hydrogen Diffusion on the Mechanical Properties of Austenite 316L Steel at Ambient Temperature. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 52, n. 3, p. 507-513, 2011.

111 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.

112 WANG, Y. *et al.* Effect of α' martensite content induced by tensile plastic prestrain on hydrogen transport and hydrogen embrittlement of 304L austenitic stainless steel. **Metals**, v. 8, n. 9, p. 660, 2018.

113 BRASS, A. M.; CHÊNE, J. Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties. **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 3222-3242, 2006.

- 114 XIUKUI, S. *et al.* Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 114, p. 179-187, 1989.
- 115 KIM, K.-S. *et al.* Effect of Carbon and Nitrogen on the Hydrogen Embrittlement of 15Cr-15Mn-4Ni-Based Stable Austenitic Stainless Steels. **JOM**, 2020. ISSN 1543-1851.
- 116 SAN MARCHI, C. Hydrogen embrittlement os stainless steels and their welds. *In*: GANGLOFF, R. P.; SOMERDAY, B. P. (Ed.). **Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies v. 1**: Woodhead Publishing, 2012.
- 117 GONZÁLEZ-VELÁZQUEZ, J. L. **Fractography and Failure Analysis**. Springer, 2018.
- 118 KIM, K. S. *et al.* Effect of Grain Boundary Carbide on Hydrogen Embrittlement in Stable Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 59, n. 6, p. 1136-1144, 2019.
- 119 JANI, S. *et al.* A mechanistic study of transgranular stress corrosion cracking of type 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, n. 6, p. 1453-1461, 1991.
- 120 ASM. Austenitic Stainless Steels: Atlas of Fractographs. *In*: ASM (Ed.). **ASM Handbook v.12 - Fractography**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004.
- 121 KOYAMA, M. *et al.* Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 75, p. 345-353, 2013.
- 122 MARTIN, M. L. *et al.* On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels. **Acta Materialia**, v. 59, n. 4, p. 1601-1606, 2011.
- 123 LUPPO, M. I. *et al.* Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds. **Corrosion Science**, v. 41, n. 1, p. 87-103, 1999.
- 124 PARK, I.-J. *et al.* The Effect of Pre-Strain on the Resistance to Hydrogen Embrittlement in 316L Austenitic Stainless Steel. **MATERIALS TRANSACTIONS**, 2014.
- 125 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.
- 126 ICHIMURA, M. *et al.* Grain Boundary Effect on Diffusion of Hydrogen in Pure Aluminum. **Materials Transactions, JIM**, v. 32, n. 12, p. 1109-1114, 1991.
- 127 ZHANG, L. *et al.* Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures. **Acta Materialia**, v. 56, n. 14, p. 3414-3421, 2008.

- 128 TAKASAWA, K. *et al.* Effects of Grain Size on Hydrogen Environment Embrittlement of High Strength Low Alloy Steel in 45 MPa Gaseous Hydrogen. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 51, n. 2, p. 347-353, 2010.
- 129 BAI, Y. *et al.* Effect of grain refinement on hydrogen embrittlement behaviors of high-Mn TWIP steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 651, p. 935-944, 2016.
- 130 YAZDIPOUR, N. *et al.* Effect of Grain Size on the Hydrogen Diffusion Process in Steel Using Cellular Automaton Approach. **Materials Science Forum**, v. 706-709, p. 1568-1573, 2012.
- 131 MICHLER, T.; NAUMANN, J. Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 8, p. 2111-2122, 2008.
- 132 TSUCHIYAMA, T. *et al.* Suppression of hydrogen embrittlement by formation of a stable austenite layer in metastable austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 90-91, p. 14-16, 2014.
- 133 GROYSMAN, A. **Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry**. Springer, 2017.
- 134 DURING, E. D. D. **Corrosion Atlas**. 3. ed. Elsevier, 2018.
- 135 ZHANG, L. *et al.* Dependence of hydrogen embrittlement on hydrogen in the surface layer in type 304 stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20578-20584, 2014.
- 136 DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. McGraw-Hill, 1988.
- 137 MICHLER, T. *et al.* Microstructural properties controlling hydrogen environment embrittlement of cold worked 316 type austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 628, p. 252-261, 2015.
- 138 FARIA, G. A. **Exploring Metallic Materials Behavior Through In Situ Crystallographic Studies by Synchrotron Radiation**. 2014. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - PPGEM, UNICAMP, Campinas, 2014.
- 139 SATELIS, W. . **Corpo de Prova XTMS**. Disponível em: <https://lnnano.cnpem.br/laboratories/cpm/facilities/xtms/samples-for-xtms-station/>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- 140 WEIDMAN, E. Electrolytic Polishing. *In*: ASM (Ed.). **ASM Handbook v. 9 - Metallography and Microstructures**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004.
- 141 ASTM. **ASTM E407 - 07(2015)e1 - Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. West Conshohocken, PA, USA 2015.

- 142 VANDER VOORT, G. F. **Metallography, principles and practice**. Materials Park, Ohio: ASM International, 1999.
- 143 ASTM. **ASTM E 112 - Standard Test Methods For Determining Average Grain Size**. West Conshohocken, PA, USA 2013.
- 144 ZAKROCZYMSKI, T. *et al.* Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 47, n. 6, p. 1403-1414, 2005.
- 145 GLOWACKA, A. *et al.* AFM study of austeno-ferritic stainless steel microstructure after cathodic hydrogen charging. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p. 595-598, 2005.
- 146 HELMUT-FISCHER. **FERITSCOPE FMP30 Measurement of the Ferrite Content in Austenitic and Duplex Steel**.
- 147 RAZMPOOSH, M. H. *et al.* Thermal stability of an ultrafine-grained dual phase TWIP steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 638, p. 5-14, 2015.
- 148 FARIA, G. *et al.* Advanced Facility for Parallel Thermo-Mechanical Simulation and Synchrotron X-Ray Diffraction. *In*: KANNENGIESSER, T. *et al.* (Ed.). **In-situ Studies with Photons, Neutrons and Electrons Scattering II**: Springer, 2014. p.p. 245-259.
- 149 HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 3. ed. Oxford University Press, 2009.
- 150 CLEGG, W. **Crystal Structure Analysis - Principles and Practice**. Oxford university Press, 2009.
- 151 RODRIGUES, J. D. A. **Raios X: difração e espectroscopia**. São Carlos: EdUFSCAR, 2016.
- 152 GUINEBRETIERE, R. **X-ray diffraction by polycrystalline materials**. ISTE, 2013.
- 153 OOI, L. **Principles of X-ray Crystallography**. Oxford University Press, 2010.
- 154 EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY (ESRF). **What are the most import advantages/characteristics of synchrotron radiation compared to lab X-ray sources?** Disponível em: <https://www.esrf.fr/about/ask-an-expert/questions-answers>. Acesso em: 16 abr. 2021.
- 155 PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985.
- 156 LNNANO. **XTMS Experimental Station User's Guide**. LNNANO, 2016.
- 157 KYRIAKOPOULOU, H. P. *et al.* Investigation of the Correlation between Hydrogen Cathodic Charging Conditions and Toughness Properties of Longitudinal

Submerged Arc Welded X65 Pipeline Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 5, p. 3205-3219, 2020.

158 GEORGES, C. *et al.* Absorption/Desorption of Diffusible Hydrogen in Aluminized Boron Steel. **ISIJ International**, v. 53, n. 8, p. 1295-1304, 2013.

159 GARCIA, A. *et al.* **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

160 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.

161 IZUMI, M. T. **Estudo in situ da deformação criogênica de metais CFC de diferentes energias de defeito de empilhamento**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - PPGECM, UEPG, Ponta Grossa, 2018.

162 CRIVOI, M. R. **Estudo in situ da deformação criogênica em aços inoxidáveis AISI 430 e AISI 316L utilizando radiação síncrotron**. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - PPGECM, UEPG, Ponta Grossa, 2018.

163 CRIVOI, M. R. *et al.* In situ analysis of cryogenic strain of AISI 316L stainless steel using synchrotron radiation. **Cryogenics**, v. 105, p. 103020, 2020.

164 SENRA, A. L. T. **In situ study of aisi 304 and aisi 430 stainless steel using synchrotron light**. 2019. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - PPGECM, UEPG, Ponta Grossa, 2019.

165 OLIVEIRA, P. H. F. *et al.* Evolution of dislocation and stacking-fault densities for a Cu-0.7Cr-0.07Zr alloy during cryogenic tensile test: An in-situ synchrotron X-ray diffraction analysis. **Materials Science and Engineering: A**, v. 813, p. 141154, 2021.

166 NAVAS, S. V. *et al.* In situ analysis of cryogenic strain in silver using synchrotron radiation. **Cryogenics**, v. 120, p. 103384, 2021.

167 STARCK, L. F. **Estudo in situ utilizando radiação síncrotron do aço inoxidável 316L produzido por manufatura aditiva**. 2021. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - PPGECM, UEPG, Ponta Grossa, 2021.

168 STARCK, L. F. *et al.* In Situ x-ray Diffraction Study of the Deformation of an AISI 316L Stainless Steel Produced by Laser Powder Bed Fusion. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 31, p. 8013-8026, 2022.

169 ICHIKAWA, R. U. **Aplicações do método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - IPEN, São Paulo, 2013.

- 170 LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - PPG-CIE, UEPG, Ponta Grossa, 2012.
- 171 CAGLIOTI, G. *et al.* Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958/10/01/ 1958.
- 172 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3 ed. Pearson Education, 2014.
- 173 WARREN, B. E. **X-ray Diffraction**. Courier Corporation, 1990.
- 174 SURYANARAYANA, C.; GRANT NORTON, M. **X-Ray Diffraction - A practical approach**. New York: Springer, 1998.
- 175 UNGÁR, T. Strain broadening caused by dislocations. **Materials Science Forum**, v. 278, p. 151-157, 1998.
- 176 AGUIAR, D. J. M. D. **Estudo da formação e reversão da martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidáveis dúplex**. 2012. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - EPUSP, EPUSP, São Paulo, 2012.
- 177 PADILHA, A. F.; SICILIANO JR., F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**. 3 ed. São Paulo: ABM, 2005.
- 178 REED, R. P.; SCHRAMM, R. E. Relationship between stacking-fault energy and x-ray measurements of stacking-fault probability and microstrain. **Journal of applied physics**, v. 45, n. 11, p. 4705-4711, 1974.
- 179 KRIVOGLAZ, M. A. **X-ray and neutron diffraction in nonideal crystals**. Springer Science & Business Media, 1996.
- 180 WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. **Acta metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- 181 MITTEMEIJER, E.; WELZEL, U. **Modern Diffraction Methods**. Wiley, 2013.
- 182 LANGFORD, J. I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 1, p. 10-14, 1978.
- 183 UNGÁR, T.; BORBÉLY, A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 21, p. 3173-3175, 1996.
- 184 UNGÁR, T. *et al.* Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis. **Acta Materialia**, v. 46, n. 10, p. 3693-3699, 1998/06/12/ 1998.

- 185 UNGÁR, T. Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments. **Materials Science and Engineering: A**, v. 309-310, p. 14-22, 2001.
- 186 HALDER, N. C.; WAGNER, C. N. J. Analysis of the broadening of powder pattern peaks using variance, integral breadth, and Fourier coefficients of the line profile. *In*: MALLET, G. R. (Ed.). **Advances in X-Ray Analysis**: Springer, 1966. p.91-102.
- 187 HALDER, N. C.; WAGNER, C. N. J. Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements. **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 2, p. 312-313, 1966.
- 188 WILLIAMSON, G. K.; SMALLMAN, R. E. III. 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.
- 189 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge University Press, 2009.
- 190 HULL, D.; BACON, D. J. **Introduction to Dislocations**. 5 ed. Butterworth-Heinemann, 2011.
- 191 ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- 192 AVERBACH, B. L.; COHEN, M. X-ray determination of retained austenite by integrated intensities. **Trans. AIME**, v. 176, p. 401, 1948.
- 193 BIEDERMAN, R. R. *et al.* Quantitative X-Ray diffraction phase analysis of the oxidation of steel by a direct comparison method. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 17, p. 139-149, 1973.
- 194 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. ISSN 1359-6462.
- 195 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de Fase**. São Paulo: Artliber, 2007.
- 196 TILLEY, R. J. D. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. Tradução de Fábio R. D. Andrade. 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- 197 WASEDA, Y. *et al.* **X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems**. Springer, 2011.
- 198 LNLS. **Projeto Sirius - a nova fonte de luz síncrotron brasileira**. LNLS, 2014. Disponível em: < <https://www.lnls.cnpem.br/sirius/projeto-sirius/> >. Acesso em: 27 jun. 2020.

- 199 SPEAKMAN, S. A. **Introduction to PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0** 2012. Disponível em: < <http://prism.mit.edu/xray/HighScore%20Plus%20Guide.pdf> >. Acesso em: 19 out. 2017.
- 200 HOLT, J. M. Uniaxial Tension Test. *In*: ASM (Ed.). **ASM Handbook v. 08 - Mechanical Testing and Evaluation**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004.
- 201 CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 202 DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- 203 CRUSSARD, C.; JAOU, B. Contribution à l'étude de la forme des courbes de traction des métaux et à son interprétation physique. **Revue de Metallurgie**, v. 47, n. 8, 1950.
- 204 GARDE, A. M. *et al.* Relationship between deformation twinning and the stress-strain behavior of polycrystalline titanium and zirconium at 77 K. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 10, p. 2461-2468, 1973.
- 205 COLLA, V. *et al.* Strain Hardening Behavior of Dual-Phase Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40A, p. 2557-2567, 2009.
- 206 JUNG, Y.-S.; LEE, Y.-K. Effect of pre-deformation on the tensile properties of a metastable austenitic steel. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 47-50, 2008.
- 207 JHA, B. K. *et al.* Applicability of modified Crussard-Jaoul analysis on the deformation behaviour of dual-phase steels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, n. 8, p. 891-893, 1987.
- 208 LIAN, J. *et al.* Theoretical model for the tensile work hardening behaviour of dual-phase steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 147, p. 55-65, 1991.
- 209 CHOUDARY, B. K. *et al.* Tensile stress-strain and work hardening behaviour of 316LN austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 17, p. 223-231, 2001.
- 210 SOARES, G. C. *et al.* Influence of Temperature on Mechanical Properties, Fracture Morphology and Strain Hardening Behavior of a 304 Stainless Steel. **Materials Research**, v. 20, p. 141-151, 2017.
- 211 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, p. 157-161, 2009.
- 212 JEONG, K. *et al.* The effects of Si on the mechanical twinning and strain hardening of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity steel. **Acta Materialia**, v. 61, n. 9, p. 3399-3410, 2013.

- 213 SOARES, G. C. *et al.* Strain hardening behavior and microstructural evolution during plastic deformation of dual phase, non-grain oriented electrical and AISI 304 steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 684, p. 577-585, 2017.
- 214 BUEHLER. **VibroMet 2 - Vibratory Polisher**. EUA: BUEHLER, 2014.
- 215 OXFORD-INSTRUMENTS. **Nordlys - the ultimate EBSD detector hardware**. OXFORD INSTRUMENTS, 2012.
- 216 ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to texture analysis. Macrotecture, microtexture, and orientation mapping**. . 2 ed. New York: CRC Press, 2010.
- 217 BEAUSIR, B.; FUNDENBERGER, J. J. Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction - ATEX software. 2017. Disponível em: www.atex-software.eu. Acesso em: 20 nov. 2023.
- 218 AN, B. *et al.* **Hydrogen-assisted twin boundary fracture of type 304 austenitic stainless steel at low temperature investigated by scanning probe microscopy**. Pressure Vessels and Piping Conference: American Society of Mechanical Engineers, 2013.
- 219 BALITSKII, A.; IVASKEVICH, L. Hydrogen Effect on Cumulation of Failure, Mechanical Properties, and Fracture Toughness of Ni-Cr Alloys. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 3680253, 2019.
- 220 KIM, Y. S. *et al.* Effect of Strain-Induced Martensite on Tensile Properties and Hydrogen Embrittlement of 304 Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, n. 1, p. 222-230, 2016.
- 221 PAPULA, S. *et al.* Hydrogen-Induced Delayed Cracking in TRIP-Aided Lean-Alloyed Ferritic-Austenitic Stainless Steels. **Materials**, v. 10, n. 6, p. 613, 2017.
- 222 WANG, Y. *et al.* Combined effects of prior plastic deformation and sensitization on hydrogen embrittlement of 304 austenitic stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 13, p. 7014-7031, 2019.
- 223 WANG, Y. *et al.* Warm pre-strain: Strengthening the metastable 304L austenitic stainless steel without compromising its hydrogen embrittlement resistance. **Materials**, v. 10, n. 11, p. 1331, 2017.
- 224 YU, C. *et al.* Effect of Low-Temperature Sensitization on Hydrogen Embrittlement of 301 Stainless Steel. **Metals**, v. 7, n. 2, p. 58, 2017.
- 225 FRICIONI, R. B.; ESSIG, L. Inert Gas Fusion. *In*: (Ed.). **ASM Handbook v. 10 - Materials Characterization**, 2004.
- 226 COLPAERT, H.; SILVA, A. L. V. C. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.
- 227 BERAHA, E.; SHPIGLER, B. **Color Metallography**. Ohio: ASM, 1977.

- 228 LABANOWSKI, J.; GLOWACKA, M. Heat tint colours on stainless steel and welded joints. **Welding International**, v. 25, n. 7, p. 509-512, 2011.
- 229 HATANO, M. *et al.* Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructures and strain-induced creation of vacancies. **Acta Materialia**, v. 67, p. 342-353, 2014.
- 230 ZHANG, X. *et al.* High-energy synchrotron x-ray study of deformation-induced martensitic transformation in a neutron-irradiated Type 316 stainless steel. **Acta Materialia**, v. 200, p. 315-327, 2020.
- 231 HOVINGTON, P. *et al.* CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction—Part I: Description of the program. **Scanning**, v. 19, n. 1, p. 1-14, 1997.
- 232 GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 4. ed. Springer, 2017.
- 233 HATANO, M. *et al.* Strain-induced ϵ -martensitic transformation and hydrogen embrittlement of SUS304 stainless steel. **Philosophical Magazine Letters**, v. 99, n. 11, p. 404-413, 2019.
- 234 BUNGE, H. J. **Texture analysis in materials science**. Butterworths, 1982.
- 235 JONAS, J. J. Transformation textures associated with steel processing. *In*: HALDAR, A. *et al.* (Ed.). **Microstructure and texture in steels**: Springer, 2009.
- 236 MARTIN, J. W. **Concise encyclopedia of the structure of materials**. Elsevier, 2007.
- 237 SUWAS, S.; GURAO, N. P. Development of Microstructures and Textures by Cross Rolling. *In*: HASHMI, S. *et al.* (Ed.). **Comprehensive Materials Processing**. Oxford: Elsevier, 2014. p.81-106.
- 238 TSCHIPTSCHIN, A. P.; GARZÓN, C. M. Textura e relações de orientação em camadas obtidas por nitretação superficial de aços inoxidáveis em alta temperatura. *In*: TSCHIPTSCHIN, A. P. E. A. (Ed.). **Textura e relações de orientação**. São Paulo: IPEN, 2003.
- 239 CHOWDHURY, S. G. *et al.* Evolution of Recrystallization texture in AISI 300 series austenitic stainless steels after cold rolling to large strain. *In*: HALDAR, A. *et al.* (Ed.). **Microstructure and texture in steels**. Springer, 2009.
- 240 EFTEKHARI, N. *et al.* Microstructural Evolution and Texture Analysis in a Thermomechanically Processed Low SFE Super-Austenitic Steel (Alloy-28). **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 4, p. 1700928, 2018.

- 241 MICHLER, T. *et al.* Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16231-16246, 2012.
- 242 CHO, H.-J. *et al.* Anisotropic effect of pre-strain on hydrogen embrittlement susceptibility in a stable austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering:A**, v. 887, p. 145739, 2023.
- 243 VENEZUELA, J. *et al.* Determination of the equivalent hydrogen fugacity during electrochemical charging of 3.5NiCrMoV steel. **Corrosion Science**, v. 132, p. 90-106, 2018.
- 244 NOH, H.-S. *et al.* The effect of carbon on hydrogen embrittlement in stable Cr-Ni-Mn-N austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 124, p. 63-70, 2017.
- 245 BRÜCK, S. *et al.* Hydrogen embrittlement mechanism in fatigue behavior of austenitic and martensitic stainless steels. **Metals**, v. 8, n. 5, p. 339, 2018.
- 246 MATSUO, T. *et al.* Effects of hydrogen on tensile properties and fracture surface morphologies of Type 316L stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 7, p. 3542-3551, 2014.
- 247 HUANG, J. H.; ALTSTETTER, C. J. Internal hydrogen-induced subcritical crack growth in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, n. 11, p. 2605-2618, 1991.
- 248 SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Effects of residual stresses on hydrogen trapping in duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 684, p. 64-70, 2017.
- 249 CAMPBELL, F. C. E. *In: (Ed.). Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2008. p.279-302.