

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO DUPLEX 2205 RECOZIDO E  
ENVELHECIDO APÓS LAMINAÇÃO A FRIO**

Autora: Loyslene Rabelo Fernandes

Orientador: Prof. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte

Maio

2021

Loyslene Rabelo Fernandes

**Interação do hidrogênio no aço duplex 2205 recozido e envelhecido após laminação a frio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

Maio/2021

F363i

Fernandes, Loyslene Rabelo.

Interação do hidrogênio no aço duplex 2205 recozido e envelhecido após laminação a frio [recurso eletrônico] / Loyslene Rabelo Fernandes. – 2021.

1 recurso online (83 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Dagoberto Brandão Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 76-83.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

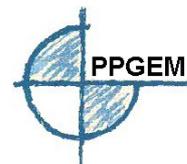
1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Aço inoxidável - Teses.  
3. Aço – Teor de hidrogênio - Teses. 4. Aço – Tratamento térmico – Teses.  
I. Santos, Dagoberto Brandão. II. Universidade Federal de Minas Gerais.  
Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Leticia Alves Vieira - CRB-6/2337  
Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia**  
**Metalúrgica, Materiais e de Minas**



Dissertação intitulada "**Interação do Hidrogênio com o Aço Duplex 2205 Recozido e Envelhecido após Laminação a Frio**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pela candidata **Loyslene Rabelo Fernandes**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dagoberto Brandão Santos  
Orientador - Dr. (UFMG)

Profª Berenice Mendonça Gonzalez  
Drª (UFMG)

Prof. Witor Wolf  
Dr. (UFMG)

---

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 04 de junho de 2021

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por guiar todo meu caminho e transformar essa caminhada árdua em uma jornada de grande aprendizado. Quero agradecer também ao meu orientador, Professor Doutor Dagoberto Brandão Santos - que ao longo do tempo se tornou um grande amigo, com muitos conselhos e risadas diárias, de quem tenho um orgulho imenso em falar que fui aluna - por todo conhecimento compartilhado, toda sua generosidade, bondade, paciência.

Agradecer minha família: aos meus pais, Leonardo e Lucilene, por todo amor, apoio e base. Ao meu irmão Átila, por todo incentivo e por ter ajudado a tornar os meus dias mais leves com seu carinho e atenção. Aos meus avós maternos, Norberto (vô Tuca) e Elisabete (vó Betinha), que nunca mediram esforços para me ajudar e transformar todos meus sonhos em realidade. Aos meus avós paternos, Thiago e Marlene, por toda compreensão e orações.

Aos meus primos, tios e amigos: obrigada por sempre terem torcido por mim e por terem compreendido minhas ausências.

Quero agradecer também a todo o corpo docente, equipe técnica e funcionários da limpeza da UFMG. Todos esses colaboradores fazem parte desse momento também. E um agradecimento em especial para a Cida e a Patrícia, por todo suporte e carinho na minha passagem pelo mestrado.

Aos meus colegas do LabMET e agregados, por toda ajuda, convivência e parceria, em especial ao: Davi, Fran, Gui, Loren, Paula, Pedro e Renata. Muito obrigada por tudo! Vocês fizeram que todos os momentos fossem únicos, desde os cafezinhos até as tardes de estudos no laboratório.

Ao CNPq, pela bolsa concedida. À FAPEMIG e CAPES-PROEX, pelo suporte financeiro. À Aperam South América, pela contribuição no fornecimento do material de estudo e também à Ghent University, pela parceria.

Enfim, quero agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para esse momento tão sonhado. A todos, minha eterna gratidão.

## Resumo

Os aços inoxidáveis duplex (AID) pertencem a um conjunto de aços de alta liga constituídos por uma microestrutura bifásica de ferrita e de austenita. Essas ligas oferecem uma combinação atraente de propriedades, incluindo uma alta resistência mecânica combinada com uma boa resistência à corrosão e ductilidade. Sua aplicação vem crescendo; sendo empregada, principalmente, em transportes marítimos, indústrias petroquímica, nuclear e de papel e celulose. Porém, esses materiais podem apresentar falhas durante sua vida útil, quando expostos a determinados meios. Amostras de AID 2205 foram recebidas na condição de recozimento de homogeneização (1050°C por 300 s e resfriamento em água), foram laminadas a frio com 60% de redução e recozidas a 1100°C por 2 h e envelhecidas a 850°C por 24 h. Em seguida, foram carregadas com hidrogênio. Análises de extração por fusão foram aplicadas para quantificar o hidrogênio no aço. Os testes de tração e dobramento *in situ* com carregamento de hidrogênio simultâneo, foram usados para avaliar a instabilidade provocada por esse elemento. A martensita induzida por deformação na austenita, ocorreu no teste de tração em amostras sem carregamento. A microestrutura foi caracterizada por microscopia óptica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão, difração de elétrons retroespalhados e difração de raios-x. As fases ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e carboneto ( $M_{23}C_6$ ) foram identificadas. O AID apresentou uma redução de ductilidade considerável, considerando somente 5% de alongamento no estado envelhecido. A extração por fusão revelou um teor de hidrogênio na microestrutura de até 50 ppm em peso para a condição recozida, enquanto para a amostra envelhecida foi de 10 ppm em peso. Em função alta fração volumétrica de fases intermetálicas e carregamento com hidrogênio, as superfícies de fratura foram caracterizadas como intergranular.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável duplex; fragilização por hidrogênio; absorção de hidrogênio; difusividade do hidrogênio, fratura frágil.

## Abstract

Duplex stainless steels (DSS) belong to a group of high-alloy steels consisting of a two-phase microstructure of ferrite and austenite. These alloys offer an attractive combination of properties, including high mechanical strength combined with good corrosion resistance and ductility. Its application has been growing; being used mainly in maritime transport, petrochemical, nuclear and pulp and paper industries. However, these materials can fail during their useful life when exposed to certain media. Samples of DSS 2205 were received in the homogenization annealing condition (1050°C for 300 s and cooling in water), were cold rolled at 60% reduction and annealed at 1100°C for 2 h and aged at 850°C for 24 h. Then they were charged with hydrogen. Melt extraction analyzes were applied to quantify hydrogen in steel. In situ tensile and bending tests with simultaneous hydrogen charged were used to assess the instability caused by this element. Deformation-induced martensite in austenite occurred in the tensile test in samples without loading. The microstructure was characterized by optical microscopy, scanning electron, transmission electron, electron backscatter diffraction and x-ray diffraction. The ferrite ( $\alpha$ ), austenite ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) and carbide ( $M_{23}C_6$ ) phases were identified. The DSS showed a considerable reduction in ductility, considering only 5% elongation in the aged state. Melt extraction revealed a microstructure hydrogen content of up to 50 ppm by weight for the annealed condition, while for the aged sample it was 10 ppm by weight. Due to the high-volume fraction of intermetallic phases and hydrogen charged, the fracture surfaces were characterized as intergranular.

**Keywords:** Duplex stainless steel; hydrogen embrittlement; hydrogen absorption; hydrogen diffusivity; brittle fracture.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Ilustrando o efeito da resistência que o cromo proporciona aos aços à oxidação em altas temperaturas. A curva mostra a penetração da oxidação de cubos ½” aquecidos por 48 h a 1000°C [3].....	17
Figura 3.2 Microestrutura obtida por microscópio óptico de uma barra comercial do aço inoxidável duplex 2205, (a) seção longitudinal e (b) seção transversal [10] .....	20
Figura 3.3 Diagrama de Shaeffler. Adaptado de [11].....	21
Figura 3.4 Perfil de cromo esquemático da interface de ferrita e austenita, onde ocorreu a precipitação de carboneto $M_{23}C_6$ [28].....	23
Figura 3.5 Principais morfologias encontradas dos pites em aços [28].....	24
Figura 3.6 Tubo API 5LX65 com fratura induzida por hidrogênio .....	28
Figura 3.7 Mecanismos da difusão do hidrogênio em um material [40].....	28
Figura 3.8 Precipitação de fases típicas que podem ocorrer em aços inoxidáveis duplex. Adaptado de [46].....	29
Figura 3.9 Precipitação da fase sigma. Adaptado [48].....	30
Figura 3.40 Material com orientação dos cristais ao acaso (sem textura). (b) material com textura de cubo [55].....	33
Figura 3.11 Representação esquemática da relação entre a amostra de cristal e dos eixos para orientação Goss (110) [001]. A normal (110) é paralela ao DN e [001] é paralelo ao eixo DL [7].....	34
Figura 3.12 Diagrama esquemático ilustrando a interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida e a emissão de diversas espécies [60].....	35
Figura 3.13 Indexação das orientações cristalográficas através dos padrões de Kikuchi [63].....	37
Figura 3.14 Principais componentes que constituem o EBSD [64].....	38
Figura 3.15 Classificação e tipo de mapas e gráficos obtidos pelo software OIM <sup>TM</sup> . Adaptado de [9,67,68].....	40
Figura 4.5 Diagrama de fases calculado no Thermocalc® para o AID 2205.....	43
Figura 4.2 Esquema de retirada de amostras para metalografia no CP de tração.....	46

Figura 4.3 Desenho esquemático (dimensões em mm) da configuração do teste de dobramento <i>in situ</i> . Eletrodo de trabalho = WE, contra eletrodo = CE (platina).....	48
Figura 5.1 Influência do tempo de carregamento na concentração de hidrogênio para amostras do aço inoxidável duplex 2205 laminadas a frio com 60% de redução de espessura e recozidas a 1100°C por 2 h e a 850°C por 24 h.....	50
Figura 5.2 Conteúdo de hidrogênio (wppm) em função da temperatura de aquecimento (espectro TDS) após carregamento de hidrogênio durante 24 h em amostras do aço inoxidável duplex 2205 laminadas a frio com 60% de redução e recozidas a 1100°C por 2 h e a 850°C por 24 h.....	51
Figura 5.3 Curva de tração convencional para as condições de laminação a frio com 60% de redução, seguida de envelhecimento a 850°C por 24 h; e após carregamento com hidrogênio.....	52
Figura 5.4 Difratomogramas do AID 2205, (a) laminado a frio com 60%; (b) laminado a frio com 60% e envelhecido 850°C durante 24 h; (c) detalhe da região demarcada em (b).....	53
Figura 5.5 Difrátograma do AID 2205 recozido a 1100°C durante 2 h, após a laminação a frio com redução de 60% na espessura.....	54
Figura 5.6 Micrografia óptica do AID 2205 condição de fornecimento (homogeneizada a 1050°C por 3 min e resfriada em água) (a) micrografia óptica; (b) micrografia eletrônica de varredura. Setas vermelhas indicam a austenita, setas amarelas indicam a ferrita.....	56
Figura 5.7 Microscopia eletrônica de varredura do AID 2205 (a,b) laminado a frio com 60% de redução de espessura e envelhecido a 850°C por 86400 s por 24 h.....	56
Figura 5.7 Microscopia eletrônica de varredura do AID 2205 (a,b) laminado a frio com 60% de redução de espessura e envelhecido a 850°C por 86400 s por 24 h.....	56
Figura 5.8 Microscopia eletrônica de varredura do AID 2205 (a,b) laminado a frio com 60% redução e recozido a 1100°C por 2 h. ....	57
Figura 5.9 Imagens obtida no MET em campo claro feita no plano de laminação do AID 2205 laminado a frio 60% e (a) amostra envelhecida a 850°C por 24 h; (b) amostra recozida a 1100°C por 2 h; (c,d) figura de difração de elétrons de área selecionada (SADP) correspondentes aos pontos 1 e 2 em (a); (c) fase sigma e (d) austenita.....	58
Figura 5.10 Amostra do AID 2205 1100°C 2 h (a) mapa de fases, (b) IQ e (C) mapa de orientação.....	59

- Figura 5.11 Amostra do AID 2205 envelhecido a 850°C por 24 h; (a) mapa de fases, (b) IQ e (c) mapa de orientação (IPF). A1= Direção de laminação; A2 = Direção normal.....60
- Figura 5.12 (a) AID 2205, 850°C envelhecido por 24 h, corpo de prova de tração, (b) superfície de fratura do CP; (c) corpo de prova de tração do AID 2205 recozido a 1100°C por 2 h, (b) superfície de fratura do CP.....62
- Figura 5.13 Curvas de tensão X deformação das amostras de AID 2205. A curva na cor vermelho é correspondente ao AID 2205 recozido a 850°C durante as 24 h e a curva de cor preta é do material envelhecido a 1100°C durante 2 h.....63
- Figura 5.14 Amostras metalográficas retiradas do CP de tração no plano de laminação. (a) Micrografias obtidas no MEV do AID 2205 envelhecido a 850°C 24 h, mostrando as trincas se propagando na fase sigma (regiões claras) até alcançar a austenita (área cinza); (b) amostra do AID 2205 recozido a 1100°C.....64
- Figura 5.65 Fractografias do AID 2205 envelhecido a 850°C sem carregamento com hidrogênio. (a-c) fratura do material (c) detalhes superfície de fratura.....66
- Figura 5.16 Fractografias do AID 2205 envelhecido a 850°C por 24 h com o carregamento de hidrogênio. (a-c) seção do CP de tração com fratura do CP; (c) detalhes da superfície de fratura do CP.....67
- Figura 5.17 Microdureza das amostras do AID 2205 envelhecido a 850°C durante 24 h e da amostra recozida a 1100°C durante 2h.....68
- Figura 5.18 Curvas de dobramento por flexão do AID 2205 laminado a frio com 60% e envelhecido a 850°C por 24 h. Condições: amostra sem carregamento (cor preta) e carregada com hidrogênio (cor cinza).....69
- Figura 5. 19 Imagens da superfície de fratura após ensaio de dobramento do AID 2205 (a) no ar, (b) trincas no plano ND-RD ensaiada no ar, (c) superfície de fratura do teste *in-situ* após 24h de pré-carregamento de hidrogênio, (d) trincas no plano ND com carregamento com hidrogênio. Setas brancas em (a,c) indicam trincas secundárias.....71
- Figura 5.20 (a,b) Medição EBSD no plano ND do AID 2205 envelhecidas dobrado ND IPF e mapa de fase do teste de ar (c,d) plano ND IPF e teste de hidrogênio *in-situ* de mapa de fase.....72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores do coeficiente de difusão e solubilidade em fases do AID. Adaptado [35].....	26
Tabela 3.2: Classificação e tipo de mapas e gráficos obtidos pelo software OIM <sup>TM</sup> . Adaptado[67,68].....	39
Tabela 4.1: Composição química do aço inoxidável 2205.....	41
Tabela 4.2 Plano de passes da laminação a frio da chapa do aço inoxidável 2205.....	41
Tabela 5.2 Fração volumétrica do AID 2205 envelhecido 850°C durante 24 h e recozido a 1100°C por 2 h, após a laminação a frio com redução de 60%.....	54
Tabela 5.2 Microdureza Vickers em função das condições das amostras.....	68

## LISTA DE NOTAÇÕES

$\alpha$ : Ferrita

$\gamma$ : Austenita

( $\sigma$ ): Sigma

( $\chi$ ): Chi

AID: Aços Inoxidáveis Duplex

ASTM: American Society for Testing and Materials

ccc: Cúbico de Corpo Centrado

cfc: Cúbico de Face Centrada

DRX: Difração de Raios X

EBSD: Difração de Elétrons Retroespalhados (Electron Backscatter Diffraction)

EFE: Energia de Falha de Empilhamento

IPF: Figura de Polo Inversa (Inverse Pole Figure)

IQ: Qualidade de Imagem (Image Quality)

MID: Transformações da Martensita Induzida por Deformação

MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

MO: Microscópio Óptico

ND: Direção Normal (Normal Direction)

ODF: Função de Distribuição de Orientação (Orientation Distribution Function)

OIM: Microscopia por Orientação de Imagem (Orientation Imaging Microscopy)

RD: Direção de Laminação (Rolling Direction)

SAF: Formulário Aplicação Padrão (Standard Application Form)

SFE: Energia de Falha de Empilhamento (Stacking Fault Energy)

TD: Direção Transversal (Transverse Direction)

UNS: Sistema de Numeração Unificado (Unified Numbering System)

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	15
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS .....	17
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos específicos .....	17
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1 Aços inoxidáveis .....	18
3.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos.....	19
3.1.2 Aços inoxidáveis ferríticos .....	19
3.1.3 Aços inoxidáveis martensíticos .....	20
3.1.4 Aços inoxidáveis duplex.....	20
3.2 Processo de Laminação .....	22
3.3 Desempenho mecânico .....	23
3.4 Resistência a corrosão .....	24
3.5 Elementos de liga .....	25
3.5.1 Cromo .....	25
3.5.2 Níquel .....	26
3.5.3 Molibdênio.....	26
3.5.4 Manganês.....	26
3.6 Fragilização por hidrogênio .....	27
3.6.1 Precipitados nos aços inoxidáveis duplex.....	30
3.6.1.1 Fase sigma ( $\sigma$ ) .....	31
3.6.1.2 Fase chi ( $\chi$ ) .....	31
3.6.1.3 Nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ e $\text{CrN}$ ).....	32
3.6.1.4 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ .....	32
3.6.1.5 Austenita secundária ( $\gamma_2$ ) .....	32
3.6.1.6 Fase $\alpha'$ ou fragilização à 475°C.....	33
3.7 Textura Cristalográfica .....	33
3.7.1 Representação da textura cristalográfica .....	36
3.7.2 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	37
3.7.3 Software OIM <sup>TM</sup> de análise de imagem (EBSD).....	38
3.7.4 Qualidade de imagem (IQ) .....	40

3.7.5 Figura de polo inversa (IPF) .....	41
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA .....	42
4.1 Laminação a Frio e Recozimento.....	42
4.2 Tratamento Térmico de Recozimento .....	43
4.3 Preparação metalográfica .....	44
4.4 Análise via difração de elétrons retroespalhados (EBSD) .....	45
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	45
4.6 Difração de raios-X (DRX).....	46
4.7 Textura cristalográfica .....	46
4.8 Comportamento mecânico .....	46
4.9 Caracterização da Interação do Aço com o Hidrogênio.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 Carregamento Eletroquímico de Hidrogênio e sua Quantificação.....	50
5.2 Difração de Raios-X.....	53
5.3 Análise Microestrutural.....	56
5.4 Análise da microestrutura via EBSD .....	59
5.5 Ensaio de Tração .....	62
5.6 Ensaio de Dobramento .....	69
CONCLUSÕES .....	74
REFERÊNCIAS .....	77

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) fazem parte de uma classe de materiais com uma microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e com ilhas de austenita, possuindo frações volumétricas aproximadamente iguais, 50% para cada fase. A presença de ambas as fases proporciona um bom equilíbrio entre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão, tornando o aço inoxidável de grande interesse na sua aplicação, sendo utilizado cada vez mais em indústrias de produtos químicos e petroquímicos, petróleo e gás, papel e celulose, transportes marítimos e outros. Em todas essas aplicações industriais, os AID podem apresentar falhas durante sua vida útil, principalmente quando usados em ambientes propícios.

Os aços inoxidáveis duplex demandam uma atenção especial no processamento metalúrgico, com relação às propriedades das fases que podem ser formadas. Geralmente, esses aços quando são submetidos à deformação, a fase austenita pode-se transformar para martensita. A formação de martensita está associada com a estabilidade da austenita, que se relaciona com a energia de falha de empilhamento (EFE). Quando o AID é exposto a temperaturas entre 600 a 1000°C, fases deletérias tendem a se precipitar, como fases intermetálicas, carbonetos e nitretos. Essas fases apresentam alta cinética de precipitação, resultando em severa deterioração da ductilidade, aumento de dureza e redução da resistência à corrosão desses aços, em que a principal é a depleção de Cr e Mo na matriz do aço e seu acúmulo nas fases secundárias.

Devido ao aço inoxidável ter um grande uso comercial, torna-se interessante conhecer seu comportamento mecânico e resistência à corrosão quando combinado com hidrogênio, uma vez que sua presença leva à fragilização do material. A análise da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio no aço inoxidável é complexa, devido a sua natureza bifásica. Pois, as fases ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) se comportam de forma não semelhantes em relação ao desempenho relacionado ao hidrogênio. A ferrita mostra uma baixa solubilidade de hidrogênio e alta difusividade, enquanto a austenita mostra uma alta solubilidade e baixa difusividade desse elemento.

Presente na microestrutura do aço, o hidrogênio leva uma redução em sua tenacidade e ductilidade, e, em muitos casos, relaciona-se à resistência a tração do aço,

ou seja, quanto maior a sua resistência, mais suscetível à fragilização por esse elemento. A interação do hidrogênio com os tipos de aços com estrutura cristalina ccc foi observada, mostrando que papel do hidrogênio difusível era essencial para o grau de fragilização, que além da concentração, a difusividade do elemento desempenha uma importante função.

Essa dissertação trata da determinação de certas particularidades dos efeitos do hidrogênio no AID 2205. O material foi recozido após passar pelo processo de laminação a frio. Foi investigada a quantidade de hidrogênio presente e seu aprisionamento no material, a degradação de suas propriedades mecânicas causadas pelo envelhecimento com a formação de fases deletérias, bem como pelo carregamento com hidrogênio. A justificativa para a realização deste trabalho vem da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis duplex e a sua ampla aplicação em diversos setores industriais.

## **CAPÍTULO 2: OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral dessa dissertação consistiu em verificar a suscetibilidade à fragilização que o hidrogênio provoca no aço inoxidável 2205. Essa fragilização foi observada através de análises de microestrutura e desempenho mecânico das amostras.

### **2.2 Objetivos específicos**

Foram objetivos específicos desse trabalho de dissertação:

- Analisar a influência que o carregamento de hidrogênio exerce no desempenho mecânico do aço inoxidável duplex 2205;
- Observar a transformação de fases induzida por deformação e a formação de fases deletérias;
- Avaliar a microestrutura das amostras antes e depois do carregamento com o hidrogênio;
- Fortalecer a colaboração entre a UFMG- DEMET e o Department of Materials, Textiles and Chemical Engineering, Research Group of Sustainable Materials Science, Ghent University, Bélgica.

## CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo em solução sólida, que podem conter outros elementos de liga, porém todos os aços inoxidáveis englobam uma porcentagem mínima de 12% de cromo em sua composição, que permite a formação de uma camada superficial e protetora de óxido de cromo. Essas ligas ferrosas à base de cromo foram otimizadas com a intenção de aumentar a resistência à corrosão e à oxidação quando essas são expostas a ambientes favoráveis para esses tipos de fenômenos. A importância desse elemento é devido a sua proteção à corrosão. O aumento no seu teor leva o metal a uma maior resistência a corrosão [1,2].

Com temperaturas elevadas, observa-se que com aumento do teor de cromo, diminui-se a oxidação. O desempenho desse elemento em tornar o aço passivo com meio circunvizinho é em virtude da formação de uma camada superficial de cromo-oxigênio, estável e impermeável. Essa passividade dos aços resistentes à corrosão depende das seguintes variáveis: composição química, condição de oxidação, suscetibilidade à corrosão localizada e tratamento térmico [1-3]. Como observado na Figura 3.1, o efeito do Cr é de extrema importância. Observa-se uma redução gradual a suscetibilidade à corrosão quando se aumenta o teor de Cr [2,4].

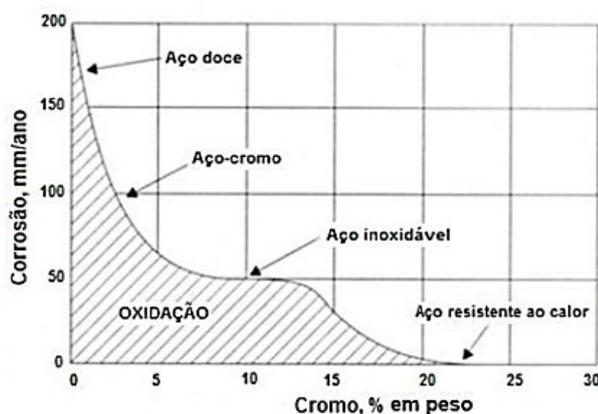


Figura 3.1 Ilustrando o efeito da resistência que o cromo proporciona aos aços à oxidação em altas temperaturas. A curva mostra a penetração da oxidação de cubos ½” aquecidos por 48 h a 1000°C [3].

A adição de cromo no sistema Fe-Cr-C estabiliza a fase ccc do ferro, que resulta em um aumento do campo de estabilidade da ferrita, em virtude de ser um elemento alfacênico, expandindo-a e, conseqüentemente, a fase austenita é diminuída, produzindo um “loop” da fase gama [4].

### **3.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos incluem principalmente as ligas do tipo Fe-Cr-Ni, com uma variação de 18 a 30% Cr, 8 a 20% Ni e 0,03 a 0,1% C em peso. Outra característica é a transformação induzida por deformação da austenita para martensita (MID). Esses aços inoxidáveis austeníticos exibem uma ampla faixa de propriedades mecânicas, tendo boa resistência em diferentes temperaturas, possuem uma boa trabalhabilidade, ductilidade, soldabilidade e uma ótima resistência à corrosão [3,5].

Além disso, por não apresentarem a transição de comportamento à fratura dúctil-frágil, são ótimos para o uso em aplicações a baixas temperaturas. Porém, essas ligas se tornam mais dispendiosas, devido a um maior teor de níquel. Por outro lado, podem-se submeter mais facilmente no processo de sensitização, representado pela precipitação de carbonetos ao longo dos contornos de grão e com o enfraquecimento de sua resistência a corrosão [2,5].

### **3.1.2 Aços inoxidáveis ferríticos**

Os aços inoxidáveis ferríticos são aços que possuem um limite de escoamento intermediário, um menor limite de resistência e uma baixa ductilidade, e são limitados na tenacidade, conformabilidade e soldabilidade, quando se comparado a outros aços inoxidáveis, como por exemplo, o austenítico. Por meio de tratamento térmico, esses aços não podem ser endurecidos e no estado recozido, o seu limite de escoamento é de 275 a 350 MPa. Para aumentar a resistência mecânica, pode-se trabalhar o aço a frio a fim de evitar a tendência em crescimento dos grãos que ocorre quando possuem mais de 15% de cromo [2]. Os aços inoxidáveis ferríticos não possuem níquel, tornando seu preço menor

que os outros aços inoxidáveis. Um dos obstáculos que os aços inoxidáveis ferríticos enfrentam é uma alta temperatura de transição dúctil-frágil, e com disposição de crescimento de grão durante a soldagem [2,6].

### **3.1.3 Aços inoxidáveis martensíticos**

Os aços inoxidáveis martensíticos são parecidos com os aços carbono e de baixa liga. Possuem uma estrutura similar ao dos aços inoxidáveis ferríticos e apresentam o cromo como o principal elemento de liga (com uma variação de 11,5 e 18%). São caracterizados pela existência de martensita seguida ao tratamento de têmpera. Por apresentarem menores teores de liga, os aços inoxidáveis martensíticos são mais acessíveis comparando-os com as outras classes de aços inoxidáveis. Porém, possuem uma soldabilidade inferior [6].

### **3.1.4 Aços inoxidáveis duplex**

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por uma estrutura bifásica, que contém frações volumétricas de austenita e ferrita aproximadamente iguais, com 20% ou mais de adição de cromo e adição de elementos alfa-gênicos (Mo, Ti, Nb, Si, Al) para equilibrar a ferrita e elementos gama-gênicos (Ni, Mn, C, N). O níquel situa-se entre 4 a 7% para o equilíbrio da fase austenítica. A maioria dos AID solidifica-se como ferrita, e com o resfriamento, é submetido a uma transformação parcial obtendo austenita [6,7]. A decorrência dessa combinação favorável resulta em uma ótima resistência à corrosão, alta resistência mecânica e boa tenacidade. Suas aplicações, devido a essas propriedades, são as mais diversas, desde indústria química, marítima, nuclear e celulose. A Figura 3.2 mostra uma microestrutura típica do aço inoxidável duplex, em que se apresenta uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, em proporções aproximadamente iguais.

A influência dos elementos de liga formadores de segundas fases, como o Mo e Cr, resultam em uma ferrita mais instável, possibilitando a formação em fases intermetálicas, nitretos e carbonetos no decorrer dos tratamentos térmicos em temperaturas entre 300 a 1000°C [7,8].

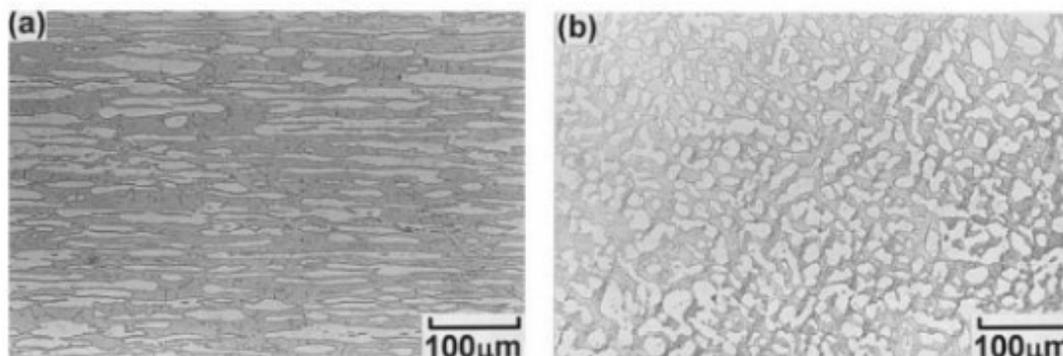


Figura 3.2 Microestrutura obtida por microscópio óptico de uma barra comercial do aço inoxidável duplex 2205, (a) seção longitudinal e (b) seção transversal [10].

A fase mais frágil é a fase sigma ( $\sigma$ ), a qual se precipita com a austenita secundária e em temperaturas de 700-900°C. Na temperatura de 700°C, é possível precipitar nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), conforme a taxa de resfriamento que a liga está sendo submetida. Percebe-se que a fase chi ( $\chi$ ) é geralmente observada como um precipitado intermediário, em que a estabilidade é desenvolvida em temperaturas inferiores à da fase  $\sigma$ , a 800°C [2,9]. As fases  $\sigma$  e  $\chi$  são formadas em elevadas temperaturas, e exibem um efeito significativo de fragilização, no mesmo momento que a austenita secundária trabalha reduzindo a resistência à corrosão média do aço. Porém, em temperaturas inferiores, há uma forte redução na solubilidade da ferrita, na qual existe a probabilidade de ocorrer segregação de cromo nos grãos, seguindo-se a decomposição espinodal dessa fase [2]. Essa transformação é intitulada como fragilização a 475°C, que normalmente ocorre entre 300 a 500°C, e como consequência, resulta na formação de ferrita, com endurecimento e fragilização dessa fase [8,9].

É importante também ressaltar, que durante os processos termomecânicos, os aços inoxidáveis duplex, entre temperaturas de 300 a 1000°C, podem apresentar precipitação de fases intermetálicas, ocasionando a degradação de suas propriedades mecânicas e a perda na resistência à corrosão. Diante dessas fases intermetálicas, as fases  $\sigma$  e  $\chi$ , são as que apresentam maior probabilidade de se precipitarem, além dos carbonetos e nitretos. A mais prejudicial é a fase  $\sigma$ , porque ela causa perda de tenacidade e resistência à corrosão [10].

O diagrama de Shaeffler, mostrado na Figura 3.3, permite analisar qual aço inoxidável é formado através da variação entre os teores de Ni e Cr. Observa-se que, entre as áreas de ferrita e austenita, obtém-se uma mistura de ambas as fases, determinando essa área como a do aço duplex. Portanto, é quase impossível desenvolver qualidades duplex tendo menos de 20% de cromo, sem a possível formação de martensita [11].

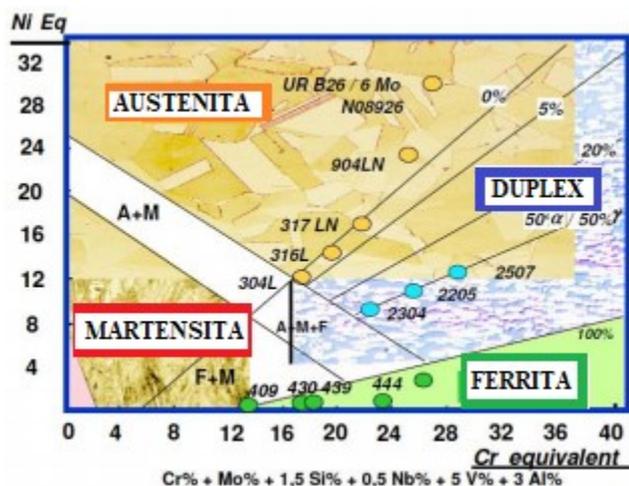


Figura 3.3 Diagrama de Shaeffler. Adaptado de [11].

### 3.2 Processo de Laminação

Durante o processo do trabalho a quente, os dois principais mecanismos de restauração nos metais são: a recuperação e a recristalização [12]. O processo de laminação a quente tem como objetivo desbastar a espessura da placa solidificada, modificando-se assim, a microestrutura bruta de fusão de grãos grosseiros, sendo substituída por uma microestrutura de grão mais refinados. Esse processo é determinado pelo início de transformação do lingote ou placa provenientes da aciaria em um material que atenda os parâmetros finais do produto. Sabe-se que, nessa etapa, o material é deformado plasticamente em uma temperatura acima de sua temperatura de recristalização, podendo alcançar valores na ordem de 1250°C [13,14].

Devido às características das duas fases presentes ( $\alpha$  e  $\gamma$ ), os aços inoxidáveis duplex exigem um cuidado especial durante a deformação a quente. Os mecanismos de endurecimento e amaciamento ocorrem de maneira diferente em cada uma das fases

presentes. Na ferrita, observa-se que o mecanismo de amaciamento acontece pela recuperação dinâmica, em que se forma rapidamente uma estrutura de subgrãos. Na austenita, o endurecimento irá gerar um maior acúmulo de energia interna levando o material a recristalização dinâmica e estática [12,15].

O processo de laminação a frio é uma operação de conformação complementar, que ocorre depois da laminação a quente, e tem por objetivo a produção de chapas, tiras e folhas de aço com microestrutura mais refinada e melhor tolerância dimensionais, permitindo a obtenção de propriedades mecânicas adequadas às aplicações desses produtos siderúrgicos após o recozimento [13,16]. Com o propósito de se obter um produto com melhor acabamento superficial, o processamento ocorre em temperaturas muito baixas quando comparadas a temperaturas de fusão da liga, quando se pode alcançar reduções de espessura em uma faixa de 50 a 90% [16,17].

### **3.3 Desempenho mecânico**

As atraentes combinações de resistência à corrosão e alta resistência mecânica tem interessado bastante o emprego dos AID nas últimas décadas. A empresa siderúrgica, Aperam South América, fornecedora do material de estudo AID 2205, concede os valores de limite de resistência (LR) igual à 840 MPa, do limite de escoamento de 620 MPa – 0,2% (LE) e 29% de alongamento – 50 mm para a amostra laminada a frio e recozida [18].

Para obter um bom desempenho mecânico adequado, é de suma importância ter o controle da microestrutura em seu processamento, essencialmente das frações volumétricas de ferrita e austenita – onde os mecanismos de deformação, endurecimento e amaciamento- influenciam diferentemente cada uma dessas fases [19,20]. Além de intervir na textura cristalográfica, a existência dos contornos de ferrita e austenita atinge consideravelmente os mecanismos de deformação dos aços inoxidáveis duplex, correspondentes aos mecanismos de deformação plástica nas fases ccc e cfc. Adiciona-se ainda a incompatibilidade de deformação nos contornos de fases [21,22,23].

No momento em que essas duas fases são deformadas em conjunto, a deformação não é uniformemente distribuída. Na ferrita, a deformação plástica acontece devido a

movimentação das deslocações e por possuir uma alta EFE. Já na austenita, pode acontecer tanto por movimentação de deslocações quanto por transformações induzidas por deformação. No AID 2205, a austenita é mais estável, por apresentar uma alta EFE, na qual está ligada a composição química [24,25].

Durante a deformação, as duas fases não exibem o mesmo comportamento, a ferrita é a fase que mais macia, e na recuperação, ela é consideravelmente amaciada, resultando em uma estrutura de subgrãos rapidamente. A austenita possui menos sistemas de deslizamentos e uma estrutura cfc [20,26]. Na fase de recuperação, observam-se os mecanismos de amaciamento, como recuperação dinâmica, recristalização estática e dinâmica, devido ao grande acúmulo de energia interna [23,25,27].

### 3.4 Resistência a corrosão

A resistência à corrosão é definida pela capacidade que os aços têm de se passivarem e permanecerem passivados no ambiente corrosivo em que se encontram [28]. A relação entre o material e o ambiente corrosivo causa a sua deterioração. Essa se relaciona a condições como composição química, tamanho de grão, distribuição, morfologia das inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície [28,29].

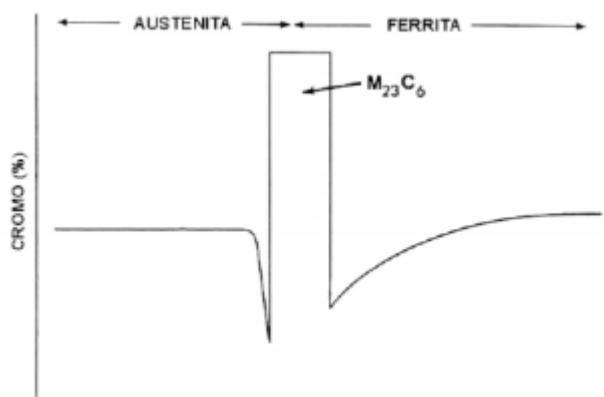


Figura 3.4 Perfil de cromo esquemático da interface de ferrita e austenita, onde ocorreu a precipitação de carboneto  $M_{23}C_6$  [28].

Existem vários mecanismos de corrosão nos aços inoxidáveis duplex, os mais comuns são corrosão por pite, corrosão por tensão e fragilização por hidrogênio. Quando há precipitação de fases intermetálicas, que são ricas em elementos de liga, o material fica

mais vulnerável à corrosão, na qual as zonas adjacentes aos precipitados ficam empobrecidas de elementos como o cromo e o níquel. A Figura 3.4, mostra as regiões de austenita e ferrita adjacentes ao precipitado e pobres em cromo, também conveniente a formação da fase intermetálica [28,30,31].

Com a utilização dos elementos de liga como cromo, molibdênio e nitrogênio os aços inoxidáveis tiveram uma melhora na resistência à corrosão por pite em solução contendo cloretos [28,32]. A Figura 3.5 ilustra as principais morfologias dos pites nos aços.

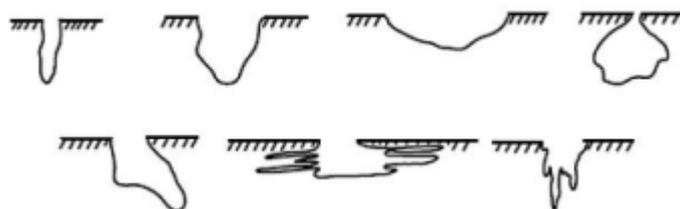


Figura 3.5 Principais morfologias encontradas dos pites em aços [28].

### 3.5 Elementos de liga

Os elementos de liga mais utilizados são o cromo, o molibdênio, o tungstênio, o vanádio, o nióbio, e o nitrogênio. Eles são formadores de carbonetos, ou seja, eles produzem compostos com o carbono, assim como o ferro. Os elementos de liga diminuem a velocidade de transformação da austenita em temperaturas subcríticas, causando, então, maior temperabilidade. As vantagens da adição de elementos de liga são permitir tratamentos térmicos de austêmpera e martêmpera, mantêm um mínimo de formação de trincas resultantes de tensão residuais normalmente produzidas quando o aço passa por resfriamentos mais bruscos [28,33].

#### 3.5.1 Cromo

O cromo é o elemento de liga mais importante para garantir a propriedade de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis, e de promover um endurecimento por solução

sólida. Além disso, ele melhora a resistência dos aços inoxidáveis à fragilização pelo hidrogênio. Os aços inoxidáveis sempre possuem um alto teor de cromo, devido a este elemento resultar em uma maior resistência à corrosão e à oxidação para a maioria dos casos. Quanto mais Cr estiver presente, mais o aço inoxidável será resistente à corrosão e à oxidação [2,33].

### **3.5.2 Níquel**

O níquel aumenta a resistência à corrosão e promove a estabilização da austenita. Com uma estrutura totalmente austenítica, os aços inoxidáveis duplex que possuem aproximadamente 5%, alcançam uma melhora na sua soldabilidade e trabalhabilidade. O efeito do níquel promove um aumento a resistência mecânica e a dureza da ferrita, sem diminuir sua ductilidade e tenacidade, mesmo a baixas temperaturas [2].

### **3.5.3 Molibdênio**

O molibdênio é um elemento de liga que aumenta fortemente a temperabilidade do aço. É adicionado para aumentar a resistência e a dureza do aço em altas temperaturas. Combinando com o cromo, ele se torna útil em diminuir o ataque do aço pelo hidrogênio a temperaturas elevadas, pelo aprisionamento do hidrogênio devido a formação do carboneto de molibdênio e de cromo [2,33].

### **3.5.4 Manganês**

O principal objetivo desse elemento é combinar-se com o enxofre, para formar sulfeto de manganês (MnS), e impedir que se forme o sulfeto de ferro (FeS), o qual fragiliza o aço, principalmente em altas temperaturas [2].

### 3.6 Fragilização por hidrogênio

Nos últimos anos, este assunto tem recebido uma maior atenção. A presença do hidrogênio nos AID afeta a sua integridade estrutural. Existem vários relatos de falhas de equipamentos com o surgimento de trincas prematuras em meios contendo o hidrogênio, seja em processos físicos e/ou químicos, acarretando danos extremos ao material. O hidrogênio em sua fórmula molecular  $H_2$ , ou gás hidrogênio, na superfície do aço é inofensivo. Contudo, a sua dissociação, formando íons de H, capaz de difundir para o interior da liga intersticialmente pela rede cristalina, vai torná-la suscetível ao fenômeno da fragilização pelo hidrogênio (HE). O processo surge por meio de adsorção/absorção do elemento na superfície metálica do material, induzindo o mecanismo de difusão e aprisionamento do hidrogênio em sítios na microestrutura do metal, inclusões não metálicas, deslocamentos, carbonetos etc. Portanto, o fenômeno da fragilização por hidrogênio é um processo que provoca a diminuição da ductilidade pela permeação desse elemento no aço que retorna à condição molecular,  $H_2$ , após o limite de solubilidade ser atingido, gerando campo de tensões, que combinado com esforços mecânico externos levam a ruptura do componente de forma frágil [34,35].

Por possuírem uma microestrutura bifásica de grãos de  $\alpha$  e  $\gamma$ , os AID exibem um mecanismo mais complexo de difusão do hidrogênio. Os valores de difusividade e solubilidade do hidrogênio entre a austenita e ferrita, são apresentados na Tabela 3.1. A difusividade da ferrita é maior comparado com a austenita, e a solubilidade da austenita é superior à da ferrita, em ordem de grandeza [35].

Tabela 3.1 Valores do coeficiente de difusão e solubilidade em fases do AID. Adaptado [35]

Fase	Coeficiente de Difusão H(m <sup>2</sup> /s)	Solubilidade de H (spp mm/N <sup>0.5</sup> )	Temperatura (C°)
Ferrita	$6,0 \times 10^{-11}$	0,033	23
Austenita	$1,4 \times 10^{-16}$	32,51	23

Depois que o hidrogênio se difunde no metal, ele tende a se acumular em vários tipos de locais na microestrutura do AID - como contornos de grão, inclusões, vazios, deslocamentos ou rede de deslocamentos, que são mais sensíveis à nucleação de trincas. Diante disso, nota-se que, o procedimento de difusão do hidrogênio na microestrutura do material

é um processo complexo, que resulta em uma combinação de mecanismos de difusão pela ferrita e austenita [35,36].

Aços que possuem uma alta resistência, estão mais suscetíveis, como os aços temperados, revenidos ou endurecidos por precipitação [34]. Com a realização de ensaios de corrosão, observa-se uma perda de ductilidade, devido à difusão do hidrogênio no material, e o resultado afeta o limite de resistência à tração, porém, não há uma perda aparente de resistência no impacto. Sendo esse ensaio não recomendado para avaliar o grau de fragilização quando o aço for submetido às condições *sour gas*, ou ambientes ácidos, por exemplo [36].

No processo de fragilização pode surgir apenas uma leve degradação das propriedades mecânicas. Nesses casos, a característica é de um fenômeno não permanente, pelo fato de as propriedades podem ser restauradas quando o aço é aquecido em temperaturas menores que 315°C. Caso o aço seja aquecido em temperaturas maiores, pode haver formação de hidrocarbonetos, devido à reação entre o hidrogênio e os carbonetos de ferro ou cromo, que é identificada por ataque de hidrogênio (*hydrogen attack*) [34,36].

Para ocorrer a propagação de uma trinca, uma concentração crítica de hidrogênio necessita ser alcançada em sítios com potenciais para o surgimento dessas. As trincas induzidas por hidrogênio dependem muito das variáveis, como: resistência mecânica do aço, tratamento térmico, microestrutura, temperatura e da composição química do eletrólito (como H<sub>2</sub>S). Fraturas causadas pelo hidrogênio normalmente surgem em temperaturas abaixo de 90°C, sendo mais severas em temperatura ambiente, se caracterizando por uma fratura frágil, que é tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da chapa, associada a inclusões e bandas de segregação. Essas trincas podem aparecer na ausência de tensão e se propagarem na forma de degraus ou linhas, como observado na Figura 3.6. As trincas são nucleadas na região central da chapa do material e se propagam em forma de degraus, podendo apresentar diferentes morfologias, conforme as características microestruturais, distribuição das inclusões e das regiões em que ocorre a propagação [34,37].

Parte dos átomos de hidrogênio, íons formados na superfície do aço, se difunde na rede cristalina, como é mostrado na Figura 3.7, até atingirem sítios preferenciais de

ancoramento, como por exemplo: deslocações, interfaces, inclusões ou contornos. Quando atingem o limite de solubilidade, há formação de moléculas, formando um campo de tensões ao seu redor, podendo ocasionar a nucleação e propagação de trincas, ao longo da direção de constituintes frágeis [37,38].



Figura 3.6 Tubo API 5LX65 com fratura induzida por hidrogênio [39].

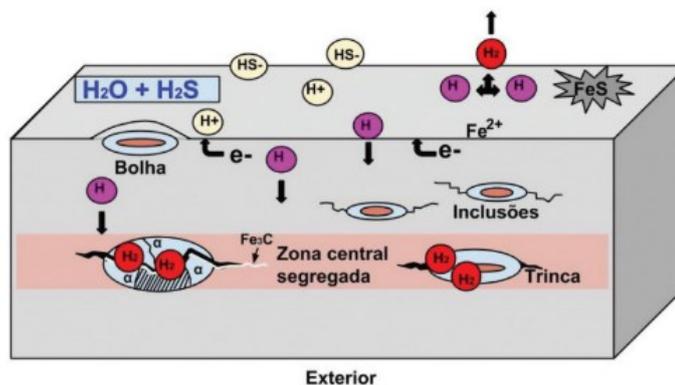


Figura 3.7 Mecanismos da difusão do hidrogênio em um material [40].

Os principais sítios de aprisionamento de hidrogênio são: bandas de segregação na região central do material [39], interfaces de inclusões [41], interfaces de constituintes frágeis [42] e outros defeitos cristalinos [43]. O principal sítio de propagação de trincas é a região central. Geralmente nessa região estão os principais locais de nucleação de trincas e fases frágeis que facilitam a ocorrência de propagação. Para aumentar a resistência do material fragilizado pelo hidrogênio, devem ser tomadas algumas medidas, dentre elas: diminuir a concentração de átomos de hidrogênio adsorvidos, diminuir os sítios preferenciais de ancoramento de hidrogênio para que não seja atingida a

concentração do limite de hidrogênio, a qual provoca a fragilização e controlar a microestrutura formada durante o processamento do aço [38,44,45].

### 3.6.1 Precipitados nos aços inoxidáveis duplex

No decorrer do resfriamento do material nas faixas de temperaturas de 300 a 1000°C podem precipitar outras fases, dentre as fases intermetálicas ou deletérias. Com a permanência dos aços inoxidáveis duplex nessas determinadas temperaturas, devido aos tratamentos térmicos inadequados ou ciclos de soldagem, podem gerar como consequência, a perda de propriedades mecânicas como tenacidade e resistência à corrosão. Como apresentado na Figura 3.8, as regiões de precipitação estão relacionadas com as adições de molibdênio, cromo e tungstênio. A adição desses elementos facilita ao aço inoxidável duplex a formação de fases intermetálicas, sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), além de nitretos, carbonetos e outros [46].

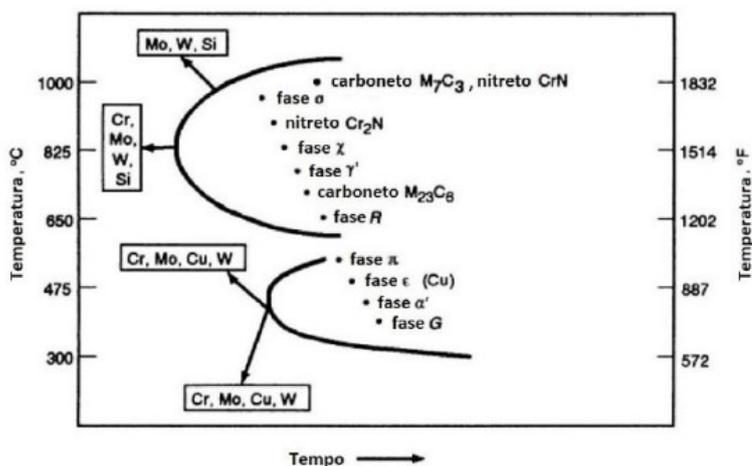


Figura 3.8 Precipitação de fases típicas que podem ocorrer em aços inoxidáveis duplex. Adaptado de [46].

A composição química da liga exerce influência na resistência à corrosão e na cinética de precipitação de intermetálicos. Portanto, os resultados dos efeitos do tratamento de envelhecimento variam com o aço utilizado e o alto teor de elementos pode acelerar a cinética de precipitação de fases intermetálicas.

### 3.6.1.1 Fase sigma ( $\sigma$ )

Entre as fases secundárias que precipitam nos AID, a fase sigma ( $\sigma$ ) é a mais relevante, em razão de sua grande fração volumétrica e por ser uma fase com características dura e frágil. A sua presença aumenta a dureza da liga, reduz tenacidade e ductilidade do material. A formação de fase sigma ocorre em temperaturas entre 650 a 900°C. O começo da precipitação da fase sigma se inicia entre os contornos da ferrita e da austenita. Como analisado na Figura 3.8, observa-se que quanto maior o teor de elementos de liga Cr, Si, Mo e outros elementos, o intervalo da precipitação da liga ocorre um aumento para tempos mais curtos, mas essa análise não se verifica apenas para a fase sigma, mas similarmente para outras fases deletérias também. A fase sigma possui elevada dureza entre 900 a 1000 HV, que ocasiona fragilidade com redução na tenacidade do aço inoxidável. A ferrita também apresenta um teor mais elevado de elementos formadores de fase sigma, o cromo e molibdênio. Diante disso, a precipitação da fase sigma origina-se principalmente pela decomposição da ferrita com a formação da austenita secundária ( $\gamma_2$ ) [47,48,50].

A Figura 3.9 exhibe a precipitação da fase sigma nos contornos da austenita e ferrita, com maior precipitação quando o teor de elementos de liga no AID é maior [48].

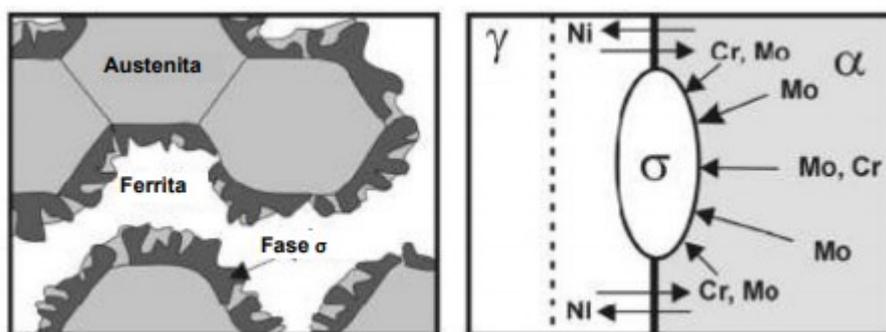


Figura 3.9 Precipitação da fase sigma. Adaptado [48].

### 3.6.1.2 Fase chi ( $\chi$ )

A fase intermetálica chi ( $\chi$ ) é formada na faixa de temperatura de 700 a 900°C, porém em menor quantidade quando se comparada à fase sigma. Essa fase nucleia frequentemente com a fase sigma, entre as interfaces da ferrita e da austenita, e seu

impacto é na diminuição da tenacidade e na resistência à corrosão do AID. Em virtude de precipitarem simultaneamente, existe uma dificuldade de distinção das fases através do microscópio óptico, portanto é utilizada a microanálise no MEV-EDS para a caracterização da fase  $\chi$  [48]. Ainda que a fração volumétrica da fase  $\chi$  não seja muito alta, ela tende a consumir grandes quantidades de molibdênio e cromo da matriz, produzindo juntamente a austenita secundária. Consequentemente, o AID torna-se mais propício à corrosão [49].

### 3.6.1.3 Nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ e $\text{CrN}$ )

Os nitretos de cromo precipitam em temperaturas entre 700 a 900°C, após o resfriamento rápido ou diante de um tratamento térmico isotérmico. Para estabilizar a austenita, o nitrogênio é adicionado ao AID. A solubilidade do nitrogênio é maior na austenita que na ferrita. Portanto, quando o material é submetido a altas temperaturas, de aproximadamente 1040°C, a fração volumétrica da ferrita aumenta, assim como a solubilidade do nitrogênio nessa fase. Subsequentemente, quando acontece o resfriamento rápido, o nitrogênio supersaturado na ferrita não consegue escapar para a austenita, levando a uma precipitação intragranular de  $\text{Cr}_2\text{N}$  em forma de agulhas. A precipitação dos nitretos de cromo reduz a resistência à corrosão por pites. Essa fase costuma precipitar nos contornos de grão em tratamentos isotérmicos [51].

### 3.6.1.4 $\text{M}_{23}\text{C}_6$

O  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  é um carboneto rico em cromo e tem formação com uma estrutura cristalina cfc, e apresenta uma alta solubilidade de ferro e manganês. O carbono poderá ser relativamente alterado por B e N. Sendo uma fase indesejável nos AID devido a sua influência em ocasionar corrosão intergranular, o carboneto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  pode ter um efeito positivo na ductilidade, por dificultar o escorregamento de contornos de grão [6,11,54].

### 3.6.1.5 Austenita secundária ( $\gamma_2$ )

A austenita secundária pode ser desenvolvida por diferentes mecanismos, em tempos relativamente curtos, conforme a temperatura que o AID está sendo submetido.

Abaixo de 650°C, a austenita secundária tem uma composição semelhante à da ferrita remanescente, ocasionando uma transformação adifusional, com características parecidas à formação da martensita [52].

Os AID se solidificam inicialmente na estrutura ferrítica, e em seguida, após ocorrer o resfriamento desta fase, há formação de austenita primária. Na circunstância em que o resfriamento seja rápido, o desenvolvimento da austenita primária é prejudicado, que conseqüentemente, há formação de uma microestrutura metaestável de alta fração volumétrica de ferrita [49]. Após a solidificação da ferrita, a austenita primária é formada em uma temperatura de aproximadamente 1300°C.

A austenita secundária pode ser formada em temperaturas mais baixas, com inúmeros mecanismos possíveis de decomposição, que dependendo da temperatura, ocorre por transformação adifusional (abaixo de 650°C), como precipitados de Widmannstätten (650 - 800°C), por uma reação eutéide  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$  (700 - 900°C) e um processo martensítico. Portanto, a austenita secundária se torna empobrecida em Ni, quando comparada com a austenita primária, e evita o Cr e Mo, que irão contribuir para a formação da fase  $\sigma$  [48].

#### **3.6.1.6 Fase $\alpha'$ ou fragilização à 475°C**

Essa fragilização à 475°C pode acontecer em ligas com teores de cromo entre 15 a 70% em uma faixa de temperatura entre 400 e 550°C, quando submetidas nessas temperaturas por um tempo longo. Conseqüentemente, esse fenômeno aumenta a dureza e a resistência da liga depois de muitas horas de exposição à faixa de temperatura caracterizada. Com o aumento do teor de cromo, diminui-se o tempo necessário para a ocorrência desse fenômeno [53,54].

### **3.7 Textura Cristalográfica**

O conhecimento detalhado da microestrutura permite o entendimento e, na grande maioria das vezes, a previsão das propriedades e do comportamento dos materiais. A caracterização microestrutural tem como objetivo a determinação da estrutura cristalina,

composição química, tamanho, forma e a distribuição de fases. As orientações preferencias têm sido bastante estudadas em virtude dos efeitos importantes sobre as propriedades de produtos comerciais. Um material com uma orientação preferencial terá propriedades direcionais ou anisotrópicas que podem ser desejáveis ou não em função de um uso determinado [55,56].

Os materiais policristalinos são constituídos de pequenos cristais, que são conhecidos como grãos, dos quais são diferenciados uns dos outros por fronteiras, designadas de contornos de grãos. Grande parte dos materiais policristalinos possuem grãos com tamanho médio de 1  $\mu\text{m}$  a 1mm. A forma em que os planos atômicos em um cristal estão posicionados em relação a uma referência física é denominada orientação cristalográfica. Utiliza-se o termo textura aleatória para ausência de orientação preferencial. Uma componente é representada por uma orientação cristalina ideal que é próxima da qual as orientações de um razoável volume do material. A Figura 3.10 mostra um exemplo de um material com e sem textura [56].

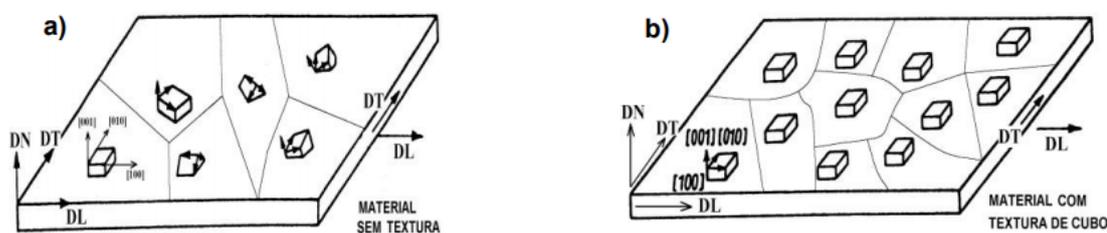


Figura 3.10 Material com orientação dos cristais ao acaso (sem textura). (b) material com textura de cubo [55].

Uma microestrutura refinada gera uma melhoria nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex. Por meio de um adequado processamento termomecânico, é possível obter um refinamento de grão. Esse processo pode ser laminação a quente ou a frio do material, e irá determinar também o desenvolvimento da textura cristalográfica [54].

Na grande maioria dos materiais, existe um padrão nas orientações cristalográficas e uma capacidade para a ocorrência de determinadas orientações, que são geradas durante a solidificação de um metal, e em seguida, por processos termomecânicos [7,55].

Cada grão em um agregado policristalino possui orientação cristalográfica diferente de seus vizinhos, ou seja, os planos e direções cristalinhas possuem orientação espacial diferente de grão para grão [56].

As representações utilizadas para se analisar as texturas cristalográficas em um material são por meio de componentes ou fibras. Para a representação da distribuição de orientações, as componentes de texturas são utilizadas em uma pequena quantidade de orientações específicas. Na representação de fibras parciais, uma faixa de orientações que se encontram limitadas a um determinado grau de liberdade (rotação) com relação a um eixo que é fixo. As fibras podem ser definidas em termos dos eixos ortogonais da amostra ou em termos de coordenadas cristalográficas [57,58].

Para definir as orientações da textura cristalográfica em uma chapa laminada, utiliza-se a notação pelos índices de Miller  $\{hkl\}$  e considera as direções ortogonais: direção de laminação (RD, *rolling direction*), direção normal (ND, *normal direction*) e direção transversal (TD, *transversal direction*), como observado na Figura 3.11. Diante disso, a componente textura é apresentada por um plano cristalográfico  $\{hkl\}$  de grãos paralelos à superfície da amostra, a direção cristalográfica  $\langle uvw \rangle$  desses grãos que é paralela à direção de laminação [59].

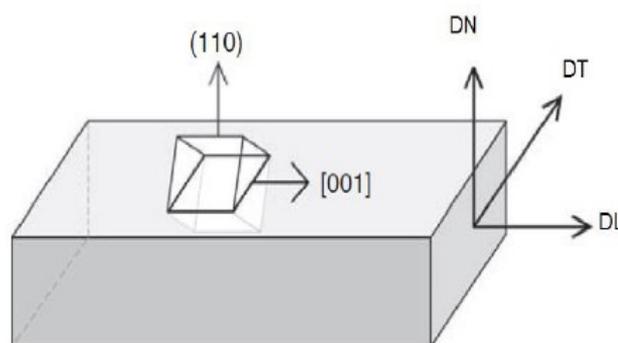


Figura 3.11 Representação esquemática da relação entre a amostra de cristal e dos eixos para orientação Goss (110) [001]. A normal (110) é paralela ao DN e [001] é paralelo ao eixo DL [7].

Para que ocorram alterações na textura de deformação, o material passa pelo tratamento térmico de recozimento após o processo de laminação. O tratamento em temperaturas mais baixas, em que ocorre apenas a ativação do fenômeno de recuperação, haverá uma pequena ou nenhuma modificação na textura. Já em temperaturas mais altas,

em que ocorre o processo de recristalização, há o aparecimento de uma nova textura, denominada textura de recristalização. O subsequente crescimento normal de grão não estimula alterações significativas na textura formada. Contudo, caso ocorra a recristalização secundária, uma textura diferente da deformação e recristalização poderá ser originada [55].

### 3.7.1 Representação da textura cristalográfica

Através da técnica de difração de elétrons retroespalhados EBSD (*Electron Backscattered Diffraction*) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é possível realizar o estudo da cristalografia dos metais.

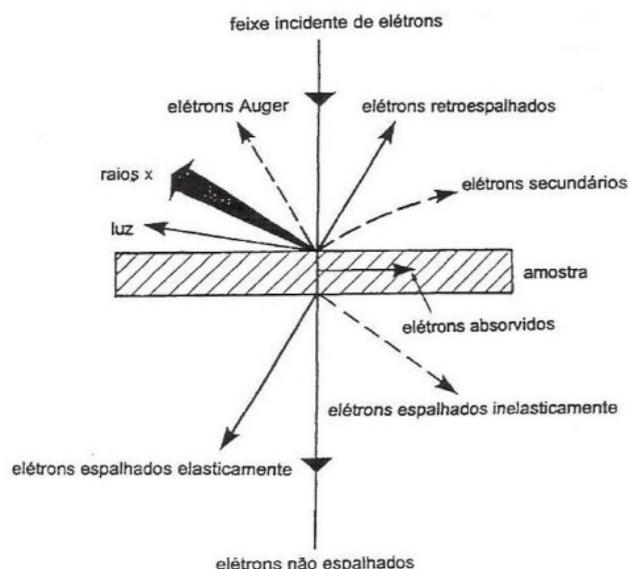


Figura 3.12 Diagrama esquemático ilustrando a interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida e a emissão de diversas espécies [60].

Essa técnica possibilita que milhares de grãos possam ser observados simultaneamente, partindo da determinação da orientação individual de cada grão. Quando o material é analisado, o feixe de elétrons incide sobre a amostra, produzindo vários eventos, tais como emissão de elétrons secundários, de elétrons de Auger, retroespalhados, absorção e transmissão de elétrons, emissão de raios x e de luz. Todos esses acontecimentos são utilizados para obter informações sobre o material, como observado na Figura 3.12 [55].

Diante disso, essa Dissertação usou a técnica de EBSD, com objetivo de coletar os aspectos morfológicos da microestrutura, quanto os cristalográficos.

### **3.7.2 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)**

Com objetivo de ter uma determinação da microestrutura e caracterização cristalográfica de metais, a técnica de EBSD consiste em um sistema que é acoplado ao MEV, em que se posiciona a amostra dentro da câmera do instrumento. Um feixe que incide vai gerar um espalhamento de elétrons formando bandas em uma tela de fósforo. A inclinação busca encurtar o percurso dos elétrons retroespalhados e aumentar a proporção de elétrons capazes de difratar e escaparem da superfície para produzirem a difração na amostra [7,58,61].

A incidência desses elétrons sobre uma tela fosforescente, emite sinais que são capturados por uma câmera de vídeo e enviados na forma de um mapa de EBSD através de um processador de imagens. A imagem passa por um sistema de pré-processamento de sinal, que tem como objetivo uma redução de ruído, a subtração do fundo incoerente e o aumento de contraste. Em seguida, a imagem é enviada a um sistema de identificação automática dos padrões captados. O padrão de difração é constituído a partir da interação dos elétrons com os planos cristalográficos da amostra, dando origem a um conjunto de linhas paralelas titulada de linhas de Kikuchi, a distância entre cada par de linhas é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar da respectiva família de planos, os resultados são característicos de cada estrutura cristalina presente, e o mapeamento e a identificação dos ângulos formados entre essas linhas fornece a distribuição cristalográfica de acordo com os índices de Miller, facilitando a interpretação dos mapas gerados. As Figuras 3.13 e 3.14, respectivamente, ilustram a indexação das orientações cristalográficas através dos padrões de Kikuchi e mostram os principais componentes do EBSD [55,60,62].

Com a obtenção das imagens via EBSD, é possível obter diferentes tipos de mapas fundamentados nas orientações pontuais e que possibilitam a constatação da orientação cristalográfica local, morfologia e condição da subestrutura. Dentre esses mapas, um dos primeiros que deve ser traçado após obtenção de uma varredura de EBSD é o mapa

relacionado ao índice de qualidade (IQ), em que se tem uma escala cinza que é destinada a cada ponto, do branco para o mais alto índice e do preto para o mais baixo. Com isso, a análise desse mapa de índice de qualidade pode revelar eventuais descontinuidades na microestrutura [62].

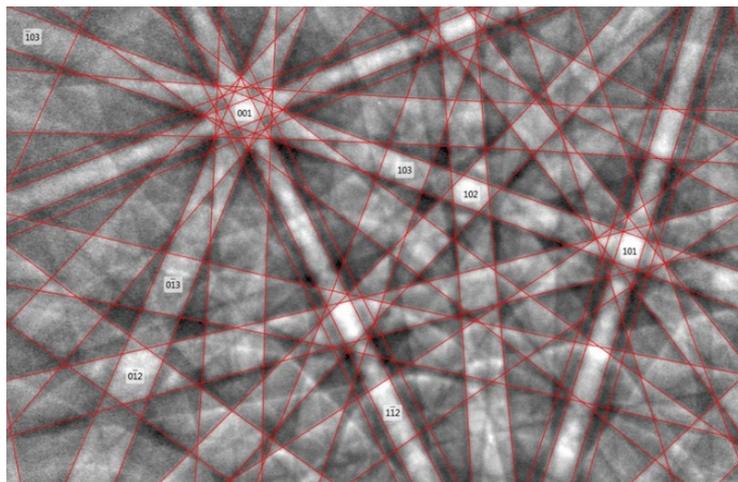


Figura 3.13 Indexação das orientações cristalográficas através dos padrões de Kikuchi [63].

Outro mapa que o EBSD pode fornecer é a figura de polo, obtida com análise de alguns poucos a centenas de grãos, que se diferencia das figuras de polo obtidas a partir da difração de raios-x, na qual milhares de grãos geram uma figura de polo. A figura de polo inversa, os pontos da difração de elétrons são agrupados em um mapa e são coloridos de acordo com a direção cristalina paralela a direção normal da amostra, com fundamento no triângulo unitário de referência [61].

### 3.7.3 Software OIM™ de análise de imagem (EBSD)

Desenvolvido pela empresa norte-americana AMETEK-EDAX®, o software é uma ferramenta *offline* com recursos praticamente ilimitados no que se menciona a análise de dados nas digitalizações obtidas por EBSD. Diante disso, os mapas e gráficos gerados pelo EBSD são utilizados para diversas avaliações e características microestrutural do material. A relação de alguns tipos de mapas disponíveis e os

parâmetros de análises utilizados podem ser observados na Tabela 3.2. O software OIM™ define os limites de um grão por meio de um algoritmo que atravessa, ponto a ponto, toda a extensão da amostra, de modo agrupar os conjuntos de pixels adjacentes e orientados de modo semelhante. Então, diante de cada pixel analisado, são observados todos os seus vizinhos do mesmo modo de estabelecer os ângulos de desorientação entre eles [65,66].

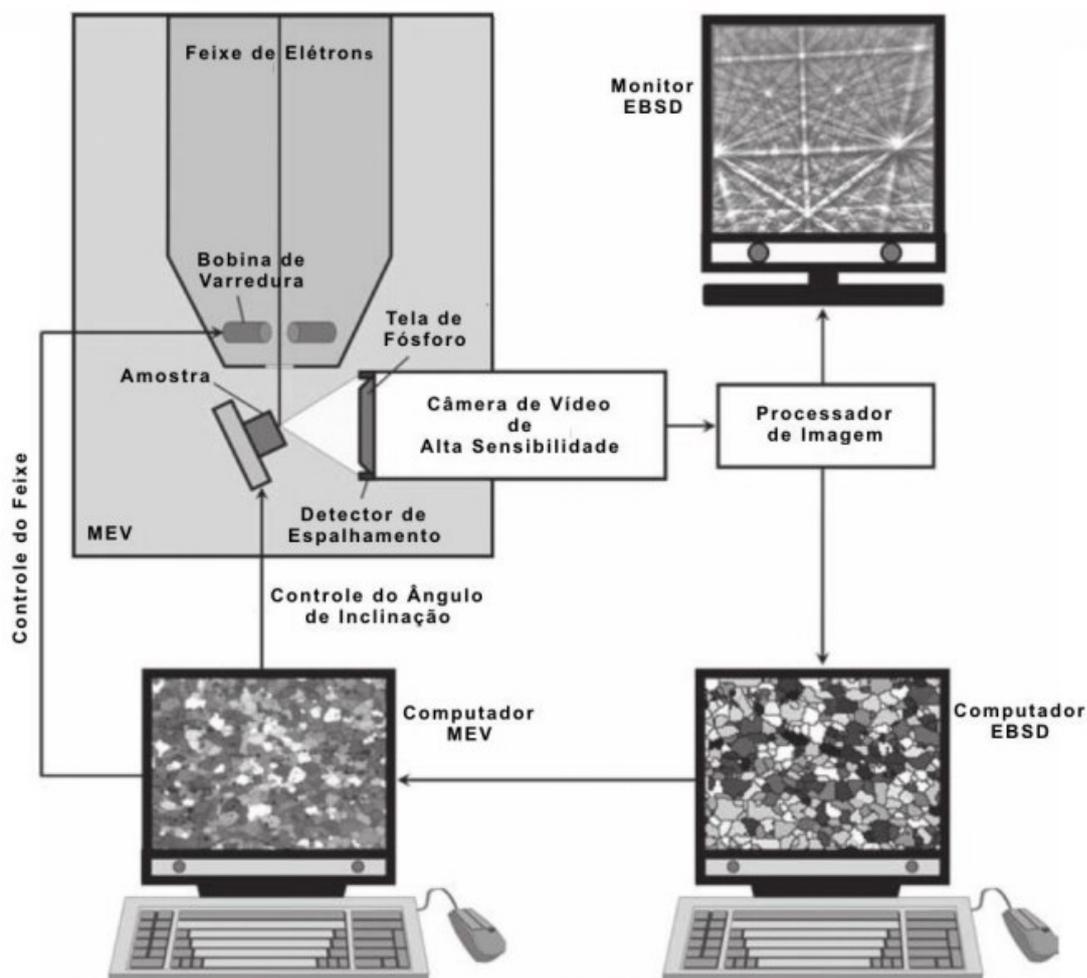


Figura 3.14 Principais componentes que constituem o EBSD [64].

Tabela 3.2 Classificação e tipo de mapas e gráficos obtidos pelo software OIM™. Adaptado de [67,68]

<b>Classificação</b>	<b>Tipos de mapas</b>	<b>Parâmetros analisados</b>
Mapas escalares independentes da orientação	<i>CI - ConfidenceIndex</i>	Qualidade de imagem padrão Kikuchi
	<i>IQ - Imagem Quality</i>	Confiabilidade do padrão de Kikuchi indexado
	<i>Fit</i>	Desvio angular médio entre as bandas de Kikuchi
Gráficos baseados no tamanho de grão	<i>GS - GrainSize</i>	Tamanho dos grãos em micrometros
	<i>Grain Shape Major Axis</i>	Contorno dos grãos com maior diâmetro
	<i>Grain Shape Minor Axis</i>	Contorno dos grãos com menor diâmetro
Mapas baseados na desorientação Cristalográfica	<i>GAM - GrainAverageMisorientation</i>	Desorientação média do grão em relação à vizinhança
	<i>GOS - GrainOrientation Spread</i>	Espalhamento de orientação dos grãos
	<i>KAM - Kernel AverageMisorientation</i>	Distribuição da desorientação local baseada em uma desorientação média
Mapas baseados na Orientação Cristalográfica	<i>PF - Pole Figure</i>	Distribuição de orientação exibida na forma de polo
	<i>IPF - Inverse Pole Figure</i>	Orientação do grão em relação a uma referência
	<i>ODF - OrientationDistributionFunction</i>	Intensidade e distribuição das orientações em $\phi_1$ , $\phi_2$ e $\Phi$
Gráficos baseados no contorno de grão	<i>CSL Boundary</i>	Números de sítios coincidentes entre duas redes sobrepostas
Mapas relacionados às propriedades do material	<i>Taylor Factor</i>	Resistência à deformação do grão
	<i>Schmid Factor</i>	Tensão resolvida no sistema de deslizamento do grão
	<i>Elastic Stiffness</i>	Rigidez elástica do grão em relação a uma referência

### 3.7.4 Qualidade de imagem (IQ)

A característica de qualidade de imagem fundamenta-se em uma medida escalar, que é a derivada da transformada de Hough, e reproduz a nitidez do padrão de difração de elétrons retroespalhados [65]. As linhas de Kikuchi são nítidas e exibem picos de Hough mais altos quando comparados às regiões difusas do padrão EBSD difratado. Devido aos fatores como o tipo de material, grau de deformação da rede, distribuição de defeitos cristalinos e presença de fases e inclusões, a qualidade de imagem é afetada [66].

A caracterização dos mapas de IQ permite diferenciar regiões deformadas, por possuírem uma maior densidade de deslocamentos, gerando uma redução do contraste das bandas de Kikuchi. Por seu turno, as áreas recristalizadas apresentam-se de forma mais nítida e clara [65,66].

### 3.7.5 Figura de polo inversa (IPF)

Os mapas de figura de polo inversa IPF são figuras que representam os índices  $\langle uvw \rangle$  em conjunto a um padrão onde existe a presença de um alinhamento preferencial de um eixo cristalográfico. Existem casos que a textura não mostra uma simetria de fibra duas ou mais IPF devem ser combinadas [67,69].

O padrão IPF é definido por um triângulo estereográfico, que é introduzido no canto inferior direito da imagem, em que cada orientação individual dos cristais é assinalada por um código de cores ou linhas de isofrequência, como observado na Figura 3.15 [66,68].

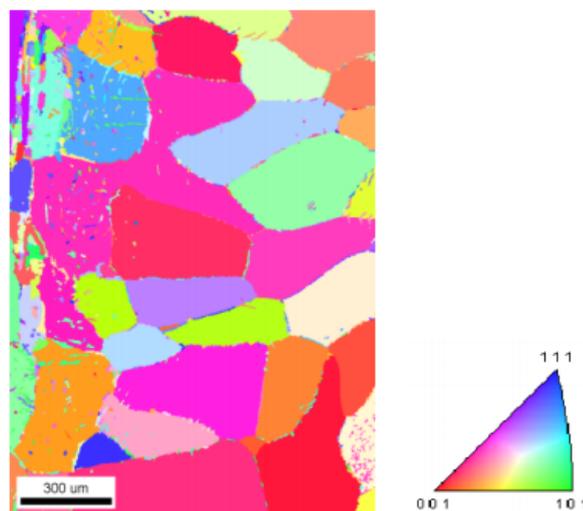


Figura 3.15 Classificação e tipo de mapas e gráficos obtidos pelo software OIM<sup>TM</sup>. Adaptado de [9,67,68].

## CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

O aço utilizado nesse trabalho foi o aço inoxidável duplex tipo 2205 na forma de tiras com 100 mm de largura por 150 mm de comprimento e uma espessura de 4,1 mm, cuja composição química é determinada na Tabela 4.1. O aço na condição de fornecimento foi submetido a um recozimento de homogeneização a 1050°C, durante 3 min e resfriado em água, realizado na siderúrgica fornecedora.

Tabela 4.1 Composição química do aço inoxidável 2205.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Cu
Peso %	0,013	1,81	0,38	22,45	5,31	0,02	0,0005	2,63	0,24

### 4.1 Laminação a Frio e Recozimento

A laminação a frio foi realizada por meio de múltiplos passes na direção de laminação, com o laminador da marca *Fröhling*, a uma velocidade de 6,5 m/min. A amostra laminada a frio teve uma redução de espessura de 60%, na qual foi alcançada com 9 passes, até atingir uma espessura de 1,64mm, como observado na Tabela 4.2. O laminador está instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. Em seguida, com a utilização de um forno mufla do modelo *Linn Elektro Therm*, foram executados dois tratamentos de recozimento. O primeiro foi realizado a 850°C por 24 h, e o segundo a 1100°C por 2 h com o objetivo de adquirir homogeneidade na microestrutura.

Tabela 4.2 Plano de passes da laminação a frio da chapa do aço inoxidável 2205

Passe	Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	Deformação por passe (%)
1	4,12	3,86	8,29
2	3,86	3,54	7,34
3	3,54	3,28	9,15
4	3,28	2,98	10,07
5	2,98	2,68	10,82
6	2,68	2,39	13,39
7	2,39	2,07	11,59
8	2,07	1,83	11,59
9	1,83	1,64	10,38

As amostras laminadas a frio foram fracionadas em quadrados de 10X10 mm.

## 4.2 Tratamento Térmico de Recozimento

Depois da laminação, as amostras foram encaminhadas para a rota de processamento do tratamento térmico, em condições isotérmicas, e recozidas em uma temperatura de 1100°C por 2 h, em um forno estacionário tipo mufla *Linn Elektro Therm* (no Laboratório de Tratamentos Térmicos DEMET-UFMG) com o desígnio de eliminar o efeito da deformação no processo de laminação e retornar a microestrutura à condição inicial de ferrita e austenita. O processo de recozimento foi realizado, em seguida, as amostras são resfriadas em ar. O aço inoxidável desse trabalho possui uma tendência para formar  $\alpha'$ -martensita devido a deformação a frio, por esse fato, foi efetuado o recozimento na temperatura de 1100°C no período de 2 h para assegurar que o material fosse livre de  $\alpha'$ -martensita. Por outro lado, aços inoxidáveis duplex tem forte propensão para formação de fases deletérias, como fase  $\sigma$ ,  $\chi$ , carbonetos e nitretos. Essa formação ocorre entre 600 a 950°C; sendo a faixa de temperatura entre 800 a 850°C a que apresenta uma cinética mais rápida [6,8]. Com base na Figura 4.1, que ilustra o diagrama de fases realizado no Thermocalc<sup>®</sup> para o AID 2205, foi calculado de acordo com a composição química fornecida na Tabela 4.1, a temperatura e o tempo foram escolhidos conforme o diagrama para elaborar uma fração aproximadamente igual de austenita e ferrita e observar as fases deletérias.

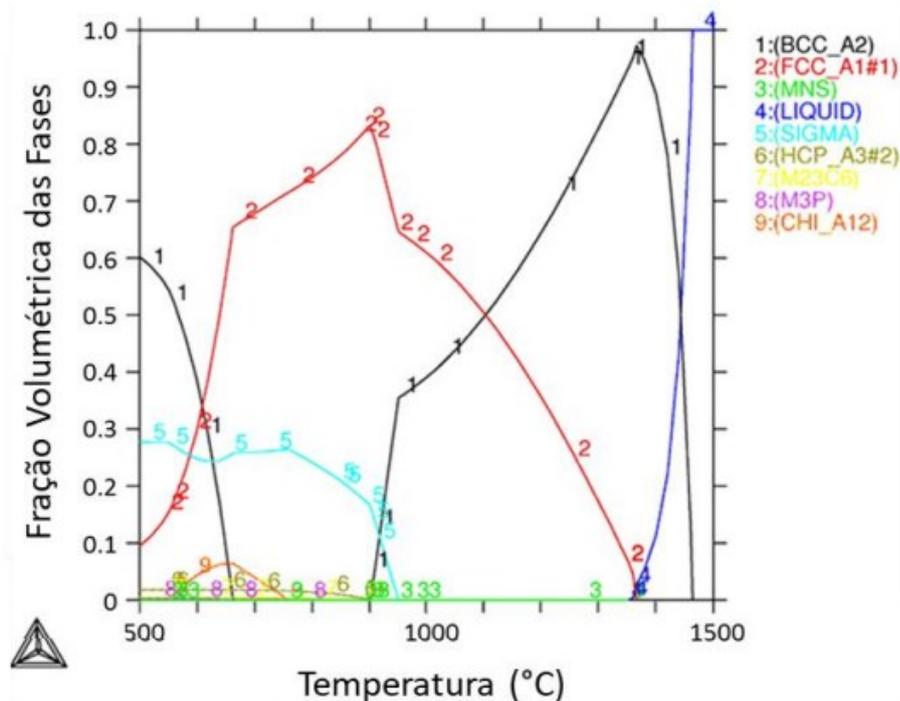


Figura 4.1 Diagrama de fases calculado no ThermoCalc® para o AID 2205.

### 4.3 Preparação metalográfica

De acordo com o procedimento metalográfico convencional, as amostras foram preparadas com corte, embutimento a quente com resinas termofixa à base de cobre e baquelite, em prosseguimento, foram cuidadosamente lixadas com 8 tipos de lixas (#100, #240, #320, #400, #600, #1000 e #2400) e polidas com pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

Para revelar a microestrutura do material, as amostras foram atacadas com um reativo químico Behara, em uma solução de estoque (com 48 g de bifluoreto de amônia, 800 mL de água destilada, 400 mL de ácido clorídrico) e uma solução de ataque (100 mL de solução de estoque e 1 g de bissulfito de potássio). O ataque foi aplicado com um chumaço de algodão e um tempo de aplicação de aproximadamente 5 s.

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por meio de micrografias ópticas (MO), eletrônicas de varredura (MEV), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e microscópio eletrônico de transmissão (MET). Usou-se

também o microscópico eletrônico de transmissão (MET). As amostras foram retiradas na seção longitudinal à direção de laminação ao longo da espessura (plano ND-RD).

#### **4.4 Análise via difração de elétrons retroespalhados (EBSD)**

As análises de orientações cristalográficas por EBSD (*Electron Back-Scattering Diffraction*) foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, no DEMET da UFMG, para a investigação da microestrutura e microtextura do material estudado. As amostras previamente preparadas, em seguida, analisadas, antes do ataque químico com Behara, e junto com um polimento adicional, que teve como um auxílio de uma politriz automática *Minimet* da marca *Struers*, polidas por um tempo médio de 90 min. Então, utilizou-se um pano OP-Chem da marca *Struers*, em que as amostras foram sujeitas a uma solução contendo 30,0 ml de sílica coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ . Então, as amostras foram submetidas a um polimento automático nas mesmas condições anteriores com uma solução OP-S em um tempo de aproximadamente 10 min.

As análises foram feitas no microscópico eletrônico de varredura (MEV) FEI modelo Inspect S50 com difração de elétrons retroespalhados (EBSD) EDAX-TSL [68].

#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Para as análises no microscópio eletrônico de transmissão (MET), as amostras foram desbastadas em lixas de 100# a 1200# e polidas com pasta diamante até atingirem folhas finas com espessuras abaixo de 80  $\mu\text{m}$ . Em seguida, retirou-se, a partir dessas lâminas, por estampagem, pequenos discos com 3 mm de diâmetro. Esses discos então foram polidos quimicamente com a ajuda do equipamento Tenupol-5 (marca *Struers*), quando passaram por um jato de eletropolimento em uma solução contendo 5% de ácido perclórico e 95% de metanol, com uma tensão de 20 V a uma temperatura entre -30 e -20°C. Então, as lâminas foram examinadas em um microscópio Tecnai G2-20 – Super Twin FEI, operando a 200 kV. Ambos os equipamentos utilizados estão instalados no Centro de Microscopia da UFMG.

#### 4.6 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para a identificação e quantificação das fases. Foi realizada em um difratômetro Panalytical, do modelo Empyrean, com uma radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), varrendo ângulos de 10 a 120° em passe de 0,02° com intervalo de 1 s instalado no laboratório de Difração de Raios-X do DEMET- UFMG.

#### 4.7 Textura cristalográfica

A avaliação da textura cristalográfica via EBSD foi realizada por meio de software TSL-OIM<sup>TM</sup>. A densidade e a distribuição das orientações cristalográficas foram definidas por figuras de polo inversas (IPF), de modo de se conhecer as texturas de presentes no aço estudado. As seções do espaço de Euler foram formadas em termos do sistema de notação de Bunge ( $\Phi$ ,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ ), para avaliação da intensidade das componentes de textura em duas dimensões. Para avaliação na fase da austenita  $\phi_2$  com os ângulos de 0°, 45° e 65° e na fase da ferrita, foi utilizado a seção com  $\phi_2$  constante (45°). Os valores de  $\phi_2$  foram determinados com base nos ângulos que refletem a melhor visualização da respectiva textura nas fases equivalentes. Um MEV com filamento de W foi utilizado com uma tensão de aceleração de 20 kV e um diâmetro de sonda de 200 nm. A amostra foi inclinada em um ângulo de 70° e usada a um passo de 0,1  $\mu$ m com formação de imagem em uma grade hexagonal. O software OIM<sup>TM</sup> (*Orientation Imaging Microscopy*) foi utilizado para coletar, analisar e calcular os padrões de difração do sistema EBSD. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) também foi usado para o reconhecimento da superfície de fratura, fractografias.

#### 4.8 Comportamento mecânico

O comportamento mecânico das amostras foi avaliado por meio de ensaios de tração e microdureza Vickers em amostras na condição de fornecimento, laminada a frio e recozidas. Os testes de dureza foram realizados no instrumento Future Tech FM700. Com a finalidade de garantir maior precisão nos resultados, foram realizadas 20

indentações ao longo das regiões centrais da seção longitudinal das amostras; aplicando-se uma carga de 2,98 N (0,3 kgf) por um tempo de carregamento de 10 s.

Os ensaios de tração foram utilizados no sentido de caracterizar as propriedades mecânicas. Foram usinados corpos de prova sub-size no plano RD-TD na RD por meio de eletroerosão a fio, conforme a norma ASTM A370-14, e submetidas ao ensaio de tração em triplicata com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$  em uma máquina Instron modelo 5582. O limite de escoamento, limite de resistência, alongamento total, foram determinados em todas as condições.

Após o ensaio de tração, observaram-se possíveis alterações microestruturais com a deformação plástica do material, o que, eventualmente, revelaria transformação de fases induzida por deformação no plano de laminação do CP. A Figura 4.2 ilustra a retirada de amostras para metalografia no CP de tração.

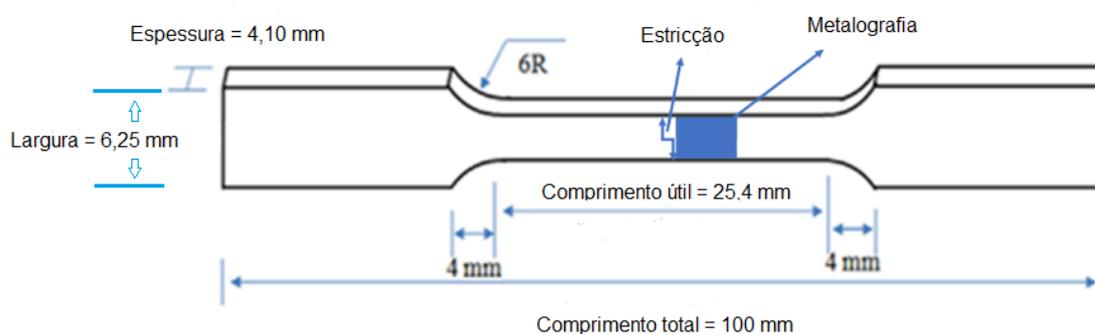


Figura 4.2 Esquema de retirada de amostras para metalografia no CP de tração.

#### 4.9 Caracterização da Interação do Aço com o Hidrogênio

A extração por fusão foi utilizada para definir a concentração total de hidrogênio no aço. A largura e o comprimento das amostras foram 6 e 8 mm, respectivamente. A redução da espessura foi para 1,5 mm, alcançada por esmerilhamento. O hidrogênio foi carregado nas amostras por meio de carga eletroquímica em uma solução de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com 1g/L de tiouréia  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  a uma densidade de corrente de  $0,8 \text{ mA/cm}^2$ . A amostra de AID atuou como cátodo, enquanto as folhas de platina, presente nos dois lados da

amostra, foram usadas como ânodo. Essas condições já foram usadas em outro trabalho [72].

A análise de hidrogênio foi realizada na temperatura de 1550°C, em que a amostra pré-pesada foi colocada em um forno de pulso do modelo Galileo G8 para aquecimento e com uma condutividade térmica com detector para a percepção do hidrogênio. A amostra aquecida libera H como H<sub>2</sub> gasoso, que é absorvido por um fluxo de N<sub>2</sub>. Essa mistura é então conduzida a uma célula de medição de condutividade térmica. Baseado na variação da condutividade térmica entre o N<sub>2</sub> e a mistura de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. O cálculo da quantidade de hidrogênio é realizado pelo software.

A degradação mecânica induzida pelo hidrogênio foi avaliada em testes de tração nas amostras sem (ao ar) e com carregamento de hidrogênio por 24 h com carga contínua de hidrogênio durante o teste de tração (*in situ*) para evitar a fuga desse produto. Os testes de tração foram feitos a uma taxa de deformação de 0,001 s<sup>-1</sup>. O alongamento foi definido em mm, uma vez que a determinação da tensão não foi possível devido a requisitos experimentais para realizar o carregamento de hidrogênio e o teste *in situ*. As amostras de tração, com uma seção de 75X10X1.5 mm, foram carregadas com hidrogênio da mesma maneira que para a extração por fusão.

Também foi executado o teste de dobramento *in-situ* complementar, conforme Figura 4.3. Pinson et al. [69], recentemente avaliaram com sucesso a sensibilidade a fragilização ao hidrogênio de materiais de baixa ductilidade e alta resistência por esta técnica de dobramento *in situ*. Para isso, foi aplicada uma velocidade de carregamento transversal constante de 1 mm/min em amostras em forma de tiras (80X24X1,4 mm) sem e com carregamento de hidrogênio *in-situ*. Para a condição *in situ*, as amostras também foram pré-carregadas por 24 h, semelhantes aos testes de tração.

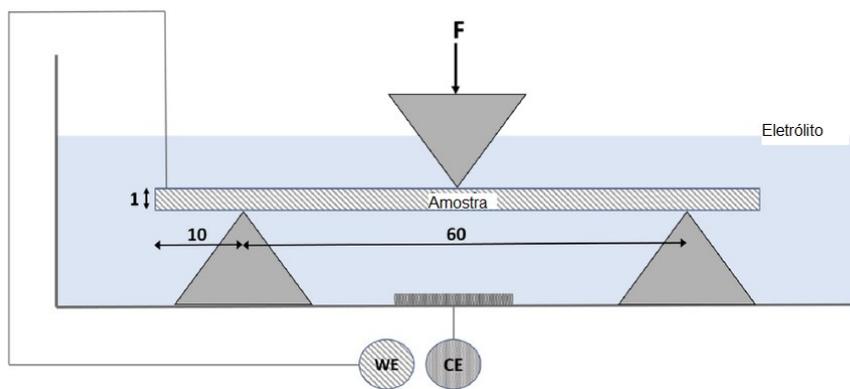


Figura 4.3 Desenho esquemático (dimensões em mm) da configuração do teste de dobramento *in situ*. Eletrodo de trabalho = WE, contra eletrodo = CE (platina).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Carregamento Eletroquímico de Hidrogênio e sua Quantificação

Na Figura 5.1 foram plotados os resultados obtidos pelo método extração por fusão, na qual se observa uma baixa saturação de hidrogênio, em torno de 11 wppm, no aço envelhecido. A Figura 5.1 mostra o teor de hidrogênio (wppm) medido pela extração por fusão no AID 2205 envelhecido e recozido, após diferentes tempos de carregamento. O teor de hidrogênio claramente aumentou em função do tempo de carregamento, que é resultado da difusão do hidrogênio na massa da amostra. A saturação ainda não foi alcançada após 24 h de carregamento eletroquímico de hidrogênio à temperatura ambiente, como se observa uma tendência claramente crescente. Para comparação com um AID, cuja microestrutura é formada por  $\gamma/\alpha$ , porém com a mesma composição química estudada em um trabalho anterior [70]. A concentração de hidrogênio foi reduzida em grande parte pelo tratamento de envelhecimento aplicado (850°C por 24 h) para tempos de carregamento semelhantes. Uma vez que o coeficiente de difusão de austenita era menor que o da ferrita e a amostra envelhecida continha uma fração de austenita maior (60% versus 38%, Tab. 5.1), a velocidade global de difusão da amostra envelhecida foi em grande parte reduzida [35,71]. Além disso, a difusão de hidrogênio na fase  $\sigma$  também é mais lenta que na ferrita [71]. Devido à menor difusão média, o hidrogênio não conseguiu chegar à profundidade na amostra envelhecida como na amostra recozida do mesmo aço, explicando sua menor concentração de hidrogênio nos tempos de carregamento aqui apresentados. A quantidade de hidrogênio na amostra após 24 horas de carregamento (11,5 wppm, Fig 5.1) foi considerada suficiente para a avaliação de sua influência sobre as propriedades mecânicas.

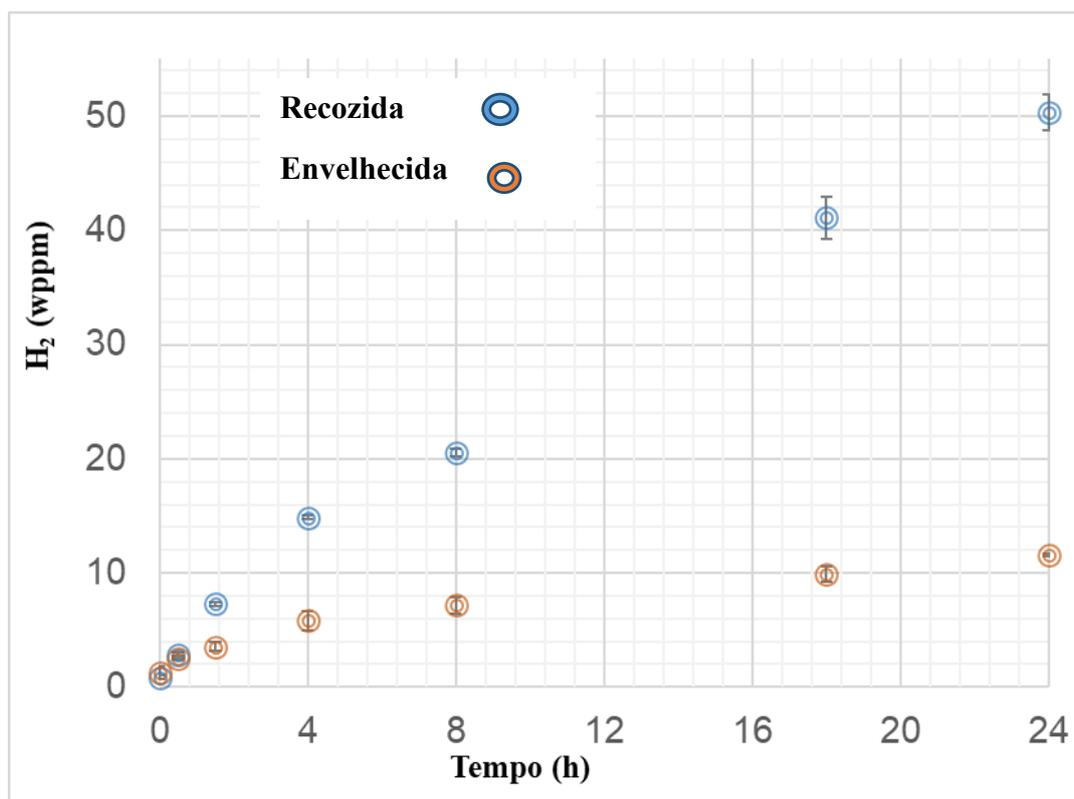


Figura 5.1 Influência do tempo de carregamento na concentração de hidrogênio para amostras do aço inoxidável duplex 2205 laminadas a frio com 60% de redução de espessura e recozidas a 1100°C por 2 h e a 850°C por 24 h.

Na Figura 5.2 são plotados os teores de hidrogênio (wppm) em função da temperatura de aquecimento (espectro TDS) após carregamento de hidrogênio até 24 h em amostras do aço inoxidável duplex 2205 laminadas a frio com 60% de redução e recozidas a 1100°C por 2 h e a 850°C por 24 h.

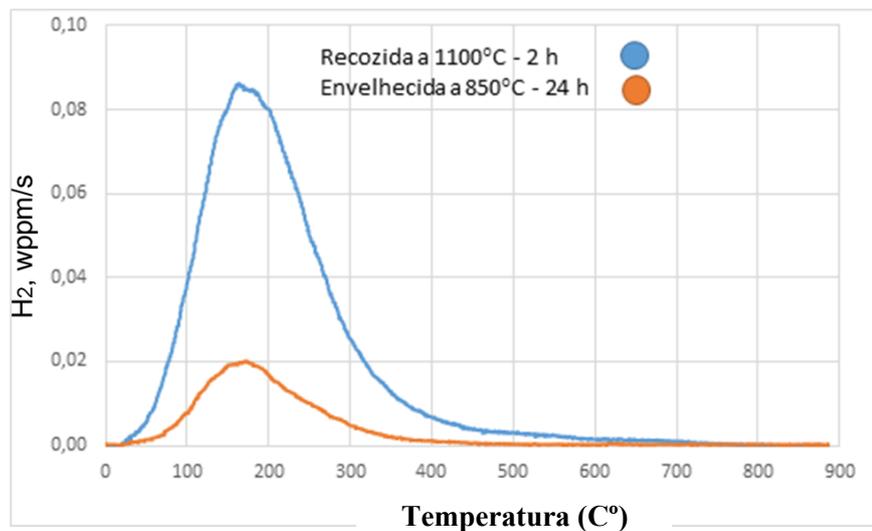


Figura 5.2 Conteúdo de hidrogênio (wppm) em função da temperatura de aquecimento (espectro TDS) após carregamento de hidrogênio durante 24 h em amostras do aço inoxidável duplex 2205 laminadas a frio com 60% de redução e recozidas a 1100°C por 2 h e a 850°C por 24 h.

O método de espectrometria de dessorção térmica (TDS) funciona de forma eficaz para a identificação de diferentes locais de encapsulamento e para a medição da energia e densidade vinculadas a esses sítios [43]. Uma análise da liberação completa (dessorção) permite que o hidrogênio difusível dissolvido na matriz do aço e o hidrogênio aprisionado sejam diferenciados. O hidrogênio aprisionado consistiu principalmente daquele dissolvido na fase austenita e interfaces (contorno de grão e fases precipitadas-matriz) [42,43]. Com os resultados obtidos pelo ensaio de TDS, observa-se uma menor liberação de hidrogênio no material envelhecido em comparação ao estado inicial, o que já era esperado pela baixa concentração de hidrogênio na mesma. No entanto, pode-se analisar também que não houve alteração no pico de liberação de hidrogênio, mostrando que a presença da fase sigma não interferiu nas armadilhas de hidrogênio presentes no material.

A amostra recozida contém mais hidrogênio em comparação com a amostra envelhecida. Esse fato está ligado a quantidade de austenita alcançada em 24 h de envelhecimento. O AID envelhecido contém mais austenita,  $V_v = 60\%$ , (Tabela 5.1) Além disso, a difusão é mais rápida na ferrita (condição recozida) [12,35]. Na amostra envelhecida, a ferrita se transforma em grande parte em fase sigma [21,72,73].

Os resultados dos ensaios de tração podem ser observados na Figura 5.3, na qual a curva de cor cinza é referente ao material sem carregamento com hidrogênio, e a curva amarela corresponde ao material carregado com hidrogênio. Não foi observada nenhuma variação das propriedades entre as duas condições, tendo em vista que o material sem hidrogênio já estava fragilizado devido à precipitação das fases deletérias, principalmente as fases  $\sigma$  e  $\chi$ .

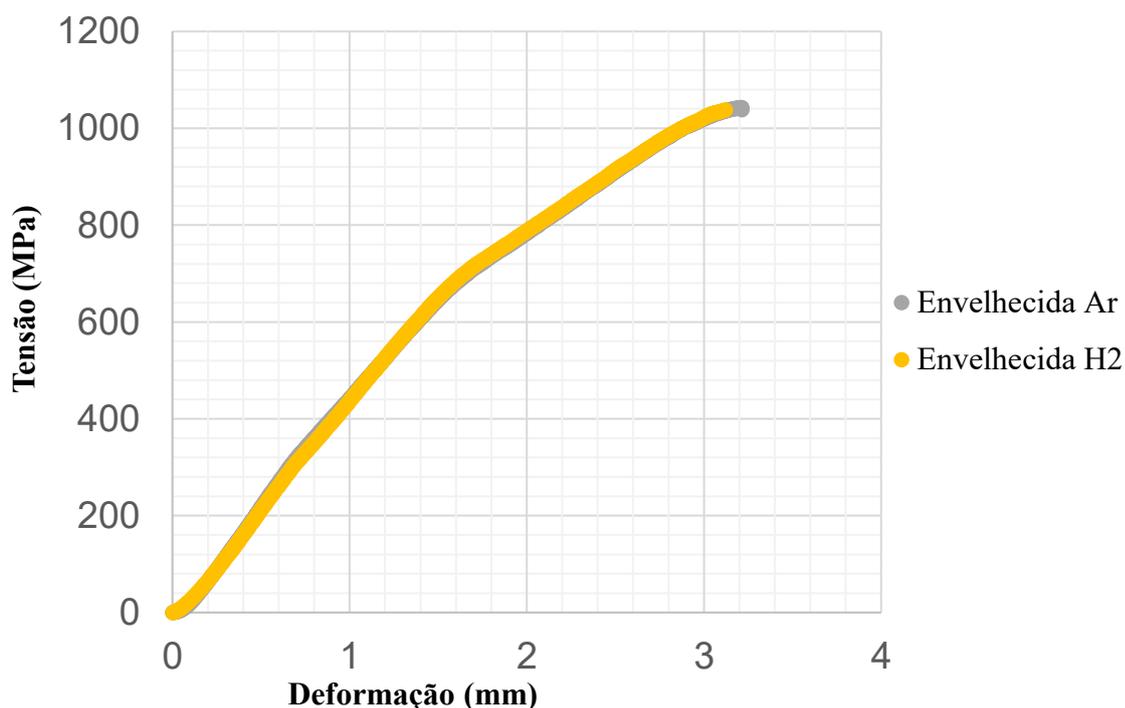


Figura 5.3 Curva de tração convencional para as condições de laminação a frio com 60% de redução, seguida de envelhecimento a 850°C por 24 h; e após carregamento com hidrogênio.

## 5.2 Difração de Raios-X

Na Figura 5.4 são mostrados os difratogramas das amostras do AID 2205 recozido a 1100°C por 2 h e envelhecido a 850°C durante 24 h. A medição volumétrica das fases, realizadas na DRX, mostram uma proporção de 46% de austenita e 54% de ferrita, juntamente com a martensita, devido ao processo de laminação a frio, Figura 5.4(a) e Tabela 5.1. Contudo, após o envelhecimento, houve surgimento das fases deletérias ( $\sigma$ ,  $M_{23}C_6$  e  $\chi$ ), Figura 5.4(b,c). Como identificadas na Tabela 5.1, dentre essas fases

deletérias, a maior quantidade foi de fase sigma  $\sigma$ . Após o tratamento térmico em alta temperatura, 1100°C, formaram-se somente austenita e ferrita, Figura 5.5.

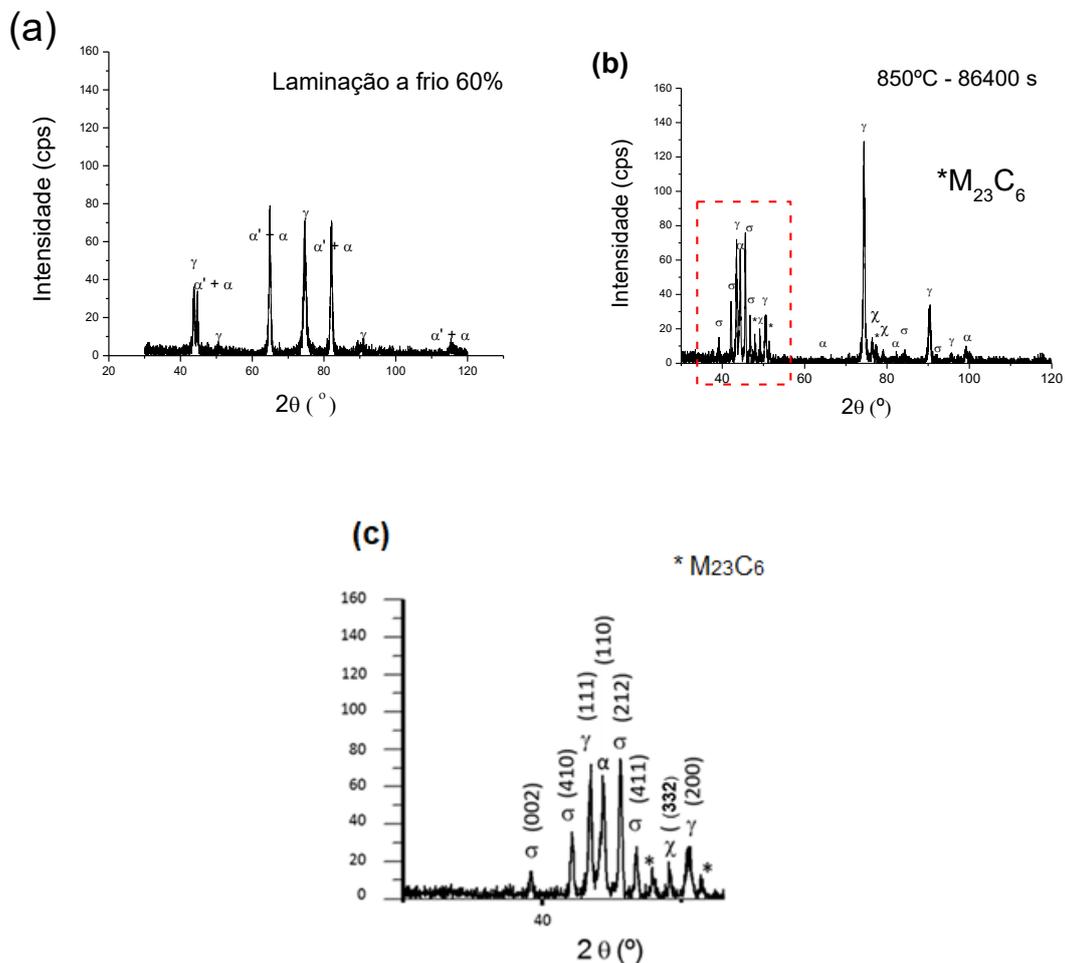


Figura 5.4 Difratomogramas do AID 2205, (a) laminado a frio com 60%; (b) laminado a frio com 60% e envelhecido 850°C durante 24 h; (c) detalhe da região demarcada em (b).

Devido aos efeitos significativos da precipitação da fase sigma sobre as propriedades mecânicas do AID 2205, é importante a compreensão da formação dessa fase, resultante de uma reação eutetóide,  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ . A cinética necessária para essa reação eutetóide  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  está relacionada com a quantidade de deformação plástica que a amostra do AID 2205 foi submetida. Diante desse fato, surgiu a importância de investigar a influência da fase sigma no fenômeno da fragilização com hidrogênio [70,73].

Tabela 5.1 Fração volumétrica do AID 2205 envelhecido 850°C durante 24 h e recozido a 1100°C por 2 h, após a laminação a frio com redução de 60%

Temperatura	25°C	850°C	1100°C
Fases	Laminação a frio	24 h	2 h
$\sigma$	***	20.6	***
$\gamma$	46.1	59.9	38,2
$\alpha$	53.9	13.5	61,8
$M_{23}C_6$	***	~ 3	***
$\chi$	***	~ 3	***

Conforme a Tabela 5.1, os valores das frações volumétricas de  $\alpha$  é 62% e de  $\gamma$  38%. O envelhecimento na amostra AID 2205 a 850°C, durante 24 h, gera a formação de novas fases que ocorrem na ferrita ou nas interfaces entre ferrita e austenita, analisadas na Figura 5.4. A nucleação de carbonetos ocorre nas interfaces da ferrita e austenita e dentro dos grãos de ferrita. No estudo da referência [72], o aumento de tempo de envelhecimento de 2 h para 5 h não afetou a composição química dos AID 2205. Além da fase sigma, o carboneto, a fase chi e nitretos também são formados durante o envelhecimento contínuo a 850°C [72].

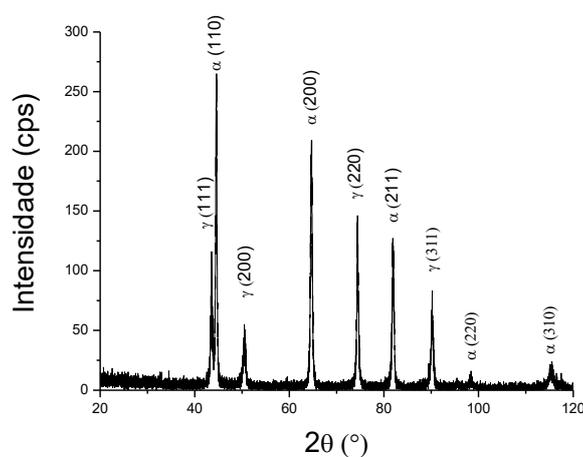


Figura 5.5 Difratograma do AID 2205 recozido a 1100°C durante 2 h, após a laminação a frio com redução de 60% na espessura.

O molibdênio desempenha um papel importante na formação de fase sigma no AID 2205. O teor do Mo na fase de austenita secundária foi menor, devido a precipitação simultânea da fase sigma com um maior teor de molibdênio [72,73].

### 5.3 Análise Microestrutural

A partir da observação das micrografias do aço inoxidável 2205, verifica-se que a fase ferrítica (setas amarelas) são as partes mais escuras e a fase austenítica (setas vermelhas) são as partes mais claras, reveladas com o ataque químico com o reativo de Behara, Figura 5.6. A amostra na condição de recebida apresentou uma microestrutura lamelar alongada em direção à laminação a quente, a qual se mantém após a laminação a frio, como ilustrado na Figura 5.6(a,b). Depois do trabalho a frio, as duas fases constituintes foram deformadas plasticamente e desenvolveram uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita, alinhadas paralelamente ao plano de laminação, sendo chamada de estrutura panquecada [70,74,75]. Em virtude da alta deformação, as lamelas possuem espessura inferior à 1  $\mu\text{m}$ , Figura 5.6(a,b).

Na Figura 5.7(a,b) aparecem detalhes da microestrutura do aço envelhecido a 850°C por 24 h. A microestrutura nesse caso é formada basicamente por austenita e fase sigma, identificadas na Figura 5.7(b). No entanto, ainda resta uma pequena fração volumétrica de ferrita ( $V_v \sim 8\%$ ) que será mostrada mais à frente nos exames por EBSD. A Figura 5.8(a,b) ilustra o AID 2205 laminado a frio, e submetido ao tratamento térmico de recozimento a 1100°C por 2 h. Além disso, observa-se uma microestrutura totalmente recristalizada com a morfologia dos grãos de austenita chamada de estrutura de bambu, Figura 5.8(b), em relevo.

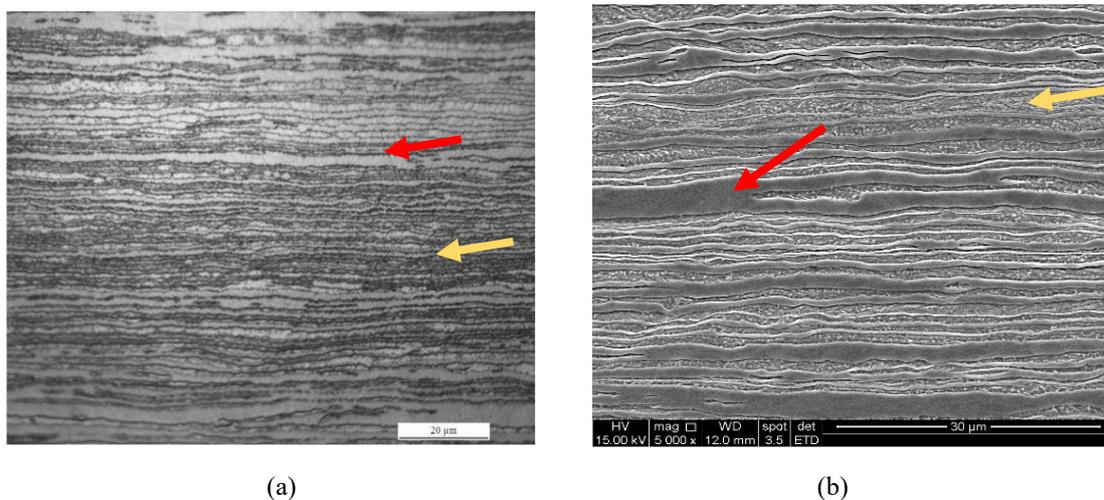


Figura 5.6 Micrografia óptica do AID 2205 condição de fornecimento (homogeneizada a 1050°C por 3 min e resfriada em água) (a) micrografia óptica; (b) micrografia eletrônica de varredura. Setas vermelhas indicam a austenita, setas amarelas indicam a ferrita.

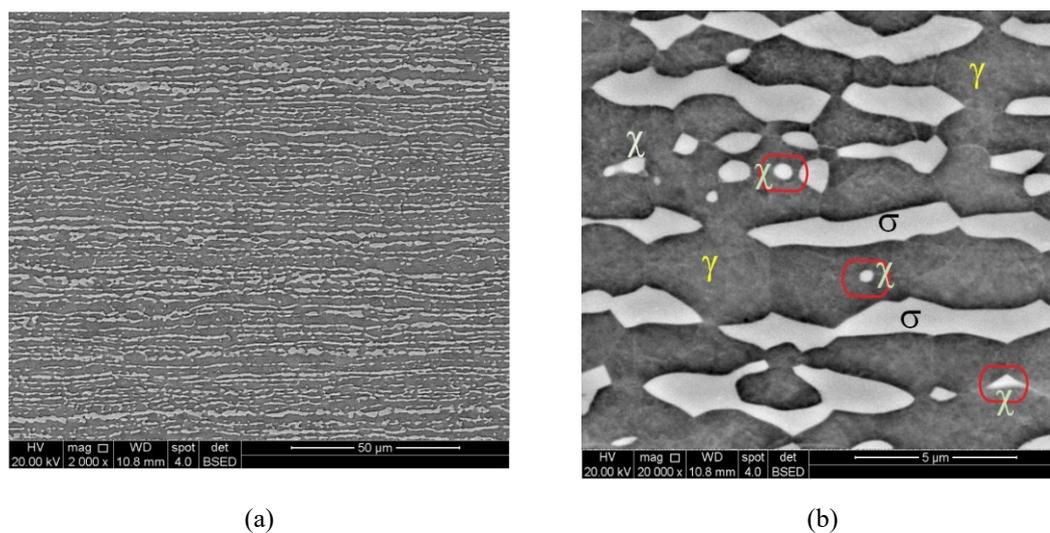


Figura 5.7 Microscopia eletrônica de varredura do AID 2205 (a,b) laminado a frio com 60% de redução de espessura e envelhecido a 850°C por 24 h.

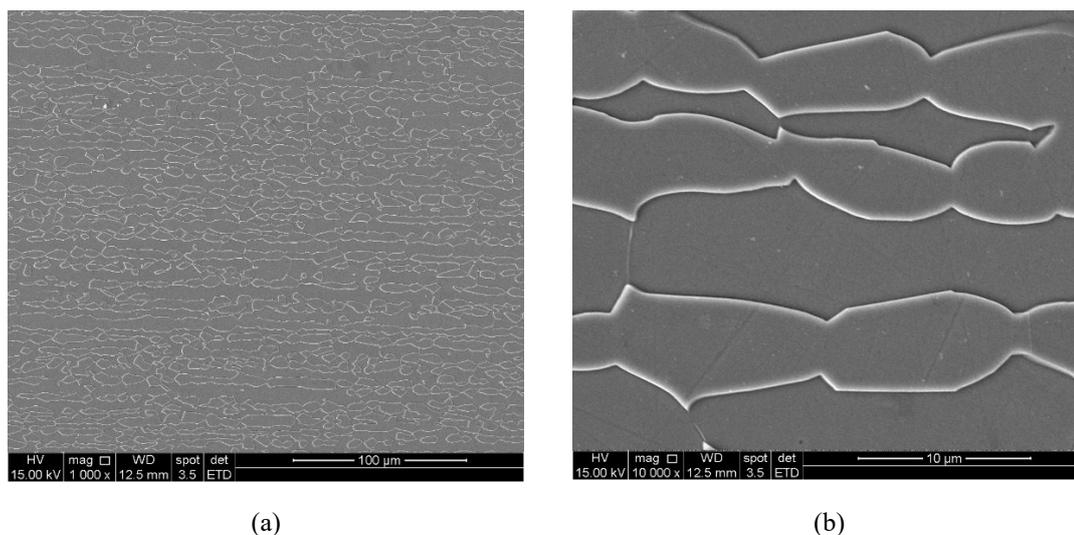


Figura 5.8 Microscopia eletrônica de varredura do AID 2205 (a,b) laminado a frio com 60% redução e recozido a 1100°C por 2 h.

Na Figura 5.9, observa-se as micrografias obtidas pelo MET. A Figura 5.9(a) é referente ao material tratado a 850°C durante 24 h e a Figura 5.9(b) é referente ao material tratado a 1100°C durante o período de 2 h. Como observado na Figura 5.9(a), o aço possui uma matriz constituída de austenita, com coloração cinza claro e precipitada de fase  $\sigma$ , que são as regiões totalmente escuras. O surgimento das fases deletérias, como a fase  $\sigma$ , identificada na Figura 5.9(a), é devido ao tratamento térmico de envelhecimento. A fase  $\sigma$  geralmente nucleia na interface das fases de austenita e ferrita, e cresce consumindo a área da ferrita [72,73,76].

Estudos [24,32,76] confirmam que a precipitação da fase sigma, ao longo da interface da  $\alpha/\gamma$ , conduz para que área fique fragilizada, e que tenha a resistência a corrosão diminuída em função da perda de elementos como Cr e Mo, resultando na formação de austenita secundária. O fenômeno é conhecido como depleção.

Na Figura 5.9(b) pode-se observar a presença de maclas de recozimento na austenita, indicadas pelas setas vermelhas.

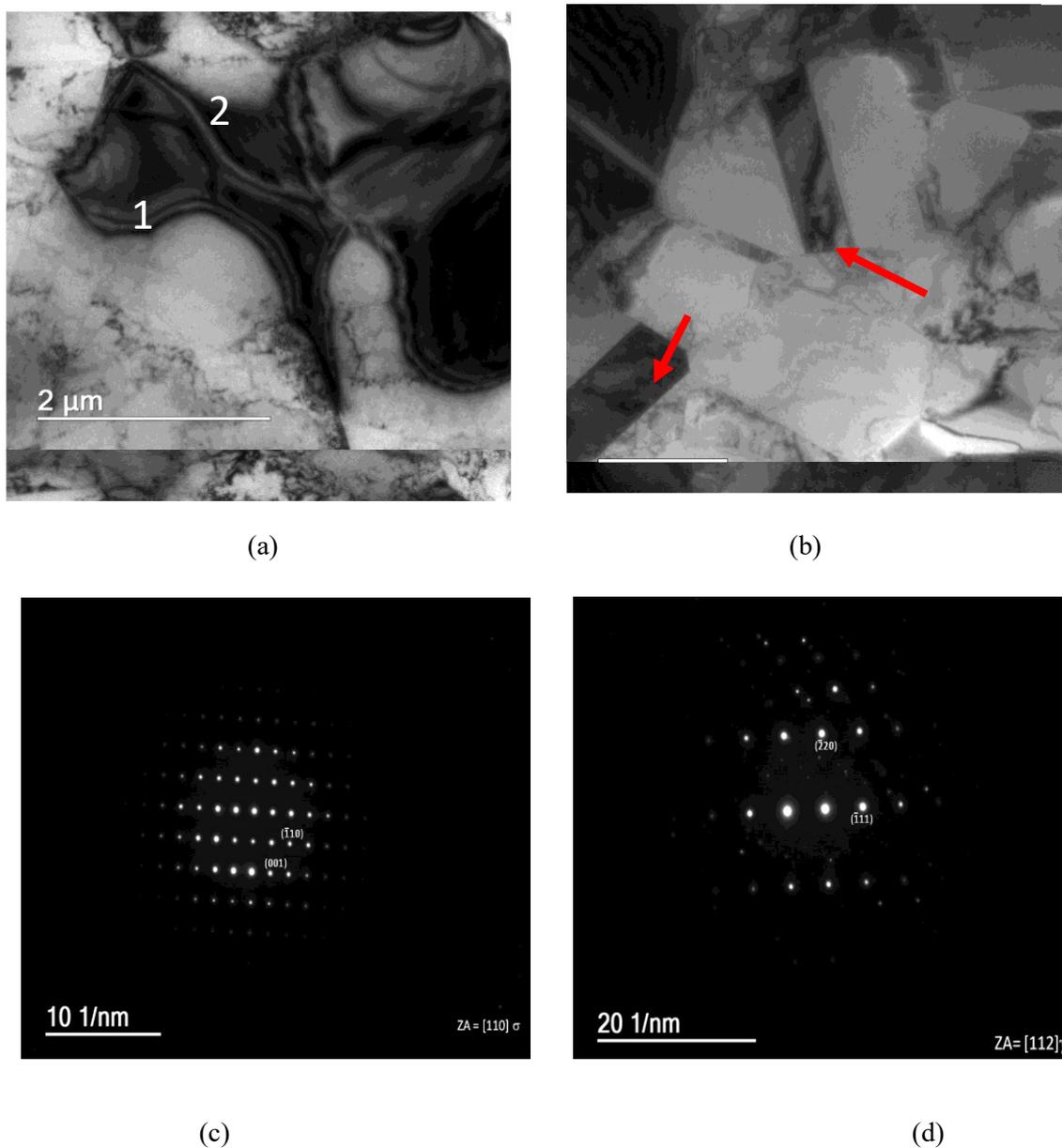


Figura 5.9 Imagens obtida no MET em campo claro feita no plano de laminação do AID 2205 laminado a frio 60% e (a) amostra envelhecida a 850°C por 24 h; (b) amostra recozida a 1100°C por 2 h; (c,d) figura de difração de elétrons de área selecionada (SADP) correspondentes aos pontos 1 e 2 em (a); (c) fase sigma e (d) austenita.

#### 5.4 Análise da microestrutura via EBSD

A Figura 5.10 exibe a microestrutura do AID 2205 após recozimento a 1100°C por 2 h. As imagens foram obtidas pelo *software* OIM<sup>TM</sup>, em que permitiu a obtenção do mapa de fases (MF), a imagem de qualidade (IQ) e o mapa de orientação (IPF),

necessariamente nessa ordem. A orientação dos grãos austeníticos e ferríticos é levemente heterogênea. A IPF revela uma coloração das fases de forma distinta uma da outra.

O mapa de fases mostra que a fase austenita caracterizada pela cor verde e a fase ferrita é representada pela cor vermelha. O AID 2205, na condição recozida a 1100°C no tempo de 2 h, apresentou uma morfologia dos grãos alongada paralelamente à direção de laminação, com uma microestrutura típica conhecida como bambu, formada entre lamelas de ferrita e austenita.

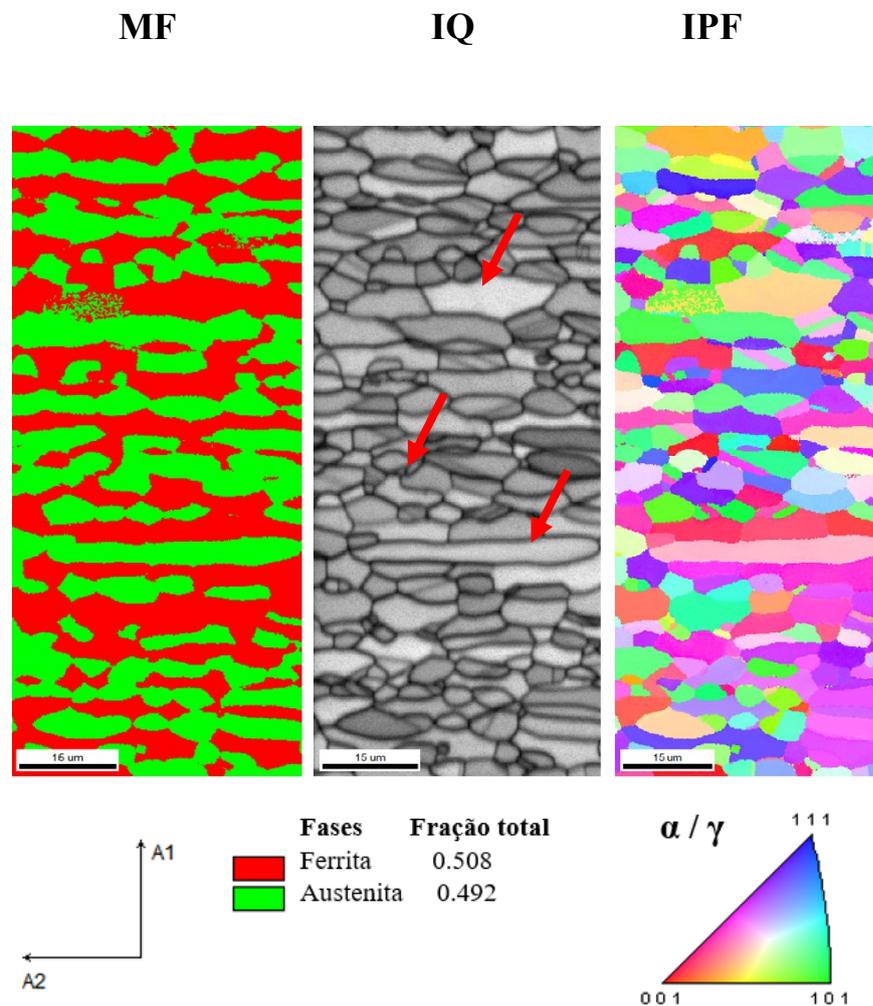


Figura 5.10 Amostra do AID 2205 1100°C 2 h (a) mapa de fases, (b) IQ e (c) mapa de orientação.

No mapa do IQ, observa-se uma estrutura alongada e em outras regiões, uma estrutura mais globular, como indicadas nas setas vermelhas, na Figura 5.10, revelando uma diferença de nível de energia armazenada após a laminação a frio. Essa transição

ocorre por meio de processos difusionais com a migração de contornos existentes entre as fases de ferrita e austenita visando a redução de energia. Estudos anteriores [23] mostraram que a mudança na morfologia começa por qualquer alteração nos ângulos de contato nas junções triplas das fases e nos contornos de grão. Durante a laminação a frio, ocorre uma redução de espaçamento interlamelar, na qual há um aumento considerável do achatamento dos grãos, principalmente na ferrita.

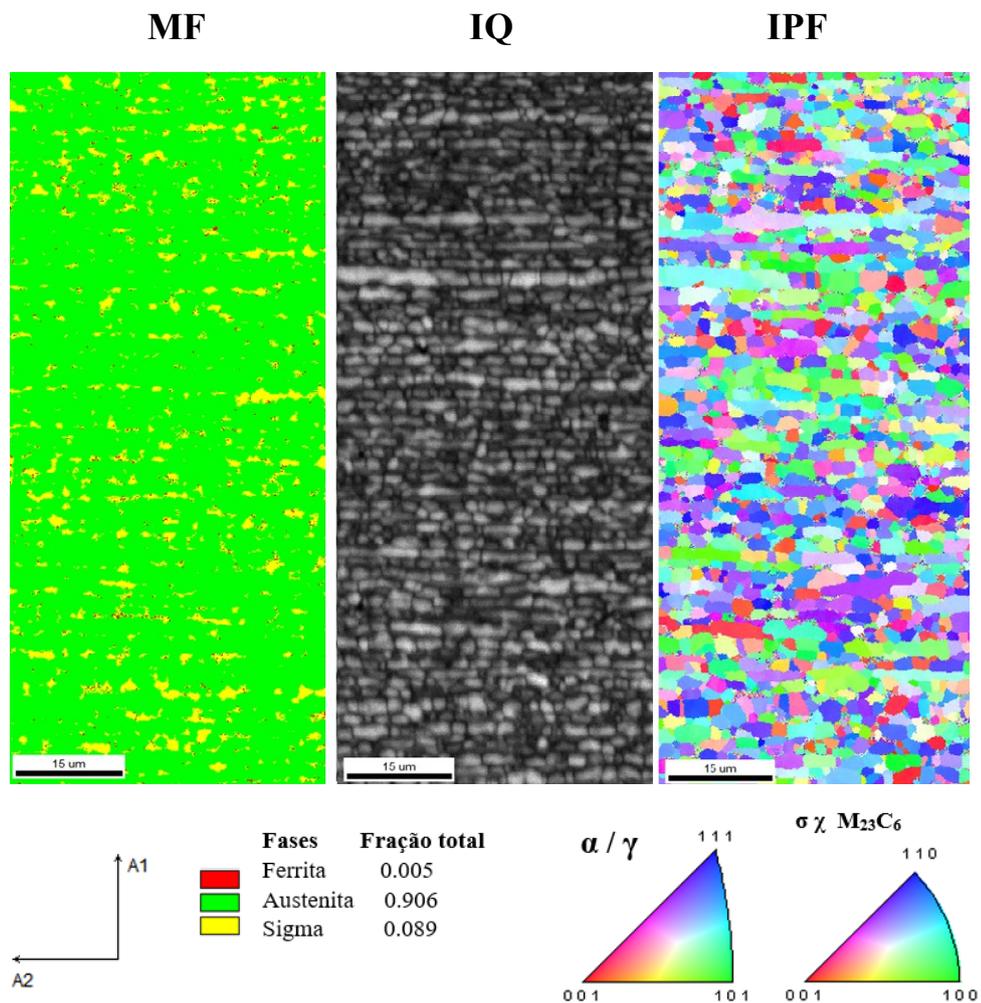


Figura 5.11 Amostra do AID 2205 envelhecido a 850°C por 24 h; (a) mapa de fases, (b) IQ e (c) mapa de orientação (IPF). A1= Direção de laminação; A2 = Direção normal.

Verifica-se que, durante o recozimento, a fase ferrita apresenta um processo de amaciamento intenso por recuperação, quando comparado com a austenita, devido sua elevada EFE, que diminui a energia armazenada da amostra. Por sua vez, a austenita retém a sua energia, que é liberada no processo de recristalização, gerando uma estrutura

alongada e dividida, e em grande parte formada por contornos de grãos de alto ângulo [23,55].

A Figura 5.11 mostra a microestrutura do AID 2205 envelhecido durante 24 h a 850°C, que também foi obtida através do software OIM<sup>TM</sup>. com a mesma configuração da Figura 5.10. No mapa de fases, pode-se observar a presença da fase sigma em áreas amarelas, a austenita como uma grande matriz na cor verde e pequenos pontos vermelhos de ferrita.

Quando comparado com a Figura 5.10, observa-se uma diminuição significativa da ferrita na amostra. Essa diminuição da ferrita é devida ao tempo de 24 h do tratamento térmico de envelhecimento, no qual ocorre a formação de fase sigma. Essa precipitação altera intensamente o comportamento mecânico e em corrosão. [77,78]. O refino de grão foi pronunciado.

## 5.5 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi usado para verificar a perda de propriedades mecânicas das amostras, como ductilidade e variações na resistência mecânica. Nessa dissertação, as amostras foram submetidas ao teste de tração acoplado com uma solução eletroquímica, para propor uma simulação de um ambiente provável de permeação de hidrogênio no aço e avaliar a influência do meio em seu comportamento mecânico.

A Figura 5.12(a,b) mostra o corpo de amostras do AID 2205 850°C envelhecido por 24 h e a Figura 5.12(b) exibe a superfície de fratura do CP, que apresenta no começo da propagação da trinca uma fratura frágil com um mínimo de deformação plástica.

A Figura 5.12(c) exibe o corpo de prova de amostras do AID 2205 recozido a 1100°C por 2 h, enquanto a Figura 5.12(d) ilustra a superfície de fratura do aço, que releva um aspecto dúctil com deformação plástica extensa. A propagação de trinca mais intensa foi na região de estrição da amostra.

Os resultados dos ensaios de tração podem ser analisados na Figura 5.13, em que a curva de cor vermelha é relativa à amostra envelhecida, e a curva de cor preta é referente à amostra recozida. As curvas dos ensaios de tração *in situ* foram mostradas na Figura 5.3. A amostra do AID 2205 envelhecida a 850°C durante 24 h mostrou uma redução

significativa de ductilidade quando se compara com a mostra recozida, mesmo após o carregamento com hidrogênio [70].

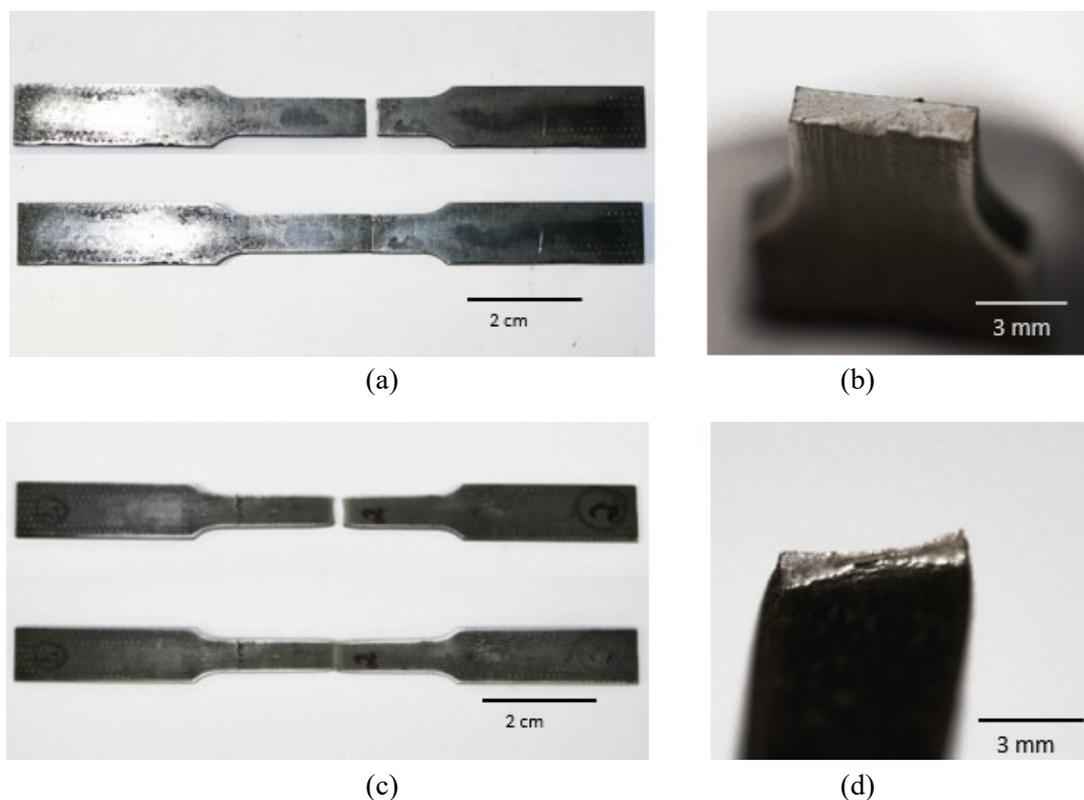


Figura 5.12 (a) AID 2205, 850°C envelhecido por 24 h, corpo de prova de tração, (b) superfície de fratura do CP; (c) corpo de prova de tração do AID 2205 recozido a 1100°C por 2 h, (d) superfície de fratura do CP.

Observa-se que, o hidrogênio absorvido na microestrutura da amostra do AID 2205 carregado teve uma modesta influência em seu comportamento à tração. Como esperado, houve uma perda de ductilidade e resistência com o carregamento. Embora o hidrogênio ocupasse apenas uma região limitada a partir da superfície, as altas concentrações do elemento são bastante danosas [79,81].

Na Figura 5.14(a), observa-se o surgimento das trincas em regiões adjacentes a estricção do corpo de prova de tração. A Figura 4.2 esquematiza a retirada dessas amostras metalográficas e as curvas de tração são apresentadas na Figura 5.13. As trincas são geradas na fase sigma, partículas claras, as quais se propagam atingindo a região da austenita. A fase  $\sigma$  é bastante frágil, como se observa na Figura 5.14(a), e funciona como um caminho preferencial para a propagação de trincas. Essas são indicadas pelas setas na

Figura 5.14(a). Por sua vez, a amostra recozida não apresentou trincas em regiões próximas a estriçãoção, Figura 5.14(b). As setas nessa mesma figura indicam a formação de martensita na austenita induzida por deformação plástica [26,27].

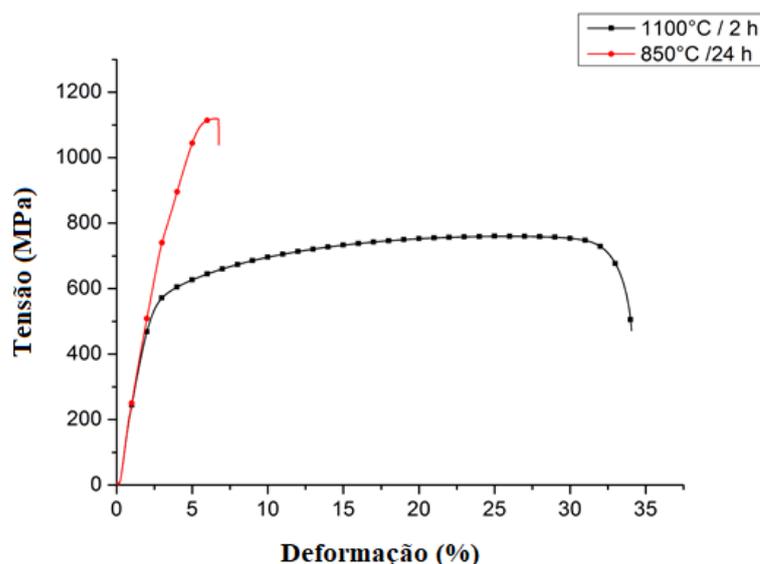


Figura 5.13 Curvas de tensão X deformação das amostras de AID 2205. A curva na cor vermelho é correspondente ao AID 2205 recozido a 850°C durante as 24 h e a curva de cor preta é do material envelhecido a 1100°C durante 2 h.

Com o objetivo de adquirir mais informações sobre os mecanismos de fratura, foram analisadas no MEV as respectivas superfícies de fratura da amostra envelhecida e daquela envelhecida e carregada. Essas são apresentadas nas Figuras 5.14 e 5.15.

A aparência da fratura se caracteriza por uma mistura de microcavidades e tipicamente intergranular, com tamanho muito reduzido dessas microcavidades. Isso se deve ao tamanho de grão que foi produzido no processo de laminação a frio e envelhecimento em baixa temperatura (850°C - Fig. 5.11). A característica tipicamente intergranular deve-se à presença de fases deletérias, tipicamente as fases  $\sigma$  e  $\chi$ . Considera-se também a presença de carbonetos e nitretos, como foi revelada na difração de raios X, Figura 5.4.

Como investigado em outros estudos [81,83], o carregamento com hidrogênio resulta em uma perda de ductilidade do aço. O hidrogênio foi absorvido diretamente na forma de cátions na microestrutura durante o carregamento.

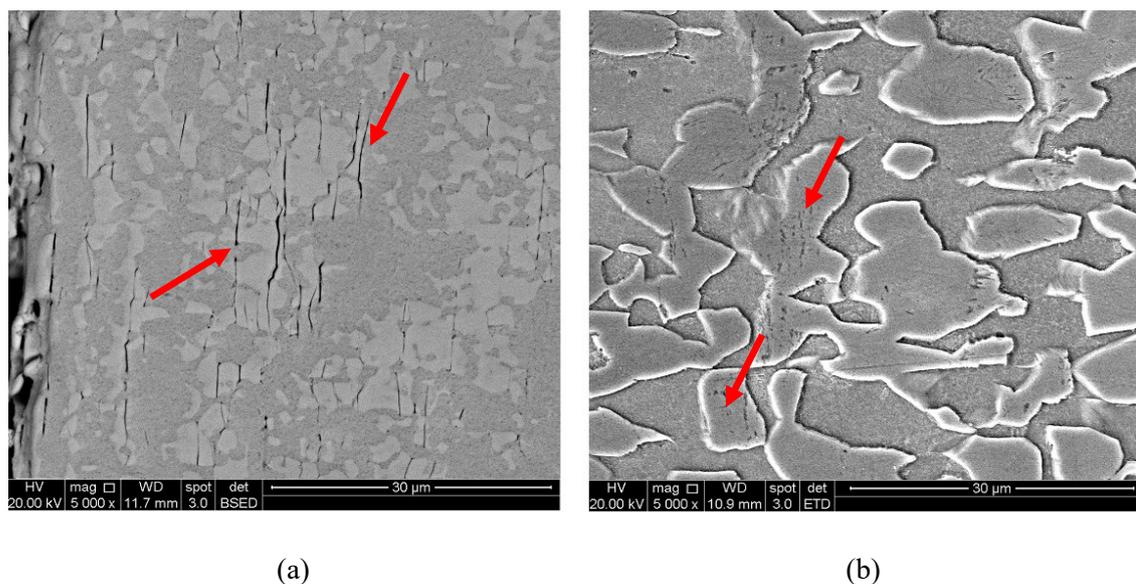


Figura 5.14 Amostras metalográficas retiradas do CP de tração no plano de laminação. (a) Micrografias obtidas no MEV do AID 2205 envelhecido a 850°C 24 h, mostrando as trincas se propagando na fase sigma (regiões claras) até alcançar a austenita (área cinza); (b) amostra do AID 2205 recozido a 1100°C.

Segundo Luu *et al.* [83], os AID são considerados suscetíveis a fragilização pelo hidrogênio devido a maior difusividade e permeação que a ferrita tem para a entrada do hidrogênio no aço. Como a ferrita se transforma em fase sigma, ela se torna pobre em teores dos elementos: Cr e Mo, que por consequência, permite que essa fase seja atacada por reativos metalográficos com intensa formação de pites, como observado na Figura 5.6(b).

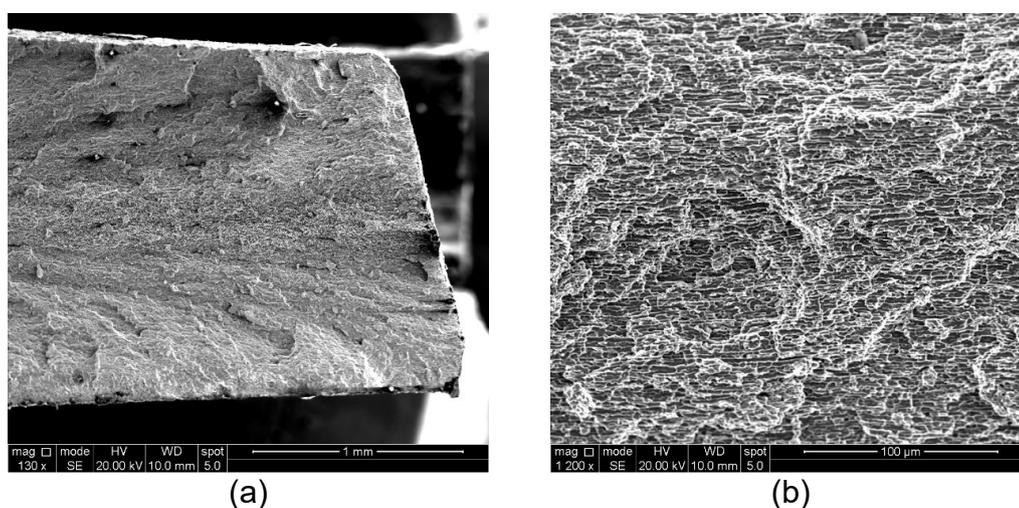
As análises das Figuras 5.15 e 5.16 mostram as fractografias realizadas no MEV, de ambas as amostras. A Figura 5.15(a) mostra o local onde ocorreu a ruptura da amostra e a Figura 5.15(b) exibe microtrincas nas paredes dos contornos de grão. Nota-se que, o alinhamento dessas microcavidades é analisado na amostra carregada de hidrogênio, uma observação de uma típica clivagem na fase da ferrita conforme relatado em estudos anteriores [84], também há ocorrência de indução de microfissuras no grão austenítico.

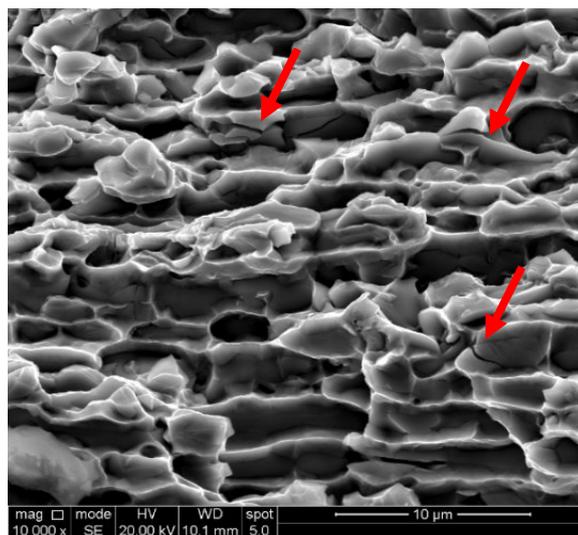
O carregamento do hidrogênio nos AID é mais desafiador, devido ao menor coeficiente de difusão global do hidrogênio, com a presença de aproximadamente 50% de fração volumétrica de austenita, que possui um coeficiente de difusão bem mais baixo que a ferrita. A austenita é caracterizada por uma alta solubilidade e uma baixa difusividade do hidrogênio, já a ferrita mostra uma baixa solubilidade e uma alta

difusividade. A difusão do hidrogênio será mais rápida quando estiver paralela a estrutura alongada do grão [80].

Maiores concentrações de íons de hidrogênio nas armadilhas envolvem o material que as cerca, originando a fratura frágil por clivagem ou intergranular [84,85]. A morfologia da fratura da amostra observada na Figura 5.16(c) confirma que um aumento adicional da concentração de hidrogênio ocasionou diminuição na ductilidade, resultando em um material com aparência nitidamente intergranular. A interface fase sigma/austenita estaria atuando como armadilhas para os átomos de hidrogênio e facilitando o transporte do mesmo para o interior do material, como indicado pelas setas vermelhas nas imagens. Tal fenômeno é descrito nas investigações de outros estudos [80,83]. Na Figura 5.15(c) é possível analisar na superfície da fratura devido ao carregamento do hidrogênio. A fratura mantém o caráter intergranular, porém é possível observar várias partículas de fase sigma trincadas, como foram descritas na Figura 5.14(a), ou seja, na ausência de hidrogênio a fragilidade da fase sigma prevalece. Luu e outros autores [83] concluíram que esses danos com trincas e clivagem apareciam preferencialmente na fase ferrita. A fragilização por hidrogênio é manifestada por fratura frágil e por ductilidade e resistência a tração reduzida.

Outros autores [84] observaram que trincas secundárias se propagavam na interface de ferrita com sigma e austenita com sigma. Além disso, concluíram que a presença dessas trincas foi a principal razão para a fragilização do hidrogênio nas amostras.

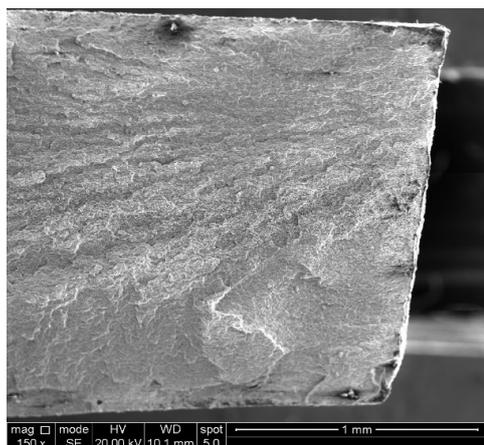




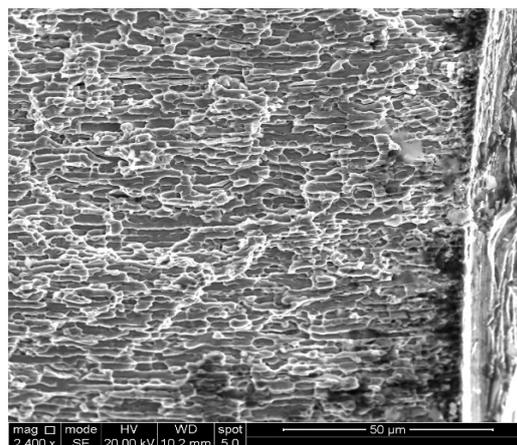
(c)

Figura 5.15 Fractografias do AID 2205 envelhecido a 850°C sem carregamento com hidrogênio. (a-c) fratura do material (c) detalhes superfície de fratura.

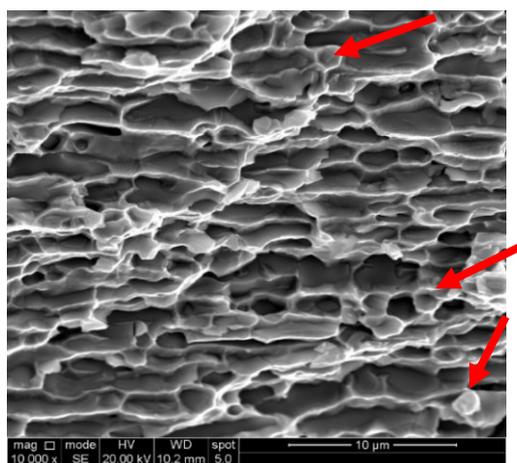
O fenômeno da fragilização do hidrogênio começa com a decomposição do gás hidrogênio, produzindo átomos de hidrogênio e elétrons durante a oxidação da reação. O átomo de hidrogênio penetra no interior da amostra através de duas etapas, a primeira é a adsorção no material e a segunda é a penetração da camada de óxido até a superfície do substrato [87].



(a)



(b)



(c)

Figura 5.16 Fractografias do AID 2205 envelhecido a 850°C por 24 h com o carregamento de hidrogênio. (a-c) seção do CP de tração com fratura do CP; (c) detalhes da superfície de fratura do CP.

Com o carregamento do hidrogênio, começa a surgir novas deslocações devido a um módulo de cisalhamento reduzido. Além de deslocações existentes, eles migram na microestrutura do AID quando o hidrogênio está presente. Alguns autores [86,88] mencionaram transformações de fases durante ou após o carregamento de hidrogênio de aços inoxidáveis duplex, que indicaram a martensita induzida por deformação não seria suficiente para a fratura prematura ocasionada pelo hidrogênio. No entanto, como ilustra a Figura 5.14(a), não houve a formação de martensita no aço envelhecido.

No presente trabalho, não foi apenas a presença do hidrogênio que ocasionou as trincas na amostra, pois elas também foram identificadas na amostra não carregada com hidrogênio. Acredita-se que a interconexão das fases e a propagação mais rápida sejam influenciadas pela presença do hidrogênio.

## 5.6 Microdureza Vickers

O perfil de dureza foi obtido nas amostras a partir da estrição, na borda da fratura, após o ensaio de tração. De acordo com a Tabela 5.2, a amostra na condição de envelhecida a 850°C durante 24 horas, mostrou uma dureza bem maior que a amostra recozida. Ambas as amostras mostraram capacidade de encruamento, uma vez que a dureza aumenta quando se aproxima a medição da região correspondente a estrição. A grande quantidade de austenita existente na amostra envelhecida certamente contribuiu intensamente para esse desempenho.

Tabela 5.2 Microdureza Vickers em função das condições das amostras.

Condições do Recozimento			
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Microdureza(HV)	Desvio Padrão
850	24	395	29
1100	2	247	17

Verifica-se na Figura 5.17, a inclinação da dureza na amostra de 1100°C diminui após o recozimento, na temperatura de 700°C. A recuperação é predominante dentro das faixas de temperatura de 600 a 700°C, na qual a recristalização é concluída após o recozimento em 850°C [55].

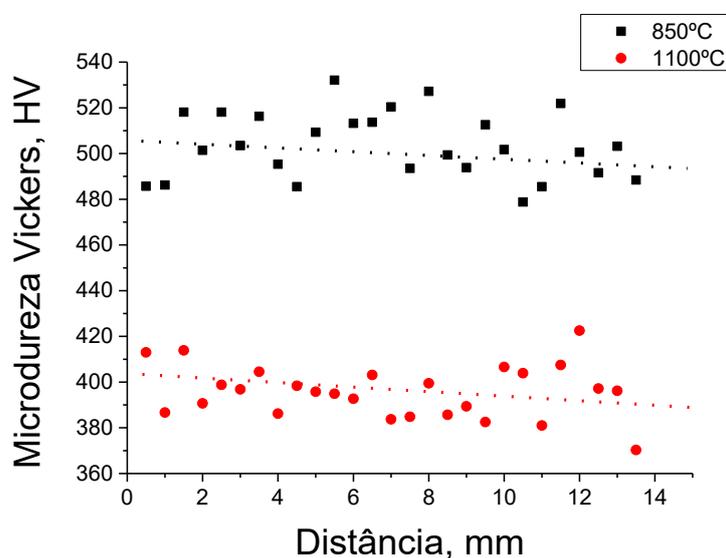


Figura 5.17 Microdureza das amostras do AID 2205 envelhecido a 850°C durante 24 h e da amostra recozida a 1100°C durante 2h.

## 5.7 Ensaio de Dobramento

A Figura 5.18 mostra as curvas de dobramento das amostras carregadas e não carregadas de hidrogênio. Revela-se uma significativa perda de ductilidade entre as amostras com a configuração de dobramento *in situ*. A fragilização do hidrogênio nos materiais intrinsecamente frágeis deve-se, portanto, ser preferencialmente investigada pelo ensaio de dobramento.

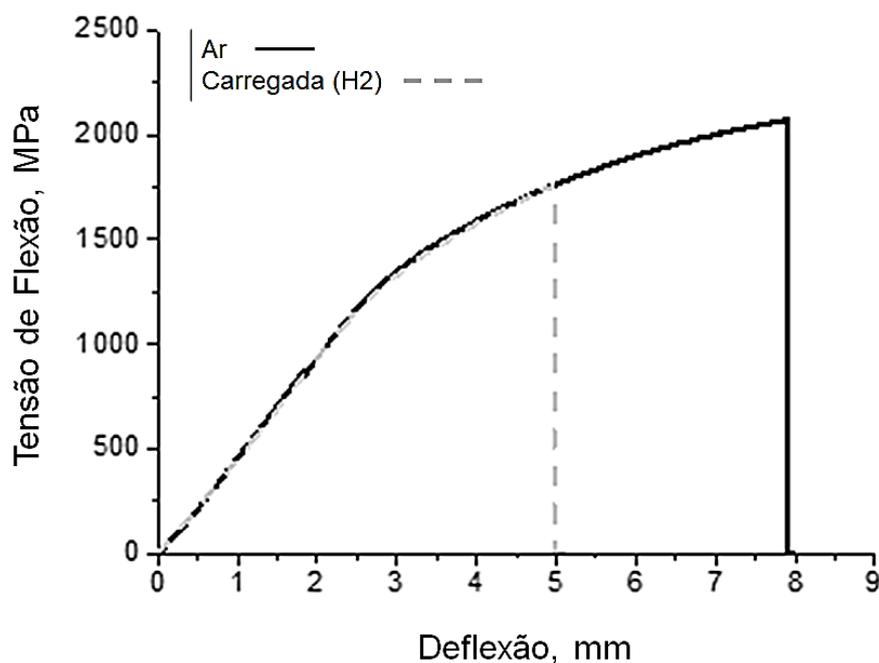


Figura 5.18 Curvas de dobramento por flexão do AID 2205 laminado a frio com 60% e envelhecido a 850°C por 24 h. Condições: amostra sem carregamento (cor preta) e carregada com hidrogênio (cor cinza).

O AID apresentou 11,5 wppm de hidrogênio após 24 h de carga eletroquímica, mas não estava saturado devido à baixa difusividade do hidrogênio. Testes com taxa de deformação constante de tração resultaram em uma curva de tensão-deformação quase idêntica e aparência de superfície de fratura para o teste com hidrogênio e ao ar *in situ*.

Uma vez que uma maior diferença na deflexão foi obtida com os testes de dobramento *in-situ*, as diferenças na aparência da superfície da fratura entre as condições no ar e os testes com hidrogênio *in situ* eram esperadas serem mais acentuadas. No entanto, como pode ser visto nas Figura 5.19(a-d) também não foram observadas diferenças nas superfícies de fratura depois do teste de dobramento. Uma aparência de superfície de fratura semelhante foi obtida quando comparada com as amostras testadas em tração, ou seja, uma aparência de fratura distinta entre a fase  $\gamma$  fortemente deformada e a fratura frágil da fase  $\sigma$ . As imagens foram tiradas no meio da amostra de dobramento, no entanto, a compressão e o lado da tração mostraram uma aparência idêntica.

A superfície de fratura das amostras, após os testes, mostra trincas secundárias (setas brancas na Figura 5.19(a,c)). Uma vez que isso foi observado tanto no ar quanto com carregamento de hidrogênio *in-situ*, somente essa análise não pode explicar as diferenças de deflexão entre ambos os testes. O plano normal da amostra dobrada no lado

da tração mostrou muitas trincas secundárias, tanto para o ar quanto para a amostra testada *in-situ* (Figura 5.19 b,d). Muitas das trincas apresentaram aparência semelhante, ou seja, trincas finas e de linha de cabelo (*hairline*) orientadas perpendiculares a tensão máxima de tração na superfície. No entanto, trincas Figura 5.19 mais compridas e mais interconectadas foram encontradas quando a amostra foi carregada com hidrogênio, ou seja, trincas assistidas por hidrogênio, o que não foi observado na amostra ensaiada no ar. Essas trincas secundárias foram, portanto, provavelmente responsáveis pela falha antecipada da amostra de dobramento ensaiada em um ambiente contendo hidrogênio.

A Figura 5.19(a-d) mostra a comparação dos dois exames de EBSD, ou seja, uma no ar (Fig. 5.19(a,b)) e outra no teste com hidrogênio *in-situ* (Fig. 5.19(c,d)). A fase  $\sigma$  é claramente mais propensa à iniciação da trinca. A maioria das trincas estudadas no plano ND do espécime dobrado no ar estava totalmente localizada dentro ilhas de fase  $\sigma$ . Isso explica a aparência de clivagem das ilhas de fase  $\sigma$  na superfície da fratura. A interface  $\gamma/\sigma$  também foi afetada. Isso resultou em uma aparência de fratura intergranular que também foi relatada ocorrer em paralelo quando uma alta fração de fase  $\sigma$  estava presente [88]. A amostra testada por hidrogênio *in situ* mostrou da mesma forma a presença de trincas na fase  $\sigma$  e na interface  $\gamma/\sigma$ , o que também foi confirmado pela aparência semelhante da superfície da fratura. No trabalho de Nakade et al. [71], também foram observadas trincas secundárias. Os autores também relataram que as trincas iniciadas na própria fase  $\sigma$  ou na interface  $\alpha/\sigma$  e  $\gamma/\sigma$ . Além disso, observou-se que a trinca secundária se propagava na interface  $\alpha/\sigma$ , sendo bloqueada pela fase  $\gamma$ . Eles concluíram que a presença dessas trincas secundárias foi a principal razão para a fragilização por hidrogênio observada em seu trabalho [71].

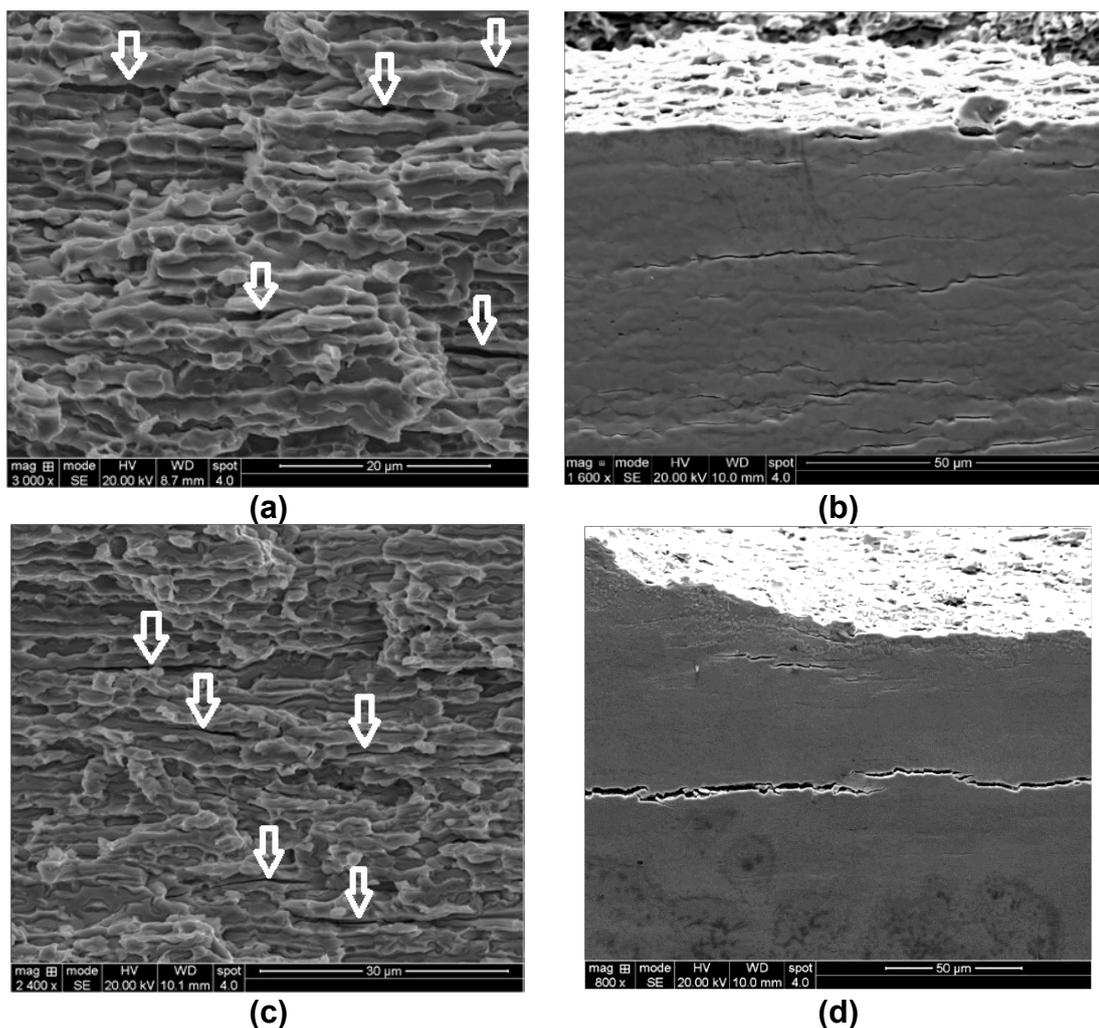


Figura 5.19 Imagens da superfície de fratura após ensaio de dobramento do AID 2205 (a) no ar, (b) trincas no plano ND-RD ensaiada no ar, (c) superfície de fratura do teste *in-situ* após 24h de pré-carregamento de hidrogênio, (d) trincas no plano ND com carregamento com hidrogênio. Setas brancas em (a,c) indicam trincas secundárias.

No presente trabalho, não foi apenas a presença das trincas que causaram a fragilização observada no teste de dobramento, pois trincas também foram observadas na amostra ar. As trincas secundárias, no entanto, ainda são consideradas responsáveis devido à sua natureza mais ampla e interconectada na amostra testada *in-situ*. Acredita-se que o hidrogênio ajude a interconexão e a propagação mais rápida das trincas, deteriorando a coesão da interface  $\gamma/\sigma$ .

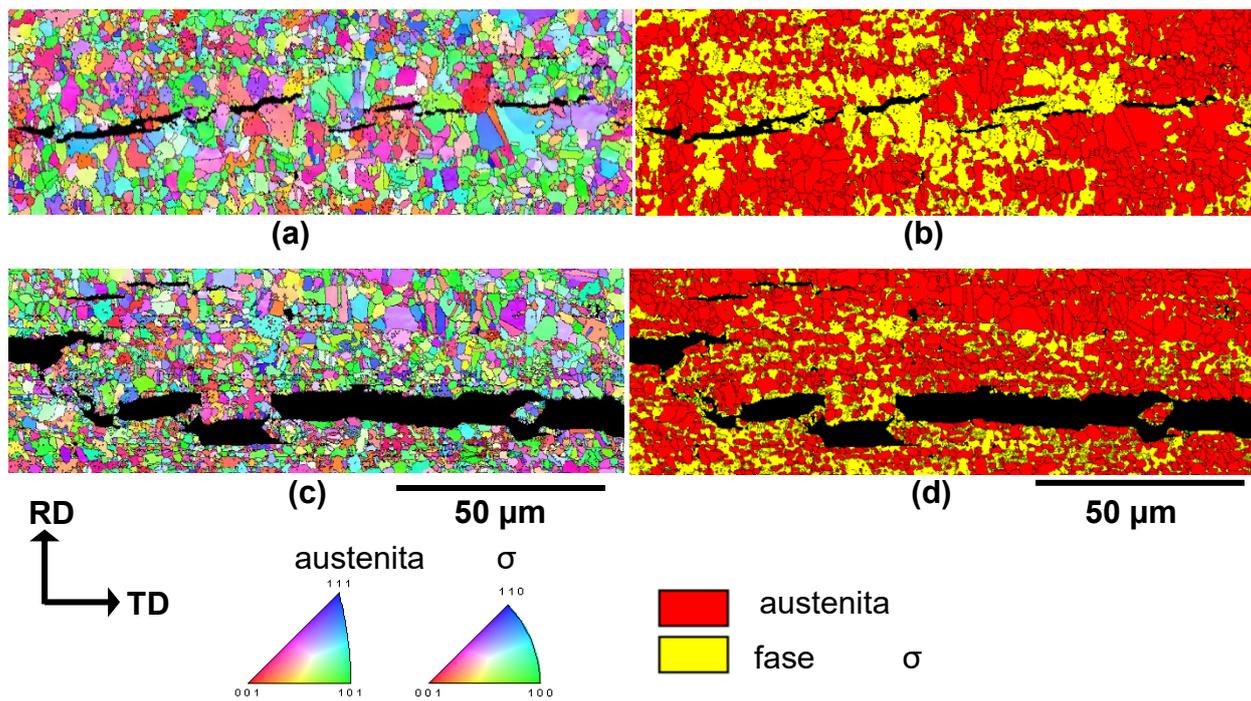


Figura 5.20 (a,b) Medição EBSD no plano ND do AID 2205 envelhecidas dobrado ND IPF e mapa de fase do teste de ar (c,d) plano ND IPF e teste de hidrogênio *in-situ* de mapa de fase.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram investigadas amostras do AID 2205 laminadas a frio com 60% de redução e envelhecida a 850°C por 24 h. As fases deletérias  $\sigma$  e  $\chi$  foram intencionalmente produzidas, criando condições para se avaliar seu efeito de fragilização combinado com o efeito do hidrogênio; situação relevante para operações de soldagem. A microestrutura final foi de aproximadamente 71%  $\gamma$ , 21%  $\sigma$  fase e 8%  $\alpha$ .

Através da discussão dos resultados obtidos cerca da evolução microestrutural, microtextura cristalográfica e comportamento mecânico das amostras do AID 2205, seguidas de laminação a frio, recozimento e envelhecimento fragilização do hidrogênio, proporcionaram as seguintes conclusões:

- Observou-se uma mistura de fratura dúctil (fase  $\gamma$ ) e clivagem/intergranular (fase  $\sigma$ ). Materiais intrinsecamente frágeis não devem, portanto, ser avaliados por testes de tração. Ao avaliar o aço com a configuração de dobramento *in-situ*, observou-se uma fragilização por hidrogênio (HE) pronunciada. Isso foi atribuído à interconexão mais rápida e propagação de trincas secundárias na superfície de fratura após tração na presença de hidrogênio. A superfície da fratura ainda tinha uma aparência semelhante. Pode-se, portanto, concluir que, mesmo que fases altamente frágeis estejam presentes, o hidrogênio ainda pode causar fragilização adicional.
- A microestrutura final do AID 2205 recozida a 1100°C durante 2 h mostrou na sua microestrutura 32% de austenita e 68% de ferrita. Devido a uma maior porcentagem de austenita, ela ajuda a manter uma boa plasticidade no material durante os testes de tração, porém mostra uma perda de plasticidade com o mesmo fator.
- A propagação de trinca ocorreu na fase da ferrita, que atuou como um caminho preferencial para o desenvolvimento das trincas.
- O AID 2205 envelhecida a 850°C durante 24 h, continha 11,5 wppm de hidrogênio após 24 h de carga eletroquímica, mas não estava saturado devido à baixa difusividade do hidrogênio.
- O teste de tração com taxa de extensão constante resultou em uma curva tensão-deformação de aparência da superfície de fratura para o teste de ar e hidrogênio *in*

*situ*. Observado uma mistura de fratura dúctil (austenita) e clivagem / intergranular fase sigma.

- Fases deletérias estiveram presentes, o hidrogênio pode ter sido um fator crucial para essa consequência adicional.
- A difusão do hidrogênio no AID resultou em perda de ductilidade e o aumento no limite de escoamento se deu em função da precipitação de fases deletérias.
- A transformação martensítica induzida por deformação decorreu após o ensaio de tração e foi caracterizada como martensita  $\alpha'$ .

## RELEVÂNCIA

Devido ao fato de o aço inoxidável 2205 ser bastante empregado em diversos setores industriais, o mecanismo de falha, fragilização por hidrogênio, mostra ter uma consequência na vida útil do material, uma vez que sua suscetibilidade é instigada pelas suas características microestruturais. Portanto, essa dissertação de mestrado realizou um estudo objetivando analisar a interação que o hidrogênio causa no AID 2205 recozido após laminação a frio e comparar com a condição envelhecida.

Os resultados dessa dissertação também foram publicados em dois artigos: “Evaluating the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Aged 2205 Duplex Stainless Steel Containing Brittle Sigma Phase”, na revista Steel Research e outro artigo “Interação Do Hidrogênio No Aço Inoxidável No Aço Inoxidável Duplex 2205 Envelhecido Após Laminação A Frio”, apresentado no 74º Congresso Anual da ABM (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração) em São Paulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Askeland, D.R.; Fulay, P.P.; Wright, W.J. *The Science and Engineering of Materials*. 6ed. Connecticut: Cengage Learning, 2010, 949 p.
- [2] Souza, S.A. *Composição Química dos Aços*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989, 134p.
- [3] Costa E Silva, A.L.V.; Mei, P.R. *Aços e Ligas Especiais*. 3.ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2010, 664p.
- [4] Krauss, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. Ohio: ASM International, 2005, 602 p.
- [5] Modenesi, P.J. *Apostila Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. 93 p.
- [6] Lo, K.; Shek, C.; Lai, J. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R*, v. 65, p. 39-104, 1994.
- [7] Nilsson, J. O. Super duplex stainless steels. *Material Science and Technology*, v.8, p685-700, 1992.
- [8] Charles, J.; Chemelle, P. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. In: *Proc. of 8th Duplex Stainless Steels Conference*, Beaune, France, p. 29-82, 2010.
- [9] Aguiar, I. V.; Escobar, D. P.; Santos, D. B.; Mondenesi, P. J. Microstructure characterization of a duplex stainless steel weld by electron backscattering diffraction and orientation imaging microscopy techniques. *Revista Matéria*, v. 20, p. 212-226, 2015.
- [10] Alvarez-Armas, I.; Degallaix-Moreuil, S. *Duplex Stainless Steels*. John Wiley. Great Britain and the United States: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2009.
- [11] Charles, J. Duplex stainless steels, a review. In: *International Duplex stainless steel conference DSS'07*; 2007, Italy. *Revue de Metallurgie*. v. 79, p. 55-171, 2008.
- [12] Elbojdaini, M.; Revie, W. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC). *Journal of Solid State Electrochemistry*. v. 13, p. 1091-1099, 2009.
- [13] Dieter, G.E. *Mechanical Metallurgy*. SI Metric ed. Bacon, D. London: McGraw-Hill Book Company, 1988, 766 p.
- [14] Roberts, W.L. *The Rolling Process-Metallurgical Engineering Explanation*. In: *Rolls for the Metalworking Industries*. Warrendale: Corbett, R.B. Iron and Steel Society, 1990, p. 31-54.

- [15] Jorge, A. M.; Reis Júnior, G. S.; Balancin, O. Influence of the Microstructure on the plastic behaviour of duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering*, v.A528, p2259-2264, 2010.
- [16] Smallman, R.E.; Bishop, R.J. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering: Science, process, applications*. 6.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, 448 p.
- [17] Akbari, G.H.; Sellars, C.M.; Whiteman, J.A. Microstructural development during warm rolling of an IF steel. *Acta Materialia*, v. 45, n. 12, p. 5047-5058, 1997.
- [18] Aperam South America. Duplex UNS 32205/31803. Disponível em <https://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/Duplex-UNS-32205-31803-Aço-Inoxidável-Duplex.pdf> Acesso em 14 de janeiro de 2021.
- [19] Humpreys, A. O.; Liu, D.; Toroghinejad, M. R.; Essadiqi, E.; Jonas, J. J. Warm rolling behaviour of low carbon steels. *Materials Science and Technology*, v. 19, p. 709-714, 2003.
- [20] Jorge, A. M.; Reis, G. S.; Balancin, O. Influence of the microstructure on the plastic behaviour of duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, n. 6, p. 2259–2264, 2011.
- [21] Chen, T. H.; Yang, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 311, n. 1-2, p. 28–41, 2001.
- [22] Barnett, M.R.; Jonas, J.J. Distinctive Aspects of the Physical Metallurgy of Warm Rolling. *ISIJ International*, v. 39, n. 9, p. 856-873, 1999.
- [23] Keichel, J; Foct, J; Gottstein, G. Deformation and Annealing Behavior of Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steels. Part I: Rolling. *ISIJ International*, v.43, n.11, p781–1787, 2003.
- [24] Malta, P. O.; Condé, B. L.; Assumpção, R. F.; Perasoli, D.B.; Sicupira, D.C.; Santos, D.B. Effect of Annealing Temperature on Mechanical Behavior, Pitting Resistance and Grain Boundary Character of a 2304 Lean Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, p. 1–13, 2019.
- [25] Malta, P. O; Alves, D. S; Ferreira, A. O. V.; Moutinho, I. D.; Santo, D. B. Static Recrystallization Kinetics and Crystallographic Texture of Nb-Stabilized Ferritic Stainless Steel Based on Orientation Imaging Microscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 48, n. 3, p. 1288–1309, 2017.
- [26] 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, p523–530, 1981.

- [27] Breda, M; Brunelli, K; Grazi, F; Scherillo, A.; Calliari, I. Effects of Cold Rolling and Strain-Induced Martensite Formation in a SAF 2205 Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 46, n. 2, p. 577–586, 2015.
- [28] Gentil, V. *Corrosão*. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [29] Qi, J.; Boyuan, H.; Zhenhua, W.; Ding, H.; Xi, J.; Fu, W. Dependence of corrosion resistance on grain boundary characteristics in a high nitrogen CrMn austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 33, n. 12, p. 1621–1628, 2017.
- [30] Solomon, H. D.; Devine, T. M. Influence of Microstructure on the Mechanical Properties and Localized Corrosion of a Duplex Stainless Steel. In: *MiCon 78: Optimization of Processing, Properties, and Service Performance Through Microstructural Control*, p. 430–461, 1984.
- [31] Senatore, M; Finzetto, L; Perea, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. *Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, p. 75–181, 2007.
- [32] Kang, D. H.; Lee, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. *Corrosion Science*, v.74, p396–407, 2013.
- [33] Gonçalves, K. Influência da Deformação a Frio e Recozimento na Textura Cristalográfica e Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Duplex UNS S31803 e UNS S32304. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015. 140 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- [34] Satri, V. S.; Ghali, E.; Elboujdaini, M. *Corrosion prevention and protection practical solutions*. Chichester: John Wiley & Sons; 2007. p423-459.
- [35] Olden, V.; Saai, A.; Jemblie, L.; Johnsen, R. FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. *International journal of hydrogen energy*, v. 39, p. 1156-1163, 2014.
- [36] Schweitzer, P. A. *Fundamentals of corrosion, mechanisms, causes, and preventative methods*. Boca Raton: CRC, 2010. p57-67.
- [37] Palmer, A.C.; King, R. A.; *Subsea pipeline engineering*. Tulsa: Pennwell Corporation; 2004. p. 196-208.
- [38] Shinohara, Y.; Hara, T. Metallurgical design of UOE line pipe for sour service. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar*. São Paulo. 2012.

- [39] National Association of Corrosion Engineers: Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE International; 2011, p. 1-10.
- [40] Hincapie-Landino, D., Falleiros, N. A. Trincamento Induzido por Hidrogênio em Aços Microligados. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 12, p. 82–93, 2015.
- [41] Nieto, J.; Elias, T.; López, G.; Campos, G.; López, F. Process and quality controls for production of linepipe slabs for sour service applications at Arcelor Mittal Lazaro Cardenas, Mexico. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração-CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar*; São Paulo, 2012.
- [42] Lee, J. L.; Lee, J. Y. Hydrogen trapping by TiC particles in Iron. *Acta Metallurgica*. v. 32, p. 131-136, 1984.
- [43] Choo, W, Y.; Lee, J, Y. Thermal Analysis of trapped Hydrogen in pure iron. *Metallurgical and Materials Transactions*. v. 13, p. 135-140, 1982.
- [44] Liu, Y.; Yan, H.; Wang, X.; Yan, M. Effect of hot deformation mode on the microstructure evolution of lean duplex stainless steel 2101. *Materials Science and Engineering A*, v. 575, p. 41-47, 2013.
- [45] Čipera, M.; Mikulová, D. The influence of microstructure on hydrogen induced cracking in gas pipeline steels. In: *Proceedings of 19th International Conference on Metallurgy and Materials*. Czech Republic: 2010, p. 18-20.
- [46] Charles, J.; Faria, R.A. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: Uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelor Mittal. G.M. Global research stainless.
- [47] ASTM International. Handbook A. I. A. S. Stainless Steels. 1995.
- [48] Bianchi, M. Effects of cold rolling on phase precipitation and phase transformation in a 2507 SDSS. Master Dissertation, Universidade de Padova, 2011. 106 p.
- [49] Sieurin, H.; Westin, E. M.; Lijas. M.; Sanström, R. Fracture toughness of welded commercial lean duplex stainless steels. *Welding in the World*, v. 53, p. 24-33, 2009.
- [50] Clearyl, H. J.; Greene, N. D. Corrosion properties of iron and steel. *Corrosion Science*. v. 7, p. 821-831, 1967
- [51] Gunn, R. N. Duplex stainless steel Microstructure, properties and applications. England: Abington Publishing; 2000.
- [52] Nilsson. J. -O.; Overview. Super duplex stainless steel. *Material Science and Technology*. v. 8, p. 685-700, 1992.
- [53] Campbell, R. D. Ferritic Stainless Steel Welding Metalurgy. *Key Engineering Materials*, v. 69, p. 67-216, 1992.

- [54] Jimenez, J. A.; Carsi, M.; Ruano, A.; Avda, C. S. I. C.; Penãlba, F. Characterization of a duplex stainless steel. *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 907-915, 2000.
- [55] Padilha, A. F.; Siciliano, Jr. F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 3ªed. São Paulo: ABM (Associação Brasileira Metalúrgica). 2005.
- [56] Viana, C. C. S. Texturas cristalográficas. RIO DE JANEIRO: IME, 35 p, 2002.
- [57] Randle, V.; Engler, O. *Introduction to texture analysis*. Macrotecture, microtexture, and orientation mapping. 2.ed. New York: Taylor & Francis Group, 2010.
- [58] Kocks, U.F.; Tomé, C.N.; Wenk, H. R. *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties*. Nova York: Cambridge University Press, 1998, 676 p.
- [59] Santos, A.P.R. *Análise de Textura Cristalográfica por Difração de Raios X em Aços IF com Diferentes Adições de Titânio, Nióbio e Fósforo*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017. 82 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro).
- [60] Chandler, J.A. *X-ray microanalysis in the electron microscope*. North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [61] Pinto, A.L.; Lopes, A.M. A utilização da técnica de EBSD em estudos de microtextura e mesotextura. In: Workshop de Textura e Relações de Orientação, São Paulo: EPSUSP, p. 297-311, 2001.
- [62] Suwas, S.; Ray, R. K. *Crystallographic Texture of Materials*. Londres: Springer, 265 p, 2014.
- [63] Oxford Instruments. Phase Identification and Separation in SEM. Disponível em <http://www.ebsd.com/ebsd-explained/13-solving-problems-with-ebsd#ebsd-patternquality>. Acesso em 5 de março de 2021.
- [64] Borvik, T.; Lange, H.; Marken, L. A.; Langseth, M.; Hoppersrtad, O. S.; Aursand, M.; Rorvik, G. Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n.26, p. 6945–6955, 2010.
- [65] Maitland, T.; Sitzaman, S. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples. *Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications*, New York: Springer, p41–75, 2007.
- [66] Stojakovic, D. Electron backscatter diffraction in materials characterization. *Processing and Application of Ceramics*, v. 6, p. 1–13, 2012.

- [67] Edax® / Ametek®, Introduction to OIM Analysis, p. 34.
- [68] Oxford Instruments, EBSD Explained: from data acquisition to advanced analysis, 2015, 24 p.
- [69] M. Pinson, H. Springer, T. Depover, K. Verbeken. Qualification of the in-situ bending technique towards the evaluation of the hydrogen induced fracture mechanism of martensitic Fe–C steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 792, n. 139754, p. 1-11, 2020.
- [70] Maria, G.G.B.; Claeys, L.; Depover, T.; Santos, D.B.; Verbeken, K. The Hydrogen Induced Mechanical Degradation of Duplex Stainless Steel, *Steel Research International*, v. 90, p. 1800451, 2019.
- [71] Kuroda, T.; Nakade, K. Behavior of Hydrogen in Super Duplex Stainless Steels, *Transactions JWRI*, v. 37, n. 1, p. 73-78, 2008.
- [72] Cho, H. S.; Lee, K. Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization*, v. 75, p. 29–34, 1970.
- [73] Witkowska, M.; Ratuszek, W.; Rys, J.; Zielinska-Lipiec, A.; Chrusciel, K. The effect of deformation and annealing on sigma phase precipitation in duplex steels. *Metallurgy and Materials*, v. 53, p. 289–294, 2008.
- [74] De Lima, N. B.; Lima, L. M. F. G. Reick, W.; Padilha, A. F. Deformation and Recrystallization Textures in Duplex Stainless Steel. *Materials Science Forum*, v. 408–412, p. 1353–1358, 2002.
- [75] Rys, J.; Zielinska-Lipiec, A. Deformation of ferrite-austenite banded structure in cold-rolled duplex steel. *Archives of Metallurgy and Materials*, v.57, n.4, p.1041–1053, 2012.
- [76] Michalska, J.; Sozanska, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization*, v. 56, p. 355–362, 2006.
- [77] Thorvaldsson, T.; Eriksson, H.; Kutka, J. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless. In: *Duplex Stainless Steel Conference*, Göteborg, Sweden, v. 84, p. 101-105, 1984.

- [78] Badji, R.; Bacroix, B.; Bouabdallah, M. Texture, microstructure and anisotropic properties in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization*, v. 62, p. 833-843, 2011.
- [79] Silverstein, R.; Sobol, O.; Boellinghaus, Th.; Unger, W.; Eliezer, D. Hydrogen behavior in SAF 2205 duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, p. 2689-2695, 2017.
- [80] Claeys, L.; Depover, T.; De Graeve, I.; Verbeken, K. Electrochemical hydrogen charging of duplex stainless steel. *Corrosion*, v. 75 (8), p. 880–887, 2019.
- [81] Depover, T.; Wallaert, E.; Verbeken, K. Fractographic analysis of the role of hydrogen diffusion on the hydrogen embrittlement susceptibility of DP steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 649, p. 201–208, 2016.
- [82] Kamilyan, M.; Silverstein, R.; Eliezer, D. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of Mg alloys. *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 18, p. 11091–11100, 2017.
- [83] Luu, W. C; Liu, P.W; Wu, J.K. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. *Corrosion Science*, v. 44, p. 1783-1791, 2002.
- [84] Luo, H.; Dong, C. F.; Liu, Z. Y.; Maha, M. T. J.; Li, X. G. Characterization of hydrogen charging of 2205 duplex stainless steel and its correlation with hydrogen-induced cracking. *Materials and Corrosion*, v.64(1), p26–33, 2013.
- [85] Saito, K.; Hirade, T.; Takai, K. Hydrogen Desorption Spectra from Excess Vacancy-Type Defects Enhanced by Hydrogen in Tempered Martensitic Steel Showing Quasi-cleavage Fracture. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 50, n. 11, p. 5091–5102, 2019.
- [86] Yin, L.; Liu, Y.; Qian, S.; Jiang, Y.; Li, J. Synergistic effect of cold work and hydrogen charging on the pitting susceptibility of 2205 duplex stainless steel. *Electrochimica Acta*, v.328, p135081, 2019.
- [87] Jin, T. Y.; Liu, Z. Y.; Cheng, Y. F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35(15), p. 8014–8021, 2010.

- [87] Glowacka, A.; Swiatnicki, W. A. Effect of hydrogen charging on the microstructure of duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356, p. 701–704, 2003.
- [88] M.V. Biezma, C. Berlanga, G. Argandona, Relationship between microstructure and fracture types in a UNS S32205 duplex stainless steel, *Materials Research*, v. 16, p. 965-969, 2013.