

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

HENRY OTAVIO FONTANA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEFORMAÇÃO NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
AISI 304**

PONTA GROSSA

2023

HENRY OTAVIO FONTANA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEFORMAÇÃO NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
AISI 304**

**Straining temperature influence on the mechanical and microstructural
behavior of AISI 304 stainless steel**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química do Curso de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar

PONTA GROSSA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

HENRY OTAVIO FONTANA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEFORMAÇÃO NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
AISI 304**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química
do Curso de Bacharelado em Engenharia
Química da Universidade Tecnológica Federal
do Paraná.

Data de aprovação: 11/maio/2023

Denilson José Marcolino de Aguiar
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Márcio Ferreira Hupalo
Doutorado
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**PONTA GROSSA
2023**

Dedico este estudo a Deus e aos meus pais. A Deus por ter estado comigo em todos os momentos decisivos, iluminando meus pensamentos e dando-me forças para seguir em frente. Aos meus pais por terem sempre se importado com minha educação e com meu futuro, estando ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, pela atenciosidade e pela oportunidade que me forneceu de desenvolver este estudo.

Gostaria de agradecer também aos meus pais por toda a compreensão nos momentos difíceis, por terem desde a minha infância sempre me motivado a estudar e seguir este caminho e por toda a motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pela infraestrutura disponibilizada.

Agradeço também à Fundação Araucária e ao CNPq pelo auxílio financeiro, o qual foi muito importante para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A microestrutura predominantemente austenítica dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser transformada em martensita por deformação plástica, devido sua metaestabilidade. Parâmetros relacionados às condições de deformação como o modo e temperatura de deformação influenciam nesta transformação. O objetivo do presente trabalho foi verificar o comportamento mecânico do aço inoxidável austenítico AISI 304 submetidos ao ensaio de tração em temperatura ambiente e criogênica. A evolução da transformação martensítica induzida por deformação foi estudada deformando-se vários corpos de prova em diferentes níveis de deformação, seguido de análises microestruturais por meio de microscopia óptica, medidas de dureza e ferritoscopia, em cada uma das amostras. Os ensaios mecânicos com difração de raios X *in situ* foram realizados na linha XRD1 do Laboratório Nacional de luz Síncrotron, denominado “X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station” – estação da linha XRD1 do LNLS (XTMS) , composto por um simulador termomecânico Gleeble 3S50® e um sistema de aquisição e instrumentação desenvolvido pelas equipes do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e pela Dynamic System Inc (DSI). Com a luz Síncrotron diversos perfis de difração foram coletados durante o ensaio mecânico, avaliando-se o comportamento cristalográfico do material e fenômenos de transformação de fase durante a deformação. Foi verificado que a deformação do aço inoxidável austenítico em ambiente criogênico provoca um maior aumento do limite de escoamento, do limite de resistência à tração e da tenacidade, quando comparado com a deformação em temperatura ambiente, o que provavelmente deve-se ao ativamento de outros mecanismos de deformação quando a deformação ocorre em ambiente criogênico, supressão parcial da recuperação dinâmica devido à baixa temperatura e transformação de fase da austenita para martensita ϵ e martensita α' induzida por deformação.

Palavras-chave: aços inoxidáveis austeníticos; transformação de fase; martensita induzida por deformação; temperatura criogênica; luz síncrotron.

ABSTRACT

The predominantly austenitic microstructure of austenitic stainless steels can be transformed into martensite by plastic deformation due to its metastability. Parameters related to straining conditions, such as the straining mode and temperature, influence this transformation. The present work aimed to verify the mechanical behavior of AISI 304 austenitic stainless steel submitted to tensile tests at ambient and cryogenic temperatures. The evolution of strain-induced martensitic transformation was studied by straining several specimens at different strain levels, followed by microstructural analyses using optical microscopy, hardness measurements, and ferritometry, in each sample. The mechanical tests with in situ X-ray diffraction were carried out on the XRD1 line of the National Synchrotron Light Laboratory, called "X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station" – station on the XRD1 line of the LNLS (XTMS), consisting of a simulator thermomechanical Gleeble 3S50® and an acquisition and instrumentation system developed by teams from the National Nanotechnology Laboratory (LNNano), National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) and Dynamic System Inc (DSI). Several diffraction profiles were collected during the mechanical test with Synchrotron light, evaluating its crystallographic behavior and phase transformation phenomena during the straining. It was found that the deformation of austenitic stainless steel in a cryogenic environment causes a more significant increase in yield strength, tensile strength, and toughness when compared with deformation at room temperature, which is probably due to the activation of other deformation mechanisms when strain occurs in a cryogenic environment, partial suppression of dynamic recovery due to low temperature and phase transformation of austenite to straining-induced martensite ϵ and straining-induced martensite α' .

Keywords: austenitic stainless steels; phase transformation; deformation-induced martensite; cryogenic temperature; synchrotron light.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura de um aço inoxidável dúplex mostrando uma estrutura lamelar de regiões ferríticas e regiões austeníticas ao longo de três dimensões.	19
Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão em amostra de aço inoxidável austenítico mostrando a distribuição de discordâncias em grãos encruados. Na esquerda para uma amostra de baixa EDE as discordâncias são homogeneamente distribuídas, enquanto na direita um arranjo celular de discordâncias para uma amostra de alta EDE.	23
Figura 3 – Micrografias da microestrutura de dois aços contendo martensita induzida por deformação. À esquerda martensita α' induzida por deformação em aço EN 1.4318 (TALONEN; ASPEGREN; HÄNNINEN, 2013), enquanto à direita martensita α' induzida por deformação em aço inoxidável AISI 304 (AHMADZADE-BEIRAKI <i>et al.</i>, 2020).	27
Figura 4 – Análise de energia livre e tensão crítica para formação de martensita induzida por deformação.	28
Figura 5 – Modelo representativo do defeito de empilhamento para nucleação da martensita ϵ.	30
Figura 6 – Representação esquemática dos mecanismos de deformação plástica possíveis em aços inoxidáveis austeníticos de acordo com a energia de defeito de empilhamento.	34
Figura 7 – Fluxograma do processo, etapas e técnicas usadas no estudo.	38
Figura 8 – Modelo dos corpos de prova utilizados para os ensaios de tração com dimensões em mm.	39
Figura 9 – Interior da câmara da Gleeble e do dispositivo de acomodação da amostra.	41
Figura 10 – Curvas tensão-deformação da liga austenítica AISI 304 deformada com taxa de deformação de 10^{-3}/s em duas temperaturas.	45
Figura 11 – Dureza como uma função da deformação (%).	46
Figura 12 – Porcentual de martensita α' em função da deformação (%) obtido por análise de ferritoscopia.	47

Figura 13 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura ambiente.	48
Figura 14 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura ambiente em visualização 3D.	49
Figura 15 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura criogênica.	50
Figura 16 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura criogênica em visualização 3D.	51
Figura 17 – Variação da fração volumétrica de fases em cada nível de deformação para amostras deformadas em temperatura ambiente e criogênica. . . .	52
Figura 18 – Evolução microestrutural do aço AISI 304 durante vários níveis de deformação em temperatura ambiente e temperatura criogênica.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI.	17
Tabela 2 – Exemplos de aços inoxidáveis martensíticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI.	18
Tabela 3 – Exemplos de aços inoxidáveis austeníticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI.	21
Tabela 4 – Composição química do aço inoxidável AISI 304 (austenítico) estudado obtida por meio de espectrômetro de emissão óptica. Valores expressos em % de massa.	38
Tabela 5 – Tabela resumindo os resultados de quantificação de fase de austenita (γ) e martensita (α') obtidos por ferritoscopia e DRX para amostra deformada em temperatura ambiente.	53
Tabela 6 – Tabela resumindo os resultados de quantificação de fase de austenita (γ) e martensita (α') obtidos por ferritoscopia e DRX para amostra deformada em temperatura criogênica.	53
Tabela 7 – Tabela resumindo os resultados de quantificação da fração volumétrica de martensita (ϵ) obtidos por DRX para a amostra deformada em temperatura ambiente e criogênica.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Siglas

AISI	American Iron and Steel Institute
CCC	cúbica de corpo centrado
CFC	cúbica de face centrada
CPM	Laboratório de Caracterização e Processamento de Metais
DRX	difração de raios X
DSI	Dynamic System Inc
EDE	energia de defeito de empilhamento
HCP	hexagonal compacta
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncroton
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MBIP	Plasticidade Induzida por Microbandas, (do inglês microband induced plasticity)
MRM	microdeformação residual média
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalence</i>
SFP	probabilidade de defeito de empilhamento
SPD	deformação plástica severa
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TRIP	Plasticidade Induzida por Transformação de Fase, (do inglês transformation induced plasticity)
TWIP	Plasticidade Induzida por Maclação, (do inglês transformation induced twinning)
XTMS	“X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station” – estação da linha XRD1 do LNLS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos	14
1.2	Justificativa	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Aços Inoxidáveis	16
2.1.1	Aços inoxidáveis ferríticos	17
2.1.2	Aços inoxidáveis martensíticos	17
2.1.3	Aços inoxidáveis dúplex e superdúplex	18
2.1.4	Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação	19
2.1.5	Aços inoxidáveis austeníticos	20
2.2	Mecanismos de deformação plástica	22
2.3	Energia de Defeito de Empilhamento	24
2.4	A transformação martensítica	25
2.4.1	Fase martensítica em aços	26
2.4.2	Força motriz para a transformação martensítica	28
2.4.3	Nucleação da martensita ϵ e martensita α'	29
2.4.4	Influência do grau de deformação e taxa de deformação na transformação martensítica	30
2.4.5	Influência da temperatura criogênica	31
2.5	Efeitos TRIP e TWIP	32
2.6	Difração de raios X (DRX)	34
2.6.1	Fonte de Luz Síncrotron	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Preparação da amostra	39
3.2	Metalografia	39
3.3	Microdureza Vickers	40
3.4	Ferritoscopia	40
3.5	Ensaio mecânico e Difração de raios X <i>in situ</i> na linha XTMS	40

3.6	Ajuste e Refinamento dos Perfis de Difração	42
3.7	Quantificação de fases	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas vários trabalhos foram desenvolvidos para avaliar a transformação martensítica em aços inoxidáveis, pois sabe-se que o entendimento desse fenômeno é de grande importância para o desenvolvimento de novas aplicações destes materiais, o que amplia ainda mais o conjunto de situações em que estes podem ser aplicados. Os mecanismos envolvidos na transformação martensítica induzida por deformação ainda não são completamente conhecidos, e embora haja recentemente diversos estudos nessa área, ainda há várias lacunas de conhecimento à respeito do assunto.

A martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis e sua potencial importância tecnológica têm sido tema de diversos estudos nesse ramo. Existem citações na literatura (TAMURA, 1982) afirmando que a formação de martensitas suprimem a iniciação e propagação de trincas durante a deformação. Além disso é possível melhorar as propriedades mecânicas do aço (ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007; PENG *et al.*, 2015).

Tendo em vista à instabilidade da austenita, durante processos de deformação é possível a ocorrência da sua transformação para uma estrutura martensítica. Em aços inoxidáveis austeníticos, a austenita pode sofrer uma transformação martensítica intermediária do tipo hexagonal compacta, denominada martensita épsilon (ϵ), a qual pode ser precursora da martensita alfa linha (α'). À medida que a quantidade de martensita (α') tem sua fração volumétrica aumentada, a quantidade de martensita ϵ vai diminuindo uma vez que esta serve como um sítio de nucleação da martensita (α') (TAMURA, 1982; PENG *et al.*, 2015; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006; CELADA-CASERO *et al.*, 2017; CRIVOI, 2018). Essa transformação de fase da austenita para martensita é a principal responsável pelo endurecimento dos aços inoxidáveis austeníticos quando submetidos a deformação plástica. A deformação plástica pode, além de levar a formação de martensita, levar à ocorrência de outros defeitos cristalinos tais como discordâncias e maclas de deformação (CRIVOI *et al.*, 2020).

Diferentes parâmetros influenciam no tipo e na quantidade de martensita formada, dentre os principais podemos encontrar a composição química da austenita, o tamanho inicial do grão de austenita, o tipo de processo pelo qual a amostra é deformada, bem como a temperatura do processo de deformação e a taxa de deformação à qual a amostra é submetida (TAMURA, 1982; ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007; CRIVOI *et al.*, 2020; REZAEI *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2015; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006). Sabe-se que para os mesmos níveis e taxas de deformação quanto menor a temperatura maior a quantidade de martensita α' induzida por deformação (ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007).

A facilidade em se obter martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos está associada com a energia de defeito de empilhamento (EDE). Quanto menor a EDE maior a facilidade em se obter martensita induzida por deformação. Portanto, a EDE é um parâmetro relacionado diretamente com o processo de transformação de fases em aços auste-

níticos, uma vez que relaciona-se com o grau de instabilidade da fase austenítica (PARK *et al.*, 2010; CRIVOLI, 2018; CASTAÑEDA *et al.*, 2021).

Aplicações atuais desses materiais estão relacionadas aos fenômenos TRIP e TWIP. O efeito TRIP (do inglês *Transformation Induced Plasticity* – Plasticidade induzida por transformação de fase) promove um aumento da resistência mecânica sem perda acentuada de ductilidade. O aumento simultâneo da resistência e conformabilidade dos aços TRIP e TWIP (do inglês *Twinning Induced Plasticity* - Plasticidade induzida por maclagem) estão também associados aos modos de deformação da austenita dependendo da energia de defeito de empilhamento (PARK *et al.*, 2010). O efeito TRIP está associado à formação de martensita ϵ , que atua como núcleo de martensita α' , ou mesmo a transformação direta de austenita em martensita α' durante a deformação da austenita instável. O efeito TWIP surge da ocorrência de maclagem mecânica durante a deformação de austenita metaestável.

Com relação ao efeito da temperatura, Wang, Y. et al. estudaram o efeito de deformação por laminação em condição criogênica em Cu, verificando que a laminação em baixa temperatura permitia o acúmulo de altas densidades de discordâncias influenciando no tamanho de grãos da microestrutura. Foi constatado que a temperatura criogênica e altas taxas de deformação têm fortes efeitos sobre os mecanismos operativos para refinamento de grão, facilitando o refinamento de grão (WANG; JIAO; MA, 2003). Em aços inoxidáveis, como por exemplo o aço AISI 4340, o tratamento criogênico contribui para a remoção da austenita retida, ou seja, convertendo a austenita retida em martensita e melhorando as propriedades mecânicas do aço (ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007).

Os aços inoxidáveis são utilizados devido à sua combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão, o que facilita a conformabilidade e a soldabilidade. Algumas classes de aços inoxidáveis possuem boa ductilidade mesmo em baixas temperaturas, sendo possível o desenvolvimento de aplicações criogênicas (JUNIOR, 2016; TALONEN; HÄNNIEN, 2004; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006).

Alguns materiais se comportam de maneira dúctil em altas temperaturas e de maneira frágil em baixas temperaturas, sendo esta transição de comportamento conhecida como dúctil-frágil. Materiais que apresentam estrutura cristalina FCC, como o caso dos aços inoxidáveis austeníticos, não estão sujeitos a este fenômeno. Portanto, dentre os aços inoxidáveis, a classe de aços inoxidáveis austeníticos é a mais indicada para aplicações criogênicas, os quais podem ser submetidos a temperaturas negativas em diversos processos e segmentos da indústria aeroespacial, marítimas e petroquímicas em alta profundidade (STARCK, 2021).

Quando aços inoxidáveis apresentam altas solicitações mecânicas em temperatura criogênica podem ocorrer diferentes mecanismos de deformação plástica como maclagem, acarretando em aumento na tensão enquanto alcança maiores níveis de deformação. Além disso, fenômenos de transformação de fase induzida por deformação estão presentes, o que leva à maiores níveis de tensão durante a solicitação mecânica sem diminuição nos valores de deformação (STARCK, 2021).

Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento mecânico e microestrutural do aço inoxidável austenítico AISI 304 quando deformado em diferentes temperaturas. Para isto, foram realizados ensaios de tração com difração de raios X *in situ*, o que foi possível com a utilização da estação XTMS (“X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation”) localizada na linha XRD1 da fonte de luz Síncrotron no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Nesta estação de pesquisa é possível a coleta de diversos perfis de difração durante o ensaio mecânico, sendo possível avaliar o comportamento cristalográfico e fenômenos de transformação de fase durante a deformação.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da temperatura de deformação no comportamento mecânico e microestrutural do aço inoxidável austenítico AISI 304.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar o efeito da temperatura de deformação, comparando diferentes propriedades mecânicas como limite de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento uniforme para as diferentes temperaturas de deformação.
- Avaliar a microestrutura das amostras deformadas em diferentes temperaturas e níveis de deformação em comparação ao material não deformado.
- Avaliar a influência da temperatura nas transformações de fase que ocorrem quando o aço inoxidável austenítico AISI 304 é deformado, quantificando as fases presentes em cada nível de deformação por meio da técnica de difração de raios X.

1.2 Justificativa

Devido à metaestabilidade da austenita dos aços inoxidáveis austeníticos, durante processos de deformação, ela pode se decompor, sendo susceptível à transformação de fase induzida por deformação. Busca-se com este trabalho responder qual é a influência da temperatura de deformação neste processo de transformação de fase e avaliar o comportamento mecânico deste tipo de aço quando deformado em diferentes temperaturas.

O efeito TRIP pode estar associado à formação de martensita induzida por deformação e em temperaturas criogênicas este fenômeno pode ser mais pronunciado. Espera-se que a

deformação criogênica do aço inoxidável austenítico melhora alguns parâmetros de resistência mecânica sem perda considerável de sua ductilidade. Portanto, diversas informações sobre a deformação em temperatura criogênica são importantes tecnológica e cientificamente, uma vez que mecanismos envolvidos no processo e alterações microestruturais implicam em variações nas propriedades do material.

Os efeitos estudados neste trabalho são de grande importância tecnológica, uma vez que o conhecimento e compreensão destes aponta para possíveis rotas alternativas na fabricação de componentes mecânicos com os mesmos níveis de resistência em produtos estruturais mais finos, reduzindo o peso de tais estruturas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que apresentam como principal característica a resistência à corrosão, propriedade que é associada ao elemento químico cromo (Cr), cuja concentração excede cerca de 12% em massa. A concentração de cromo varia dependendo do tipo de liga e influencia na microestrutura do aço, bem como outros elementos que podem estar presentes (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Por mais que recebam em seu nome o termo 'inoxidável', esses aços não são totalmente inoxidáveis, o que ocorre na realidade é que esses aços são mais resistentes à corrosão do que outros tipos de aço. Portanto, esses materiais são utilizados frequentemente em ambientes agressivos das indústrias, principalmente na indústria química, onde a resistência à corrosão é um fator importante.

A resistência à corrosão se deve ao fato da superfície do metal reagir com algum agente oxidante, que causa a oxidação do metal, formando um filme fino de óxido de cromo na superfície, CrO_3 , que funciona como uma barreira retardando a corrosão. A natureza desse filme de óxido dependerá da concentração de cromo na liga, quando este excede em 12% em massa um filme passivo de óxido de cromo com cerca de 1-2 nm de espessura é formado (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Em geral, a resistência à corrosão é melhor com maiores teores de cromo, porém outros solutos como o carbono podem prejudicar essa resistência. O fenômeno de sensitização, por exemplo, é um mecanismo de corrosão que pode gerar decoesão de grãos em aços inoxidáveis austeníticos, especialmente em conjuntos soldados, assim outros elementos de liga como níquel e molibdênio, precisam estar presentes para evitar esse fenômeno (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017; TOO, 2002).

Em geral, essas ligas possuem outros elementos que modificam as suas propriedades, por mais que a resistência à corrosão ocorra devido a uma determinada concentração de cromo na liga, isso não é suficiente para garantir que tais ligas resistam à corrosão em ácidos fortes como ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Por isso, maiores concentrações de cromo às vezes são requeridas e outros solutos (elementos químicos) são adicionados à liga como molibdênio (Mo), níquel (Ni), nitrogênio (N) (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Como existem diversos requisitos que devem ser satisfeitos em um projeto de engenharia, existe uma variedade enorme de ligas disponíveis. É comum uma classificação dos aços inoxidáveis de acordo com sua microestrutura, sendo divididas nas seguintes principais classes:

- Aços inoxidáveis ferríticos
- Aços inoxidáveis martensíticos

- Aços inoxidáveis dúplex
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação
- Aços inoxidáveis austeníticos

2.1.1 Aços inoxidáveis ferríticos

A classe de aços inoxidáveis ferríticos contém concentrações de cromo entre 12%-17% em massa com baixo teor de carbono e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Estes aços são ferromagnéticos, não são endurecíveis por tratamento térmico e possuem boa resistência à corrosão em meios menos agressivos.

A Tabela 1 mostra exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e suas respectivas composições normalizados pela American Iron and Steel Institute (AISI).

Tabela 1 – Exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI.

Composição Química, % máxima (em peso)								
Aço Inox.	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros
429	0,120	1,000	1,000	0,040	0,030	14,00-16,00	-	-
430	0,120	1,000	1,000	0,040	0,030	16,00-18,00	-	-
430FL	0,120	1,250	1,000	0,060	0,15 mín.	16,00-18,00	0,60	-
430FSe	0,120	1,250	1,000	0,060	0,060	16,00-18,00	-	Se: 0,15 mín.
442	0,200	1,000	1,000	0,040	0,030	13,00-23,00	0,75-1,25	-

Fonte: (WASHKO; AGGEN, 1990).

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem baixo teor de níquel, o molibdênio é adicionado para melhorar a resistência à corrosão e nióbio/titânio para melhorar a soldabilidade (OUTOKUMPU, 2013).

Os graus ferríticos de alta temperatura são ligas com maior resistência a altas temperaturas (800–1150°C), aplicados principalmente em atmosferas sulfurosas. Essas classes possuem maior teor de carbono para aumentar a resistência à fluência e a presença de algum teor de silício e de alumínio para maior resistência à oxidação (OUTOKUMPU, 2013).

2.1.2 Aços inoxidáveis martensíticos

A composição dessas ligas é tal que a austenita presente possa ser convertida em martensita pela transformação de fase quando o material passa por tratamentos específicos. Tratamentos térmicos típicos consistem na austenitização a uma temperatura alta o suficiente para dissolução de carbonetos e seguido de têmpera para obtenção de martensita.

A classe de aços inoxidáveis martensíticos possuem composições de 12%-18% em massa de cromo e com alto teor de carbono, de 0,1%-1,2% em massa. Em tais aços proprieda-

des de dureza e tenacidade devem estar em equilíbrio. Uma estrutura martensítica não recozida em geral possui alta dureza e baixa tenacidade e ductilidade. Os tratamentos de revenimento são aplicados para melhorar essas propriedades mecânicas da martensita (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Na Tabela 2 são apresentados exemplos de aços inoxidáveis martensíticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI (American Iron and Steel Institute).

Tabela 2 – Exemplos de aços inoxidáveis martensíticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI.

Aço Inox.	Composição Química, % máxima (em peso)							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros
410	0,150	1,000	1,000	0,040	0,030	11,50-13,50	-	-
416	0,150	1,250	1,000	0,060	0,15 mín.	12,00-14,00	0,60	-
416Se	0,150	1,250	1,000	0,060	0,030	12,00-14,00	-	Se: 0,15 mín.
420	0,150 mín.	1,000	1,000	0,040	0,030	12,00-14,00	-	-
420F	0,150 mín.	1,250	1,000	0,060	0,015 mín.	12,00-14,00	0,60	-

Fonte: (WASHKO; AGGEN, 1990).

Em geral, esses aços inoxidáveis possuem baixa quantidade de níquel, e molibdênio é dificilmente adicionado. A soldabilidade fraca dos graus martensíticos pode ser aprimorada com adições de níquel e redução do teor de carbono, sendo que o enxofre melhora a usinabilidade. Podem atingir diferentes graus de dureza dependendo de como são tratados termicamente. Apresentam trabalhabilidade inferior e pior soldabilidade quando comparados com os outros tipos de aços inoxidáveis (OUTOKUMPU, 2013).

2.1.3 Aços inoxidáveis dúplex e superdúplex

Esses aços contêm frações de volume similar da fase austenita e da ferrita na sua microestrutura (microestrutura ferrítico-austenítica). Eles são duas vezes mais resistentes que os aços inoxidáveis austeníticos comuns e contêm cerca da metade de concentração de níquel destes (AGUIAR *et al.*, 2019). A figura 1 mostra a microestrutura de um aço inoxidável dúplex em que é possível observar frações de volume similar da austenita e da ferrita.

Em aços trabalhados mecanicamente observa-se uma estrutura altamente refinada, o que é devido ao alongamento das áreas de austenita e ferrita quando deformadas. Esses aços possuem tenacidade mais elevada que os aços inoxidáveis ferríticos, porém menor que dos aços austeníticos. Essa alta tenacidade é devido a austenita presente em sua estrutura, cuja fase interfere também na temperatura de transição dúctil-frágil do material. As ligas com a mesma composição, porém com mais fase ferrítica apresentam temperatura dúctil-frágil mais elevada.

A aplicação desses aços normalmente não envolve temperaturas elevadas devido a estarem propensos a um fenômeno de fragilização devido às altas concentrações de Cr. Além disso, devido a complexidade de suas estruturas é possível a formação de fases indesejadas

Figura 1 – Microestrutura de um aço inoxidável dúplex mostrando uma estrutura lamelar de regiões ferríticas e regiões austeníticas ao longo de três dimensões.



Fonte: (AGUIAR *et al.*, 2019).

durante processos em que são submetidos. Essas fases podem prejudicar as propriedades mecânicas do aço dúplex, como por exemplo, a fase sigma (σ) que se forma quando o material é exposto a temperaturas entre 700°C a 900°C e que causa fragilização.

Outra classe é dos aços inoxidáveis superdúplex que possuem maiores concentrações de molibdênio e cromo (elementos estabilizadores de ferrita) e maiores concentrações de níquel e nitrogênio (elementos estabilizadores de austenita). Isto faz com que equilibre a quantidade de ambas as fases na estrutura. Desta forma, possuem maiores índices de resistência à corrosão por pitting, do inglês *Pitting Resistance Equivalence* (PRE), sendo mais resistentes à este tipo de corrosão.

Com relação à composição, os aços inoxidáveis dúplex possuem alto teor de cromo (20,1–25,4%), baixo teor de níquel (1,4–7%) em comparação aos graus austeníticos, além do (0,3–4%) molibdênio e nitrogênio que são adicionados para melhorar a resistência à corrosão e equilibrar a microestrutura. Ademais, o manganês é adicionado para aumentar a solubilidade de nitrogênio no material (OUTOKUMPU, 2013).

2.1.4 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas com matriz martensítica de baixo carbono e que são endurecidas pela precipitação de compostos intermetálicos. Estes precipitados de compostos intermetálicos são formados pela adição de elementos que estão presentes em porcentagens menores como alumínio, cobre, titânio e nióbio (CASTELETTI *et al.*, 2010).

Estes aços passam por um tratamento térmico denominado endurecimento por precipitação que consiste em precipitar no material uma segunda fase na forma de precipitados finamente dispersos na matriz, implicando em melhorias na resistência mecânica do material.

No tratamento térmico ocorre o aquecimento do material até que atinja-se uma temperatura elevada, na qual ocorrerá a solubilização de um ou mais elementos de liga. Posteriormente, resfria-se rapidamente o material obtendo-se uma solução sólida supersaturada metaestável, e em seguida, o material é aquecido (processo de envelhecimento). Este processo ocorre em temperatura inferior à etapa de solubilização, implicando na precipitação controlada dos precipitados de compostos intermetálicos ou fases. Neste processo o tamanho dos precipitados é importante, conseqüentemente o tempo e temperatura do processo devem ser controlados para que se obtenha um material com as propriedades desejadas.

Esses aços constituem uma alternativa para os aços inoxidáveis austeníticos quando é desejado combinar características de excelente trabalhabilidade e boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

2.1.5 Aços inoxidáveis austeníticos

Dentre os aços inoxidáveis, a classe dos aços inoxidáveis austeníticos é a de maior utilização. Estes aços possuem majoritariamente estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), são paramagnéticos e possuem grandes concentrações de cromo que variam percentualmente de 16%-30% em massa.

O níquel é adicionado em proporções que variam de 8%-20% em massa e este estabiliza a fase austenita (elemento gamagênico). Elementos que estabilizam a fase ferrita são denominados elementos alfa-gênicos, como o cromo. O níquel melhora de forma significativa a resistência à corrosão de aços inoxidáveis, portanto, ligas com maior concentração de níquel como os aços inoxidáveis austeníticos tendem a serem mais resistentes nesse sentido do que os outros tipos de aço como de graus martensíticos e ferríticos.

O carbono está presente em baixas quantidades com valores entre 0,03%-0,1% em massa, sendo que alguns aços como o aço inoxidável AISI 304L ("L" de *Low* = Baixo nível de Carbono) possuem teores de carbono ainda menores que 0,03%. Como este é um elemento que estabiliza a austenita, também é um elemento gamagênico. Grandes quantidades de carbono podem implicar no problema de sensitização do aço com a ocorrência de precipitações de carbonetos nos contornos de grão. A precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 ocorre preferencialmente nas superfícies dos contornos de grão de austenita, os quais são sítios de nucleação heterogêneos. Desta forma a composição química nas proximidades dos contornos de grão pode ser modificada pela precipitação de partículas ricas em cromo, essa região torna-se mais sensível e susceptível à corrosão (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Outros elementos podem estar presentes nessas ligas, pois podem fornecer resistência mecânica mais elevada ou melhorar a resistência à corrosão no aço. Exemplos desses elemen-

tos são molibdênio, titânio, manganês, entre outros. Molibdênio, titânio e nióbio são conhecidos por melhorar a resistência à corrosão do aço e minimizar a corrosão intergranular por meio da formação de outros tipos de carbonetos mais estáveis.

Aços inoxidáveis austeníticos apresentam boas propriedades mecânicas, boa conformabilidade, trabalhabilidade a frio, soldabilidade e elevada resistência à corrosão. Podem se tornar magnéticos quando deformados (indução de martensita α' por deformação) (FILHO *et al.*, 2011; OUTOKUMPU, 2013; TALONEN; HÄNNIEN, 2004).

O aço inoxidável austenítico do tipo 304 é o mais amplamente empregado. Outras classes podem ter aplicações mais específicas, isso deve-se a variação da composição da liga, por exemplo, o tipo 316, que contém até 3% em massa de Mo, o que oferece uma resistência à corrosão geral e por pitting melhorada. Na tabela 3 são apresentados exemplos de aços inoxidáveis austeníticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI (American Iron and Steel Institute).

Tabela 3 – Exemplos de aços inoxidáveis austeníticos e suas respectivas composições normalizados pela AISI.

Aço Inox.	Composição Química, % máxima (em peso)							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros
201	0,150	5,50-7,50	1,000	0,060	0,030	16,00-18,00	3,50-5,50	-
301	0,150	2,000	1,000	0,045	0,030	16,00-18,00	6,00-8,00	-
304	0,080	2,000	1,000	0,045	0,030	18,00-20,00	8,00-10,50	-
304 L	0,030	2,000	1,000	0,045	0,030	18,00-20,00	8,00-12,00	-
304 N	0,080	2,000	1,000	0,045	0,030	18,00-20,00	8,00-10,50	N: 0,10/0,16
316	0,080	2,000	1,000	0,045	0,030	16,00-18,00	10,00-14,00	Mo: 2,00/3,00
316 L	0,030	2,000	1,000	0,045	0,030	16,00-18,00	10,00-14,00	Mo: 2,00/3,00
316 F	0,080	2,000	1,000	0,20	0,10 mín.	16,00-18,00	10,00-14,00	Mo: 1,75/2,50
317	0,030	2,000	1,000	0,045	0,030	17,50-20,00	11,00-17,00	Mo: 3,00/4,00
321	0,080	2,000	1,000	0,045	0,030	17,00-19,00	9,00-12,00	Ti: 0,70

Fonte: (WASHKO; AGGEN, 1990).

Os aços inoxidáveis austeníticos são divididos em cinco subgrupos: classes Cr-Mn, classes Cr-Ni, classes Cr-Ni-Mo, classes austeníticas de alto desempenho e classes austeníticas de alta temperatura.

Os graus de Cr-Ni são ligados com cromo e níquel, mas sem molibdênio. O nitrogênio é aplicado para melhorar a resistência e a presença de um pequeno teor de enxofre serve para melhorar a usinabilidade. O titânio ou o nióbio são adicionados para melhorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas pela formação de carbonetos nestas condições (OUTOKUMPU, 2013). Os carbonetos estabilizados por titânio e nióbio servem para evitar precipitados de novos carbonetos que são prejudiciais durante o processo de soldagem.

Os graus Cr-Mn, também chamados de graus “série 200” na nomenclatura AISI, possuem o teor de níquel reduzido e a estrutura austenítica é mantida pela substituição do níquel pelo manganês (OUTOKUMPU, 2013).

Os aços Cr-Ni-Mo possuem maior resistência à corrosão devido o elemento molibdênio (2-3%), sendo que o teor de cromo encontra-se em aproximadamente 17% e o de níquel entre 10-13%. O nitrogênio pode estar presente para melhorar a resistência à corrosão e o enxofre para melhorar a usinabilidade. Para melhorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas, pela formação de carbonetos, os elementos nióbio e titânio são aplicados à liga, estabilizando a microestrutura (OUTOKUMPU, 2013).

Nos aços inoxidáveis austeníticos de alto desempenho o teor de cromo varia entre 17 e 25%, o de níquel entre 14 e 25% e o de molibdênio entre 3 e 7%, enquanto, o cobre pode estar presente para aumentar a resistência em meios ácidos. Algumas classes são ainda referidas como classes superausteníticas como as classes austeníticas 254 SMO® e 4529 (OUTOKUMPU, 2013).

Os aços inoxidáveis austeníticos de alta temperatura são desenvolvidos para aplicações em temperaturas superiores a 550°C. As composições desses aços são projetadas para que eles resistam à corrosão em temperaturas muito altas (800-1150°C). Eles são caracterizados por alto teor de cromo (17-25%) e alto teor de níquel (8-20%) sem a presença de molibdênio (OUTOKUMPU, 2013).

2.2 Mecanismos de deformação plástica

Em escala microscópica o material deforma-se plasticamente devido ao movimento de um grande número de átomos como consequência da tensão aplicada. Em materiais sólidos cristalinos essa deformação é devido ao movimento de discordâncias na maioria das vezes. Outro processo pelo qual os materiais se deformam plasticamente é por maclação. Nos metais diferentes tipos de processamento podem deformar plasticamente um metal, como laminação a frio e a quente, tração e compressão, forjamento, moagem de alta energia, trefilação, extrusão e estampagem (PADILHA; JUNIOR, 2005).

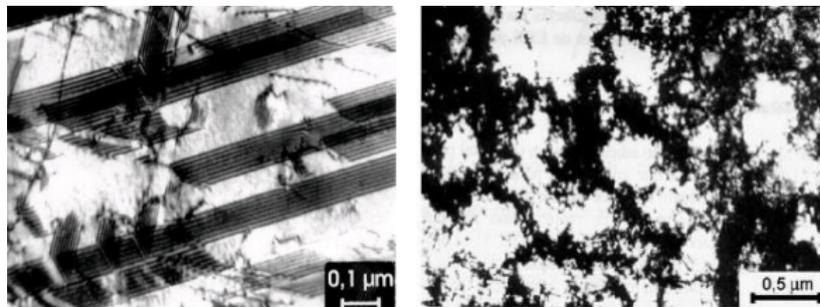
Durante uma deformação plástica o número de discordâncias aumenta e uma fonte para o surgimento de novas discordâncias são as discordâncias existentes, as quais se multiplicam em até 100 mil vezes, ou seja, com a deformação plástica diversos defeitos cristalinos são introduzidos no material. A interação entre as discordâncias é responsável pelo encruamento do material modificando suas propriedades quando este é deformado. Em materiais policristalinos, a direção de escorregamento varia em cada grão, uma vez que cada grão possui uma orientação específica, dessa forma o grão individual está restrito à forma que ele pode assumir devido aos grãos vizinhos, o que exige níveis de tensão maiores para que ocorra a deformação. Para cada grão o movimento da discordância ocorre ao longo de um sistema de escorregamento específico (PADILHA; JUNIOR, 2005).

Durante a deformação plástica de um metal a morfologia dos grãos é alterada e os contornos de grão possuem um aumento no número de discordâncias. Quando isso ocorre há a formação de grãos muito finos na estrutura do material e orientação preferencial (textura),

ou seja uma microestrutura fragmentada, e o grau de refinamento dessa estrutura depende da deformação ocorrida (PADILHA; JUNIOR, 2005).

As discordâncias estão arranjadas de formas diferentes dentro do grão dependendo da estrutura cristalina e da energia de defeito de empilhamento (EDE). Materiais com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e baixa EDE como a fase austenítica de aços inoxidáveis possuem discordâncias distribuídas homogeneamente, enquanto que materiais com estrutura cúbica de corpo centrado e alta EDE como a fase ferrítica de um aço inoxidável têm suas discordâncias distribuídas de forma heterogênea (PADILHA; JUNIOR, 2005). A figura 2 mostra a distribuição de discordâncias em grãos encruados para amostras com baixa e alta EDE.

Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão em amostra de aço inoxidável austenítico mostrando a distribuição de discordâncias em grãos encruados. Na esquerda para uma amostra de baixa EDE as discordâncias são homogeneamente distribuídas, enquanto na direita um arranjo celular de discordâncias para uma amostra de alta EDE.



Fonte: (PADILHA; JUNIOR, 2005).

A energia de defeito de empilhamento é um parâmetro importante em aços austeníticos, uma vez que suas propriedades mecânicas, ductilidade e taxa de encruamento dependem da estabilidade da austenita. Essa estabilidade da austenita está relacionada com a EDE e os mecanismos de deformação plástica como Plasticidade Induzida por Transformação de Fase, (do inglês transformation induced plasticity) (TRIP), Plasticidade Induzida por Maclação, (do inglês transformation induced twinning) (TWIP) e Plasticidade Induzida por Microbandas, (do inglês microband induced plasticity) (MBIP) (GUTIERREZ-URRUTIA; RAABE, 2013), dependem do seu valor. Além disso, a transformação de fase da austenita para martensita está diretamente ligada em como a deformação plástica ocorre na fase austenita e como estes mecanismos de deformação dependem da EDE, conseqüentemente, a presença ou não de um fenômeno de transformação martensítica induzida por deformação dependerá também da EDE (CASTAÑEDA *et al.*, 2021; CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

A deformação plástica também pode ocorrer pela formação de maclas de deformação. Um contorno de macla é um contorno de grão em que existe uma simetria espelhada específica da rede cristalina. A região de material entre esses contornos são as chamadas maclas, as quais resultam do deslocamento atômico devido forças mecânicas de cisalhamento (maclas de deformação). As forças de cisalhamento podem deslocar átomos de modo que fiquem de um lado do plano e em posições de imagem espelhada em relação aos átomos do outro lado.

2.3 Energia de Defeito de Empilhamento

Quando um material é deformado plasticamente ou quando passam por um processo de solidificação são produzidas falhas na sequência de empilhamento dos átomos, surgindo nessa região uma energia de defeito de empilhamento (EDE). Quanto maior esta energia de defeito de empilhamento mais estreita é a falha de empilhamento e, conseqüentemente, mais próximas estarão as linhas de discordâncias parciais (JUNIOR, 2016; PADILHA; JUNIOR, 2005).

As falhas ou defeitos de empilhamento são imperfeições na rede cristalina do material introduzidas pela dissociação de discordâncias parciais de Shockley, as quais possuem um papel importante na sequência do processo de deformação plástica.

O modo de deformação plástica dos metais é influenciado significativamente pela EDE. Os metais com menor EDE e assim, defeitos de empilhamento mais largos, encruam com mais facilidade e rapidez do que os metais com maior EDE e defeitos de empilhamento mais estreitos. Isso ocorre porque a probabilidade de aniquilação das discordâncias é maior em metais com maior EDE (JUNIOR, 2016).

Um material com baixa EDE apresenta após deformação plástica uma maior densidade e distribuição mais uniforme de discordâncias do que um material com alta EDE deformado nas mesmas condições. A EDE está relacionada com a configuração das discordâncias, materiais com altos valores de EDE exibem mais escorregamento com desvio de discordâncias e estrutura celular de discordâncias, enquanto que materiais com baixos valores de EDE exibem usualmente arranjos planares de discordâncias (SCHRAMM; REED, 1976).

Considerando do ponto de vista de transformações de fase, o defeito de empilhamento em aços austeníticos começa com um deslocamento na estrutura CFC da austenita. Quando submetidos à deformação plástica ocorre deslizamento dos planos separando-se em discordâncias parciais de Shockley ao longo de cada plano intercalado na direção $\{111\}$, assim estruturas de martensita ϵ ou maclas são formadas (CASTAÑEDA *et al.*, 2021). Em ligas com EDE menor do que 15 mJ/m^2 a transformação martensítica é favorecida, por outro lado ligas com EDE entre 25 e 60 mJ/m^2 a austenita deforma-se preferencialmente por maclação e a deformação é mediada por deslizamento de discordâncias (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

Os valores de EDE podem ter certa variação na literatura dependendo dos parâmetros empregados em sua determinação. Diferentes métodos têm sido empregados para determinar o EDE como uso de modelos termodinâmicos (estes possuem certas limitações devido ao grau de complexidade dos sistemas de liga), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e também difração de raios X (DRX), este último podendo apresentar erros dependendo da constante elástica do material selecionada. A seleção apropriada das constantes elásticas é um desafio devido ao pouco conhecimento desse parâmetro para determinadas ligas (CASTAÑEDA *et al.*, 2021; SCHRAMM; REED, 1976; PONTINI; HERMIDA, 1997).

Os elementos de liga influenciam nos valores de EDE (SCHRAMM; REED, 1975; SCHRAMM; REED, 1976; PONTINI; HERMIDA, 1997; TALONEN; HÄNNIEN, 2004). Já foi verificado

em estudos de aços inoxidáveis austeníticos de alto manganês que o teor de Al (alumínio) influencia no valor da EDE e, conseqüentemente, no modo de deformação do material. Nessas ligas a EDE é aumentada com a adição de Al e a maclação mecânica é retardada ou suprimida com o aumento da EDE (PARK *et al.*, 2010).

A energia de defeito de empilhamento em aços inoxidáveis austeníticos encontra-se em um intervalo de 10-100 mJ/m² (SCHRAMM; REED, 1975). O elemento níquel (Ni) aumenta a energia de defeito de empilhamento das ligas Fe-Cr-Ni, ligas com teor de níquel elevado exibem uma estrutura celular de discordâncias na fase austenita, o que é devido a maior facilidade de ocorrência de escorregamento com desvio de discordâncias. A dependência da EDE com a concentração de níquel na liga é quase linear dentro de uma faixa específica de %Ni. Esta relação da energia de defeito de empilhamento com a concentração de Ni também depende da concentração de Cr na liga. Para uma liga com 20% em massa de Cr os resultados concordam bem com uma relação linear até 20% de Ni, acima dessa concentração a energia de defeito de empilhamento começa a diminuir (SCHRAMM; REED, 1975).

Uma expressão foi obtida por Schramm e Reed (SCHRAMM; REED, 1975) para estimar o valor da EDE para aços comerciais de graus austeníticos Fe-Cr-Ni, Fe-Mn-Ni, e Fe-Cr-Ni-Mn, esta expressão leva em conta os principais elementos presentes nessas ligas e os demais elementos presentes em menores quantidades não implicam em uma variação significativa no cálculo da EDE (JUNIOR, 2016; SCHRAMM; REED, 1975).

$$EDE(mJ/m^2) = -53 + 6,2(\%Ni) + 0,7(\%Cr) + 3,2(\%Mn) + 9,3(\%Mo) \quad (1)$$

2.4 A transformação martensítica

Fenômenos de transformação de fase na metalurgia dos aços são de grande importância, uma vez que esses fenômenos permitem atingir uma variedade muito diversificada de microestruturas que podem ser obtidas com tratamento térmico controlado. A microestrutura do aço está diretamente relacionada com suas propriedades, sejam elas mecânicas, físicas e químicas. Logo, propriedades como de resistência, ductilidade, tenacidade entre outras estão relacionadas também com a microestrutura do material.

A martensita induzida por deformação nestes aços pode elevar a dureza dos mesmos, bem como induzir efeitos de plasticidade, o que aumenta a resistência do aço. Porém, a martensita induzida por deformação nestes materiais pode diminuir a sua ductilidade (TAMURA, 1982; JUNIOR, 2016; CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

2.4.1 Fase martensítica em aços

Alguns tratamentos térmicos em aços envolve um processo de resfriamento contínuo, sendo assim processos de transformação de fases podem ocorrer nestes materiais quando sujeitos a esses tratamentos, uma vez que as transformações de fase são dependentes da temperatura.

Quando as ligas austenitizadas são resfriadas rapidamente ou temperadas até uma temperatura relativamente baixa ocorre formação de martensita (martensita induzida por resfriamento rápido), a qual é resultante de uma transformação não difusional da austenita. A transformação martensítica acontece quando a taxa de resfriamento é alta o suficiente para que processos difusionais não ocorram, ela ocorre quase que instantaneamente, ou seja, os grãos de martensita nucleiam e crescem próximo à velocidade do som na matriz da austenita metaestável, dando origem a uma microestrutura com elevada resistência mecânica e alta densidade de discordâncias.

A morfologia das microestruturas martensíticas influencia na resistência da liga e afetam a deformação. Esta morfologia depende de como foi realizado o tratamento térmico, variáveis como temperatura e tempo de têmpera ou revenimento, e também das características da austenita, como tamanho de grão da austenita que influencia no tamanho dos cristais de martensita (KRAUSS, 1999; MAKI *et al.*, 1972).

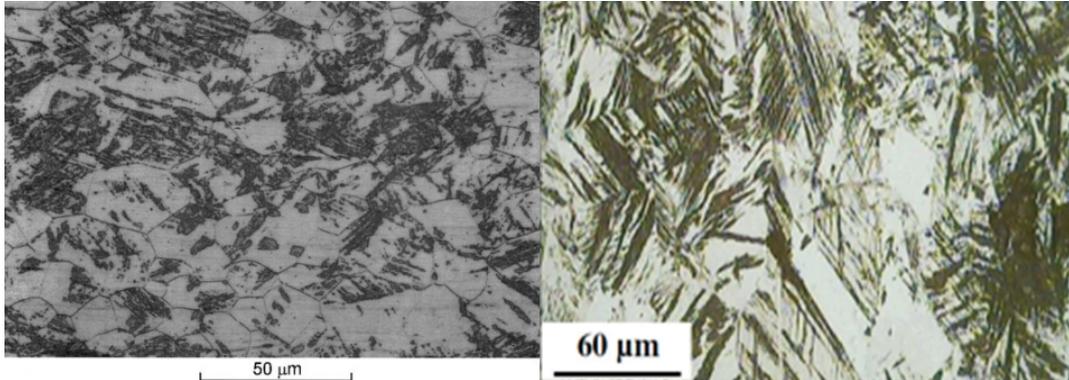
A martensita também pode ser induzida por deformação quando o aço é submetido a algum processamento como laminação, limagem, entre outros. Quando deformados, a austenita dos aços inoxidáveis austeníticos pode se decompor e sofrer alguma transformação de fase. Esta decomposição pode dar origem a martensita ϵ , uma estrutura martensítica intermediária com estrutura hexagonal compacta, a qual também pode ser sítio preferencial para nucleação de martensita α' , cuja estrutura é cúbica de corpo centrado (CELADA-CASERO *et al.*, 2017; JUNIOR, 2016; CRIVOI *et al.*, 2020; NAKADA *et al.*, 2010; PENG *et al.*, 2015; TALONEN; HÄNNIEN, 2004; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006).

A martensita α' induzida por deformação pode nuclear-se em sítios preferenciais como intersecções de bandas de cisalhamento, contornos de macla e a martensita ϵ induzida por deformação. O crescimento da martensita α' induzida por deformação está associado à nucleação sucessiva e coalescimento dos núcleos formados (CELADA-CASERO *et al.*, 2017; NAKADA *et al.*, 2010; TALONEN; HÄNNIEN, 2004; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006). Na figura 3 é apresentada micrografias de aços com martensita α' induzida por deformação.

No caso da martensita induzida por deformação, o modo de deformação empregado influencia na morfologia da martensita desenvolvida durante a deformação, o que causa mudanças nos sítios de nucleação e modifica o comportamento do seu crescimento (NAKADA *et al.*, 2010).

A transformação martensítica e a taxa de transformação dependem da estabilidade da austenita, tanto a transformação martensítica via a formação da fase intermediária martensita ϵ

Figura 3 – Micrografias da microestrutura de dois aços contendo martensita induzida por deformação. À esquerda martensita α' induzida por deformação em aço EN 1.4318 (TALONEN; ASPEGREN; HÄNNINEN, 2013), enquanto à direita martensita α' induzida por deformação em aço inoxidável AISI 304 (AHMADZADE-BEIRAKI *et al.*, 2020).



Fonte: (TALONEN; ASPEGREN; HÄNNINEN, 2013; AHMADZADE-BEIRAKI *et al.*, 2020).

($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$) quanto a transformação direta ($\gamma \rightarrow \alpha'$). Portanto, a facilidade em se obter martensita induzida por deformação está relacionada com a energia de defeito de empilhamento, uma vez que a instabilidade da austenita é muitas vezes descrita como uma função da EDE. Quanto menor a EDE maior a capacidade da austenita em transformar-se em martensita induzida por deformação α' de forma direta (CELADA-CASERO *et al.*, 2017; NAKADA *et al.*, 2010).

Para a formação da martensita é importante as temperaturas de início (M_s) e final (M_f) de transformação martensítica. Em aços martensíticos essa faixa de temperatura [$M_s - M_f$] deve estar acima da temperatura ambiente (para garantir a estrutura totalmente martensítica), enquanto que em aços inoxidáveis austeníticos esse intervalo encontra-se abaixo de 0°C, razão pela qual possuem aplicações criogênicas (TAMURA, 1982).

Em pesquisas sobre a transformação martensítica induzida por deformação em aços inoxidáveis AISI 301 e AISI 304 já se verificou que nos estágios iniciais de deformação plástica forma-se a martensita ϵ , o crescimento desta martensita alcança um pico ainda em baixos níveis de deformação, diminuindo gradualmente à medida que este nível de deformação é aumentado. Por outro lado, a fração volumétrica de martensita α' aumenta continuamente com o aumento da deformação plástica (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

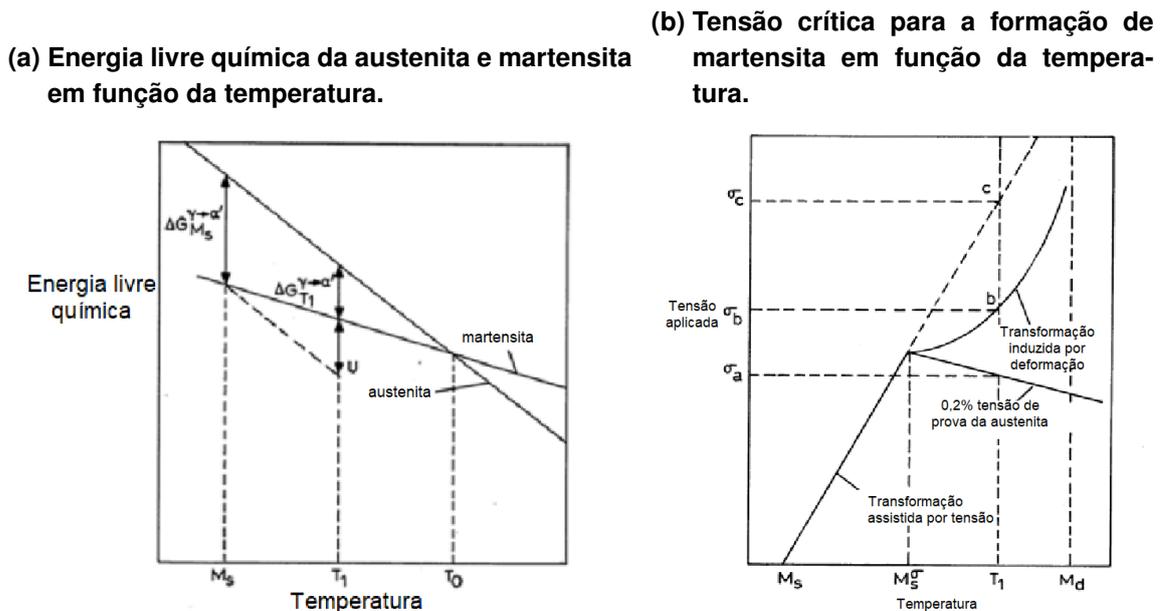
Com pequenas deformações verdadeiras e taxas de deformação em torno de $10^3/s$ aplicadas em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, a martensita α' forma-se mais rapidamente do que quando são aplicadas baixas taxas de deformação. Porém, para o caso de deformações verdadeiras mais altas este quadro se inverte e para altas taxas de deformação menos martensita α' é formada, o que é atribuído ao aquecimento adiabático devido à alta taxa de deformação, inibindo a formação de martensita α' (GILAPA, 2011; SILVA, 2017).

2.4.2 Força motriz para a transformação martensítica

A força motriz para a transformação martensítica é a diferença de energia livre química entre as duas fases. A martensita pode ser formada em temperaturas acima de M_s quando o metal é deformado plasticamente, uma vez que a deformação plástica na matriz influencia na transformação martensítica aumentando as deformações internas na liga e tornando mais fácil a nucleação da martensita (TAMURA, 1982; MAKI *et al.*, 1972). Porém, a quantidade de martensita formada depende da temperatura de deformação sendo que esta quantidade diminui com o aumento da temperatura, a maior temperatura na qual a martensita pode formar-se por deformação é designada como M_d (TAMURA, 1982; SILVA, 2017; GILAPA, 2011).

Em aços austeníticos metaestáveis a aplicação de deformação plástica pode levar a formação de martensita em temperatura ambiente. O aumento da temperatura M_s por trabalho a frio é especificado por um M_s^σ , temperatura abaixo da qual ocorre formação de martensita quando o aço é tensionado por uma tensão σ . Se a tensão σ favorece a formação de martensita, então é observado um acréscimo de energia U e a temperatura M_s é aumentada para M_s^σ , a qual está acima da temperatura ambiente, sendo possível a transformação martensítica induzida por deformação. Acima da temperatura M_s^σ a transformação martensítica ocorre somente depois da deformação plástica da austenita como pode ser visto na figura 4(b), a deformação plástica da austenita auxilia a transformação por meio da formação de sítios de nucleação energeticamente favoráveis para a martensita, que além do efeito da tensão aplicada potencializa a transformação (TAMURA, 1982; REZAEI *et al.*, 2013).

Figura 4 – Análise de energia livre e tensão crítica para formação de martensita induzida por deformação.



Fonte: (TAMURA, 1982).

Logo acima da temperatura M_s a martensita é nucleada quando a tensão aplicada está na região de deformação elástica da austenita, neste estágio a martensita pode ser formada desde que a força motriz química para a transformação seja integrada pela força motriz mecânica externa. A transformação martensítica assistida por tensão ocorre até o escoamento da austenita em uma temperatura designada por M_s^σ . A partir desta temperatura a martensita nucleia a partir do limite de escoamento da austenita, a qual é deformada a partir deste estágio, sendo assim a martensita α' formada é induzida por deformação plástica. A martensita induzida por deformação, portanto, dependerá da formação de novos sítios a partir dos quais ocorrerá sua nucleação, os quais são resultado da interação entre as discordâncias no processo de deformação (TAMURA, 1982; GILAPA, 2011; REZAEI *et al.*, 2013; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006).

A força motriz química é dependente da temperatura e da estabilidade da austenita. Acima da temperatura M_d a austenita se torna mais estável inibindo a formação de martensita. Para que a transformação martensítica ocorra é necessário que ela seja energeticamente favorável.

Em temperaturas mais altas a energia livre química da fase austenita é menor do que a energia livre química da fase martensítica, sendo assim ela é a fase mais estável neste nível de temperatura, como pode ser observado na figura 4(a). À medida que a temperatura do sistema é reduzida a energia livre química da fase austenita é aumentada em uma variação maior que a da fase martensítica, de modo que em determinada temperatura T_0 essas energias se igualam e as duas fases encontram-se em equilíbrio termodinâmico. Se a temperatura é reduzida ainda mais que T_0 , a energia livre química da fase martensítica torna-se menor que a da fase austenítica e, conseqüentemente, martensita se forma nestas condições (GILAPA, 2011; SILVA, 2017).

2.4.3 Nucleação da martensita ϵ e martensita α'

Em aços inoxidáveis austeníticos, como mencionado, há dois tipos de martensita que podem ocorrer. A martensita ϵ de estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) e a martensita α' de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). A austenita é formada por uma série de átomos empilhados em uma sequência contínua ABCABC, no entanto, quando a ordem de empilhamento sofre uma descontinuidade como do tipo ABABC obtém-se localmente a estrutura hexagonal compacta. Quando o aço sofre deformações mais elevadas a martensita ϵ pode sofrer um novo cisalhamento dando origem a martensita α' (TAMURA, 1982; CASTAÑEDA *et al.*, 2021).

Portanto, a martensita ϵ surge de defeitos de empilhamento locais na estrutura FCC da austenita. Quando uma discordância parcial de Shockley passa entre um plano B e um plano C na 1ª parcial, como representado no esquema abaixo, o material deslizado é modificado de forma que na 2ª parcial o plano C é ocupado pelo plano A e os planos A e B abaixo deste plano C na 1ª parcial são ocupados pelos planos B e C na 2ª parcial, respectivamente. Esta “troca”

ocorre de forma análoga na 3ª parcial, o que significa que é gerada uma pequena região local com um empilhamento HCP (hexagonal compacta) no interior do material com arranjo CFC, exibindo um defeito de empilhamento intrínseco e gerando a martensita ϵ (CASTAÑEDA *et al.*, 2021; GILAPA, 2011). A figura 5 apresenta um modelo representativo do defeito de empilhamento para nucleação da martensita ϵ .

Figura 5 – Modelo representativo do defeito de empilhamento para nucleação da martensita ϵ .

1ª parcial	2ª parcial	3ª parcial	4ª parcial	
A	A	A	A	} HCP
B \perp	B	B	B	
C \rightarrow	A	A	A	
A \rightarrow	B \perp	B	B	
B \rightarrow	C \rightarrow	A	A	
C \rightarrow	A \rightarrow	B \perp	B	
A \rightarrow	B \rightarrow	C \rightarrow	A	
B \rightarrow	C \rightarrow	A \rightarrow	B	
C \rightarrow	A \rightarrow	B \rightarrow	C	

Fonte: Adaptado de (GILAPA, 2011).

Este tipo de martensita surge em menores níveis de deformação, sendo que para deformações maiores a martensita ϵ tende a cisalhar e dar origem a martensita α' . Da mesma forma que a martensita ϵ , a interação entre maclas de deformação, contornos de grão e bandas de cisalhamento são possíveis sítios de nucleação da martensita α' (CELADA-CASERO *et al.*, 2017; GILAPA, 2011; REZAEI *et al.*, 2013).

A nucleação da martensita α' pode ocorrer na intersecção das bandas de cisalhamento com os defeitos de empilhamento, na intersecção das bandas de cisalhamento com contornos de maclas de deformação ou contornos de grão, também na intersecção das microbandas de cisalhamento em condições de deformação elevadas (GILAPA, 2011; CASTAÑEDA *et al.*, 2021; CRIVOLI, 2018).

Devido a energia de defeito de empilhamento da fase austenítica dos aços inoxidáveis ser baixa, a deformação plástica pode ser caracterizada pela dissociação de uma discordância unitária em discordâncias parciais de Shockley, as quais formam largos defeitos de empilhamento entre si. A superposição de defeitos de empilhamento nos planos da família $\{111\}$ da austenita leva a formação de bandas de cisalhamento e quando os níveis de deformação são elevados, os defeitos de empilhamento podem sobrepor-se a cada 2 planos da família $\{111\}$ da austenita originando-se martensita ϵ induzida por deformação. A macla de deformação surge quando há a sobreposição de planos sucessivos da família $\{111\}$ (CRIVOLI, 2018).

2.4.4 Influência do grau de deformação e taxa de deformação na transformação martensítica

O fato das variáveis como temperatura, modos, taxas e quantidades de deformação poderem variar durante a aplicação da solicitação mecânica influenciam na transformação martensítica. Quando o material é deformado pela aplicação de uma solicitação mecânica parte do

trabalho mecânico aplicado para a deformação é convertido em calor (REZAEI *et al.*, 2013; SILVA, 2017; PENG *et al.*, 2015).

De acordo com Silva (2017), devido esta conversão do trabalho mecânico em calor, a taxa de deformação empregada deve ser bem avaliada. Para uma taxa de deformação menor, o trabalho mecânico ainda é convertido em calor, porém há tempo suficiente para que ocorra troca térmica com o ambiente e a temperatura do corpo de prova se mantenha igual. No entanto, quando a taxa de deformação aplicada é maior, esta troca térmica com o ambiente é mais dificultada não havendo tempo suficiente para que a temperatura do corpo de prova se equalize, neste caso a fração de martensita formada na deformação acaba sendo menor no fim do processo do que para taxas de deformação menores (SILVA, 2017; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006)

Isto ocorre porque para temperaturas maiores deve-se aplicar tensões cada vez maiores para nuclear a martensita, reduzindo a eficiência da transformação (PENG *et al.*, 2015). Logo, quanto maior a taxa de deformação menor a quantidade de martensita formada para processos em que a quantidade de deformação é mais alta, o que acredita ser causado por um aumento local da temperatura quando a deformação plástica acumulada é incrementada devido à limitação do movimento das discordâncias (SILVA, 2017; LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006). A EDE aumenta com a temperatura, desta forma reduzindo a densidade de recursos de deslizamento planar, ou seja, falhas de empilhamento, bandas de deslizamento e intersecções de bandas de deslizamento. Como tais recursos tem associação com a nucleação de martensita, tem-se que um aumento na temperatura inibe a transformação martensítica induzida por deformação (LICHTENFELD; TYNE; MATAYA, 2006).

Uma fração volumétrica de martensita maior é verificada para pequenas quantidades de deformação (menores % de deformação) e altas taxas de deformação, enquanto que para quantidades de deformação maiores (maiores % de deformação) materiais que são submetidos a menores taxas de deformação experimentam um nível de endurecimento maior do que os submetidos a taxas maiores. Isto ocorre porque em quantidades de deformação maiores o calor gerado será maior e sua dissipação será menos eficiente, ou seja, o corpo de prova deformado com maiores taxas de deformação libera mais calor resultando em uma menor possibilidade de endurecimento devido à formação de martensita (SILVA, 2017).

Também, os alongamentos dos materiais deformados com maiores taxas de deformação são maiores porque possuem menos martensita. Importante mencionar que o endurecimento total do material é devido tanto à formação de martensita como também do encruamento da austenita.

2.4.5 Influência da temperatura criogênica

A deformação quando em temperatura criogênica induz uma maior quantidade de defeitos no material em comparação ao material quando deformado em temperatura ambiente,

portanto, influenciará nas transformações de fase induzidas por deformação. A recuperação dinâmica de discordâncias e outros defeitos é inibida quando a deformação é realizada em baixas temperaturas. Isto acarreta em uma maior quantidade de defeitos, inclusive, maior quantidade de maclas e de martensita induzida por deformação, o que induz um comportamento mecânico não linear em que um segundo fenômeno de endurecimento ocorre, posteriormente, ao primeiro escoamento (CRIVOI *et al.*, 2020; WANG; JIAO; MA, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Crivoi *et al.* avaliou a cinética da martensita induzida por deformação para o aço AISI 316L em temperatura criogênica, o qual verificou que a diminuição na temperatura de deformação aumentou a resistência à tração e a tensão de escoamento sem perda significativa da ductilidade. Além disso, ele verificou um aumento de fração volumétrica de martensita α' e, portanto, este aumento na resistência mecânica pode estar associado ao efeito TRIP.

O aumento dos valores de parâmetros associados a resistência mecânica depois da deformação criogênica está relacionada ao aumento de densidade de discordâncias e maclação mecânica. A deformação nestas condições suprime parcialmente a recuperação dinâmica em ligas de baixo-médio EDE e aumenta a resistência do material quando comparado com o seu processamento em temperatura ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Os valores de alongamento uniforme podem ser maiores quando o material é deformado em temperatura criogênica, devido a diminuição da taxa de recuperação dinâmica com a diminuição da temperatura (OLIVEIRA *et al.*, 2021). Oliveira *et al.* verificou que na deformação criogênica a 123 K em ligas Cu-0.7Cr-0.07Zr predominou a maclação mecânica como mecanismo de deformação, enquanto que em 298 K o deslizamento de discordâncias foi o mecanismo de deformação dominante, o que implica em maiores densidades de defeitos de empilhamento à medida que aumenta-se os níveis de deformação.

O refino da estrutura cristalina é um efeito também observado quando severos níveis de deformação são aplicados em temperatura criogênica. Este efeito é conhecido como deformação plástica severa (SPD), do inglês "severe plastic deformation", e maclas de deformação podem operar como um mecanismo adicional ao refino microestrutural (WANG; JIAO; MA, 2003). A evolução microestrutural em temperaturas criogênicas pode ocorrer por diferentes mecanismos, tais como: escorregamento de discordâncias, subdivisão de grão, bandas de cisalhamento e maclação mecânica (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

2.5 Efeitos TRIP e TWIP

O efeito TRIP é um mecanismo de endurecimento atuante nessas ligas proporcionando altas taxas de encruamento que endurecem a liga em níveis elevados. Para se iniciar a transformação de fase é preciso aplicar uma quantidade de tensão suficiente, a qual depende da estabilidade da austenita. Teor de carbono, morfologia da austenita, teor de elementos de liga, tamanho dos grãos são alguns parâmetros que influenciam na estabilidade da austenita. Quanto mais instável a austenita mais rapidamente ocorre a transformação martensítica e quanto mais

estável mais tensão deve ser aplicada para que ocorra esta transformação. O que é possível perceber é que para a austenita mais estável a transformação é retardada para níveis superiores de tensão.

O tamanho de grão é um dos parâmetros mais importantes, uma vez que a redução do seu tamanho proporciona uma maior estabilidade da austenita, retarda a transformação marten-sítica induzida por deformação e diminui o valor de M_d que é o valor de maior temperatura na qual austenita pode se transformar em martensita. A estabilidade da austenita pode ser perdida quando esta é submetida a um campo de tensão que altere a energia livre química da austenita (SILVA, 2017).

O alongamento devido ao efeito TRIP depende da taxa de deformação em ligas Fe-Ni-C em que a energia da falha de empilhamento de austenita é alta, no entanto não é tão dependente em ligas de Fe-Cr-Ni e Fe-Mn-C (TAMURA, 1982).

Outros efeitos que podem exercer influência positiva nas propriedades do aço inoxidável é a plasticidade induzida por maclação (TWIP – do inglês Twinning Induced Plasticity) e a plasticidade induzida por microbandas (MBIP – do inglês Microband Induced Plasticity). O aumento simultâneo da resistência e conformabilidade dos aços TRIP e TWIP estão associados aos modos de deformação da austenita dependendo da energia de defeito de empilhamento, o efeito TRIP está associado à formação de martensita ϵ , que atua como núcleo de martensita α' , durante a deformação da austenita instável, ou seja, baixo valor de EDE. TWIP surge da ocorrência de maclação mecânica durante a deformação de austenita metaestável (isto é, EDE médio) (PARK *et al.*, 2010; CASTAÑEDA *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

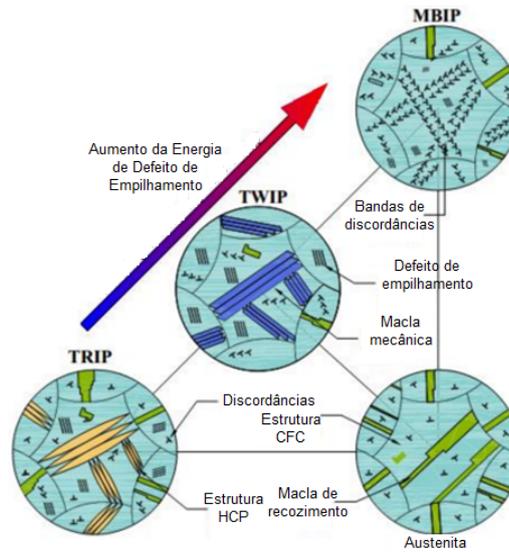
Em termos da energia de defeito de empilhamento, TRIP é conhecido por ser dominante quando o EDE da austenita é menor que aproximadamente 20 mJ/m^2 , que é aproximadamente o dobro da energia interfacial austenita / martensita ϵ . A deformação da austenita com EDE acima de aproximadamente 20 mJ/m^2 é manifestada por maclação mecânica (PARK *et al.*, 2010).

Embora o EDE mostrando uma transição entre TRIP-TWIP seja explicitamente definido, não apenas o limite superior do EDE para TWIP, mas também os modos de deformação de aços totalmente austeníticos com alto EDE não são claramente compreendidos (PARK *et al.*, 2010). Tipicamente, aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis possuem EDEs baixos (cerca de 20 mJ/m^2) e, conseqüentemente, a deformação da austenita é caracterizada inicialmente pela formação de defeitos de empilhamento. Eventualmente, deformações maiores dão origem a bandas de cisalhamento e defeitos planares que resultam da sobreposição de defeitos de empilhamento em planos de austenita $\{111\}$ e que são bem conhecidos como locais preferidos para a nucleação da martensita (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

A figura 6 mostra esquematicamente a mudança no principal mecanismo de deformação plástica da austenita em função do aumento do EDE. Diferentes autores relataram intervalos em que estes mecanismos de deformação são predominantes em função do EDE para aços inoxidáveis contendo manganês (CASTAÑEDA *et al.*, 2021). De acordo com Castañeda (2021), o EDE para aços baseado no mecanismo de deformação é definido como a seguir:

- TRIP (EDE < 20 mJ/m²);
- TWIP (EDE entre 20 mJ/m² e 40 mJ/m²);
- MBIP (EDE > 40 mJ/m²);

Figura 6 – Representação esquemática dos mecanismos de deformação plástica possíveis em aços inoxidáveis austeníticos de acordo com a energia de defeito de empilhamento.



Fonte: (CASTAÑEDA *et al.*, 2021).

Estes mecanismos reduzem dinamicamente o movimento das discordâncias dentro dos grãos, o que reflete nas propriedades mecânicas.

2.6 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são aproximadamente da ordem da distância entre os átomos de um sólido. Quando um feixe de raios X é focalizado em um material sólido, parte do feixe é espalhado em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo no caminho do feixe.

Considerando dois planos atômicos paralelos que possuem índices de Miller h , k e l , separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , quando um feixe de raio X incide sobre esses planos com um ângulo θ , ocorrerá um espalhamento desse feixe devido aos átomos de cada plano. Considerando dois raios desse feixe espalhados cada um por um átomo de cada plano, se a diferença entre o comprimento das trajetórias for um valor n inteiro, de comprimento de onda, uma interferência construtiva dos raios espalhados ocorrerá em um ângulo θ em relação aos planos (CULLITY; STOCK, 2014).

A lei de Bragg fornece a condição para a ocorrência da difração, a qual é expressa matematicamente por:

$$n.\lambda = 2.\text{sen}(\theta).d_{hkl} \quad (2)$$

Na equação, n é a ordem da reflexão. A expressão relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Se o feixe difratado for de baixa intensidade, então a natureza da interferência é não construtiva e a lei de Bragg não é satisfeita (CULLITY; STOCK, 2014).

Alguns conjuntos específicos de planos cristalográficos darão origem a feixes difratados, enquanto outros conjuntos não. Isto depende da estrutura cristalográfica do metal. Por exemplo para estrutura cristalina CCC a soma $h+k+l$ deve ser um número par para se ter difração, para CFC h, k e l devem ser todos pares ou ímpares e para estrutura cúbica simples estão presentes feixes difratados para todos os conjuntos de planos cristalográficos. Além disso, nas estruturas CFC e CCC, possuem átomos localizados nas faces e no centro, respectivamente, das células unitárias, o que pode implicar em um espalhamento fora de fase em determinados ângulos de Bragg e na ausência de alguns feixes difratados (CULLITY; STOCK, 2014).

A difratometria de raios X é bastante empregada na determinação da estrutura cristalina de materiais, sendo possível obter informações sobre o tamanho da célula unitária e geometria a partir das posições angulares dos picos de difração. O arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associada com a intensidade relativa dos picos de difração, a forma e a largura das linhas de um perfil de DRX são essencialmente determinadas pelo tamanho médio dos cristalitos, pelas microdeformações presentes na rede cristalina do material estudado e também da contribuição instrumental (CULLITY; STOCK, 2014; CASTAÑEDA *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Por cristalitos compreende-se regiões coerentes de difração, livre de deformação separados uns dos outros por paredes de discordâncias. Fisicamente, podem ser compreendidos como sub-grãos (AGUIAR, 2012).

O método de DRX pode ser empregado também para a determinação da energia de defeito de empilhamento em aços austeníticos, este método tem sido empregado para determinação de parâmetros como microdeformação residual média (MRM), definida como a média quadrada da deformação associada a modificações na estrutura interna, forma e volume em escala microscópica, e probabilidade de defeito de empilhamento (SFP), os quais estão associados à EDE (CASTAÑEDA *et al.*, 2021).

Processos de deformação mecânica produzem no material deformações que não são uniformes, isto implicará em alargamento dos picos de difração na análise. O alargamento dos perfis de difração é devido a microdeformações, defeitos de empilhamento e mudança no tamanho do parâmetro de rede, enquanto o deslocamento de pico é devido defeitos de empilhamento e tensões residuais (CASTAÑEDA *et al.*, 2021; SCHRAMM; REED, 1975).

Microdeformações de curto alcance resultantes de qualquer configuração de discordâncias vão contribuir para o alargamento do perfil da linha de difração, o que pode ser medido usando a técnica de Warren-Averbach (CASTAÑEDA *et al.*, 2021; SCHRAMM; REED, 1975). O alargamento instrumental é eliminado comparando-se o padrão de difração de uma amostra recozida com o de uma amostra deformada do mesmo material (SCHRAMM; REED, 1975).

A análise de difração de Raios-X também é empregada, juntamente com outras técnicas, para o estudo das transformações de fase em aços inoxidáveis. A avaliação quantitativa das transformações martensíticas em aços inoxidáveis 304 tem sido realizada pelo uso de métodos magnéticos ou pelo uso combinado de difração de raios X (DRX) (para austenita) e métodos de saturação magnética (para martensita α'). A martensita ϵ aparece como uma fase HCP em quase todas as reflexões relevantes no perfil de difração do DRX, sendo possível avaliar quantitativamente as frações de fases formadas durante a transformação de fase por meio de uma análise simultânea do perfil da linha de difração de raios X das reflexões CFC, CCC e HCP (DE *et al.*, 2004).

Com análise DRX pode-se calcular simultaneamente a fração volumétrica de austenita, martensita α' e martensita ϵ em aços inoxidáveis austeníticos 304 com uma única varredura de DRX por meio da medição da intensidade integrada de cada plano refletivo das respectivas fases (DE *et al.*, 2004).

Portanto, a técnica de difração de raios X permite correlacionar medidas de alargamento com microdeformações na rede, as quais são úteis para quantificar a energia armazenada na deformação. Outras aplicações desta técnica envolve a identificação de fases e da quantidade de fases, determinação de orientações cristalográficas de monocristais, identificações químicas qualitativas e quantitativas, determinação de tensões residuais e tamanhos de cristalitos (CRIVOI, 2018).

2.6.1 Fonte de Luz Síncrotron

A Luz Síncrotron é um tipo de radiação eletromagnética produzida por feixes de elétrons de alta energia, extremamente brilhante e que se estende por um amplo espectro, desde o infravermelho até os raios X. Os elétrons circulam em anéis de armazenamento com velocidade próxima a velocidade da luz. Esta radiação que é extraída tangencialmente da trajetória dos elétrons é utilizada para diversos experimentos nas linhas de luz (CRIVOI, 2018).

Com a radiação Síncrotron é possível ver detalhes da matéria que muitas vezes são de difícil resolução com microscopia eletrônica. Quanto menor o comprimento de onda mais informações da estrutura do material são reveladas, uma vez que esta radiação penetra mais na estrutura atômica do material. Quanto maior a intensidade do feixe incidente, mais precisa será a análise de difração de raios X devido à maior intensidade dos picos de difração. Por meio de um monocromador é possível selecionar um feixe com comprimento de onda que é da

mesma ordem da distância interatômica, sendo possível desta forma o estudo da rede cristalina do material (CULLITY; STOCK, 2014; CRIVOI, 2018).

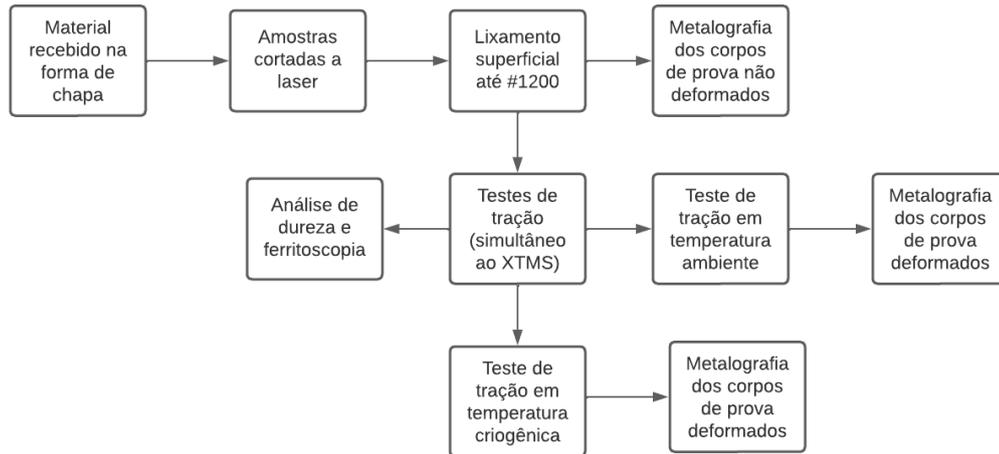
A linha XRD1 do anel Síncrotron, denominado XTMS (X-ray Scattering and thermo-mechanical simulation station) é uma estação experimental para análises por difração de raios X em policristais. Nesta linha são realizadas pesquisas em ampla faixa de temperaturas, a estação experimental (XRD1) é uma instalação construída ao redor de um avançado simulador termomecânico Gleeble Synchrotron 3S50® que permite que o material em estudo seja submetido a diferentes condições termomecânicas (CRIVOI, 2018; CARVALHO *et al.*, 2016).

A linha também conta com o sistema MYTHEN 24K da Dectris®, o qual é constituído de dois detectores lineares com resolução angular de $0,1^\circ$ e a faixa de varredura de cada detector sendo de aproximadamente $9,15^\circ$ com gap de $0,5^\circ$ entre as varreduras. O monocromador permite um comprimento de onda de $1,0332$ ângstrons. A linha XRD1 opera em um intervalo de $5,5 - 14$ keV e tem um fluxo de fótons de $7,8 \times 10^9$ fótons/s (com 100 mA) em 12 keV, a qual é uma das típicas energias de trabalho (CRIVOI, 2018; CARVALHO *et al.*, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo, as amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 foram obtidas de chapas comerciais. O fluxograma da figura 7 auxilia no entendimento das etapas práticas do estudo.

Figura 7 – Fluxograma do processo, etapas e técnicas usadas no estudo.



Fonte: Autoria própria (2023).

A composição química do aço estudado foi determinada por espectrômetro de emissão óptica do Laboratório de Caracterização e Processamento de Metais (CPM), do LNNano/CNPEM, marca Ametek e modelo Spectromaxx e é apresentada na tabela 4. Esta análise foi realizada em duplicata e ela nos fornece as composições químicas de cada elemento presente na liga em estudo. Estes percentuais de composição dos elementos obtidos servem como forma de comparação com os valores obtidos na norma AISI, verifica-se que o conteúdo de Cr e Ni encontram-se dentro do esperado para o aço AISI 304.

Tabela 4 – Composição química do aço inoxidável AISI 304 (austenítico) estudado obtida por meio de espectrômetro de emissão óptica. Valores expressos em % de massa.

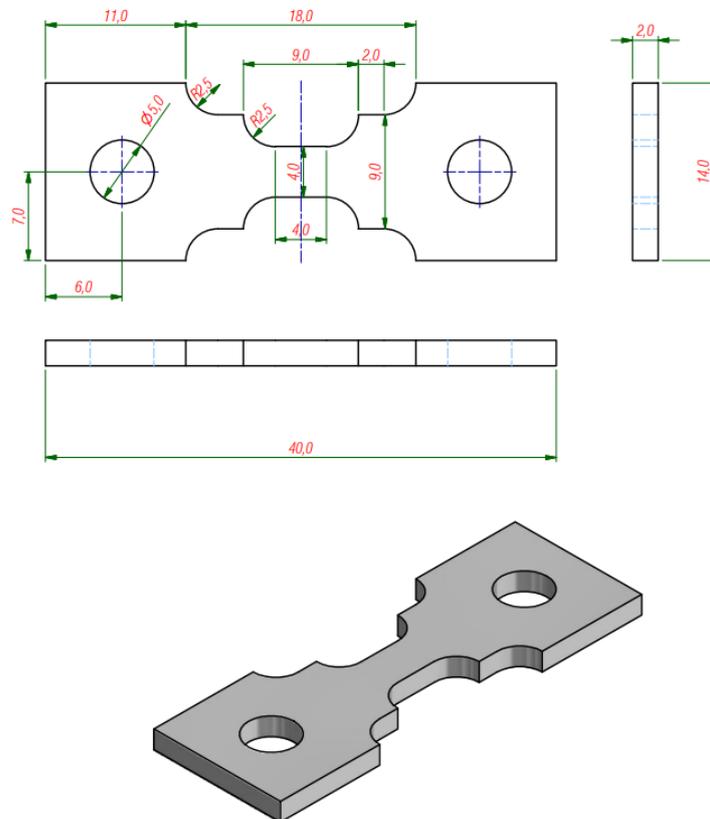
Composição Química, % de massa								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co
0,0435	0,5500	1,2550	0,0400	0,0180	17,6650	0,1400	8,1000	0,1700
Composição Química, % de massa								
Cu	Nb	Ti	V	Pb	Sn	Mg	Fe	Outros
0,2100	0,0310	0,0055	0,0680	0,0055	0,0095	0,0110	70,8500	0,8280

Fonte: Autoria própria (2023).

3.1 Preparação da amostra

Chapas com espessura inicial de aproximadamente 2 mm foram utilizados na preparação dos corpos de prova. Posteriormente, as amostras foram cortadas a laser para obtenção dos corpos de prova com 40 mm de comprimento, 8 mm de largura e 2 mm de espessura. O corpo de prova contém em suas extremidades furações, as quais servem para a fixação deste nas garras do simulador termomecânico Gleeble 3S50®, utilizado no LNLS, em Campinas, SP.

Figura 8 – Modelo dos corpos de prova utilizados para os ensaios de tração com dimensões em mm.



Fonte: Autoria própria (2023).

Foram realizados lixamentos superficiais até lixa 1200# nas amostras para eliminar qualquer rebarba oriunda do corte. Estas dimensões *sub-size* das amostras foram adaptadas para que pudessem ser acopladas no simulador termomecânico Gleeble 3S50®, pertencente à estação XTMS da linha XRD1 do LNLS, CNPEM (CRIVOI *et al.*, 2020).

3.2 Metalografia

Para a realização da análise metalográfica, as amostras de aço inoxidável AISI 304 foram inicialmente lixadas até a lixa de 2400#, polidas mecanicamente em sílica coloidal 0,25 μm , depois com polimento eletrolítico. O eletrólito usado para o polimento eletrolítico foi uma

mistura de 40% de ácido sulfúrico anidro em 60% de metanol anidro (320 mL de ácido sulfúrico + 480 mL de metanol) por 60 segundos com 12 V de ddp.

Para a revelação da microestrutura das amostras, o ataque eletrolítico foi realizado com um sistema com fonte de controle de voltagem marca Struers, modelo Lectropol - 5. Uma cuba foi ligada ao polo negativo desta fonte e a amostra foi ligada no polo positivo. Na cuba, utilizou-se uma mistura eletrolítica de 60% HNO₃ anidro em água destilada. A amostra foi mergulhada na solução com o auxílio de uma garra tipo "jacaré", assim efetuando a passagem de corrente elétrica.

Foi conduzido o ataque eletrolítico (1º ataque) para revelação da austenita, seguido de um ataque químico (2º ataque) para revelação da martensita. Os reagentes utilizados foram:

- 1º ataque - mistura eletrolítica de 60% HNO₃ anidro em água destilada, aplicando entre 1,1 V a 2 V (depende da amostra) por 180 segundos revelando os contornos de grão da austenita.
- 2º ataque – Beraha II: 80 mL de água + 20 mL de HCl + 0,3 g de metabissulfito de potássio, por imersão por tempo a partir de 30 segundos (dependendo da amostra).

3.3 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro Vickers, da marca Leco, modelo LM 100AT, com aplicação da carga de 1 Kg por 15 segundos para cada medida. Foram realizadas 15 medidas de dureza na zona útil de cada amostra, sendo que a variabilidade dos dados obtidos foi representada por barras de erro no gráfico. Estes ensaios foram realizados no laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais (CPM), vinculados ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

3.4 Ferritoscopia

Leituras de medidas magnéticas foram realizadas em ferritoscópio da marca Fischer, modelo FMP30, em cada amostra. Estes ensaios foram realizados no laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais (CPM), vinculados ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

3.5 Ensaio mecânico e Difração de raios X *in situ* na linha XTMS

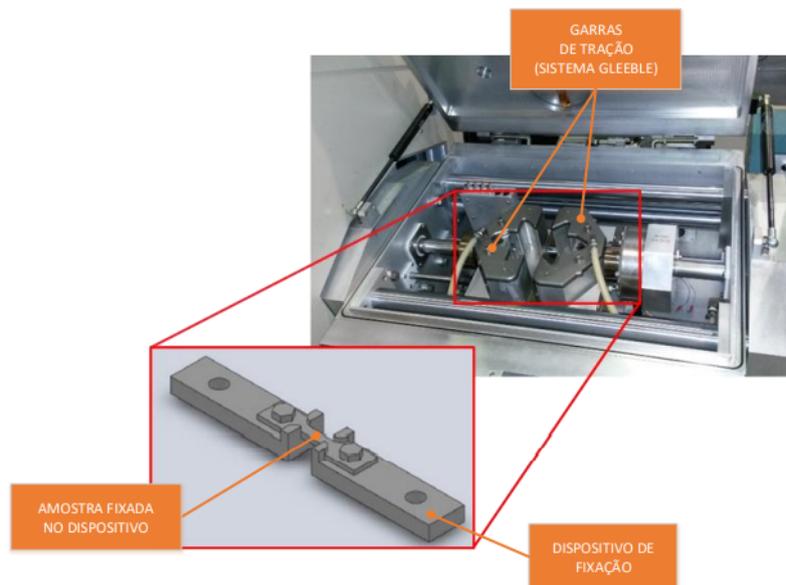
A linha XTMS (X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation Station) estava instalada no segundo módulo da linha XRD1 no anel de luz Síncrotron no CNPEM (Centro Nacio-

nal de Pesquisa em Energia e Materiais). A linha XRD1 possuía duas estações experimentais, sendo a segunda estação experimental constituída de uma instalação construída em torno do simulador termomecânico, o sistema Gleeble®Synchrotron (CRIVOI, 2018; CARVALHO *et al.*, 2016).

O simulador termomecânico Gleeble 3S50® integrado em uma linha de luz de radiação Síncrotron é utilizado para a realização dos testes físicos e os programas de aquisição e instrumentação, foram desenvolvidos através de parceria entre a Dynamic System Inc. (DSI) e equipes LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia) e LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) do CNPEM. Este sistema permitiu análises de DRX simultaneamente com os testes de tração (CRIVOI, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

A figura 9 fornece uma visão do interior da câmara do simulador termomecânico.

Figura 9 – Interior da câmara da Gleeble e do dispositivo de acomodação da amostra.



Fonte: (CRIVOI, 2018).

A taxa de deformação utilizada foi de $10^{-3}/s$, sendo que o alongamento da amostra é controlado por meio do deslocamento das garras. Este equipamento ainda possui blocos de suporte fabricados em cobre que possuem furações para a passagem de nitrogênio líquido para o resfriamento da amostra, o que permitiu a execução do ensaio em condições criogênicas. O controle da temperatura da amostra é realizado por um termopar que é soldado diretamente no corpo de prova e os testes de tração foi realizado em temperatura ambiente de $25^{\circ}C$ e temperatura criogênica de $-180^{\circ}C$.

O ensaio mecânico fornece dados de força (F) e alongamento (ΔL), a partir dos quais é construído as curvas tensão \times deformação de engenharia. Para o cálculo da tensão e da deformação de engenharia são empregadas, respectivamente, as equações abaixo:

$$\sigma_e = \frac{F}{A_0} \quad (3)$$

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

Onde σ_e é a tensão de engenharia, ε_e é a deformação de engenharia, A_0 é a área de secção transversal inicial do corpo de prova, L_0 é o comprimento inicial do corpo de prova e F é a força aplicada.

O anel de armazenamento do LNLS possui uma capacidade de 1,37 GeV e 250 mA de injeção de corrente. A obtenção dos dados de difração de raios X foi realizada por dois detectores lineares Mythen 1K, os quais possuem tamanho de pixel de $50 \mu\text{m} \times \text{mm}$, em tiras de 1280 pixels. Cada detector é habilitado a coletar uma faixa de até $9,5^\circ$, com um gap mínimo de $0,9^\circ$ e resolução angular de $0,1^\circ$ (STARCK, 2021; CRIVOI, 2018).

Durante os testes de tração, os dados de difração de raios X foram realizados a cada 3 segundos durante todo o ensaio de tração, portanto, obtendo perfis de difração para cada estágio de deformação da amostra. Para cada 12,5% de deformação da amostra os dados de raios X foram realizados por um tempo maior de 15 segundos. Foi realizada uma varredura inicial para cada condição antes à deformação, um padrão de óxido de ítrio (Ítria - Y_2O_3) foi empregado para a correção do alargamento instrumental. A radiação incidente possui 12 keV com comprimento de onda $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$. São utilizados dois monocromadores de silício (111). O feixe incidente na amostra tem largura de 3,6 mm na direção horizontal e 1,2 mm na vertical (STARCK, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2021; CRIVOI, 2018).

Os testes de tração com difração de raios X *in situ* foram realizados 8 vezes em cada temperatura de deformação. Uma das amostras foi deformada até 12,5% e as medidas de dureza e ferritoscopia foram obtidas para este nível de deformação, bem como realizada a análise metalográfica. De forma análoga, uma segunda amostra foi deformada até o próximo estágio de deformação de 25% (mais 12,5% de deformação) e realizada metalografia, ferritoscopia e análise de dureza desta amostra. Uma terceira amostra foi deformada até 37,5% de deformação, e assim por diante, até que a última amostra foi deformada até a fratura do material.

3.6 Ajuste e Refinamento dos Perfis de Difração

Para o refinamento dos perfis foi utilizado o método de Rietveld com o software GSAS 2, inserindo os arquivos contendo as informações das fases cristalográficas (cif), dados de difração e parâmetros instrumentais. O método permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas analisando o padrão difratométrico do material e as posições angulares. A quantidade minimizada no refinamento é uma função residual, sendo que o melhor ajuste do perfil de difração será conseguido por meio dos mínimos quadrados para todos os pontos do perfil de difração simultaneamente.

A qualidade do refinamento é verificada por meio de indicadores estatísticos numéricos, os quais são utilizados para verificar se o refinamento está sendo procedido de forma adequada.

Existem vários índices estatísticos que podem ser empregados para avaliar o refinamento, o índice R_{wp} é um dos que melhor reflete o progresso de refinamento:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Outro índice é o Goodness-of-fit (GOF), o qual deve ser o mais próximo possível e nunca menor que 1,0 em um refinamento perfeito.

$$GOF = R_{wp}/R_e \quad (6)$$

Sendo $R_e = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i (y_i(obs))^2}}$. Onde N é o número de parâmetros sendo refinado e P o número de observações.

Deve-se realizar correções e ajustes prévios nos perfis de difração obtidos durante a realização dos ensaios. As seguintes equações corrigem, respectivamente, a posição e intensidade dos picos de difração (CRIVOI, 2018; STARCK, 2021):

$$\Delta(2\theta) = \tan^{-1}((\varepsilon)(t/g)(\sin(2\theta_{obs})/\sin(\omega))) \quad (7)$$

$$I(2\theta) \approx (I_{obs}(2\theta)) \cdot \exp(-(1 + (\sin(\omega)/\sin(2\theta - \omega)))) \quad (8)$$

Onde $\Delta(2\theta)$ é a posição corrigida do ângulo de difração, $2\theta_{obs}$ é o ângulo observado, t é a espessura da amostra, ω é o ângulo do feixe incidente, ε é a deformação da amostra, g é a distância entre o centro do detector e região irradiada da amostra, $I(2\theta)$ é a intensidade corrigida, $I_{obs}(2\theta)$ é a intensidade medida e θ é o ângulo corrigido do pico de difração. Estas correções são necessárias porque a superfície incidida pelo feixe se altera durante o ensaio devido à deformação e temperaturas aplicadas.

3.7 Quantificação de fases

A difração de raios X foi usada para executar uma medida de quantificação da fração volumétrica das fases presentes no material para os diferentes níveis de deformação. Um método adequado para a quantificação de fases em um material policristalino é o Método de Comparação Direta, o qual considera que a fração volumétrica de determinada fase em uma figura de difração é proporcional à fração integrada dos picos referentes àquela fase em relação à intensidade integrada de todos os picos presentes no perfil de difração (DE *et al.*, 2004; STARCK, 2021).

A intensidade integrada para qualquer plano de difração (hkl de uma fase “i”, denotado aqui por I_i^{hkl} é dada por:

$$I_i^{hkl} = \frac{K R_i^{hkl} V_i}{2\mu} \quad (9)$$

Sendo que K e R_i^{hkl} são calculados pelas expressões abaixo:

$$K = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \cdot \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{e^4}{m^2} \right] \quad (10)$$

$$R_{hkl} = \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) \right] e^{-2M} \quad (11)$$

Onde I_i^{hkl} é a intensidade integrada de um feixe difratado para um plano (hkl) referente à uma fase “i”, K é o fator instrumental, R_{hkl} é o fator de espalhamento, V_i é a fração volumétrica da fase “i”, v é o volume da célula unitária, F na equação (11) é o fator de estrutura para o plano de reflexão (hkl), p é o fator de multiplicidade de planos, e^{-2M} é o fator temperatura, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, μ é o coeficiente de absorção linear, A é a área da seção transversal do raio incidente, I_0 é a intensidade do feixe incidente, r é o raio do difratômetro, e é a carga do elétron e m é a massa do elétron.

O fator de temperatura, e^{-2M} , leva em conta o aumento de vibração térmica com o aumento da temperatura, o que causa expansão das células unitárias, implicando na diminuição das intensidades dos máximos de difração e aumento da radiação de fundo. M pode ser expresso matematicamente como:

$$M = \frac{1,15 \times 10^4 T}{A_p \Theta^2} \left(\varphi(x) + \frac{x}{4} \right) \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2 \quad (12)$$

Na equação (12), T é a temperatura absoluta em que o experimento foi realizado, Θ é a temperatura característica de Debye da substância, A_p é peso atômico (massa molecular), $\varphi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\psi}{\exp(\psi)-1} d\psi$ é uma função tabelada sendo $x = \frac{\Theta}{T}$ (CULLITY; STOCK, 2014; DE *et al.*, 2004).

Para o aço inoxidável analisado, as fases austenita γ , martensita α' e martensita ϵ podem estar presente. Sabendo-se que $K/2\mu$ é constante em uma dada varredura, as frações volumétricas são calculadas aplicando-se a equação a seguir:

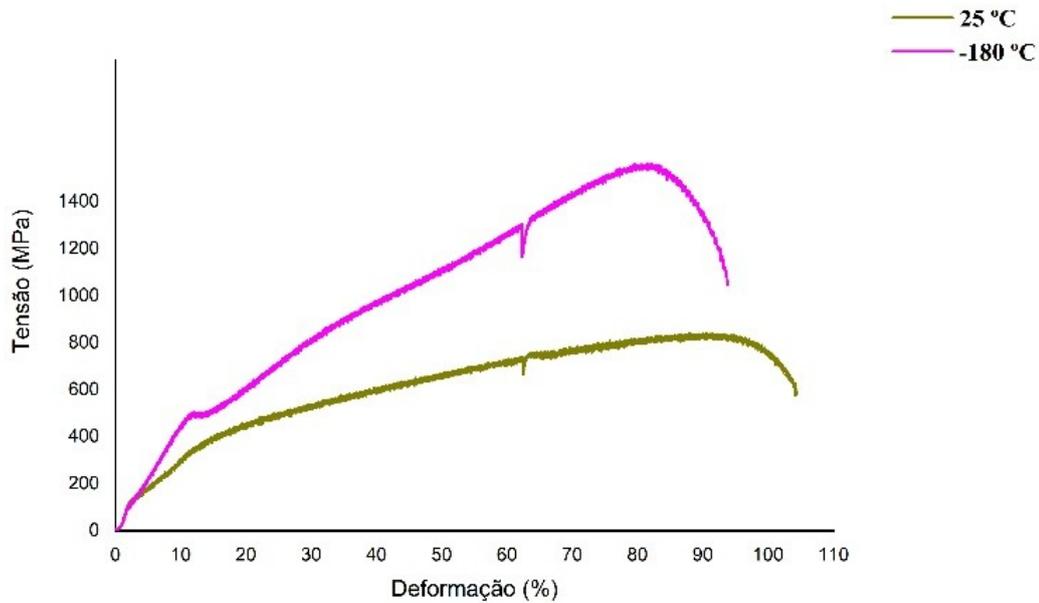
$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_i^j}{R_i^j}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_\gamma^j}{R_\gamma^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_\epsilon^j}{R_\epsilon^j}} \quad (13)$$

Onde $i = \alpha', \epsilon$ ou γ e n é o número de picos da figura de difração examinada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 10 são apresentados os resultados obtidos com os testes de tração realizados em temperatura ambiente (25 °C) e criogênica (-180 °C). Ensaio de tração foram realizados simultaneamente com dados de DRX para investigar o comportamento mecânico do AISI 304 nestas diferentes temperaturas.

Figura 10 – Curvas tensão-deformação da liga austenítica AISI 304 deformada com taxa de deformação de 10^{-3} /s em duas temperaturas.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a análise da figura 10, é possível observar que a amostra deformada em temperatura criogênica apresenta maiores tensões tanto para limite de escoamento quanto limite de resistência à tração, quando comparado com a amostra deformada em temperatura ambiente. É importante salientar que a inclinação da zona plástica da amostra deformada em temperatura criogênica é bem maior que a da temperatura ambiente, sugerindo que, comparativamente, o material fica mais encruado na condição criogênica. Vale destacar que, o alongamento uniforme da amostra deformada criogenicamente, embora menor, é nítido e posicionado à direita, enquanto o alongamento uniforme da amostra deformada em temperatura ambiente é mais difícil de ser observado. Este comportamento na curva tensão-deformação de alongamento uniforme nítido e bem à direita significa uma maior integridade estrutural quando o material sofre solicitações mecânicas nestas condições. Isto pode estar associado à plasticidade induzida por transformação de fase (efeito TRIP), onde a transformação da austenita instável em martensita é contínua, promovendo o endurecimento do material e supressão do estrangulamento até um alto nível de deformação (CRIVOI *et al.*, 2020; TAMURA, 1982).

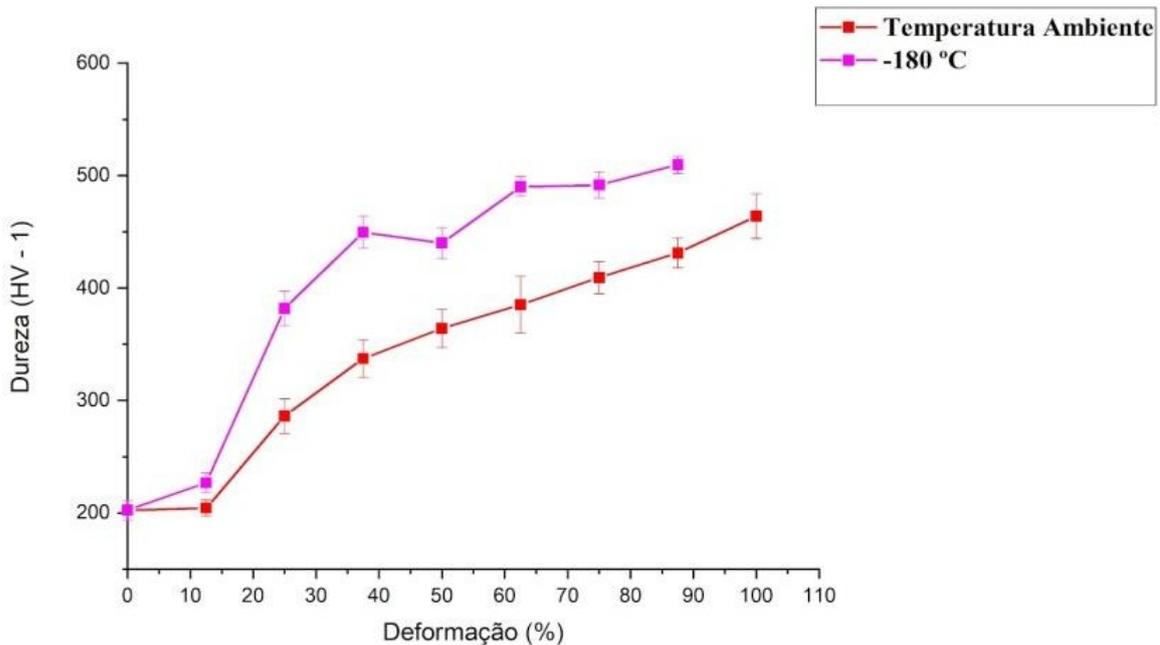
Uma vez que em baixas temperaturas o escorregamento de discordâncias se encontra dificultado ou saturado, o mecanismo atuante de deformação pode mudar e outros sistemas

de escorregamento podem atuar. As baixas temperaturas dificultam a recuperação dinâmica do material, o que eleva os níveis de tensão. Maclagem pode ocorrer como mecanismo de deformação alternativo, uma vez que processos termicamente ativos que auxiliam o mecanismo de escorregamento, não são mais favorecidos, e transformações de fase influenciam na deformação (STARCK, 2021).

Durante a deformação em baixas temperaturas, a recuperação dinâmica de discordâncias e outros defeitos tende a ser inibida, levando a um significativo aumento na quantidade de defeitos estruturais como discordâncias, maclas de deformação e martensita induzida por deformação. Isto induz um comportamento mecânico não linear que é caracterizado por mais de um fenômeno de encruamento depois do primeiro escoamento, o que pode ser verificado na curva tensão por deformação do aço AISI 304 quando este foi deformado em temperatura criogênica. O comportamento não linear verificado está relacionado principalmente com a martensita α' induzida por deformação (CRIVOI *et al.*, 2020).

Na figura 11, pode ser observado o perfil de dureza em função da temperatura para vários níveis de deformação do aço estudado.

Figura 11 – Dureza como uma função da deformação (%).

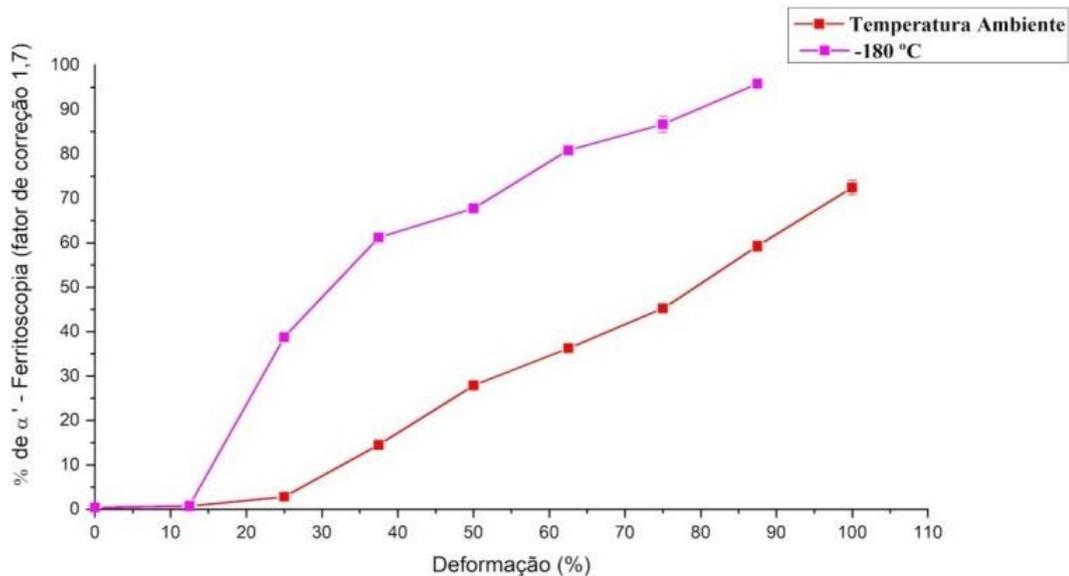


Fonte: Autoria própria (2023).

A variação da dureza das amostras deformadas em temperatura ambiente e temperatura criogênica são mostradas para diferentes níveis de deformação na figura 11. Existe uma tendência semelhante para as amostras deformadas nas duas temperaturas, a dureza aumenta à medida que a deformação também aumenta para as duas amostras, de maneira contínua e gradativa. É provável que a maior dureza na deformação criogênica, esteja associada à maior quantidade de martensita induzida por deformação do que na temperatura ambiente.

Na figura 12, pode ser observado o percentual de martensita α' obtido por meio da ferritoscopia. Como a martensita é ferromagnética devido sua estrutura cristalina CCC, quando o aço inoxidável austenítico é deformado a indução de martensita α' implica em variações na medida magnética da amostra, sendo possível desta forma estimar a fração volumétrica de martensita α' por ferritoscopia (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

Figura 12 – Percentual de martensita α' em função da deformação (%) obtido por análise de ferritoscopia.



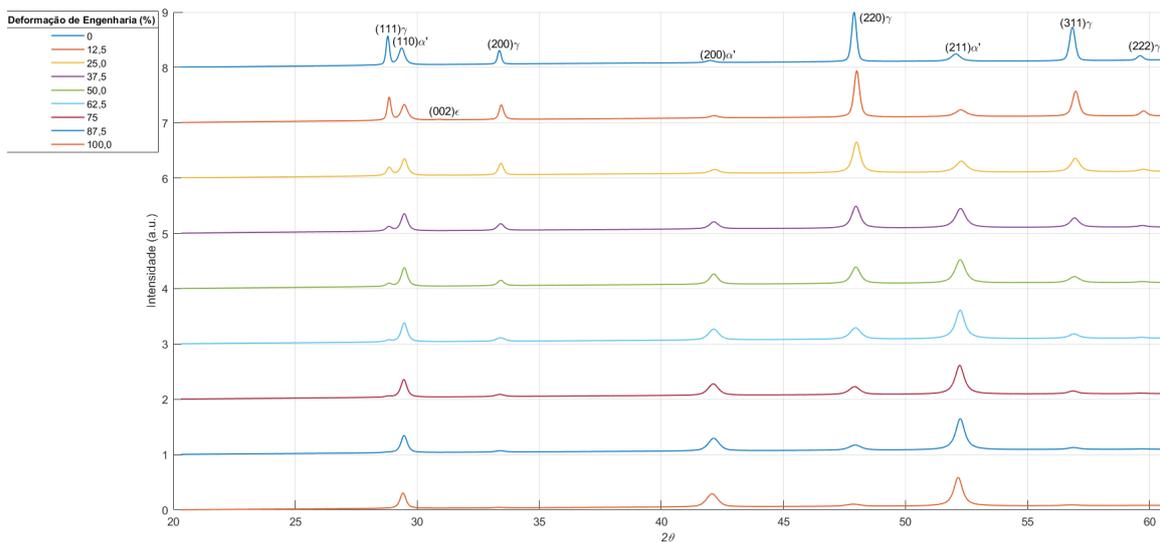
Pela análise das medidas de ferritoscopia na figura 12, é possível observar que a quantidade de martensita α' aumentou com a deformação por tração e seguiu um caminho gradativo em ambas as condições de temperatura. Para a amostra em temperatura criogênica percebe-se que se atingiu uma maior transformação de austenita em martensita α' . No estágio final de deformação para a temperatura criogênica, obteve-se aproximadamente 95% de martensita α' , enquanto para a amostra em temperatura ambiente este percentual de transformação foi menor, atingindo 75% de martensita α' no fim da deformação (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

Em temperatura ambiente a energia imposta pela deformação é gasta no escorregamento de planos. Já no caso da temperatura criogênica, o escorregamento de planos é suprimido e a energia imposta pela deformação é usada na transformação de fase de austenita em martensita. Por isso, a quantidade de martensita α' é maior para a temperatura criogênica, o que é corroborado pela análise de dureza feita anteriormente (CRIVOI *et al.*, 2020; STARCK, 2021).

As figuras 13 a 16 mostram os perfis de difração de raios X obtidos para as amostras deformadas nas duas temperaturas, ambiente e criogênica, respectivamente. Foram obtidos perfis de difração a cada 12,5% de deformação da amostra. O refinamento de mínimos quadrados pelo método de Rietveld foi realizado no padrão inteiro até o melhor ajuste ser obtido entre os dados experimentais e um padrão calculado baseado em modelos para a estrutura do cristal de cada fase (ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007). A fração de fase foi então expressa em

termos de % fração volumétrica para cada fase. Os picos de difração na condição sem deformação foram indexados com seus respectivos planos de reflexão, os quais podem ser extrapoladas para os perfis de difração abaixo, os quais são para a amostra com algum grau de deformação como pode ser visto na legenda destas figuras.

Figura 13 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando as figuras de difração para o material deformado em temperatura ambiente verificou-se que quando o material ainda não havia sido deformado, este apresentou picos de difração referentes as fases austenita (γ) e martensita (α'). À medida que o material foi sofrendo deformação a intensidade dos picos de austenita foi diminuindo, enquanto que a intensidade dos picos de martensita α' foi aumentando. Isto pode ser verificado avaliando, por exemplo, o primeiro pico de austenita $(111)\gamma$, que possui sua intensidade variando conforme a deformação da amostra foi aumentada. Inicialmente o pico $(111)\gamma$ possui intensidade maior que o pico adjacente $(110)\alpha'$, porém no terceiro estágio de deformação registrado, (25%), esta relação já se inverte, de forma que a intensidade do pico $(110)\alpha'$ apresenta intensidade maior do que $(111)\gamma$. Além disso, neste trabalho os perfis de difração mostraram a presença de martensita ϵ em estágios iniciais de deformação.

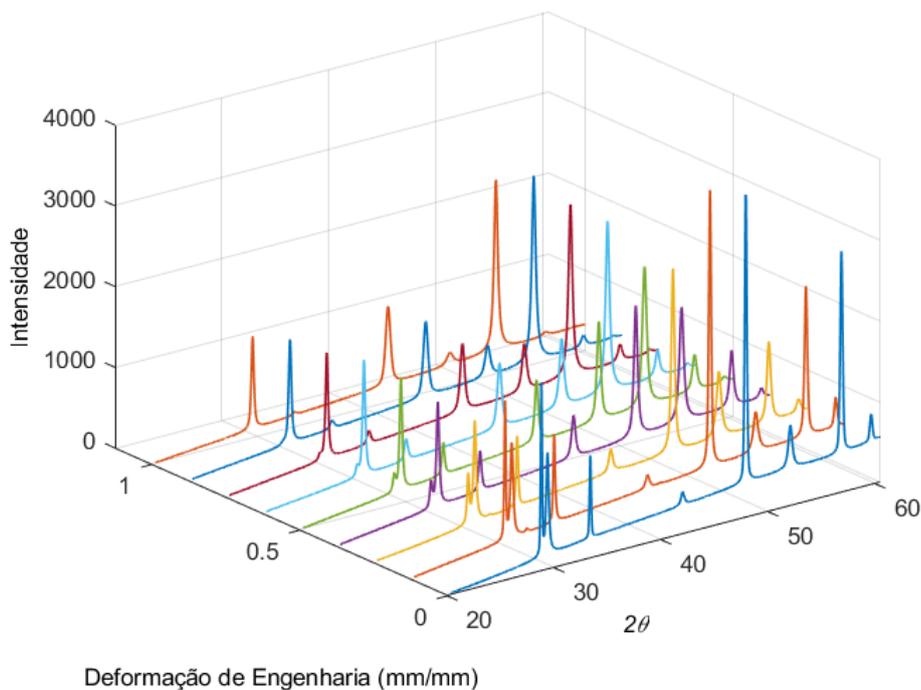
A nucleação da martensita ϵ possivelmente é devido a sobreposição de defeitos de empilhamento nos planos $(111)\gamma$ da austenita, os quais são sítios de nucleação de martensita ϵ (CELADA-CASERO *et al.*, 2017; CRIVOLI, 2018). Em comparação com os picos de austenita e martensita α' , estes picos de martensita ϵ são menos intensos. Algumas reflexões de martensita ϵ contribuem para um mesmo pico de difração de austenita ou martensita α' e como estes influenciam pouco na intensidade destes picos, as indexações não foram acrescentadas nas figuras. O pico de reflexão $(100)\epsilon$ contribui para a intensidade do segundo pico $(110)\alpha'$,

a reflexão $(101)\epsilon$ contribui para o quarto pico $(200)\gamma$, $(110)\epsilon$ contribui com o pico $(211)\alpha'$ e a reflexão $(103)\epsilon$ contribui com o pico $(311)\gamma$. Nos primeiros estágios de deformação verifica-se a formação de um pico de baixa intensidade $(002)\epsilon$ entre as reflexões de $(110)\alpha'$ e $(200)\gamma$ (STARCK, 2021; CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

É possível verificar que nos últimos estágios de deformação, quase toda a fase austenita foi transformada em martensita α' , uma vez que percebe-se que os picos de difração referentes as fases de austenita quase desaparecem totalmente (ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007).

A figura 14 mostra os perfis de difração em função da deformação e intensidade não normalizada.

Figura 14 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura ambiente em visualização 3D.

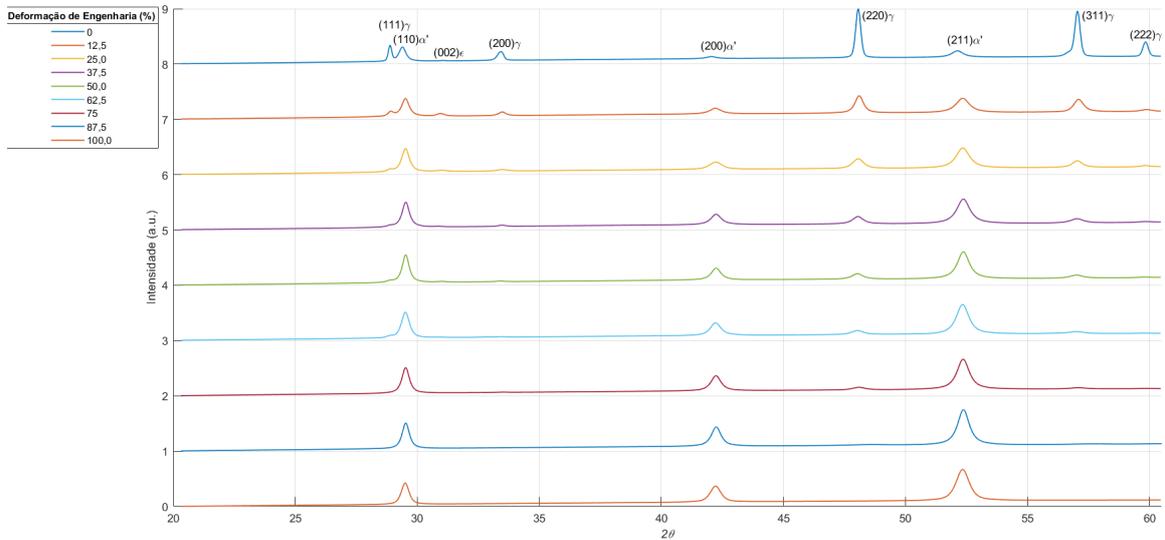


Fonte: Autoria própria (2023).

De forma similar, analisando os perfis de difração para a amostra deformada em temperatura criogênica verificou-se a presença de picos de reflexão de austenita e martensita α' quando o material ainda não foi deformado. Diferentemente de quando o material foi deformado em temperatura ambiente, em temperatura criogênica o material apresentou maior quantidade de martensita ϵ em estágios iniciais de deformação, como pode ser verificado pela maior intensidade do pico $(002)\epsilon$ (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

Em temperatura criogênica o material apresentou uma maior transformação de austenita para martensita α' em menores graus de deformação, o que pode ser verificado comparando a intensidade dos picos $(110)\alpha'$ com os picos $(111)\gamma$. Nos últimos estágios de deformação o material apresentou uma transformação completa de austenita em martensita, uma vez que não identifica-se mais picos relacionados a fase austenita (CRIVOI *et al.*, 2020).

Figura 15 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura criogênica.



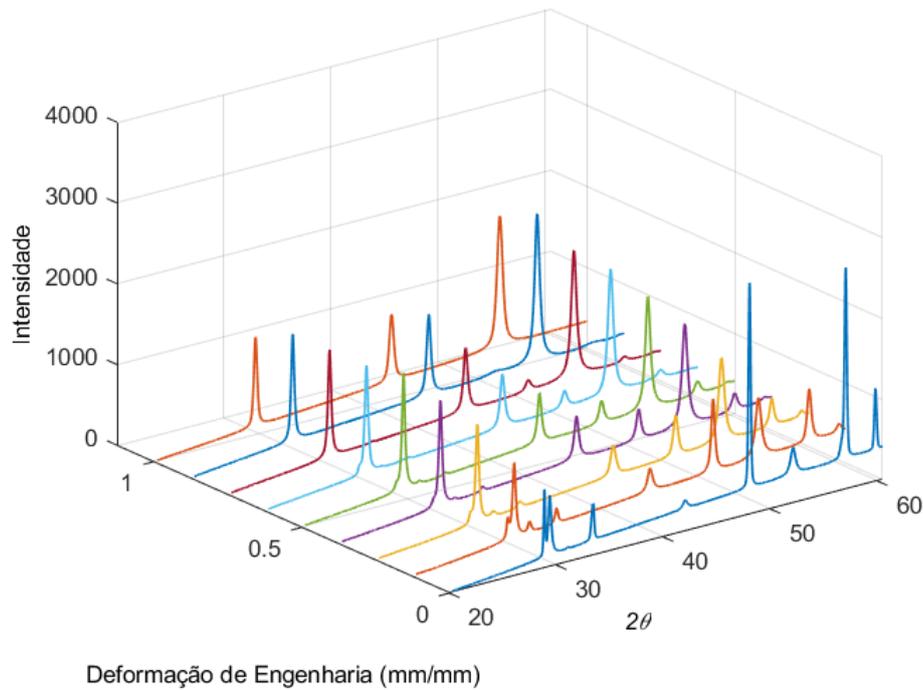
Fonte: Autoria própria (2023).

A figura 16 mostra os perfis de difração em função da deformação e intensidade não normalizada para a amostra deformada em temperatura criogênica.

A figura 17 mostra a variação da fração volumétrica das fases austenita, martensita ϵ e martensita α' no material em função da deformação. Durante a deformação em temperatura ambiente, há um contínuo aumento na fração de volume da martensita α' em função da deformação. Conseqüentemente, uma grande quantidade de martensita foi observada depois de substancial deformação plástica. Depois de 25% de deformação a quantidade de martensita α' superou a quantidade de austenita na amostra, o que está condizente com a mudança na intensidade dos picos $(111)\gamma$ e $(110)\alpha'$. Verifica-se que em 25% de deformação o pico referente a reflexão $(110)\alpha'$ de martensita α' apresenta neste grau de deformação uma intensidade superior a do pico referente a reflexão $(111)\gamma$ da austenita.

À medida que o material vai sendo mais deformado, a quantidade de martensita α' vai aumentando de forma progressiva até compor 98,2% da amostra quando totalmente deformada. Portanto, em temperatura ambiente o material totalmente deformado ainda apresenta alguma quantidade de austenita. Com relação a quantidade de martensita ϵ , em 12,5% de deformação obteve-se um valor de 4,9% de martensita ϵ na amostra. Rapidamente esta quantidade vai diminuindo à medida que o grau de deformação aumenta, de forma que em 37,5% de deformação tem-se uma quantidade quase nula desta fase. Isto sugere que em estágios iniciais de deformação ocorre a transformação de austenita para martensita α' por meio da rota $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$, onde a martensita ϵ é uma fase intermediária, precursora da martensita α' (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

Figura 16 – Padrões de difração para a amostra deformada em temperatura criogênica em visualização 3D.

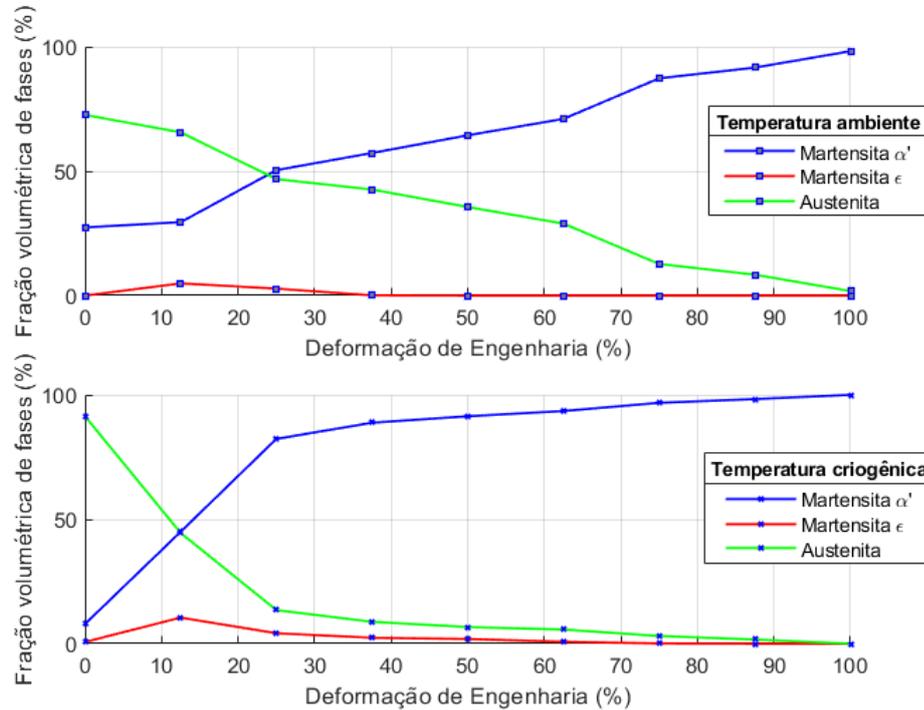


Fonte: Autoria própria (2023).

Enquanto, em temperatura criogênica a transformação martensítica foi intensa já no início da deformação do material. Observa-se que em 12,5% de deformação a quantidade de austenita no material já é menor que 50%, portanto a temperatura de deformação influencia na cinética da transformação martensítica (CRIVOI *et al.*, 2020). Constata-se que para um mesmo grau de deformação, em temperatura criogênica o material apresentou maior teor de martensita α' . Uma quantidade maior de martensita ϵ foi quantificada em temperatura criogênica, em 12,5 % de deformação tem-se 10,5% desta fase, e de forma análoga ao verificado em temperatura ambiente, esta fase vai diminuindo em quantidade à medida que maiores deformações são estabelecidas. Quando deformado em temperatura criogênica, o material tornou-se totalmente martensítico quando deformado completamente.

Comparando o percentual de martensita α' obtido para cada estágio de deformação por meio da difração de raios X com o percentual obtido por meio da análise de ferritoscopia podemos verificar que os resultados concordam muito bem com relação ao comportamento cinético da transformação martensítica. Independente da temperatura de deformação a fração volumétrica de martensita α' aumenta progressivamente com a deformação. No entanto, existe algumas diferenças com relação aos valores quantificados, estas diferenças entre DRX e medidas de magnetização devem ser devido a erros experimentais e ao fato da ferritoscopia ser uma técnica de caracterização que leva em conta a massa/volume do material (do inglês *bulk material*), enquanto que o DRX é restrito a superfície. Além disto, chapas comerciais são produzidas por laminação, as quais passam por tratamento térmico, revertendo a martensita em austenita

Figura 17 – Variação da fração volumétrica de fases em cada nível de deformação para amostras deformadas em temperatura ambiente e criogênica.



Fonte: Autoria própria (2023).

apenas parcialmente. Além disto, o passe final de acabamento (*skin-pass*) pode deixar uma quantidade residual de martensita maior na superfície que no bulk (CELADA-CASERO *et al.*, 2017).

Na figura 18 é possível observar as microestruturas do aço deformado em diferentes níveis nas temperaturas ambiente e criogênica, realizadas por microscopia óptica. Nesta são apresentadas micrografias da amostra deformada para 12,5%, 37,5% e 87,5% em temperatura ambiente e temperatura criogênica. A fase martensita é revelada em cores escuras e a austenita não é atacada. Quando a amostra é tracionada além da tensão crítica para a formação de martensita, a quantidade de martensita transformada é aumentada com o aumento da tensão e da deformação. As micrografias para a amostra deformada em -180°C revelam uma maior transformação de austenita em martensita induzida por deformação (cor escura nas micrografias).

As tabelas 5 e 6 resumem os resultados obtidos por ferritoscopia e DRX para a quantificação percentual de fase austenita (γ) e martensita (α') na amostra em função da quantidade de deformação para temperatura ambiente e criogênica, respectivamente. Enquanto, a tabela 7 resume os resultados obtidos por DRX para a quantificação percentual de fração volumétrica de martensita (ϵ) para a amostra deformada em temperatura ambiente e para a amostra deformada em temperatura criogênica, em função da deformação.

Tabela 5 – Tabela resumindo os resultados de quantificação de fase de austenita (γ) e martensita (α') obtidos por ferritoscopia e DRX para amostra deformada em temperatura ambiente.

Nível de deformação (%)	Temperatura ambiente			
	Ferritoscopia		DRX	
	Fração volumétrica Austenita (γ)	Fração volumétrica Martensita (α')	Fração volumétrica Austenita (γ)	Fração volumétrica Martensita (α')
0	100%	0%	72,60%	27,40%
12,5	95-100%	0-5%	65,60%	29,50%
25	95-100%	0-5%	46,80%	50,40%
37,5	85-90%	10-15%	42,60%	57,30%
50	70-75%	25-30%	35,60%	64,40%
62,5	60-65%	35-40%	28,90%	71%
75	55-60%	40-45%	12,70%	87,30%
87,5	40-45%	55-60%	8,40%	91,60%
100	30-35%	65-70%	1,80%	98,20%

Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 6 – Tabela resumindo os resultados de quantificação de fase de austenita (γ) e martensita (α') obtidos por ferritoscopia e DRX para amostra deformada em temperatura criogênica.

Nível de deformação (%)	Temperatura criogênica			
	Ferritoscopia		DRX	
	Fração volumétrica Austenita (γ)	Fração volumétrica Martensita (α')	Fração volumétrica Austenita (γ)	Fração volumétrica Martensita (α')
0	100%	0%	91,40%	7,90%
12,5	95-100%	0-5%	44,50%	45%
25	55-60%	40-45%	13,50%	82,30%
37,5	35-40%	60-65%	8,80%	88,80%
50	30-35%	65-70%	6,70%	91,40%
62,5	15-20%	80-85%	5,70%	93,50%
75	10-15%	85-90%	3,10%	96,80%
87,5	0-5%	95-100%	1,70%	98,30%
100	-	-	0%	100%

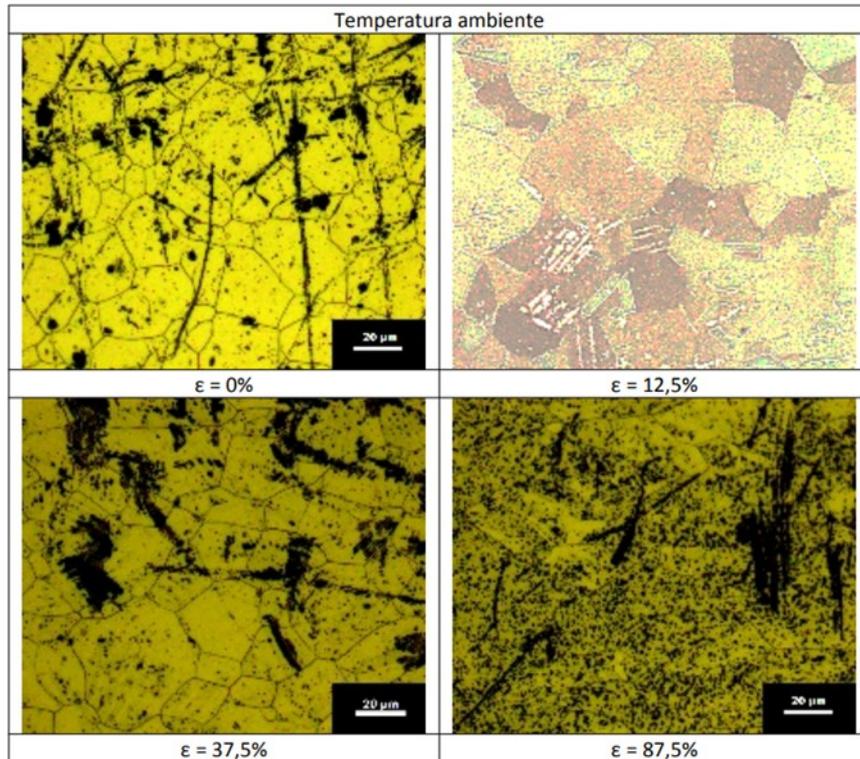
Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 7 – Tabela resumindo os resultados de quantificação da fração volumétrica de martensita (ϵ) obtidos por DRX para a amostra deformada em temperatura ambiente e criogênica.

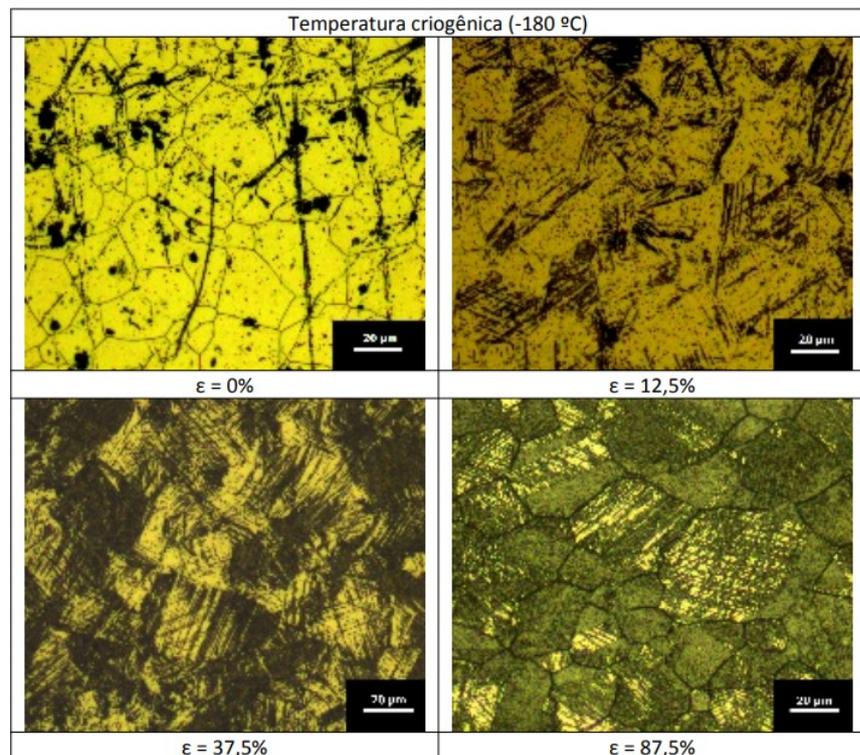
Nível de deformação (%)	Temperatura ambiente	Temperatura criogênica
	Fração volumétrica Martensita (ϵ) (%)	Fração volumétrica Martensita (ϵ) (%)
0	0	0,7
12,5	4,9	10,5
25	2,8	4,2
37,5	0,1	2,4
50	0	1,9
62,5	0	0,8
75	0	0,1
87,5	0	0
100	0	0

Figura 18 – Evolução microestrutural do aço AISI 304 durante vários níveis de deformação em temperatura ambiente e temperatura criogênica.

(a) Microestrutura do aço AISI 304 deformado em temperatura ambiente



(b) Microestrutura do aço AISI 304 deformado em temperatura criogênica



Fonte: Autoria própria (2023).

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados conclui-se que:

- A deformação uniaxial promove um aumento na resistência mecânica do aço inoxidável austenítico AISI 304, sendo que tais aumentos são mais acentuados nas amostras deformadas em temperatura criogênica, tendo em vista maiores limite de escoamento, limite de resistência à tração e dureza.
- Na condição criogênica o alongamento uniforme ocorre em valores nítidos e posicionados à direita da curva, sugerindo uma integridade estrutural para níveis altos de deformação. Este aumento nos parâmetros de resistência mecânica sem prejuízo acentuado no alongamento ocorrido na condição criogênica é atribuído à maior transformação da austenita em martensita induzida por deformação (α') na condição criogênica, e pode estar associado ao efeito TRIP.
- Pela análise de ferritoscopia e difração de raios X, observou-se que a martensita α' induzida por deformação forma-se em todas as amostras deformadas e quanto maior o nível de deformação, maior a quantidade de martensita.
- A transformação martensítica é mais acentuada na condição criogênica e isto é corroborado pelo ensaio de microscopia óptica.
- Em temperatura ambiente verificou-se inicialmente picos de difração referentes as fases austenita e martensita α' e com o progresso da deformação do material ocorreu a transformação de fase da austenita para martensita α' , o que foi verificado devido a diminuição de intensidade dos picos de austenita e aumento da intensidade dos picos de martensita α' com o aumento da deformação.
- Em temperatura criogênica o comportamento cinético de transformação martensítica foi similar, uma das principais diferenças verificadas foi o maior teor de martensita ϵ induzida por deformação em estágios iniciais de deformação, a qual atingiu um máximo de 10,5% de fração de volumétrica de martensita ϵ , enquanto em temperatura ambiente obteve-se um máximo de 4,9%.
- Ocorreu um rápido aumento da fração volumétrica de martensita α' induzida por deformação em estágios iniciais de deformação quando o aço inoxidável austenítico AISI 304 foi deformado em temperatura criogênica.
- De acordo com os resultados obtidos por difração de raios X, quando deformado em temperatura criogênica a liga tornou-se completamente martensítica antes da fratura no ensaio de tração.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, D. de *et al.* Comparative study on the forming and reversion of strain-induced martensite in two duplex stainless steels: Developing a model for VSM analysis of powders or fine chips. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 485, p. 8–15, 2019.
- AGUIAR, D. J. M. D. **Estudo da formação e reversão de martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidáveis dúplex**. 2012. 147 p. Tese (Doutorado) — Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- AHMADZADE-BEIRAKI, E. *et al.* Quantitative Evaluation of Deformation Induced Martensite in Austenitic Stainless Steel Using Magnetic NDE Techniques. **Journal of Nondestructive Evaluation**, mar. 2020.
- BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: Microstructure and Properties, Fourth Edition**. [S.l.]: Elsevier Science and Technology Books, Inc, 2017. ISBN 9780081002728.
- CARVALHO, A. M. G. *et al.* X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. **J. Synchrotron Rad**, v. 23, p. 1501–1506, 2016.
- CASTAÑEDA, J. *et al.* Stacking Fault Energy Determination in Fe-Mn-Al-C Austenitic Steels by X-ray Diffraction. **Metals**, v. 11, out 2021.
- CASTELETTI, L. C. *et al.* Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis com Nb endurecíveis por precipitação. **Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 91–95, 2010.
- CELADA-CASERO, C. *et al.* In-Situ Investigation of Strain-Induced Martensitic Transformation Kinetics in an Austenitic Stainless Steel by Inductive Measurements. **Metals**, v. 7, p. 271–, 2017.
- CRIVOI, M. **Estudo in situ da deformação criogênica em aços inoxidáveis AISI 430 e AISI 316L utilizando radiação Síncrotron**. 2018. 92 p. Dissertação (Mestrado) — Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.
- CRIVOI, M. R. *et al.* In situ analysis of cryogenic strain of AISI 316L stainless steel using synchrotron radiation. **Cryogenics**, v. 105, jan. 2020.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**: Third edition. [S.l.]: Pearson New International Edition, 2014. ISBN 10: 1-292-04054-8.
- DE, A. K. *et al.* Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1445–1449, jun. 2004.
- FILHO, E. B. *et al.* **Conformação Plástica dos Metais. 6 ed.** São Paulo, BR, 2011. 258 p.
- GILAPA, L. C. **Efeito do teor de cobre e dos caminhos de deformação na conformabilidade e na transformação da martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos**. 2011. 130 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2011.
- GUTIERREZ-URRUTIA, I.; RAABE, D. Microbanding mechanism in an Fe–Mn–C high-Mn twinning-induced plasticity steel. **Scripta Materialia**, v. 69, p. 53–56, July 2013.

- JUNIOR, J. M. G. **Transformação martensítica induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 deformados por diferentes processos**. jul. 2016. 111 p. Dissertação (Mestrado) — Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, jul. 2016.
- KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273–275, p. 40–57, 1999.
- LICHTENFELD, J. A.; TYNE, C. J. V.; MATAYA, M. C. Effect of strain rate on stress-strain behavior of alloy 309 and 304L austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 147–161, 2006.
- MAKI, T. *et al.* The Morphology of Strain-Induced Martensite and Thermally Transformed Martensite in Fe-Ni-C Alloys. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 13, p. 400–407, 1972.
- NAKADA, N. *et al.* Deformation-induced martensitic transformation behavior in cold-rolled and cold-drawn type 316 stainless steels. **Acta Materialia**, v. 58, p. 895–903, 2010.
- OLIVEIRA, P. *et al.* Evolution of dislocation and stacking-fault densities for a Cu-0.7Cr-0.07Zr alloy during cryogenic tensile test: An in-situ synchrotron x-ray diffraction analysis. **Materials Science and Engineering: A**, v. 813, 2021.
- OUTOKUMPU, A. S. **Handbook of Stainless Steel**. 2013.
- PADILHA, A. F.; JUNIOR, F. S. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. [S.l.: s.n.], 2005. ISBN 858677880X.
- PARK, K.-T. *et al.* Stacking fault energy and plastic deformation of fully austenitic high manganese steels: Effect of Al addition. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 16-17, p. 3651–3661, jun. 2010.
- PENG, F. *et al.* Effects of Strain Rate and Plastic Work on Martensitic Transformation Kinetics of Austenitic Stainless Steel 304. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 22, p. 931–936, 2015.
- PONTINI, A. E.; HERMIDA, J. D. X-Ray diffraction measurement of the stacking fault energy reduction induced by hydrogen in an AISI 304 steel. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 11, p. 1831–1837, 1997.
- REZAEI, A. *et al.* Investigation of cold rolling variables on the formation of strain-induced martensite in 201L stainless steel. **Materials and Design**, v. 46, p. 49–53, 2013.
- SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 6, n. 7, p. 1345–1351, 1975.
- SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of fcc Fe-Ni alloys by X-ray diffraction line profile analysis. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, p. 359–363, 1976.
- SILVA, C. S. **Formação e reversão da martensita induzida por deformação nos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 201LN**. 2017. 190 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, 2017.
- STARCK, L. F. **Estudo in situ utilizando radiação síncrotron do aço inoxidável 316L produzido por manufatura aditiva**. 2021. 147 p. Dissertação (Mestrado) — Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.

TALONEN, J.; ASPEGREN, P.; HÄNNINEN, H. Comparison of different methods for measuring strain induced α -martensite content in austenitic steels. **Materials Science and Technology**, p. 1506–1512, jul. 2013.

TALONEN, J.; HÄNNIEN, H. Damping properties of austenitic stainless steels containing strain-induced martensite. **Metallurgical and materials transactions**, v. 35, p. 2401–2406, 2004.

TAMURA, I. Deformation-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in steels. **Metal Science**, v. 16, p. 245–253, maio 1982.

TOO, C. **Sensitisation of Austenitic Stainless Steels**. 2002. Dissertação (Mestrado) — Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, 2002.

WANG, Y.; JIAO, T.; MA, E. Dynamic Processes for Nanostructure Development in Cu after Severe Cryogenic Rolling Deformation. **Materials Transactions**, v. 44, p. 1926–1934, out. 2003.

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. **Wrought Stainless Steels**. In: **ASM Metals Handbook 1: Properties and selection irons steel and high-performance alloys**. [S.l.]: ASM International, 1990.

ZHIRAFAR, S.; REZAEIAN, A.; PUGH, M. Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of 4340 steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, p. 298–303, maio 2007.