CLAUDIA PATRICIA SERNA GIRALDO

Engenheira Mecânica- Universidad Nacional de Colombia

**PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS NA ZONA
AFETADA PELO CALOR DE TEMPERATURA BAIXA (ZACTB)
NA SOLDAGEM MULTIPASSE DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

São Paulo
2001

**TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Aos 30 dias do mês de agosto de 2001, às 09:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Sérgio Duarte Brandi, orientador da candidata, Célio Taniguchi e Neusa Alonso Falleiros, iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) Sr(a) **CLAUDIA PATRICIA SERNA GIRALDO.**

Título da Dissertação: "PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS NA ZONA AFETADA PELO CALOR DE TEMPERATURA BAIXA (ZACTB) NA SOLDAGEM MULTIPASSE DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX".

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

Prof.Dr. Sérgio Duarte Brandi.....(aprovada)

Prof.Dr. Célio Taniguchi.....(aprovada —)

Prof^a.Dr^a. Neusa Alonso Falleiros.....(*aprovada* —)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 30 de agosto de 2001.

A COMISSÃO JULGADORA

Secretária: Elisabete Ap^a F.S. Ramos

Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato **aprovado** ou **reprovado**.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada ____ / ____ / ____ .

A mis padres,
Porque me dieron las alas para volar.
A mi amado Nelson,
Que siempre ha volado conmigo.

AGRADECIMENTOS

Nenhuma obra pode ser culminada sem a ajuda de uma mão amiga. Quero expressar os meus agradecimentos:

- Ao meu orientador, professor Dr. Sérgio Duarte Brandi pela sua acolhida, paciência e colaboração que me incentivaram sempre a continuar em frente.
- À FAPESP pela ajuda financeira através da bolsa de estudos segundo o processo 98/15598-7 e do projeto de auxílio a pesquisa segundo o processo 98/02493-2.
- À professora Neusa Alonso-Falleiros, pelo apoio dado na execução dos ensaios eletroquímicos, e pela força nos momentos de dificuldade.
- Ao laboratório de cristalografia do instituto de Física, especialmente à professora Márcia Fantini, e aos técnicos Antônio Carlos e Sérgio Alexandre, pela ajuda na execução dos ensaios de Difração de Raios-X.
- Às dependências, professores e funcionários do PMT que facilitaram a realização deste trabalho. Especialmente a Clélia pela paciência e ajuda nas buscas bibliográficas e ao Lívio pela constante colaboração no processamento dos corpos de prova.
- A meu esposo Nelson quem sempre esteve do meu lado, apoiando-me incondicionalmente.
- Aos meus amigos: Antonio, quem me deu o impulso inicial e sempre me fez valiosos aportes não só acadêmicos mas também de vida; Gustavo e Modesto, que estiveram sempre do meu lado dando-me uma força.
- Aos meus colegas de pós-graduação que fizeram muito agradável a minha estadia durante o tempo de desenvolvimento deste trabalho, especialmente Risoma e Kátia .
- A todos aqueles que estiveram do meu lado e me ajudaram para a boa execução deste trabalho.

CURRICULUM VITAE
CLAUDIA PATRICIA SERNA GIRALDO

NASCIMENTO: 1969, Medellín, Colombia.

ATIVIDADES ACADÉMICAS:

1987-1994 Formação em Engenharia Mecânica. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. Colombia.

1999-2001 Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

ATIVIDADES PROFISSIONAIS:

Dez 1997-Dez 1998 Engenheira autônoma. Atividades de projeto, inspeção e montagens industriais. Medellín, Colombia.

Mai 1996-Dez 1997 Engenheira Projetista e Gerente de Qualidade. Metalisteria Ingenieril Ltda. Medellín, Colombia.

Ago. 1995-Dez 1995. Engenheira autônoma. Projeto, fabricação e montagem de equipamento industrial. Medellín, Colombia.

Abr. 1994-Ago1995 Gerente de planta. Calibrados S.A. Medellín. Colombia.

TRABALHOS PUBLICADOS.

“Extração de precipitados de aços inoxidáveis duplex através da técnica eletroquímica.” 55 congresso da ABM, pg. 394-403, 2000. Rio de Janeiro.

“Precipitação de fases intermetálicas e Cr₂N na ZACTB durante a soldagem multipasse dos aços inoxidáveis duplex UNS S32304, UNS S32750 e UNS S32760.” XXVI CONSOLDA, Congresso Nacional de Soldagem, CT23, 2000. Curitiba.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 GENERALIDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	3
2.2 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	4
2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	5
2.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	5
2.5 FLUXO DE CALOR DURANTE A SOLDAGEM.....	6
2.5.1 Fator de eficiência térmica do processo de soldagem.....	6
2.5.2 Fluxo de calor e distribuição de temperaturas.....	7
2.5.3 Soldagem multipasse	12
2.6 SOLDAGEM DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	12
2.6.1 Metalurgia da soldagem.....	12
2.6.2 Precipitação de fases em soldagem de aços inoxidáveis duplex.....	12
3. OBJETIVOS	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1 MATERIAIS.....	12
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	12
4.2.1 Materiais como-recebido	12
4.2.2 Tratamentos térmicos	12
4.2.3 Soldagens reais	12

4.2.4	Simulação dos ciclos térmicos	12
4.2.5	Caracterização microestrutural	12
4.2.6	Extração de precipitados.....	12
4.2.7	Difração de Raios-X.....	12
4.2.8	Comportamento à corrosão.....	12
4.2.9	Microscopia eletrônica de varredura	12
4.2.10	Microscopia eletrônica de transmissão	12
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
5.1	MATERIAIS COMO-RECEBIDO	12
5.2	MATERIAIS TRATADOS TERMICAMENTE	12
5.2.1	Tratamento a 850 °C durante 35 minutos.....	12
5.2.2	Tratamentos a 850 °C durante 2 horas.....	12
5.2.3	Tratamentos térmicos a 850°C por 12 e 24 horas no aço UNS S32304	12
5.2.4	Parâmetros de rede	12
5.2.5	Medição de fração volumétrica de fases.....	12
5.3	SOLDAS REAIS.....	12
5.3.1	Análise microestrutural	12
5.3.2	Ensaio de corrosão intergranular	12
5.4	MATERIAIS SIMULADOS.....	12
5.4.1	Dilatômetro.	12
5.4.2	Simulação no equipamento Gleeble®	12
5.5	COMPARAÇÃO ENTRE SOLDAS REAIS E CICLOS SIMULADOS COM O DILATÔMETRO E O EQUIPAMENTO GLEEBLE®	12
6.	CONCLUSÕES	12
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	12
ANEXO: LINEARIZAÇÃO GRÁFICA DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM SIMULADOS.....		12
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		12
APÊNDICE I. EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX ATRAVÉS DA TÉCNICA ELETROQUÍMICA.		
APÊNDICE II. ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE R-X OBTIDOS NA CÂMARA DEBYE-SCHERRER EM AMOSTRAS DISSOLVIDAS ELETROLITICAMENTE.		

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) em 6% FeCl ₃ (similar ao ensaio ASTM G48).....	6
Figura 2. Modelo de fluxo de calor baseado no método das imagens.....	10
Figura 3. Curva de temperatura em função do tempo para um ponto determinado perto da solda	12
Figura 4. Curvas de temperatura-tempo obtida para diferentes pontos desde o centro da solda.	12
Figura 5. Distribuição da temperatura em função da distância ao centro da solda	12
Figura 6. Isotermas dos modelos de fluxo de calor para chapa fina, intermediária e grossa ..	12
Figura 7. Ciclos térmicos na soldagem multipasse de um ponto na ZAC próximo ao passe de raiz.....	12
Figura 8. Ciclos térmicos na soldagem multipasse de um ponto na ZAC perto do último passe.	12
Figura 9. Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex	12
Figura 10. Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni com 70 % Fe	12
Figura 11. Ciclo térmico na ZAC para temperatura acima da solvus da ferrita	12
Figura 12. Diagrama TTP de dois AID diferentes. Aço 1: 0.028%C-21.8%Cr-5.0%Ni-3.12%Mo-0.113%N-0.45%Si-1.63%Mn- Aço 2: 0.028%C- 20.9%Cr- 7.4%Ni -2.30%Mo - 0.073%N -0.50%Si- 1.63% Mn-1.4%Cu	12
Figura 13. Diagrama esquemático do efeito de elementos de liga sobre a posição da curva em C na transformação de fase sigma.....	12
Figura 14. Esquema da junta empregada.....	12
Figura 15. Sistema de filtragem a vácuo	12
Figura 16. Micrografias dos materiais no estado como-recebido. a)UNS S32304 b) UNS S32750 e c) UNS S32760. Ataque eletrolítico, solução 40 % NHO ₃ . 1000X.....	12
Figura 17. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32304.	12
Figura 18. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32750.	12
Figura 19. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32760.....	12
Figura 20. Micrografias dos materiais tratados termicamente a 850 °C durante 35 minutos. a) UNS S32750 b) UNS S32760. Ataque eletrolítico, solução 10% KOH. 1000X.	12
Figura 21. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32304 tratado termicamente a 850° C durante 35 minutos.	12
Figura 22. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32750 tratado termicamente a 850°C durante 35 minutos.	12

- Figura 23.** Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S 32760 tratado termicamente durante 35 minutos. 12
- Figura 24.** Micrografias dos aços tratados termicamente a 850°C durante 35 minutos. Imagens obtidas no MEV com elétrons retroespalhados. a) UNS S32750 e b) UNS S32760. Amostra sem ataque. 12
- Figura 25.** Materiais tratados termicamente a 850°C durante duas horas. a) UNS S32750 e b)UNS S32760. Ataque eletrolítico 10% KOH. 1000X. 12
- Figura 26.**Espectro de difração de Raios-X do resíduo do aço UNS S32750 tratado termicamente a 850°C durante 2 horas, dissolvido com Berzelius. 12
- Figura 27.** Espectro de difração de Raios-X do resíduo do aço UNS S32760 tratado a 850°C por duas horas, dissolvido com Berzelius. 12
- Figura 28.** Micrografias dos aços tratados termicamente a 850 °C durante duas horas obtidas no MEV com elétrons retroespalhados. a) UNS S32750 e b) UNS S32760. Amostras sem ataque. 12
- Figura 29.** Aço UNS S32304 tratado termicamente a 850 °C durante a)12 horas e b)24 horas, resfriado em água. Ataque eletrolítico 10% KOH.1000X. 12
- Figura 30.** Macrografias dos aços soldados com energia de soldagem de 1KJ/mm a)UNS S32304 b) UNS S32750 e c)UNS S32760. 12
- Figura 31.** Micrografias das soldas reais no ponto de estudo. a) UNS S32304 e b) UNS S32750 c) UNS S32760. Energia de soldagem de 1,0 kJ/mm Ataque eletrolítico, solução 40 HNO₃. 1000X. 12
- Figura 32.** Micrografias das soldas reais após a prática A. a)UNS S 32750 1,0 kJ/mm, b) UNS S32760 1,0 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. Elétrons secundários. 500X. 12
- Figura 33.** Ciclos térmicos a simulados no dilatômetro na energia de soldagem de a) 1 kJ/mm, b)0,8 kJ/mm e c) 0,64 kJ/mm para um ponto na raiz da solda nas distâncias ao centro da solda de 8,25 mm, 6,51 mm e 5,02 mm respetivamente. 12
- Figura 34.** Microestrutura do aço UNS S32760 simulado no dilatômetro a) 1,0 kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Ataque solução 40 % HNO₃. 1000X. 12
- Figura 35.** Microestrutura do aço UNS S32750 na condição simulada a) 1,0 kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Ataque solução 40% HNO₃. 1000X. 12
- Figura 36.** Micrografia do aço UNS S32304 na simulação de ciclos térmicos para a energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. Elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO₃. 12
- Figura 37.** Precipitação no aço UNS S32750 após a simulação de três passes para as energias de soldagem a) 1,0 kJ/mm b)0,64 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO₃. 12
- Figura 38.** Precipitação no aço UNS S32760 no contorno de grão ferrítico após a simulação dos três passes para as energias de soldagem a) 0,8 kJ/mm b)0,64 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. Elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO₃ 12

Figura 39. Difratoograma do aço UNS S32750 simulado com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.	12
Figura 40. Difratoograma do aço UNS S32750 simulado com energia de soldagem de 0,81 kJ/mm.	12
Figura 41. Difratoograma do aço UNS S32750 simulado com energia de soldagem de 0,64 kJ/mm.	12
Figura 42. Curva temperatura-tempo-precipitação para vários precipitados observados no aço SAF 2507 (UNS S32750)	12
Figura 43. Difratoograma do aço UNS S32760 simulado com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.	12
Figura 44. Difratoograma do aço UNS S32760 simulado com energia de soldagem de 0,81 kJ/mm.	12
Figura 45. . Difratoograma do aço UNS S32760 simulado com energia de soldagem de 0,64 kJ/mm.	12
Figura 46. Micrografia do aço UNS S32304 simulado à energia de 1 kJ/mm submetido a ensaio de corrosão intergranular. 500X.	12
Figura 47. Micrografia do aço UNS S32750 submetido a ensaio de corrosão intergranular. a) 1kJ/mm b)0,6 kJ/mm. 500X.....	12
Figura 48. Micrografia do aço UNS S 32760 submetido a ensaio de corrosão intergranular. a) 1 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. 500X.	12
Figura 49. Ciclos térmicos simulados no equipamento Gleeble® na energia de soldagem de a) 1 kJ/mm, b)0,8 kJ/mm e c) 0,64 kJ/mm no ponto de interesse.....	12
Figura 50. Microestrutura do aço UNS S32750 simulado no equipamento Gleeble® a) 1,0 kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Ataque eletrolítico solução 40 % HNO ₃ . 1000X.....	12
Figura 51. Microestrutura do aço UNS S32760 simulado no equipamento Gleeble® a) 1,0 kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Ataque eletrolítico solução 40 % HNO ₃ . 1000X.....	12
Figura 52. Microestrutura do aço UNS S32304 simulado no equipamento Gleeble® a) 1,0 kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Ataque eletrolítico solução 40 % HNO ₃ . 1000X.....	12
Figura 53. Precipitação no contorno de grão ferrítico do aço UNS S32750 simulado nas energias de soldagem de a) 1,0kJ/mm e b)0,64 kJ/mm. MEV elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO ₃	12
Figura 54. Precipitação em contorno de grão ferrítico no aço UNS S32760 simulado na energia de soldagem de a) 1,0 kJ/mm e b) 0,64 kJ/mm.	12
Figura 55. Espectro de composição de fases precipitadas em contorno de grão ferrítico de ciclos simulados com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm para a) UNS S32750 e b) UNS S32760.....	12
Figura 56. Partícula de fase sigma precipitada no contorno de grão ferrítico do aço UNS S32760 simulado na energia de soldagem de 1,0kJ/mm. MET- Imagem em campo claro. Padrão de difração de elétrons das fases presentes. 50.000X.....	12

Figura 57. Curvas de polarização cíclica para o aço UNS S32304 nas condições simuladas a) 1 kJ/mm b)0,8 kJ/mm c)0,64 kJ/mm	12
Figura 58. Curvas de polarização cíclica para o aço UNS S32750 nas condições simuladas a) 1 kJ/mm b)0,8 kJ/mm c)0,64 kJ/mm	12
Figura 59. Curvas de polarização cíclica para o aço UNS S32760 nas condições simuladas a) 1 kJ/mm b)0,8 kJ/mm c)0,64 kJ/mm	12
Figura 60. Aspectos de pites no aço UNS S32304 simulado a) 1,0 kJ/mm b) 0,8 kJ/mm c) 0,6 kJ/mm. Microscopia Ótica. Ataque eletrolítico 40 % HNO ₃	12
Figura 61. Aspectos dos pites no aço UNS S32750 simulados nas energias de soldagem a) 1kJ/mm b)0,8 kJ/mm c)0,6 kJ/mm. Microscopia Ótica. Ataque Eletrolítico 40% HNO ₃ ...	12
Figura 62. Aspectos dos pites no aço UNS S32760 simulados nas energias de soldagem a) 1kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Microscopia Ótica. Ataque eletrolítico 40%HNO ₃	12
Figura 63. Pites nucleando no contorno de grão ferrítico no local onde tem fases precipitadas, no aço UNS S32760 com energia de soldagem de 0,6 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura, imagem de elétrons secundários. Ataque eletrolítico 40% HNO ₃	12

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela 1. Composição química dos AID mais comuns	4
Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex mais comuns.....	5
Tabela 3. Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex.....	12
Tabela 4. Composição química das ligas utilizadas na pesquisa.	12
Tabela 5. Parâmetros empregados para as soldas reais.....	12
Tabela 6. Distâncias desde o centro ao ponto de estudo para cada energia de soldagem e temperaturas máximas nos três passes.....	12
Tabela 7. Proporção da fase ferrítica nos materiais no estado como-recebido medida pelo Quantimet.	12
Tabela 8. Fração da fase ferrítica nos materiais solubilizados medida com o ferritoscópio (TL)	12
Tabela 9. Fases no aço UNS S32304 tratado termicamente a 850°C durante 35 minutos.....	12
Tabela 10. Fases identificadas no aço UNS S32750 tratado termicamente a 850 °C, 35 minutos.....	12
Tabela 11. Fases identificadas no aço UNS S32760 tratado termicamente a 850° durante 35 minutos.....	12
Tabela 12. Composição química das diferentes fases dos aços tratados termicamente durante 35 minutos.....	12
Tabela 13. Fases identificadas no aço UNS S32750 tratado a 850°, durante duas horas.....	12
Tabela 14. Fases identificadas no aço UNS S 32760 tratado termicamente 850 °C durante duas horas.	12
Tabela 15. Composição química das diferentes fases nos aços tratados termicamente durante duas horas.	12
Tabela 16. Parâmetros de rede dos aços UNS S32304, UNS S32750 e UNS S32760 nos estados solubilizados e tratados termicamente a 850°C.	12
Tabela 17. Parâmetros de rede de diferentes fases nos aços inoxidáveis duplex.	12
Tabela 18. Fração volumétrica de fases intermetálicas precipitada nos materiais tratados termicamente medida mediante o método manual de pontos.....	12
Tabela 19. Susceptibilidade de precipitação de fase sigma segundo o $s_{equivalente}$	12

Tabela 20. Composição química da fase sigma precipitada durante os tratamentos térmicos a 850°C. Porcentagem em peso do elemento. Obtida no MEV por EDS.	12
Tabela 21. Tempo de passagem no intervalo de temperatura 700-950°C para cada ciclo térmico simulado.....	12
Tabela 22. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de 1,0 kJ/mm	12
Tabela 23. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de 0,8 kJ/mm	12
Tabela 24. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de 0,64 kJ/mm	12
Tabela 25. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de 1,0 kJ/mm	12
Tabela 26. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de 0,8 kJ/mm	12
Tabela 27. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de 0,64kJ/mm	12
Tabela 28. Composição química das fases precipitadas em contorno de grão ferrítico de ciclos simulados correspondente aos espectros da Figura 55	12
Tabela 29. Potenciais de pite e de proteção para os materiais no estado como-recebido. Referência ao ECS	12
Tabela 30. Índices de resistência ao pite dos materiais segundo a composição química.....	12
Tabela 31. Potenciais de pite e de proteção para os materiais nas condições simuladas. Referência ao ECS.....	12

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	ferrita
γ	austenita
σ	sigma
ξ	Coordenada móvel no sentido do eixo x, localizada na fonte de calor
η :	Fator de eficiência térmica do processo de soldagem.
λ :	Condutividade térmica (W/mm °C).
τ :	Fator adimensional de espessura.
ρC :	Capacidade térmica volumétrica (J/mm ³ °C).
a :	Difusividade térmica (mm ² /s).
A :	Parâmetro de rede (D).
AID:	Aços Inoxidáveis Duplex.
AISD:	Aços Inoxidáveis Superduplex.
CCPD:	Corrente contínua polaridade direta.
CCT:	Temperatura de Corrosão por Frestas.
CPT:	Temperatura Crítica de Corrosão por Pite
d :	Espessura da chapa (mm).
EDS:	Espectrometria por Energia Dispersiva
I :	Corrente de soldagem (A)
K_0	Função de Bessel de segundo grau e ordem zero.
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
PRE	Índice equivalente de resistência ao pite.
q :	Insumo de Energia líquida (J).
q_0 :	Energia recebida pelo cordão de solda (W)
R :	Vetor de raio tridimensional (mm).
r :	Vetor de radio bidimensional (mm).

Ri:	Distâncias desde as fontes de calor real e imaginárias ao ponto P no espaço x, y, z (mm).
T:	Temperatura (°C).
T ₀ :	Temperatura ambiente (°C).
T _m :	Temperatura máxima.
t:	Tempo (s).
t _{12/8} :	Tempo de resfriamento desde a temperatura de 1200°C até 800°C.
t _{8/5} :	Tempo de resfriamento desde a temperatura de 800°C até 500°C.
t _r :	Tempo de resfriamento.
TIG:	Tungsten Inert Gas Welding .
TL:	Direção paralela à de laminação.
TT:	Direção perpendicular à direção de laminação.
TTP:	Temperatura-tempo-precipitação.
U:	Tensão do arco (V).
v:	Velocidade de soldagem (mm/s).
V _r :	Velocidade de resfriamento.
x:	Eixo x. Direção de soldagem (mm).
y:	Eixo y. Direção transversal à direção de soldagem (mm).
z:	Eixo z. Direção através da espessura (mm).
ZAC:	Zona Afetada pelo Calor.
ZACTB:	Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são ligas Cr-Fe-Ni-Mo, que possuem uma microestrutura balanceada austenita-ferrita, e com excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Estas características os fazem muito utilizados nas indústrias química, petroquímica, de papel, alimentícia e farmacêutica.

O processamento destes aços geralmente envolve processos de soldagem, os quais devem ser elaborados cuidadosamente. Durante os ciclos térmicos experimentados na soldagem na zona afetada pelo calor, dependendo do tempo de permanência no intervalo de temperaturas entre 650°C-950°C, podem ser precipitadas fases intermetálicas, como a fase sigma, que prejudicam as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Três ligas comerciais de aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) de denominação UNS S32304(AID), UNS S32750(AISD) e UNS S32760(AISD) foram submetidos a soldagem multipasse e a simulações de ciclos de soldagem na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB). As simulações foram realizadas em um dilatômetro e em um equipamento Gleeble®. Foram feitas comparações entre as microestruturas obtidas nas soldas reais e nos corpos-de-prova simulados. As microestruturas foram analisadas através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Foram também analisadas as fases precipitadas através de difração de Raios-X de resíduos extraídos, química e eletroliticamente, das amostras simuladas. Realizaram-se ensaios de corrosão intergranular e de polarização cíclica, para determinar o comportamento dos materiais à corrosão após a soldagem.

Achou-se um bom acordo entre as microestruturas das soldas reais e as microestruturas simuladas. Encontrou-se que o aço UNS S32304 não precipitou nenhuma fase. No entanto, nos aços UNS S32750 e UNS S32760 foram encontradas fases precipitadas nos contornos de grão ferrítico. Essas fases foram identificadas como sigma e Cr₂N. Entre estes dois últimos achou-se que o aço mais susceptível à precipitação de fases é o UNS S32760, provavelmente pela presença do W.

Quanto ao comportamento à corrosão, não se observou nenhuma variação nos potenciais de pite após a simulação, enquanto que os potenciais de proteção sofreram uma queda comparando-se aos materiais na condição como-recebidos.

ABSTRACT

Duplex stainless steels are Cr-Fe-Ni-Mo alloys. They possess balanced austenitic/ferritic microstructure, excellent mechanical and corrosion resistance properties. Thus, these characteristics make them very used in chemical, petrochemical, cellulose, food and pharmaceutical industries.

The processing of these steels generally involves welding processes, which should be carried out carefully. Depending on time from 650°C to 950°C temperature range during thermal cycles in heat affected zone, intermetallic phases can be precipitated, as sigma phase for instance. As a consequence, mechanical and corrosion resistance might be impaired.

Three duplex (DSS) and superduplex (SDSS) stainless steel alloys, with denomination of UNS S32304 (DSS), UNS S32750 (SDSS), and UNS S32760 (SDSS), were submitted to real multipass welding and welding thermal cycles simulations of low temperature heat affected zone. The simulations were accomplished in a dilatometer and in a Gleeble[®] equipment. They were made comparisons among microstructures obtained in actual welds and simulated welding thermal cycles. Microstructures were analyzed by optical and electronic microscopy. X-ray diffraction analyses of extracted residues were studied. Tests of intergranular corrosion and cyclic potentiodynamic polarization were performed.

Results indicated good agreement between actual welding and thermal cycles simulated microstructures. UNS S32304 steel did not precipitate any intermetallic phase. On the other hand, in UNS S32750 and UNS S32760 steels were found precipitated phases in the ferritic grain boundary. Those phases were identified as sigma and Cr₂N. UNS S32760 were more susceptible phase precipitation, probably due to tungsten as an additional alloying element in this steel.

Corrosion results indicated no observed variation in pitting potentials of simulated samples, meanwhile pitting protection potentials suffered a fall compared to materials in the as received condition.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são aços que apresentam microestrutura austenítico-ferrítica em proporções aproximadamente iguais.

Foram desenvolvidos na década de 1930. Continuamente têm sofrido modificações na sua composição química e processamento, para melhorar seu desempenho quanto a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas.

A sua aplicação é principalmente nas indústrias química, petroquímica, de papel e alimentícia, pelo seu bom desempenho nestes ambientes altamente agressivos.

Na década de 1970 foram introduzidos os aços inoxidáveis superduplex (AISD), com maior teor dos elementos de liga, principalmente do nitrogênio, para obter uma maior resistência a corrosão por pite. Esta é medida pelo índice equivalente de resistência ao pite (PRE), que nestes aços tem valor maior do que 40. A maior quantidade dos elementos de liga os torna mais susceptíveis de precipitação de fases intermetálicas, requerendo-se um maior cuidado durante o processamento destes aços.

O processamento dos AID geralmente envolvem processos de soldagem. Estes precisam ser realizados com cuidado, para manter as suas vantagens de resistência à corrosão e as suas propriedades mecânicas.

Durante o processo de soldagem cada ponto da junta soldada experimenta um ciclo térmico diferente, permanecendo em intervalos de temperatura nos quais podem precipitar fases indesejáveis nos AID, prejudicando as suas propriedades. Essas fases podem ser fases intermetálicas como a sigma, nitretos de cromo ou carbonetos. Em geral são fases ricas em cromo e molibdênio que criam ao seu redor uma zona empobrecida nesses elementos, afetando a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas dos AID.

Quando a soldagem é realizada com passes múltiplos, a probabilidade de existência dessa fases aumenta, porque elas podem ser formadas durante o primeiro passe e crescer ou formar novas fases nos passes subsequentes.

A maioria dos estudos feitos tem sido desenvolvidos na zona afetada pelo calor de temperatura elevada (ZACTE) que é a região mais perto da zona de ligação, ficando ainda por aprofundar na zona mais afastada, que é chamada de zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB). No Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP existe um grupo de trabalho pesquisando a soldabilidade destes aços inoxidáveis, sendo que já foi produzida uma dissertação de mestrado estudando a precipitação de fases intermetálicas durante a soldagem de AID na ZACTB, na qual foram pesquisados dois aços comerciais (SAF 2205 e UR 52N⁺), e

está-se desenvolvendo atualmente uma tese de doutoramento na ZACTE e uma dissertação de mestrado relativa a precipitação de intermetálicos na zona fundida.

O propósito deste trabalho é ampliar a cobertura da pesquisa na ZACTB a outros aços inoxidáveis duplex. Serão empregados um AID com denominação UNS S32304 e dois AISD com denominação UNS S32750 e UNS S32760.

O estudo é feito visando diferenciar o comportamento na precipitação dos AID e dos AISD, identificar quais fases as que precipitam, e qual poderia ser o seu efeito. Além disso, analisam-se a influência da composição química e dos subsequentes passes de soldagem quanto ao comportamento de precipitação.

A pesquisa desenvolve-se baseada em soldagens reais e microestruturas simuladas em um dilatômetro e um equipamento Gleeble[®]. Como a quantidade de fases que precipitam durante a soldagem é muito pequena, para a sua identificação é empregada a técnica de extração de precipitados com posterior análise por difração de Raios-X. São feitos também análises microestruturais no microscópio ótico e no microscópio eletrônico de varredura, além de ensaio de corrosão intergranular e de polarização cíclica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AID) têm sido desenvolvidos como alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos para as aplicações que requerem elevadas propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão, sejam nas indústrias química, petroquímica, de papel, alimentícia e farmacêutica, entre outras.

Os AID são ligas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N na faixa de composição: 18,5 a 27% Cr; 4 a 8% Ni; 2 a 4% Mo; C menor de 0,03% e também podem conter Cu.

Os AID apresentam uma microestrutura bifásica ferrita-austenita em proporções aproximadamente iguais de 50 %, que lhes conferem boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência à corrosão intergranular, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade¹. Estas propriedades são consequência do balanço da austenita e da ferrita na microestrutura que pode-se obter pelo controle da composição química e do processamento termomecânico. Assim, se a proporção de austenita aumenta, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência mecânica diminuem. Por outro lado, se a proporção de ferrita aumenta, diminui a tenacidade à fratura do material².

A família de AID pode ser classificada segundo a composição química como reportado por Charles³ na sua revisão sobre AID. Assim tem-se diferentes grupos de AID:

- 23%Cr-4%Ni-0,10% N, livre de Molibdênio os quais são materiais econômicos e podem substituir os graus austeníticos AISI 304 e AISI 316.
- 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,17%N, podem ser considerados padrões e por ter maior teor de N, apresentam uma maior resistência à corrosão por pite em ambientes mais agressivos.
- 25%Cr-6,8%Ni-3,7%Mo-0,27%N com ou sem adições de W ou Cu, os quais são conhecidos como aços inoxidáveis superduplex (AISD). Eles são especialmente projetados para aplicações marinhas, químicas, na engenharia do petróleo, requerendo mais alta resistência à corrosão em meios altamente agressivos e altas propriedades mecânicas. Possuem o índice equivalente de resistência ao pite (PRE) maior do que 40. Sendo que o PRE é definido em função da composição química assim⁴:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \% N$$

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

Na Tabela 1 apresenta-se a composição química típica dos AID e AISD comerciais mais comuns, sendo ressaltados os aços inoxidáveis superduplex.

Tabela 1. Composição química dos AID mais comuns⁵

Nome comercial	Denominação UNS	Cr	Mo	Ni	N	Outros elementos	PRE*
SAF 2304	S32304	23	0,2	4	0,1	-	25
UR35N	S32304	23	0,2	4	0,1	-	25
3RE60	S31500	18,5	2,7	5	0,07	1,5 Si	29
UR 45	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
SAF 2205	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
2205	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
FALC 223	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
AF 22	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
VS 22	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
10RE51	S32900	25	1,5	4,5	-	-	30
DP3	S31260	25	3	6,5	0,16	0,5Cu,0,3W	37
UR52N	S32550	25	3	6,5	0,18	1,6Cu	38
FERRALIUM 255	S32550	25	3	6,5	0,18	1,6Cu	38
UR 47N	S32200	25	3	6,5	0,18	-	38
ZERON 100	S32760	25	3,6	7	0,25	0,7Cu-0,7 W	41
UR52N+	S32550	25	3,8	6	0,26	1,5Cu	42
SAF 2507	S32750	25	3,8	7	0,27	-	42

*PRE : equivalente de resistência ao pite.

2.2 PROPRIEDADES FÍSICAS.

Os AID apresentam menores coeficientes de expansão térmica similar ao dos aços inoxidáveis ferríticos, o que os tornam aconselháveis para uso em condições de ciclos térmicos, em temperaturas de aplicação menores do que 300°C.

A condutividade térmica é maior do que nos aços inoxidáveis austeníticos, a qual em conjunto com a baixa expansão térmica, os tornam bons candidatos à utilização em trocadores de calor.

São fortemente magnéticos devido à presença de ferrita, permitindo o uso de fixadores magnéticos durante o processo de usinagem.

2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos AID são resultados da combinação da composição química e de propriedades da ferrita e a austenita⁶, mais notadamente da ferrita, que tem maior limite de escoamento do que a austenita. Assim, o limite de escoamento dos AID é alto comparado com o dos aços inoxidáveis austeníticos (quase o dobro). Apresentam alta resistência à tração e com alongamento de até 25 %. A resistência ao impacto tem um valor intermediário entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. Na Tabela 2 apresentam-se as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex comerciais.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex mais comuns¹.

TIPO AID	Limite de escoamento (N/mm ²)	Limite de Resistência (N/mm ²)	Alongamento (%)	Redução de área (%)
UNS 31200	450	690	25	50
UNS 31803	450	620	25	45
UNS 32550	550	760	15	-
UNS 32900	485	620	15	-
CD4-MCu	485	690	16	-
UNS 31500	440	630	30	-
UNS 31250	440	630	30	-

2.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A resistência à corrosão dos AID é comparável aos aços inoxidáveis austeníticos e com superiores propriedades mecânicas. Contendo um teor de níquel menor, o que os torna mais econômicos, a tendência é ter cada vez aços mais ligados com Nitrogênio, estabilizando a fase austenítica e diminuindo a partição do cromo na ferrita e, como consequência, melhorando as propriedades de resistência à corrosão.

A resistência à corrosão localizada, a qual é superior a dos aços inoxidáveis austeníticos, é função da resistência à corrosão localizada das fases que o compõem (α e γ), sendo que há influência tanto da razão α/γ do aço como da composição química de cada uma das fases⁷.

Bernhardsson⁸ na sua revisão reportou o bom desempenho dos AID em diferentes meios ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico).

Na Figura 1, se apresentam a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT) e a temperatura de corrosão em frestas (CCT) de vários AID comparados com graus austeníticos mais custosos. Por outro lado, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência à corrosão generalizada são superiores as dos aços austeníticos convencionais.

Várias aplicações de AID em ambientes altamente corrosivos de indústrias químicas, de gás, papel, alimentícia e em trocadores de calor são reportadas^{9,10,11} onde o melhor desempenho à corrosão foi experimentado por estes aços.

Figura 1. Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) em 6% FeCl₃ (similar ao ensaio ASTM G48)¹⁰

2.5 FLUXO DE CALOR DURANTE A SOLDAGEM.

2.5.1 Fator de eficiência térmica do processo de soldagem

Nas soldagens a arco, as perdas de calor por radiação e por convecção para o meio são representadas pelo fator de eficiência (η), que é a razão entre a energia transferida à peça de trabalho (q_0) e a energia produzida pelo arco (IU)¹², como é mostrado na equação 1:

$$\eta = q_0 / IU \quad (1)$$

Onde:

q_0 = energia transmitida para o cordão de solda

I = corrente de soldagem (em Ampères)

U = tensão do arco (em Volts)

Para o processo TIG considera-se η entre 0,22 e 0,75 dependendo do material, da polaridade e da geometria da junta.

2.5.2 Fluxo de calor e distribuição de temperaturas¹³.

As condições térmicas na soldagem estão caracterizadas por altos picos de temperatura, altos gradientes localizados de temperatura e rápidas flutuações de temperatura. Essas mudanças de temperatura tem grandes efeitos metalúrgicos, que para serem estudados é preciso estabelecer os ciclos térmicos em cada ponto da solda para conhecer a natureza dos fenômenos que esses ciclos geram.

A poça de fusão é agitada por vários mecanismos¹³. Dentro da poça, o calor é transferido por convecção. A poça também transfere o calor à atmosfera por radiação e, ao metal base, por condução.

Quando a temperatura de pico não excede a temperatura de fusão, o material encontra-se sólido durante todo o ciclo térmico e o calor é transferido tipicamente por condução.

A distribuição de temperaturas pode ser obtida pelas equações de fluxo de calor por condução, o qual é dado pelas equações 2, 3 e 4:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Estado uniaxial de fluxo de calor (2)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right] \quad \text{Estado biaxial de fluxo de calor (3)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad \text{Estado triaxial de fluxo de calor (4)}$$

Os modelos de fluxo de calor na soldagem a arco consideram as seguintes condições de contorno¹²:

- A fonte de calor, que é móvel, está se movimentando a uma velocidade constante sobre uma linha reta relativa à peça, aplicando a energia de soldagem de modo uniforme.
- A seção transversal da junta soldada é constante.

- São desprezados os efeitos transientes resultantes do início e término da solda, considerando-se o estado quase-estacionário. Nesta condição, um observador localizado na fonte de calor observa sempre as isotermas com o mesmo formato.

Para considerar o estado quase-estacionário, deve-se transferir a origem de coordenadas da chapa para a fonte de calor, sendo empregadas coordenadas móveis. Assim, o eixo x que está na direção de soldagem, deve ser substituído pela coordenada móvel ξ , tal que

$$\xi = x - vt \quad (5)$$

onde:

v : velocidade de soldagem (mm/s)

t : tempo (s)

As considerações anteriores simplificam o tratamento dos modelos matemáticos de fluxo de calor. As soluções analíticas para fontes de calor móveis foram primeiro apresentadas por Rosenthal¹⁴ e posteriormente por outros pesquisadores. Nas soluções das equações, Rosenthal assumiu varias hipóteses:

- As constantes físicas dos materiais permanecem constantes.
- A transferência de calor através da superfícies da chapa à atmosfera são desprezíveis. Isto é suportado pelo fato de que a condução de calor nos metais é muito maior do que a transmissão através das superfícies.
- O calor gerado na soldagem elétrica pelo efeito Joule pode ser considerado como o calor gerado pelo arco elétrico.

Com essas hipóteses, Rosenthal desenvolveu os modelos para fluxo de calor de chapa grossa, chapa fina e chapa de espessura intermediária.

No modelo tridimensional para a solução de chapa grossa, considera-se uma chapa de espessura infinita, com uma fonte de calor puntiforme. A temperatura de um ponto situado a uma distância $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, com referência às coordenadas móveis, quando é atingido o regime de temperatura quase-estacionária, é dada pela equação 6:

$$T - T_o = \frac{q_o}{2\pi l} \left(\frac{1}{R} \right) \exp \left[-\frac{v}{2a} (R + x) \right] \quad (6)$$

Onde:

T: Temperatura (°C)

T_o : temperatura ambiente (°C)

q_o : Energia transmitida para o cordão de solda (W)

λ : Condutividade térmica (W/mm °C)

R: Vetor posição tridimensional (mm)

v: velocidade de soldagem (mm/s)

a: difusividade térmica (mm²/s)

ξ : Coordenada móvel na direção de soldagem.

A solução de chapa grossa apresentada aplica-se para a zona fora da zona de fusão onde a temperatura está abaixo da temperatura de fusão.

O modelo de chapa fina considera uma fonte de calor linear numa chapa de espessura d. A distribuição de temperatura de um ponto situado a uma distância $r = \sqrt{\mathbf{x}^2 + y^2}$ é dada pela equação 7:

$$T - T_o = \frac{q_o}{2d\lambda} \exp\left(\frac{-v\mathbf{x}}{2a}\right) K_o\left(\frac{vr}{2a}\right) \quad (7)$$

Onde:

T: Temperatura (°C)

T_o : Temperatura ambiente (°C)

q_o : Energia transmitida para o cordão de solda (W)

d: Espessura da chapa (mm)

λ : Condutividade térmica (W/mm °C)

v: Velocidade de soldagem (mm/s)

ξ : Coordenada móvel na direção de soldagem.

a: Difusividade térmica (mm²/s)

K_o : Função de Bessel de segundo grau e ordem zero.

r: Vetor posição bidimensional (mm)

Nos casos onde não é aplicável a solução de chapa grossa ou chapa fina, porque os gradientes de temperatura são variáveis na direção z , considera-se o modelo de chapa intermediária, no qual a fonte é puntiforme movimentando-se à velocidade constante ao longo da chapa de espessura d . Assume-se que nas superfícies da chapa o fluxo de calor é zero.

Para manter o fluxo de calor líquido através das superfícies da chapa igual a zero, considera reflexões especulares da fonte com respeito aos planos $z=0$ e $z=d$, o que pode-se fazer, baseado no método das imagens, como mostra a Figura 2.

Figura 2. Modelo de fluxo de calor baseado no método das imagens.¹³

Incluindo as contribuições das fontes imaginárias distribuídas simetricamente à distâncias $2id$ por cima e por baixo da superfície superior da chapa, a distribuição de temperaturas é obtida na forma de uma série, convergente como na equação 8:

$$T - T_0 = \frac{q_0}{2\pi l} \exp\left(\frac{v\mathbf{x}}{2a}\right) \left[\sum_{i=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{Ri} \right) \exp\left(\frac{-v}{2a} Ri\right) \right] \quad (8)$$

onde $Ri = \sqrt{\mathbf{x}^2 + y^2 + (z^2 - 2id)^2}$

T : Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

T_0 : temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)

q_0 : Energia transmitida para o cordão de solda (W)

λ : Condutividade térmica (W/mm °C)

R_i : Distâncias entre as fontes de calor real e imaginárias ao ponto P no espaço x, y, z (mm)

v : Velocidade de soldagem (mm/s)

a : Difusividade térmica (mm²/s)

ξ : Coordenada móvel na direção de soldagem.

Nesta solução, as condições térmicas serão similares às de uma chapa grossa junto ao centro da solda, e de chapa fina para pontos localizados suficientemente longe da fonte. Porém, nas distâncias intermediárias, não se aproxima a nenhum dos modelos de chapa grossa ou chapa fina, devido aos gradientes de temperatura variáveis através da espessura. Mas uma comparação experimental¹⁵ mostrou que o modelo de chapa intermediária prediz adequadamente a distribuição de temperatura de pico e o ciclo térmico na ZAC para um amplo espectro de condições operacionais.

Considerando-se o fluxo de calor e distribuição de temperaturas, não existe uma espessura definida como grossa ou fina, pois nas situações reais o modo de fluxo de calor varia continuamente com o aumento da distância à fonte de calor¹⁵.

2.5.2.1 Ciclos térmicos: curvas temperatura-tempo

Os fenômenos que ocorrem durante a soldagem são dependentes dos ciclos térmicos, isto é, com a variação da temperatura em função do tempo. A Figura 3 mostra a curva da temperatura (T) em função do tempo t em um determinado ponto (A) próximo à solda. Da figura pode-se obter informação acerca da temperatura máxima atingida, o tempo de permanência acima de uma temperatura T_s , o tempo de resfriamento t entre duas temperaturas T_1 e T_2 ou a velocidade de resfriamento V_r .

Assim, conhecendo-se as variáveis associadas ao ciclo térmico em um determinado ponto da solda, podem-se prever os fenômenos metalúrgicos a que ele será submetido durante o aquecimento e o resfriamento.

Os ciclos térmicos de pontos situados a distâncias sucessivas do centro de cordão, tem uma distribuição como se mostra na Figura 4. Pode-se observar que as curvas estão situadas progressivamente uma sobre outra à medida que a distância ao centro da solda diminui. A temperatura máxima cai, mais ou menos bruscamente, dependendo dos gradientes de temperatura característicos do processo e do material.

Os tempos nos quais se atingem as temperaturas máximas aumentam com o aumento da distância relativa à zona de ligação. Esta diferença produz uma curva $T_m = \varphi(t)$, conforme apresentado na Figura 4, que separa o intervalo de temperaturas que aumentam daquelas que diminuem. As velocidades de resfriamento a partir da máxima temperatura diminuem quando a distância ao centro do cordão de solda aumenta

Figura 3. Curva de temperatura em função do tempo para um ponto determinado perto da solda ¹⁶.

Também pode-se considerar a velocidade ou tempo do resfriamento associado com uma condição de soldagem, pois os t para as diferentes curvas são praticamente iguais. Terasaki e Gooch ¹⁷, verificaram que para os aços inoxidáveis duplex este tempo é considerado o de resfriamento no intervalo de temperaturas desde 1200°C até 800°C ($t_{12/8}$), usando-se a mesma equação do $t_{8/5}$. Nos aços duplex este $t_{12/8}$ deve ser controlado de tal maneira que não seja tão curto, que iniba a transformação de ferrita em austenita, nem tão longo que favoreça a precipitação de fases intermetálicas.

2.5.2.2 Distribuição de Temperatura

Um outro aspecto importante é a distribuição de temperatura em função da distância desde o centro da solda. A Figura 5 mostra esta distribuição, que é chamada de repartição térmica. Ela representa as máximas temperaturas que são atingidas em cada ponto da junta. Ela é utilizada para determinar a largura da zona afetada pelo

calor, onde ocorrem fenômenos metalúrgicos que podem afetar o desempenho da junta soldada.

Figura 4. Curvas de temperatura-tempo obtida para diferentes pontos desde o centro da solda¹⁶.

Figura 5. Distribuição da temperatura em função da distância ao centro da solda¹⁶.

2.5.2.3 Fatores que afetam o ciclo térmico e a distribuição do calor

2.5.2.3.1 Influência do metal base:

Envolve a condutividade térmica e calor específico que modificam o gradiente de temperatura (aumentando se eles aumentam) e aumentando a velocidade de resfriamento.

2.5.2.3.2 Espessura:

Utilizar o senso comum para classificar uma chapa como fina ou grossa pode levar a erros grosseiros na determinação da história térmica de uma junta soldada.

Para tanto foi proposto um termo τ adimensional ¹² para classificar a espessura da chapa (d), dado pela equação 9:

$$\tau = d \sqrt{\frac{\rho c (T_c - T_o)}{q}} \quad (9)$$

Caso $\tau > 0,9$ considera-se que, nas condições utilizadas a solução da equação 9 é de chapa grossa. Se $\tau < 0,6$, a solução da equação 9 é de chapa fina. Caso $0,6 < \tau < 0,9$, a solução da equação 9 é de chapa intermediária.

Para resolver a equação diferencial de transferência de calor na soldagem assume-se a geometria de isotermas conforme o tipo de fluxo de calor, que estão relacionadas com o conceito de chapa fina ou grossa.

Em chapa grossa, as isotermas são distribuídas simetricamente em relação ao ponto de solda sobre a qual ela está centrada, tomando a forma de cascas esféricas. Em chapa fina, as isotermas são distribuídas simetricamente em relação ao plano de simetria da linha de solda, perpendiculares às superfícies da chapa. Em chapa intermediária, as isotermas são deformadas pelo efeito de resfriamento por radiação sobre a superfície superior.

As isotermas nos modelos de solução de chapa fina, intermediária e grossa são apresentados na Figura 6.

Figura 6. Isotermas dos modelos de fluxo de calor para chapa fina, intermediária e grossa ¹⁶.

A temperatura inicial da chapa é importante na repartição térmica e nos ciclos térmicos da solda, devido ao gradiente de temperatura que influi diretamente neles.

2.5.2.3.3 Intensidade de corrente

Aumentando a intensidade de corrente, alarga-se a ZAC sem mudar o formato das isotermas.

2.5.2.3.4 Velocidade de soldagem

Afeta o formato das isotermas, de tal maneira que na maior velocidade as isotermas são elipses mais alongadas, e na medida que a velocidade diminui, as isotermas tendem a círculos.

2.5.2.3.5 Pré-aquecimento.

Só diminui o intervalo entre a T_0 e uma temperatura considerada. Nem o formato das isotermas nem o seu tamanho mudam, mas uma mesma isoterma pertence a uma temperatura maior. Assim, a poça de fusão é maior e o resfriamento do metal é mais lento.

2.5.3 Soldagem multipasse

Na soldagem multipasse, os sucessivos ciclos térmicos num determinado ponto são função da temperatura inicial, do número de passes aplicado, da temperatura entre passes e da posição do ponto em relação ao centro do cordão de solda. Um exemplo de ciclo térmico para um ponto situado próximo ao passe de raiz na soldagem multipasse é apresentada na Figura 7. No primeiro passe, a temperatura máxima atingida e a velocidade de resfriamento é maior que para os passes seguintes. Observa-se uma diminuição sucessiva devido à variação da temperatura inicial, além do aumento da distância do ponto com relação ao centro da solda. A velocidade de resfriamento também diminui, devido aos passes anteriores terem o mesmo efeito da temperatura de pré-aquecimento da chapa.

Figura 7. Ciclos térmicos na soldagem multipasse de um ponto na ZAC próximo ao passe de raiz¹⁶.

No outro caso, se for considerado um ponto perto do ultimo passe, como se apresenta na Figura 8, observa-se que neste ponto durante o primeiro passe a temperatura máxima é baixa, e só será atingida uma temperatura máxima maior durante o terceiro passe, já que o ponto se encontra mais perto da fonte de calor. Mas a velocidade de resfriamento é moderada pelo efeito de pré-aquecimento induzido nos passes anteriores.

Em ambos os casos, o efeito de pré-aquecimento dos primeiros passes vai depender do intervalo de tempo entre as camadas, que finalmente determinam a temperatura de interpasse.

Figura 8. Ciclos térmicos na soldagem multipasse de um ponto na ZAC perto do último passe.

2.6 SOLDAGEM DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.

Nos aços inoxidáveis duplex a presença de duas fases pode dificultar os processos de soldagem. A microestrutura varia desde a zona de fusão onde ocorrem fenômenos de solidificação até o metal adjacente à solda na zona afetada pelo calor onde ocorrem transformações no estado sólido.

As propriedades da solda dependem da composição química e do balanço entre a austenita e a ferrita na microestrutura. Este balanço pode ser ajustado pela alteração da composição química e pelo controle da temperatura durante a soldagem.

2.6.1 Metalurgia da soldagem

Na soldagem de AIDs, a microestrutura varia desde a zona de fusão até o metal adjacente à solda como consequência da história térmica (ciclos térmicos e repartição térmica) experimentada. Na Figura 9, apresenta-se o diagrama esquemático que relaciona a repartição térmica com o diagrama de fase pseudo-binário Fe-Cr-Ni com 70% Fe e as zonas presentes: zona fundida, zona de ligação e uma zona afetada pelo calor formada pela zona de crescimento de grão da ferrita, zona parcialmente

transformada e o metal base não afetado. A microestrutura final depende da velocidade de resfriamento a partir de cada temperatura máxima presente na repartição térmica.

Figura 9. Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex ¹³.

2.6.1.1 Transformações na poça de fusão durante a solidificação

Na poça de fusão, o balanço microestrutural austenita/ferrita é ajustado pela composição química. Ela pode ser controlada pelo metal de adição, pelos gases utilizados durante a soldagem, e pelas condições térmicas durante a soldagem.

A solidificação pode ser baseada no diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni com 70% Fe apresentado na Figura 10.

Os AID solidificam como ferrita em temperaturas próximas de 1450°C. A microestrutura permanece ferrítica até atingir a linha solvus da ferrita.

Durante o resfriamento no estado sólido, ocorre a precipitação de austenita em temperaturas menores que as da linha solvus da ferrita. A temperatura de início de precipitação depende da relação dos elementos estabilizadores da ferrita e da austenita. Quando esta relação é baixa, a transformação começa em temperaturas levemente abaixo do intervalo de solidificação. Nestas temperaturas, a difusão é bem rápida propiciando uma fração de austenita elevada. Quando a relação entre os elementos estabilizadores da ferrita e da austenita é alta, a precipitação de austenita começa em temperaturas baixas e é fortemente influenciada pela velocidade de resfriamento ².

Figura 10. Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni com 70 % Fe ¹

A austenita começa a precipitar nucleando no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e da temperatura, produzindo-se uma maior fração volumétrica de austenita nas velocidades de resfriamento menores.

Na poça de fusão, a microestrutura pode apresentar altos teores de ferrita² quando a soldagem for autóloga. O teor de ferrita deve ser limitado já que altos teores de ferrita diminuem a tenacidade da junta¹⁸. A utilização de nitrogênio no gás de proteção e/ou metal de adição com teor de níquel elevado pode resolver este problema causado pela microestrutura da zona fundida.

2.6.1.2 Transformações na zona afetada pelo calor

Na zona afetada pelo calor (ZAC), o balanço microestrutural austenita-ferrita é determinado somente pelas condições de aquecimento e resfriamento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura. Eles são consequência de fatores como: espessura do material, energia de soldagem, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses.

As transformações no estado sólido podem envolver a dissolução parcial da austenita e dos precipitados durante o aquecimento, e a reformação de austenita e precipitados

durante o resfriamento em contorno de grão ferrítico e em alguns sítios intragranulares².

As transformações na ZAC podem ser explicadas com ajuda do diagrama apresentado na Figura 11, para um ponto aquecido a uma temperatura maior que a solvus da ferrita

19

Figura 11. Ciclo térmico na ZAC para temperatura acima da solvus da ferrita ¹⁹.

Na região I, as mudanças microestruturais são dominadas pela dissolução de austenita e os precipitados presentes no material base. Assim, um aquecimento rápido retarda a dissolução da austenita e dos precipitados, enquanto o aquecimento lento permitirá a completa dissolução da austenita em temperaturas próximas à temperatura solvus. Na região II, representa-se a porção do ciclo térmico que passou completamente ao campo ferrítico, que é adjacente a linha de fusão, e predomina o crescimento de grão ferrítico.

Na região III, onde ocorre o resfriamento abaixo da linha solvus, as mudanças microestruturais incluem a reformação de austenita e a precipitação de fases intermetálicas, como produto da velocidade de resfriamento, que é relacionado ao tempo de resfriamento $t_{12/8}$.

A quantidade de ferrita presente na ZAC na temperatura ambiente é função da velocidade de resfriamento no intervalo de temperatura entre 1200°C e 800°C. Assim, aumentando esta velocidade, aumenta-se o teor de ferrita. O tempo de resfriamento para as transformações ferrita-austenita no intervalo de 1200°C e 800°C ($t_{12/8}$) pode ser predito usando-se a mesma equação que se usa para $t_{8/5}$ dos modelos de fluxo de

calor existentes, como foi verificado por Terasaki e Gooch¹⁷. O erro é de aproximadamente 15% com relação às medidas experimentais.

Baerlack e Lippold² verificaram que a composição da austenita e da ferrita é função da velocidade de resfriamento. Para velocidades rápidas, a austenita e a ferrita tem composições idênticas. Entretanto para velocidades mais baixas de resfriamento, a transformação é controlada por difusão e as fases apresentam variação nas composições.

Horvart e colaboradores²⁰, ao aplicar ciclos térmicos a um aço duplex nas temperaturas entre 20 ° C e 900°C verificaram que a fração volumétrica e a estrutura dos grãos de austenita e ferrita, permanecem inalterados pelos ciclos térmicos. Em uma solda multipasse, o contínuo reaquecimento geralmente promove o aumento da fração de austenita. O teor de ferrita é maior quanto mais próximo se esteja do centro do cordão ²¹.

Quando a temperatura máxima atingida está por abaixo da linha solvus da ferrita, fala-se de zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB). O metal é aquecido no campo bifásico $\alpha+\gamma$, e a microestrutura com respeito ao balanço de fases permanece praticamente inalterada²².

Para evitar a precipitação de outras fases na ZAC, recomenda-se a limitação do tempo de resfriamento $t_{12/8}$ próximo de 20 segundos, principalmente quando se solda materiais de espessura fina¹.

2.6.2 Precipitação de fases em soldagem de aços inoxidáveis duplex.

O estudo de precipitação de fases intermetálicas nos AID e AISD tem sido baseado geralmente em tratamentos isotérmicos, e tem-se constatado precipitação suficiente para deteriorar as propriedades, para tempos maiores que 100 s, a temperaturas entre 850°C e 950°C. A diferença entre os ciclos térmicos dos tratamentos isotérmicos e os ciclos térmicos experimentados na soldagem está no fato de que na soldagem apresentam-se aquecimentos e resfriamentos consecutivos, à velocidades e temperaturas de pico que dependem dos parâmetros de soldagem e das propriedades físicas do material. O tamanho dos precipitados obtidos como resultado de tratamentos isotérmicos, é maior, enquanto os precipitados resultantes de ciclos de soldagem são mais finos e se encontram mais bem distribuídos. Francis²³ reportou tamanho de precipitados de fase sigma de tratamento isotérmico da ordem de 14µm,

enquanto a fase sigma resultante de um ciclo de soldagem tem entre 1 e 4 μm de tamanho médio.

Durante o resfriamento no AID, a precipitação da austenita está também acompanhada de precipitação de outras fases (M_7C_3 , M_{23}C_6 , Sigma, Chi, Laves, α') dependendo da temperatura máxima atingida e do tempo de permanência na faixa de precipitação destas fases. Elas também prejudicam as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID. A precipitação de fases intermetálicas ocorre por nucleação em sítios de alta energia como pontos triplos de grãos, contornos de grão, inclusões, discordâncias e aglomerações de lacunas¹³. É favorecida pela redistribuição preferencial de elementos de liga na ferrita e na austenita, que ocorrem durante o resfriamento. Assim, o molibdênio, o cromo e o silício dissolvem-se preferencialmente na ferrita²⁴ e favorecem a precipitação de fases intermetálicas, enquanto o manganês, o níquel e o nitrogênio difundem preferencialmente para a austenita²⁵.

Uma significativa diminuição no teor de ferrita ou um aumento na dureza indica a fragilização por precipitação de fases intermetálicas. As mudanças nestes dois aspectos podem ser usadas como ferramentas para identificar uma seria fragilização, mas não garantem a ausência de fragilização²⁶. A resistência ao impacto é afetada antes de que o aumento de dureza seja detectado além de precisar pelo menos 2% de fase sigma para se ter um efeito notável na dureza.

Na Figura 12 apresenta-se o diagrama TTP para dois tipos de aços inoxidáveis duplex. Pode-se observar que o começo da precipitação e a temperatura na qual ocorre são dependentes da composição química. Assim, para o aço 1, a precipitação começa a 800°C após 2.5 minutos e a fase sigma precipita aproximadamente a 850 °C após 30 minutos. Para o aço 2, a precipitação de fases ocorre após de alguns segundos em temperaturas ao redor de 850°C, e a fase sigma precipita após alguns minutos ao redor de 900°C. Esta mudança de comportamento pode estar associada ao teor de cromo e molibdênio dos aços.

Figura 12. Diagrama TTP de dois AID diferentes. Aço 1: 0.028%C-21.8%Cr-5.0%Ni-3.12%Mo-0.113%N-0.45%Si-1.63%Mn- Aço 2: 0.028%C- 20.9%Cr- 7.4%Ni -2.30%Mo -0.073%N -0.50%Si- 1.63% Mn-1.4%Cu ¹.

Na Tabela 3 apresenta-se o resumo das fases observadas que precipitam nos AID com informações importantes como composição química, parâmetro de rede, grupo espacial e as temperaturas de formação.

Tabela 3. Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex²⁷.

TIPO DO PRECIPITADO	FÓRMULA QUÍMICA	INTERVALO DE TEMPERATURA(°C)	GRUPO ESPACIAL	PARÂMETRO DE REDE (D)
δ	-	-	Im3m	a=2,86-2,88
γ	-	-	Fm3m	a= 3,58-3,62
σ	Fe-Cr-Mo	600 a1000	P4 ₂ /mnm	a=8,79 c=4,54
Cr ₂ N	Cr ₂ N	900	P31m	a=4,795 c=4,469
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 a 850	143m	a=8,92
R	Fe-Cr-Mo	550 a 650	R3	a=10,903 c=19,342
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 a 600	P4 ₁ 32	a=6,47
M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	950 a1050	Pnma	a=4,52; b=6,99 c=12,11
M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆	600 a 950	Fm3m	a=10,56-10,65

2.6.2.1 Fases intermetálicas

2.6.2.1.1 Fase sigma

Das fases precipitadas, a fase sigma é a mais importante devido a sua maior fração volumétrica observada na soldagem e a sua influência nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Esta fase nos AID forma-se no intervalo de temperaturas entre 600 a 1100 °C, apresenta uma estrutura tetragonal e é basicamente um composto intermetálico Fe-Cr-Mo.

A fase sigma nos AID se forma pela decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita, nucleando nos contornos de grão ferrítico e nas interfaces austenita/ferrita, e crescendo para o interior da ferrita ^{28,29,30}. Os elementos que estabilizam a ferrita favorecem a formação de fase sigma, por exemplo o cromo e o molibdênio aceleram a sua formação.

Outros fatores que tem influência na formação da fase sigma são: o tamanho de grão grosso que a retarda, e a deformação a frio que a acelera.

Roscoe e colaboradores²⁵ constataram que a precipitação da fase sigma é influenciada pela temperatura de tratamento de solubilização. Ocorre mais rapidamente para temperaturas de solubilização menores, enquanto para as temperaturas maiores apresenta uma cinética de precipitação mais lenta, obtendo-se baixas frações volumétricas de sigma.

Os tempos de formação de fase sigma variam segundo a composição dos aços. No trabalho realizado por Wilms e colaboradores³¹ no aço superduplex de composição 24,01% Cr-7,11%Ni-3,89% Mo-0,29 %N-0,018%C a fase sigma aparece após dois minutos e se torna visível no microscópio ótico após sete minutos de tratamento a 800°C.

Em relação às propriedades mecânicas, a presença desta fase diminui significativamente a tenacidade, a redução de área, o alongamento, e o limite de escoamento ³¹. Assim, para teores de 1%, a energia absorvida durante o ensaio de impacto diminui em 50%. Para 10% de sigma precipitada, o valor da energia absorvida diminui até 5% do valor de uma liga sem a presença de sigma ¹.

Como a precipitação de sigma usualmente está acompanhada pelo empobrecimento em cromo da ferrita adjacente, tem-se associada uma forte influência na resistência à corrosão, diminuindo principalmente a corrosão localizada ^{28,32}

2.6.2.1.2 Nitretos de Cromo (Cr_2N)³³

A formação desta fase é favorecida pelo aumento no teor de N como elemento de liga nos AID e AISD. A precipitação de Cr_2N acontece no intervalo de temperaturas entre 700 e 900°C, pelo resfriamento rápido desde altas temperaturas de solubilização. Como consequência de uma supersaturação de nitrogênio na ferrita.

A precipitação é preferencial nos contornos de grão ferrita/ferrita, mas também pode ocorrer intergranularmente²⁷. Tem um forte efeito na resistência à corrosão, pois a sua precipitação produz o empobrecimento de cromo no grão e nos seus contornos.

É difícil diferenciá-la da fase sigma já que geralmente coexistem. Também tem efeito deletério nas propriedades mecânicas.

2.6.2.1.3 Fase chi (χ)^{33,34}.

Esta fase intermetálica precipita também a temperatura entre 700°C e 900°C, em AID e em quantidades menores que a fase σ , além da sua precipitação ocorrer para tempos menores. É considerada como uma fase metaestável agindo como facilitadora para a formação de fase sigma, decompondo-se completamente nela após longos tempos de exposição. É uma fase rica em cromo e molibdênio. Também tem efeitos nocivos sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, mas devido a sua coexistência com a fase sigma, estes efeitos são difíceis de serem separados. Tem-se encontrado que sua composição está no intervalo de 20 a 28%Cr-3 a 5,5%Ni-9 a 22%Mo em aços livres de W, e 4 a 17%Mo-3 a 16%W em aços contendo entre 0,9 e 4,3 %W.

2.6.2.1.4 Fase R.

Esta fase de estrutura romboédrica, rica em molibdênio, precipita no intervalo de temperatura entre 550 e 650°C, nas interfaces austenita/ferrita e, às vezes, no interior do grão ferrítico. Também diminui a tenacidade dos AID. Esta fase antecede a formação da fase sigma²⁶.

2.6.2.1.5 Carbonetos Cromo (M_7C_3 e M_{23}C_6)

Precipitam no intervalo de temperaturas entre 950 °C e 1050°C. São predominantemente observados nas interfaces ferrita/austenita, mas também se encontram nos contornos ferrita/ferrita e austenita/austenita. A sua formação também precede a formação de fase sigma.

2.6.2.2 Influência dos elementos de liga.

A precipitação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis duplex é grandemente influenciada pela composição química. Os grandes esforços no melhoramento das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destes aços tem sido fundamentados no aumento dos elementos de liga. Esta mesma condição de serem altamente ligados, gera a probabilidade da precipitação de fases quando submetidos a ciclos térmicos de soldagem.

Elementos como cromo, molibdênio e tungstênio são adicionados aos AID para melhorar sua resistência a corrosão. Nos AISD o Molibdênio e o tungstênio aumentam a resistência à corrosão por pite, mas também estabilizam compostos intermetálicos quando expostos a altas temperaturas. Por exemplo, modificam a formação de fase sigma, ampliando o campo de fase sigma no diagrama transformação-tempo-temperatura, como se mostra esquematicamente na Figura 13³⁵.

Recentemente, tem-se estudado bastante o efeito da adição de W e a substituição parcial de Mo por W em AISD. Lee e colaboradores³⁶ pesquisaram o efeito do W em ZAC de microestruturas simuladas de AISD, comparando aços de 25%Cr-7%Ni isentos de W e com diferentes teores deste elemento, encontrando uma boa resistência ao impacto na ZAC. Este fato foi explicado pela menor quantidade de Cr₂N precipitado, devido ao aumento da fração de austenita e ao tamanho de grão reduzido da ferrita. O tungstênio retardou a dissolução da austenita na ZAC durante o aquecimento. Consequentemente aumentou a quantidade de austenita parcialmente transformada e, portanto, o teor total de austenita. Desta maneira foi suprimida a precipitação de Cr₂N. Também em AISD contendo 25%Cr-6%Ni com diferentes teores de W, e envelhecidos a temperaturas entre 700 e 1050°C, Lee e colaboradores³⁷, acharam a precipitação de fase χ nos primeiros estágios do envelhecimento ao longo das interfaces α/γ . Se comparados com AID contendo somente Mo, a adição de W acelerou a taxa de decomposição da α e expande o intervalo de temperatura de decomposição. Mas, a substituição parcial de W por Mo reduz a transformação da fase α e aumentou a temperatura de decomposição em 50 °C. Além disso, observou-se a supersaturação de W e Mo na fase χ , e um baixo teor de Mo no aço o qual suprimiu o crescimento da fase χ como a decomposição da α em γ mais σ . Não foi observada a diminuição na tenacidade como resultado da baixa taxa de decomposição da α .

Figura 13. Diagrama esquemático do efeito de elementos de liga sobre a posição da curva em C na transformação de fase sigma.

Kim e colaboradores³⁸ estudaram o efeito de substituição do Mo por W em aços contendo 22%Cr-5,5% Ni-0,15 N e acharam que nos aços contendo Mo somente precipitou fase σ , rica em Cr e Mo. Nos aços com W, precipitaram as fases intermetálicas η , χ e σ ricas em W. As fases η e χ , precipitaram nos primeiros estágios, retardando um pouco a precipitação de σ .

De outro lado, Ahn e Kang³⁹, estudaram o efeito da substituição parcial de Mo por W no aço 2205 envelhecido a temperaturas entre 600 e 1000°C. Acharam que a fase χ e σ precipitada continham grandes quantidades de W. A precipitação de fase σ foi retardada nos aços substituídos parcialmente com W, se comparado com o aço contendo somente Mo. A fase χ precipitou nos primeiros estágios do envelhecimento, decompondo-se lentamente em fase σ . O retardo na formação de σ levou a tempos maiores na transição de fratura frágil a dúctil nos aços com substituição de Mo por W. A simples adição de W nos AISD torna o aço mais propenso à precipitação de fases intermetálicas, sendo o efeito da adição de W benéfico se este substitui parcialmente o Mo. O W e o Mo são os elementos dominantes na precipitação de χ e σ , respectivamente⁴⁰.

No estudo feito por Hertzman e colaboradores⁴¹ em metais de adição contendo 25,5Cr-(3-4)Mo,-9,5Ni-0,25N e diferentes teores de W, acharam que a cinética de precipitação de intermetálicos aumentou com o maior teor de W, deslocando a curva de transformação para este material a tempos mais curtos e expandindo o intervalo a temperaturas maiores.

Mori e colaboradores⁴², estudaram o efeito do Cr, Mo, Ni, W e N sobre a precipitação da fase sigma em AISD. Encontraram que o Cr e o Mo aumentam a velocidade e quantidade de precipitação de fase sigma, mas é preferível adicionar o Mo se considera o balanço entre a resistência à corrosão por pite e a susceptibilidade a precipitação de fase sigma. O Ni mostrou que pode acelerar a precipitação de sigma, mas reduz a sua quantidade. O N não mostrou um grande efeito sobre a precipitação de sigma. Quanto ao W acharam um efeito muito peculiar, aumentando-se a precipitação de sigma para longos tempos de envelhecimentos e uma redução na quantidade de sigma para tempos curtos de envelhecimento. Isto foi explicado pela precipitação através da reação eutetóide da fase sigma, que é controlada pela difusão do W.

Quanto ao Nitrogênio, é um elemento que se adiciona ao AID para melhorar a sua resistência à corrosão por pites. Isto pode ser verificado através do índice PRE, no qual o Nitrogênio tem um fator de 16. Das pesquisas num aço 22%Cr-3%Mo soldado com diferentes teores de N⁴³, achou-se uma melhora na resistência à corrosão por pites no material de base como no de solda, com o aumento dos teores de N, como resultado do balanço da resistência à corrosão da austenita e da ferrita. Para um mesmo teor de N na liga, uma maior quantidade de austenita resulta na diminuição das propriedades de resistência à corrosão da liga devido à diminuição da concentração de N na austenita. No aço UNS S31803 no qual foi estudado o efeito do N no metal de solda e de base⁴⁴, os pesquisadores acharam a precipitação de Cr₂N na ferrita do metal de solda, com baixa energia de soldagem. A fração de austenita torna-se importante para evitar a supersaturação de N na ferrita, que precipita na forma de nitretos. Mas nesta pesquisa também se achou uma influência benéfica do N sobre a resistência à corrosão por pites, como resultado do melhoramento desta propriedade na austenita que é a fase menos resistente à corrosão. Na pesquisa da influência do N na soldagem no aço SAF 2205 com 0,15%N⁴⁵, foi achada a precipitação de nitretos do tipo CrN no interior da ferrita do metal de solda e da ZAC, formados durante o resfriamento. O grau de precipitação de CrN depende da quantidade e distribuição da austenita formada desde a ferritização. A ferrita que se encontrava próxima da austenita estava isenta de precipitação. Isto é devido a partição do N, que é maior na austenita do que na ferrita.

A precipitação de fases intermetálicas nos AID é favorecida como consequência do efeito combinado entre a composição química e a história térmica à qual ele é submetido.

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Verificar a precipitação de fases intermetálicas através de tratamentos isotérmicos nos aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e superduplex UNS S32750 e UNS S32760.
- Comparar as microestruturas de soldas reais com microestruturas simuladas, identificando as eventuais fases precipitadas na faixa de temperatura de 700 a 950°C.
- Comparar o desempenho à corrosão localizada (corrosão intergranular e corrosão por pites) nos materiais como recebido e simulados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais usados neste trabalho são aços inoxidáveis duplex comerciais: uma liga de aço inoxidável duplex, de especificação UNS S32304, e duas ligas de aço inoxidável superduplex, de especificações UNS S32750 e UNS S32760. As composições químicas fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química das ligas utilizadas na pesquisa.

Designação UNS	Designação comercial	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	W	Cu	N
S 32760	UR 76	0,017	0,30	0,48	0,022	0,001	25,42	3,83	6,79	0,77	0,59	0,26
S 32304	SAF 2304	0,014	0,41	1,53	0,022	0,001	22,64	0,30	4,81	-	0,33	0,10
S 32750	SAF 2507	0,016	0,21	0,81	0,022	0,001	25,08	3,82	6,86	-	0,20	0,30

Com estas ligas, procurou-se ter uma ampla cobertura dos materiais utilizados comercialmente, tendo em conta que um estudo similar foi feito por Ramirez⁴⁶, em ligas UNS S31803 (SAF 2205) e UNS S32550 (UR 52 N⁺).

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Materiais como-recebido

Nestes materiais, que são fornecidos no estado solubilizado, foi feita a caracterização metalográfica através de microscopia ótica. A medida da fração de ferrita foi feita usando um analisador de imagem Quantimet e um ferritoscópio.

4.2.2 Tratamentos térmicos

Nos materiais na condição solubilizada foram realizados tratamentos térmicos a 850°C durante 35 minutos e duas horas, com posterior resfriamento em água. O objetivo era de precipitar a fase sigma para, em seguida, serem submetidos a testes de extração de precipitados.

No aço UNS S32304 foram feitos também tratamentos a 850 °C durante 12 e 24 horas, para observar o comportamento à precipitação em tempos longos de envelhecimento.

O aço UNS 32750, antes de ser submetido a tratamento de precipitação de fase sigma, foi submetido a tratamento de solubilização a 1150°C durante 30 minutos seguido de resfriamento em água. Este procedimento foi adotado devido a observação de uma faixa de macrosegregação no centro da chapa.

4.2.3 Soldagens reais

Para a elaboração de soldagens reais, as chapas de 6 mm de espessura foram preparadas com um chanfro em V com as características como mostrado na Figura 14.

Figura 14. Esquema da junta empregada.

O processo empregado para a soldagem foi o TIG. Foram realizados três passes. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros empregados para as soldas reais.

Processo	TIG
Tensão	10 V
Tipo de corrente	CCPD
Intensidade de corrente	135 - 170 - 211 A
Velocidade de soldagem	2,11 mm/s
Energia de soldagem	0,64 - 0,81 - 1,0 kJ/mm
Gás de proteção	Ar - 10 l/min
Temp. pré-aquecimento	25 °C
Temp. Interpasse (1º - 2º)	75 °C
Temp. Interpasse (2º - 3º)	100 °C

4.2.4 Simulação dos ciclos térmicos

Para a simulação dos ciclos térmicos durante a soldagem, nas energias de 0,64; 0,81 e 1,0 kJ/mm, foi utilizado o modelo de transferência de calor para chapa intermediária desenvolvido por Ramírez⁴⁷. O modelo foi desenvolvido através do método das imagens e considera a fonte de calor como constituída por diferentes fontes pontuais, localizadas na superfície e no interior da chapa.

Foi simulado um ponto localizado na raiz da solda, no qual a temperatura máxima atingida foi de 950°. A distância do ponto à linha de centro para cada energia de soldagem é apresentada na Tabela 6. Apresentam-se também as temperaturas máximas atingidas durante cada um dos passes.

Tabela 6. Distâncias desde o centro ao ponto de estudo para cada energia de soldagem e temperaturas máximas nos três passes.

Energia kJ/mm	Distância (mm)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)
0,640	5,02	950	862	797
0,806	6,51	950	910	851
1,000	8,25	950	927	873

A simulação dos ciclos foi feita empregando dois equipamentos: Um dilatômetro Adamel Lomargi DT 1000, que pertence ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, e o um equipamento Gleeble[®], que pertence a Universidade de Ohio.

Para a programação no dilatômetro, foi necessário linearizar os ciclos. O controle dos ciclos térmicos foi feito através de um termopar tipo K (cromel-alumel) de 0,2 mm de diâmetro, que foi soldado à superfície do corpo-de-prova.

O corpo-de-prova consistiu em um cilindro de 2mm de diâmetro e 13 mm de comprimento.

Neste forno o sistema de aquecimento do corpo-de-prova é por radiação atingindo velocidades de aquecimento máximas de 100°C/s, e o resfriamento do corpo-de-prova é feito com um jato de nitrogênio a velocidades de resfriamento de até 35°C/s, as quais variam dependendo do ciclo.

Foram feitas simulações de cada uma das energias de soldagem com uma, duas e três camadas, com o objetivo de identificar como evoluiu a precipitação das fases com os sucessivos passes.

Os mesmos ciclos simulados no dilatômetro foram também simulados num equipamento Gleeble®. Neste equipamento o corpo-de-prova é um paralelepípedo de 6mm x 6 mm x 90 mm, no qual o aquecimento pode ser feito por efeito Joule, atingindo taxas até 20.000 °C/s. O resfriamento é feito por condução através de duas garras de cobre resfriadas com água, atingindo taxas de resfriamento de até 100°C/s. O controle do ciclo térmico se faz por computador através de um termopar tipo K ou S, soldado na superfície do corpo-de-prova.

4.2.5 Caracterização microestrutural

Foi feita a caracterização microestrutural dos materiais nos estados como-recebido, tratado termicamente, soldas reais e com as simulações térmicas. Foi utilizada a microscopia ótica, com o microscópio Olympus. Os corpos de prova foram atacados usando ataque eletrolítico com solução 40% HNO₃, com tensão de 1 V e tempo 3 minutos.

Os aços na condição tratado termicamente foram atacados também eletroliticamente com solução aquosa 10% KOH, a fim de identificar a fase sigma.

A fração volumétrica da ferrita presente nos materiais solubilizados foi medida usando o Quantimet e o ferritoscópio. Já a fração volumétrica da fase sigma nos materiais tratados termicamente foi medida com o método de contagem manual de pontos segundo a norma ASTM E 562-89⁴⁸.

4.2.6 Extração de precipitados

Para a identificação das fases que podem precipitar durante a soldagem, recorreu-se à técnica de extração de precipitados mediante a dissolução eletrolítica da matriz. Baseando-se nos métodos desenvolvidos nas superligas a base de ferro e de níquel⁴⁹⁻⁵⁴, foi desenvolvido o método de extração nos AIDs, usando como eletrólito uma solução de 10 % HCl em 90 % metanol, empregando como eletrodo de referência o eletrodo de prata/cloreto de prata. O cátodo é uma folha de platina e o corpo-de-prova atua como ânodo⁵⁵. No apêndice I apresenta-se mais detalhadamente o trabalho feito para desenvolvimento da extração eletrolítica.

A dissolução dos corpos de prova foi realizada numa célula eletroquímica convencional. Para o qual, os corpos de prova precisaram ser montados em resina condutora, seguindo o seguinte procedimento antes da montagem: Oito corpos de prova simulados, com um peso aproximado de 2,4g (0,3 g cada corpo-de-prova), foram lixados com lixa 180 e decapados em solução de 25% ácido nítrico -10% ácido fluorídrico-água destilada, durante uma hora a 60°, para remover a camada de óxido. Em seguida os corpos de prova foram lavados no ultra-som com acetona, secados e pesados.

Após a dissolução do corpo-de-prova, o eletrólito foi cuidadosamente filtrado num sistema a vácuo como um filtro de membrana PTFE de tamanho de poro 0,2 μm , que foi seco e pesado. A Figura 15 mostra esquematicamente o arranjo utilizado.

Figura 15. Sistema de filtração a vácuo.

Foi também aplicada a técnica de extração química, usando o reagente Berzelius (320 g de cloreto de cobre dihidratado, 280 g de cloreto de potássio, 20 g de ácido tartárico, 150 ml de ácido clorídrico, 1850 ml de água destilada). A dissolução foi feita a temperatura de 75°C, e com agitação constante mediante ultra-som ou com peixe magnético. O tempo de dissolução foi de 50 horas. Após a dissolução, realizou-se o mesmo procedimento de filtragem empregado no método de dissolução eletrolítico.

A dissolução foi aplicada somente para os ciclos térmicos simulados no dilatômetro, pois a quantidade de corpos de prova simulados no equipamento Gleeble® era restrita.

4.2.7 Difração de Raios-X.

Os materiais no estado solubilizado e tratado termicamente, foram submetidos à difração de Raios-X no difratômetro Philips MPD 180, usando radiação de Cu, com tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura passo a passo de 0,05°, tempo por passo de 5 segundos.

Os resíduos extraídos foram submetidos à difração de Raios-X, tanto no difratômetro como na câmara Debye-Scherrer.

Para fazer a difração do resíduo no difratômetro, foi cortado um pedaço do filtro contendo resíduo e colocado numa chapa de vidro e sobre ela feita a difração. Os picos correspondentes a chapa de vidro com o filtro sem resíduo, foram identificados para serem subtraídos no espectro final. Utilizaram-se os mesmos parâmetros que foram utilizados sobre os materiais sólidos, exceto o tempo por passo que foi aumentado para 20 segundos.

Para fazer a análise na câmara Debye-Scherrer, o resíduo da dissolução foi raspado do filtro e colocado dentro de um capilar de vidro de 0,5 mm de diâmetro. Usou-se a radiação de Cu, com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, tempo de exposição de 24 horas. O filme obtido de difração foi digitalizado utilizando o software ImageQuant Molecular Dynamics e foi possível também obter os espectros de intensidades. Os picos que apareceram nos espectros foram comparados com os cartões JCPDS correspondentes as fases ferrita (34-0396), austenita (31-0619), sigma (05-0708, 09-0224, 09-0550, 07-0096), Cr₂N (35-0803, 01-1232), chi (31-0401, 08-0200), CrN (11-0065), Fe₂Mo (06-0622), M₇C₃ (05-0720), Cr₂₃C₆ (35-0783), Cr₇C₃ (11-0550), para identificar quais destas fases estavam presentes.

Com os espectros obtidos tanto no difratômetro como na câmara Debye-Scherrer foram calculados os parâmetros de rede das fases encontradas, usando o método de aproximação de mínimos quadrados como descrito por Cullity⁵⁶, com o software Lclsq-8.4.

4.2.8 Comportamento à corrosão

4.2.8.1 Corrosão intergranular

A influência das fases precipitadas na resistência à corrosão foi avaliada através do ensaio de corrosão intergranular baseado na norma ASTM 262 PRÁTICA A⁵⁷. Neste teste foram submetidos os corpos de prova de soldas reais (nas faces de raiz e seção transversal da solda) e dos ciclos térmicos simulados no dilatômetro, além de corpos de prova do material solubilizado para poder comparar o comportamento à corrosão após a soldagem.

4.2.8.2 Resistência à corrosão por pite.

A influência sobre a resistência à corrosão por pite foi avaliada utilizando-se o ensaio de polarização cíclica baseado na norma ASTM G61-86⁵⁸. Foram submetidos a este ensaio os materiais na condição como-recebida, assim como os materiais simulados (com três passes) nas três energias de soldagem, no equipamento Gleeble[®].

Foi empregada a solução de 3,5% NaCl, na temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ para o aço UNS S32304, e de $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ para os materiais UNS S32750 e UNS S32760.

Usou-se como o eletrodo de referência o de calomelano saturado nos ensaios a 25°C , e o de Ag/AgCl nos ensaios a 50°C . Os valores de potencial obtidos com o eletrodo de Ag/AgCl foram convertidos ao Eletrodo de Calomelano Saturado.

Os corpos de prova foram lixados até lixa 600 em todas as suas faces. Em seguida foram passivados em solução de 20% HNO_3 durante 1 hora a temperatura de $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$ para minimizar o efeito da corrosão em frestas. Logo depois foram lavados e secos, para serem embutidos em baquelite. A área exposta variou entre $0,24\text{ cm}^2$ e $0,30\text{ cm}^2$. A superfície antes de ser submetida ao ensaio foi lixada até lixa 600. Os corpos de prova ficaram expostos durante 5 minutos na solução antes de ser iniciada a polarização. A varredura do potencial foi feita a uma taxa de 1 mV/s , a partir do potencial de corrosão. O potencial era revertido ao se atingir uma densidade de corrente de $0,001\text{ A/cm}^2$. Foram feitos três ensaios para cada condição.

Os corpos de prova ensaiados foram polidos até 1 micron e atacados eletroliticamente com solução de 40 % HNO_3 para revelar os locais de ocorrência dos pites. Os pites foram observados no microscópio ótico e fotografados.

4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura

A amostras simuladas no dilatômetro e no equipamento Gleeble[®] foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura a fim de identificar a presença de fases precipitadas nos contornos que pela microscopia ótica apareceram mais atacados. Também foram observadas as amostras de soldas reais e ciclos simulados que foram submetidas ao ensaio de corrosão intergranular segundo a pratica A.

Também foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura nos aços tratados termicamente para fazer microanálise química na fase sigma precipitada utilizando a técnica do EDS. Foi utilizado o padrão de cobalto e uma tensão de aceleração de 12 KV.

4.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão

Foram feitos estudos de microscopia eletrônica de transmissão com o intuito de verificar a presença de fases intermetálica precipitadas. Os corpos de prova foram tomados das amostras simuladas no equipamento Gleeble[®]. Foram cortadas fatias de 0,3 mm e depois foram afinadas até 120-150 micrometros. Foram cortados discos de 3 mm de diâmetro, os quais foram polidos eletroliticamente até obter uma perfuração no centro da lâmina. O equipamento empregado foi o TENUPO-3 da STRUERS. A solução empregada foi 100ml de ácido perclórico, 700 ml de metanol e 200 ml de glicerina.

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL 200C, com uma tensão de aceleração de 200kV.

A identificação de partículas foi feita mediante difração de elétrons de área selecionada. Para auxiliar na indexação dos padrões de difração foram utilizados os seguintes programas de computador: DIFPAT, versão 1.06.01 (desenvolvido por CARPENTER, G.; BENKINS, L. no Metals Technology Laboratory (CANMET), Otawa, Canadá, 1991); SPACE GROUP EXPLORER, versão 0.5 (Projetado e programado por LARINE, M.; KLIMKOVICH, S. na SoftHard Technology Ltda., Bratislava-slovakia. Suporte científico, FARRANTS, G.; HOVOMÖLER, S.; ZOU, X. Sweden, 1996).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 MATERIAIS COMO-RECEBIDO

Os materiais foram recebidos no estado solubilizado. Na Figura 16 apresentam-se as micrografias dos aços UNS 32304, UNS 32750 e UNS 32760 nas três direções da chapa. A microestrutura consiste de agregados de grãos lamelares de austenita (fase clara) numa matriz ferrítica (fase escura).

Figura 16. Micrografias dos materiais no estado como-recebido. a)UNS S32304 b) UNS S32750 e c) UNS S32760. Ataque eletrolítico, solução 40 % NHO_3 . 1000X.

A quantificação da fração volumétrica da fase ferrítica foi medida na direções paralela à direção de laminação (TL) e perpendicular à direção de laminação (TT) e estão apresentadas na Tabela 7. Como as únicas fases presentes são ferrita e austenita, a proporção de austenita é o balanço.

Tabela 7. Proporção da fase ferrítica nos materiais no estado como-recebido medida pelo Quantimet.

MATERIAL	TL	TT
UNS S32304	$49,8 \pm 0,8$	$47,0 \pm 0,7$
UNS S32750	$38,7 \pm 1,0$	$37,7 \pm 0,9$
UNS S32760	$48,6 \pm 1,1$	$50,4 \pm 1,0$

Foram também feitas medidas das frações de ferrita nos materiais solubilizados na direção de laminação utilizando o ferritoscópio, na Tabela 8 são apresentados os resultados desta medição.

Tabela 8. Fração da fase ferrítica nos materiais solubilizados medida com o ferritoscópio (TL)

MATERIAL	FRAÇÃO DE FERRITA
UNS S32304	$48,5 \pm 0,88$
UNS S32750	$38,6 \pm 0,95$
UNS S32760	$44,7 \pm 1,7$

As frações volumétricas de ferrita nos três aços podem ser explicado em função da composição química e do tratamento termomecânico. Assim, o processamento e a composição química do aço UNS S32304 produziram neste material uma microestrutura bem balanceada de austenita e ferrita. No aço UNS S32750 observou-se uma menor proporção de ferrita, provavelmente devido ao elevado teor de nitrogênio, que é um elemento de liga estabilizador da austenita. O UNS S32760, com composição química similar ao UNS S32750, apresentou também um melhor balanço nas frações volumétricas de austenita e ferrita. Embora o teor do nitrogênio seja também elevado neste aço, a presença do W favorece a estabilização da ferrita.

As frações volumétricas de ferrita medidas pelo ferritoscópio são menores que às obtidas pelo Quantimet. Isto se deve talvez a diferente técnica de medição. No

ferritoscópio o teor de ferrita é proporcional ao campo magnético gerado na amostra. Para tanto é necessário que as medidas sejam feitas supondo-se uma meia esfera com raio de 3 mm. Como a espessura dos corpos-de-prova era de 6mm, era provável que o volume disponível do corpo-de-prova não era completamente adequado para medida pelo ferritoscópio, e tomando área correspondente à baquelite. Também pode ser efeito da composição química que pode afetar as propriedades magnéticas do material, afetando a medição do ferritoscópio.

Os espectros de difração de Raios-X dos materiais solubilizados obtidos no difratômetro são mostrados na Figura 17 para o aço UNS S32304, na Figura 18 para o aço UNS S32750 e na Figura 19 para o aço UNS S32760. Analisando-se estes difratogramas percebe-se que os materiais são compostos somente de ferrita e austenita.

Figura 17. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32304.

Figura 18. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32750.

Figura 19. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32760

5.2 MATERIAIS TRATADOS TERMICAMENTE

5.2.1 Tratamento a 850 °C durante 35 minutos

Na Figura 20 apresentam-se micrografias dos aços UNS S32750 e UNS S32760 tratados termicamente a uma temperatura de 850 °C e por 35 minutos, seguidos de resfriamento em água.

Nos aços UNS S32750 e UNS S32760 observou-se uma grande quantidade de fase sigma nos lugares anteriormente ocupados pela ferrita. Nos AID, a fase sigma pode-se formar pela decomposição eutetóide da ferrita, formando-se austenita, que é mais pobre em elementos de liga do que a austenita original do aço, mais fase sigma. No entanto, para o aço UNS S32304, não se observou a precipitação de fase sigma. Este fato poderia ser explicado pela pouca quantidade de molibdênio presente neste aço. O molibdênio é um dos elementos de liga que favorece a precipitação de fase sigma. Observou-se apenas um refinamento do tamanho de grão, diminuindo a espessura das lamelas de ferrita e de austenita.

Os espectros de difração de Raios-X dos aços tratados termicamente a 850°C durante 35 minutos são apresentados nas Figura 21 a 24, para o aço UNS S32304, UNS S32750 e UNS S32760, respectivamente.

Observa-se que o aço UNS S32304, só apresentou picos de austenita e de ferrita, confirmando a observação microscópica de não ter precipitado nenhuma fase durante o tratamento térmico. Já nos materiais UNS S32750 e UNS S32760, além dos picos de austenita e ferrita foram obtidos picos que foram identificados como de fase σ (JCPDS 05-0708) e de fase χ (JCPDS 31-0401), embora nesta última fase todos os picos achados superpõem-se com os picos de σ , as observações no MEV confirmaram que se tratava da fase χ . Nas Tabela 9 a 11 são apresentados as indexações das fases correspondentes a estes difratogramas.

a)

b)

Figura 20. Micrografias dos materiais tratados termicamente a 850 °C durante 35 minutos. a) UNS S32750 b) UNS S32760. Ataque eletrolítico, solução 10% KOH. 1000X.

Figura 21. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32304 tratado termicamente a 850° C durante 35 minutos.

Tabela 9. Fases no aço UNS S32304 tratado termicamente a 850°C durante 35 minutos.

PICO	ÂNGULO 2 θ	DISTÂNCIA (D)	FASES
1	43,563	2,07591	$\gamma(111)$
2	44,524	2,03329	$\alpha(110)$
3	50,656	1,80060	$\gamma(200)$
4	64,778	1,43803	$\alpha(200)$
5	74,548	1,27191	$\gamma(220)$
6	82,003	1,17410	$\alpha(211)$
7	90,448	1,08514	$\gamma(311)$
8	95,830	1,03793	$\gamma(222)$
9	98,580	1,01620	$\alpha(220)$

Figura 22. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S32750 tratado termicamente a 850°C durante 35 minutos.

Figura 23. Espectro de difração de Raios-X do aço UNS S 32760 tratado termicamente durante 35 minutos.

Tabela 10. Fases identificadas no aço UNS S32750 tratado termicamente a 850 °C, 35 minutos.

PICO	ÂNGULO	DISTÂNCIA (D)	FASES
1	42,410	2,13927	$\sigma(410)$
2	43,308	2,08751	$\gamma(111), \sigma(330), \chi(330)$
3	44,423	2,03770	$\alpha(110), \sigma(202)$
4	45,667	1,98461	$\sigma(420)$
5	46,817	1,93893	$\sigma(411)$
6	48,001	1,89382	$\sigma(331), \chi(332)$
7	50,498	1,80587	$\gamma(200), \chi(422)$
8	64,740	1,43878	$\alpha(200), \chi(611)$
9	74,174	1,27739	$\gamma(220), \chi(550)$
10	76,541	1,24367	$\sigma(413)$
11	78,994	1,21109	$\sigma(720), \chi(721)$
12	82,051	1,17353	$\alpha(211), \sigma(721)$
13	90,061	1,08878	$\gamma(311)$
14	95,192	1,04319	$\gamma(222)$
15	99,236	1,01124	$\alpha(220)$

Tabela 11. Fases identificadas no aço UNS S32760 tratado termicamente a 850° durante 35 minutos.

PICO	ÂNGULO	DISTÂNCIA (D)	FASES
1	42,145	2,14238	$\sigma(410)$
2	43,369	2,08471	$\gamma(111), \sigma(330), \chi(330)$
3	44,436	2,03713	$\alpha(110), \sigma(202)$
4	45,706	1,98342	$\sigma(420)$
5	46,761	1,94109	$\sigma(411)$
6	47,922	1,89675	$\sigma(331), \chi(332)$
7	50,426	1,80826	$\gamma(200), \chi(422)$
8	64,637	1,44082	$\alpha(200), \chi(611)$
9	74,203	1,27695	$\gamma(220), \chi(550)$
10	76,446	1,24498	$\sigma(413)$
11	78,901	1,21228	$\sigma(720), \chi(721)$
12	81,949	1,17474	$\alpha(211), \sigma(721), \gamma(642)$
13	89,956	1,08979	$\gamma(311)$
14	95,163	1,04343	$\gamma(222)$
15	99,625	1,00833	$\alpha(220)$

A observação no MEV, utilizando-se elétrons retroespalhados, permitiu observar que, além da fase sigma, aparece uma outra fase nas interfaces austenita/ferrita decorando os contornos. Esta fase tem um aspecto mais brilhante devido a presença de elementos de liga de maior peso atômico. Pela análise de composição química percebe-se que é uma fase rica em molibdênio e mais pobre em cromo. Com esta informação, e com a ajuda do espectro de difração de Raios-X, identificou-se como fase χ . Pesquisas em AID submetidos a diferentes tratamentos térmicos tem mostrado a precipitação de fase χ e Cr_2N acontecendo junto à precipitação de fase sigma⁵⁹. Nos tratamentos realizados foi descartada a possibilidade de precipitação de Cr_2N porque a tamanho observado difere do reportado e não apareceram os picos característicos nos difractogramas com os cartões JCPDS desta fase.

Na Figura 24 apresentam-se as micrografias obtidas com elétrons retroespalhados dos aços tratados a 850° C, durante 35 minutos.

a)

b)

Figura 24. Micrografias dos aços tratados termicamente a 850°C durante 35 minutos. Imagens obtidas no MEV com elétrons retroespalhados. a) UNS S32750 e b) UNS S32760. Amostra sem ataque.

Os resultados das análises são apresentados na Tabela 12. Nesta tabela mostra-se como a fase sigma no aço UNS 32750 é enriquecida em Fe, Cr, Mo, e apresenta um teor baixo de Ni. Já no aço UNS S32760 se observa também a presença do W. A fase chi é enriquecida em Fe e Mo, e o teor de Cr mostrou-se menor do que na fase sigma. Também se observa como no aço UNS S32760 apresenta um teor de W maior do que na fase sigma. Estas análises químicas para as fases sigma e chi, concordam com as reportadas na literatura^{34,40}. Observou-se que a fase χ é de menor tamanho do que a fase σ . Notou-se também que o tamanho da fase χ no aço UNS S32760 é maior do que no aço UNS S32750, o que pode-se explicar pela presença do W no aço UNS S32760, que foi encontrado como o elemento dominante na precipitação da fase χ ⁴⁰.

No aço UNS S32760, a fase que fica entre a fase sigma, é austenita resultante da reação eutetóide da ferrita (que transformou-se em sigma mais austenita). Observa-se que esta austenita (que na Tabela 12 é chamada de γ_1 para diferencia-la da γ original) é mais pobre em cromo e molibdênio que a austenita original.

Tabela 12. Composição química das diferentes fases dos aços tratados termicamente durante 35 minutos.

MATERIAL	FASES	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Si
UNS S32750, 850 °C, 35 min.	σ	56,54	31,27	3,99	7,85	-	0,34
	χ	50,06	27,10	3,45	18,93	-	0,46
	γ	65,18	24,12	7,5	2,94	-	0,26
	α	68,13	25,89	3,01	2,74	-	0,23
UNS S32760, 850°C, 35 min	σ	56,25	31,01	3,99	7,01	1,74	-
	χ	50,76	26,34	2,64	16,55	3,71	-
	γ	64,45	23,09	8,79	2,79	0,88	-
	γ_1	68,78	20,46	8,72	1,42	0,62	-

5.2.2 Tratamentos a 850 °C durante 2 horas

Nos materiais tratados termicamente a 850°C durante duas horas observou-se que o aço UNS S32304 ainda não precipitou nenhuma fase, enquanto os aços UNS S32750 e UNS S32760 tiveram um aumento na fração de fase sigma precipitada. A Figura 25 mostra as micrografias obtida no microscópio ótico dos aços UNS S32750 e UNS S32760 correspondentes a este tratamento.

Os aços tratados termicamente durante duas horas também foram submetidos a análise de difração de Raios-X.

Nos aços UNS S32750 e UNS S32760 foram feitos análise de difração de R-X tanto nos materiais sólidos como nos resíduos extraídos. Os difratogramas dos resíduos extraídos com reagente de Berzelius são apresentados na Figura 26 e Figura 27,

respectivamente. Nestes espectros foram observados os picos de austenita, ferrita, fase sigma e fase chi. Neste último fase os picos de χ se superpõem aos de sigma. Nas Tabela 13 e Tabela 14, apresenta-se as indexações correspondentes aos difratogramas do aço UNS S32750 e UNS S32760.

a)

b)

Figura 25. Materiais tratados termicamente a 850°C durante duas horas. a) UNS S32750 e b) UNS S32760. Ataque eletrolítico 10% KOH. 1000X.

Figura 26. Espectro de difração de Raios-X do resíduo do aço UNS S32750 tratado termicamente a 850°C durante 2 horas, dissolvido com Berzelius.

Figura 27. Espectro de difração de Raios-X do resíduo do aço UNS S32760 tratado a 850°C por duas horas, dissolvido com Berzelius.

Tabela 13. Fases identificadas no aço UNS S32750 tratado a 850°, durante duas horas.

PICO	ÂNGULO 2 θ	DISTÂNCIA	FASES
1	37,867	2,37587	σ (311)
2	39,39	2,28744	σ (002)
3	42,343	2,13451	σ (410)
4	43,635	2,07426	γ (111), σ (330), χ (330)
5	44,609	2,0312	α (110), σ (202)
6	45,852	1,97899	σ (420)
7	46,949	1,93527	σ (411)
8	48,137	1,89025	σ (331), χ (332)
9	49,404	1,84471	σ (222)
10	51,646	1,76977	σ (430)
11	70,751	1,33158	σ (522)
12	75,297	1,26208	σ (532), χ (550)
13	76,664	1,24295	σ (550)
14	77,109	1,23688	σ (413)
15	77,522	1,23132	σ (413)
16	77,999	1,22498	σ (333)
17	79,103	1,21063	χ (721)
18	79,707	1,20297	σ (720)
19	80,693	1,19074	σ (551)
20	81,551	1,18037	σ (622)
21	82,377	1,17062	α (211), σ (721)
22	84,4757	1,14681	σ (513)
23	84,761	1,14368	σ (513)
24	92,278	1,06917	γ (311)
25	95,537	1,04114	γ (222)
26	99,424	1,0106	α (220)
27	100,357	1,00371	σ (831)
28	101,81	0,99329	σ (633)
29	102,752	0,9867	σ (840)
30	105,775	0,9667	σ (553)
31	108,603	0,94926	σ (761)

Comparando os difratogramas das Figura 26 e Figura 27, e as Tabela 13 e Tabela 14, observa-se que o aço UNS S32760 apresenta mais picos do que o UNS S32750. Estes picos correspondem aos da fase σ . Eles estão presentes devido à maior quantidade de fase σ precipitada no aço UNS S32760, que permite que apareçam os picos de menor intensidade desta fase.

Tabela 14. Fases identificadas no aço UNS S 32760 tratado termicamente 850 °C durante duas horas.

PICO	ÂNGULO 2 θ	DISTÂNCIA	FASES
1	38,113	2,36109	σ (311)
2	39,655	2,27277	σ (002)
3	42,632	2,1207	σ (410)
4	43,527	2,07915	γ (111), χ (330)
5	43,825	2,06570	σ (330)
6	44,87	2,01999	α (110), σ (202)
7	46,131	1,96767	σ (420)
8	47,225	1,92461	σ (411)
9	48,419	1,8799	σ (331), χ (332)
10	49,712	1,83399	σ (222)
11	50,582	1,80447	γ (200)
12	51,949	1,76016	σ (430)
13	55,201	1,66392	σ (322)
14	56,222	1,6361	σ (520)*
15	57,258	1,60894	σ (511)
16	67,306	1,39111	σ (620)
17	68,211	1,37484	σ (540)
18	70,982	1,32782	σ (522)
19	75,565	1,25827	σ (532), χ (550)
20	77,742	1,228390	σ (333)
21	76,897	1,23976	σ (413)
22	79,402	1,20683	σ (720), χ (721)
23	82,533	1,16881	α (211), σ (721)
24	84,717	1,14416	σ (513)
25	90,419	1,08625	γ (311)
26	92,551	1,0667	γ (222)
27	99,643	1,00898	σ (831)
28	102,865	0,98596	σ (840)
29	108,791	0,94815	γ (400)

Obteve-se também no difratograma para o aço UNS S32750 um pico de fase χ que não se superpõe com nenhum outro. Este pico corresponde ao (721), que é de 100% de intensidade, permitindo identificar inequivocamente a presença de χ . Já no aço UNS S32760 este pico aparece junto como o (720) da fase σ que é de 40% de intensidade. Possivelmente a diferença em composição química e a quantidade de fase precipitada faz com que os picos se desloquem um pouco, praticamente juntando-os.

A Figura 28 mostram as micrografias dos aços UNS S32750 e UNS S32760 tratados a 850 °C durante duas horas obtidas no MEV com elétrons retroespalhados. Nesta micrografias observa-se também a precipitação de fase χ , além da fase σ , porém em menor quantidade que no tratamento feito durante 35 minutos. Na literatura tem sido reportado que a fase χ precipita em tempos mais curtos e também temperaturas menores do que a σ , agindo como precursora da fase sigma, transformando-se

completamente nela depois de tempos prolongados³³. Isto pode explicar que a fase χ diminui em função do tempo de tratamento, tendendo a desaparecer.

a)

b)

Figura 28. Micrografias dos aços tratados termicamente a 850 °C durante duas horas obtidas no MEV com elétrons retroespalhados. a) UNS S32750 e b) UNS S32760. Amostras sem ataque.

Foram feitas microanálises químicas, empregando o EDS do MEV, em cada uma das fases. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 15. A fase sigma é enriquecida em Fe, Cr e Mo. O aço UNS S32760 apresenta também W.

A fase χ é bastante rica em Mo, e com teores menores de Cr do que a fase σ , e no aço UNS S32760 apresenta mais alto teor de W do que a sigma.

Neste tratamento foi observado também como a quantidade de χ foi maior para o aço UNS S32760 do que para o aço UNS S32750, o que pode ser devido à presença do W no aço UNS S32760, que é um elemento que favorece a precipitação de χ .

Tabela 15. Composição química das diferentes fases nos aços tratados termicamente durante duas horas.

MATERIAL	FASES	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Si
UNS S32750, 850 °C, 2 horas.	σ	57,27	30,73	3,75	7,78	-	0,47
	χ	52,05	26,16	3,45	17,82	-	0,52
	γ	64,37	24,11	8,36	2,83	-	0,32
	α	66,15	27,41	3,53	2,66	-	0,24
UNS S32760, 850°C, 2 horas	σ	55,08	32,37	3,63	7,45	1,47	-
	χ	52,60	25,52	1,98	15,95	3,94	-
	γ	63,30	24,15	8,41	3,03	1,11	-

5.2.3 Tratamentos térmicos a 850 °C por 12 e 24 horas no aço UNS S32304

O aço UNS S32304 foi tratado termicamente a 850°C durante 12 e 24 horas. As amostras foram observadas no microscópio ótico. As micrografias do aço tratado durante 12 e 24 horas estão mostradas na Figura 29. Nestas condições, no microscópio ótico não foi observado nenhum indício de precipitação, mantendo-se a mesma microestrutura dos materiais solubilizados.

O aço UNS S32304, com os tratamentos térmicos de 12 e 24 horas não mostrou nenhuma variação no difratograma se comparado com o material solubilizado, apresentando somente picos de austenita e de ferrita, como foi mostrado na Figura 17. Neste material, a ausência de precipitação mesmo nos tratamentos térmicos mais longos ajuda a evidenciar a forte influência que tem o molibdênio na precipitação de fase sigma, já que o teor de cromo é considerável, mas é insuficiente para promover a precipitação de sigma.

a)

b)

Figura 29. Aço UNS S32304 tratado termicamente a 850 °C durante a)12 horas e b)24 horas, resfriado em água. Ataque eletrolítico 10% KOH.1000X.

5.2.4 Parâmetros de rede

Com os resultados dos difratogramas, foi possível calcular os parâmetros de rede das fases nos materiais no estado solubilizado e tratados termicamente, para o qual utilizou-se o método de mínimos quadrados, segundo método proposto por Cullity⁵⁶,

com o software Lclsq-8.4. Na Tabela 16 apresentam-se os resultados dos parâmetros de rede calculados.

Tabela 16. Parâmetros de rede dos aços UNS S32304, UNS S32750 e UNS S32760 nos estados solubilizados e tratados termicamente a 850°C.

FASES	SOLUBILIZADO	35 MIN	2H	12 H	24 H
UNS S32304					
g	a=3,5982±0,0009	a=3,6003±0,0009	a=3,585±0,006	a=3,598±0,0027	a=3,5991±0,0023
a	a=2,8875±0,009	a=2,8773±0,0005	a=2,8767±0,0007	a=2,878±0,0013	a=2,87±0,0049
UNS S32750					
g	a=3,6157±0,002	a=3,6156±0,0007	a=3,6140±0,0011	-	-
a	a=2,8863±0,0009	a=2,8711±0,006	a=2,8719±0,0048	-	-
s		a=8,8403±0,008 c=4,5888±0,002 c/a=0,519	a=8,84±0,02 c=4,4104±0,004 c/a=0,4988	-	-
c	-	a=8,93±0,03	a=8,89±0,02	-	-
UNS S32760					
g	a=3,614±0,001	a=3,6169±0,0007	a=3,6156±0,002	-	-
a	a= 2,8835±0,0007	a=2,868±0,008	a=2,8785±0,005	-	-
s		a=8,8465 ±0,005 c=4,5925 ±0,001 c/a=0,519	a=8,8305±0,03 c=4,5707±0,007 c/a=0,517	-	-
c	-	a=8,9325±0,03	a=8,8685±0,02	-	-

Os parâmetros de rede obtidos estão de acordo com parâmetros de rede reportados na literatura. A Tabela 17 mostra um resumo de parâmetros de rede obtidos por diferentes pesquisadores em AID.

Tabela 17. Parâmetros de rede de diferentes fases nos aços inoxidáveis duplex.

AÇO	REF	FASE g	FASE a	FASE s	FASE c
22Cr-5,6Ni-2,93 Mo	38	a=3,604	a=2,878	a=8,808 c=4,596	-
21,7Cr-5,5Ni-3,06W	38	a=3,603	a=2,878	a=8,812 c=4,581	a=8,897
22,5Cr-9,5Ni-3Mo-0,16N (metal de solda)	26	-	-	a=8,79 c=4,54	a=8,92
Não especificado*	60	a=3,6467	a=2,8665	a=8,799-9,188 c=4,50-4,60	a=8,862- 9,188
UNS S31803	46	a=3,6051	-	a=8,8097 c=4,5453	-
UNS S32550	46	a=3,6164	a=2,8807	a=8,8132 c=4,5478	-
UNS S31803	29	a=3,602	a=2,879	a=8,72 c=4,61	-

* Parâmetros de rede para fase σ e χ , varia com a composição.

5.2.5 Medição de fração volumétrica de fases

A fração volumétrica de fases intermetálicas precipitadas em cada um dos tratamentos térmicos foi determinada mediante a contagem manual de pontos segundo a norma E562-89⁴⁸. Na Tabela 18 apresenta-se o resultado destas medidas. Deve-se ressaltar que pela microscopia ótica não se pode distinguir a fase σ da fase χ precipitada, o que quer dizer que foi inevitável a contabilização da fase χ como fase σ , na medição da fração volumétrica. Observa-se que o aço que apresenta maior quantidade de fases intermetálicas precipitadas é o UNS S32760 e também à medida que o tempo de tratamento aumenta, a quantidade de fase precipitada é maior.

Tabela 18. Fração volumétrica de fases intermetálicas precipitada nos materiais tratados termicamente medida mediante o método manual de pontos.

Material	Tratado 850°C, 35 min	Tratado 850°C, 2 horas
UNS S32304	0	0
UNS S32750	27,3" 2,0	32,3" 3,2
UNS S32760	31,2" 4,9	39,0" 2,0

A ausência de precipitação no aço UNS S32304, incluindo os tratamentos mais longos, sugere o grande efeito que tem o molibdênio na precipitação de intermetálicos, principalmente de fase σ . É apresentada na literatura⁶¹ a relação de susceptibilidade de fase sigma em função da composição química da ferrita, com o $\sigma_{\text{equivalente}}$, cuja relação é:

$$\sigma_{\text{equivalente}} = X_{\text{Cr}(\alpha)} + 4,5 X_{\text{Mo}(\alpha)} + 1,5 X_{\text{Si}(\alpha)}$$

Desta equação evidencia-se a forte influência que tem o molibdênio na precipitação de sigma. Assim, comparando-se dois aços com teores de cromo próximos, a diferença no teor de molibdênio tem um efeito relevante na precipitação de sigma. A partir desta equação, obteve-se nos aços estudados os valores de $\sigma_{\text{equivalente}}$, que estão apresentados na Tabela 19. Estes valores foram calculados considerando a composição média da liga, e não apenas a composição da ferrita.

Tabela 19. Susceptibilidade de precipitação de fase sigma segundo o $\sigma_{\text{equivalente}}$

MATERIAL	$\sigma_{\text{equivalente}}$
UNS S32304	24,6
UNS S32750	42,585
UNS S32760	43,105

Os valores obtidos de $\sigma_{\text{equivalente}}$ sugerem que o aço mais susceptível à precipitação de σ é o UNS S32760, seguido do UNS S32750 e do UNS S32304, o que está de acordo com as frações volumétricas medidas apresentadas na Tabela 18.

Um fato que pode explicar a maior fração de fase sigma no aço UNS S32760 é a presença do W, além do Mo como elemento de liga. Tem sido apresentado na literatura que a simples adição do W favorece a precipitação de fase sigma³⁷.

A Tabela 20 apresenta um resumo das análises químicas da fase sigma precipitada durante os tratamentos.

Tabela 20. Composição química da fase sigma precipitada durante os tratamentos térmicos a 850°C. Porcentagem em peso do elemento. Obtida no MEV por EDS.

MATERIAL	Tratamento	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Si
UNS S32750	35 min	56,54	31,27	3,99	7,85	-	0,34
	2 horas	57,27	30,73	3,75	7,78	-	0,47
UNS S32760	35 min	56,25	31,01	3,99	7,01	1,74	-
	2 horas	55,08	32,37	3,63	7,45	1,47	-

5.3 SOLDAS REAIS

5.3.1 Análise microestrutural

As macrografias das soldas realizadas nos aços para a energia de soldagem de 1KJ/mm são apresentadas na Figura 30. Nelas indicam-se esquematicamente os pontos de estudo na ZACTB do passe de raiz. As micrografias na zona afetada pelo calor, na distância de interesse para a energia de soldagem de 1,0 KJ/mm e 0,64 kJ/mm, são mostradas na Figura 31.

A microestrutura não apresentou mudanças significativas se comparados com os materiais no estado como-recebido, o que já estava sendo esperado. Tendo em vista que a máxima temperatura atingida neste ponto é de 950° C, nenhuma mudança da quantidade de ferrita e austenita ocorre, como foi verificado por Ramirez⁴⁶. No entanto, observou-se em algumas interfaces austenita-ferrita, o contorno mais atacado. Este fato pode induzir que alguma fase precipitou, mas que não se consegue identificar somente por microscopia ótica.

a)

b)

c)

Figura 30. Macrografias dos aços soldados com energia de soldagem de 1 kJ/mm
a) UNS S32304 b) UNS S32750 e c) UNS S32760.

Figura 31. Micrografias das soldas reais no ponto de estudo. a) UNS S32304 e b) UNS S32750 c) UNS S32760. Energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Ataque eletrolítico, solução 40 HNO₃. 1000X.

5.3.2 Ensaio de corrosão intergranular

Do teste de corrosão intergranular nas soldas reais observaram-se os seguintes resultados:

- A corrosão localizada ocorreu mais intensamente no material UNS 32760, seguida do UNS S32750. Sendo que o aço UNS S32760 apresenta o mesmo teor de Mo e Cr mas maior teor de W, comparado com o UNS S32750, e como já foi dito, este elemento quando adicionado mantendo o mesmo teor de Mo, favorece a precipitação de fase sigma, é razoável a maior corrosão localizada ocorrendo no UNS S32760.
- No aço UNS S32304 não foi observada nenhuma corrosão como se esperava pela não precipitação de fases intermetálicas ricas em cromo.
- Observou-se também que a maior corrosão localizada ocorreu para a energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, seguido de 0,8 kJ/mm e logo de 0,64 kJ/mm. Isto se explica pelo fato de se ter uma menor velocidade de resfriamento com a maior energia de soldagem e, assim, o tempo de passagem no intervalo de temperaturas onde acontece a precipitação de fases aumenta.
- A corrosão localizada aconteceu predominantemente nos contornos de grão ferríticos e nas interfaces austenita-ferrita, sendo que é nestes sítios onde se favorece a precipitação de fases intermetálicas.
- A ocorrência de corrosão localizada confirma a presença de fases precipitadas ricas em cromo. Isto está de acordo com as observações feitas no microscópio ótico e eletrônico de varredura.

Na Figura 32 são mostradas micrografias dos aços UNS S32750 e UNS S32760 nas energias de soldagem de 1,0 kJ/mm, obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura na face da raiz da solda, após o ensaio de suscetibilidade à corrosão intergranular segundo a norma ASTM A262 prática A. Nestas micrografias pode-se ver a presença de regiões de corrosão localizada. O aço UNS S32304 não mostrou nenhuma corrosão localizada, e por tanto as amostras não foram observadas no MEV.

Figura 32. Micrografias das soldas reais após a prática A. a)UNS S 32750 1,0 kJ/mm, b) UNS S32760 1,0 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. Elétrons secundários. 500X.

5.4 MATERIAIS SIMULADOS

5.4.1 Dilatômetro.

5.4.1.1 Simulação de ciclos

Para fazer a simulação dos ciclos térmicos no dilatômetro foi preciso fazer uma linearização gráfica. A função da linearização foi de aproximar uma curva por diversos segmentos de reta, a fim de conseguir programar o dilatômetro.

No anexo apresentam-se estes segmentos. Nele se mostra a tabela com os pares temperatura (T) e velocidade de variação de temperatura (V).

Nas simulações, não foi possível aplicar os ciclos teóricos, devido a limitações no dilatômetro, pois a velocidade máxima atingida durante o aquecimento foi limitada em 100°C/s. Na Tabela 21 apresenta-se o tempo de passagem na faixa de temperatura 700-950°C durante o aquecimento e o resfriamento, para os ciclos teóricos, e os modificados com velocidade de 100°C/s no aquecimento, e o aumento total do tempo (t) no intervalo de temperatura mencionado para os ciclos modificados.

Nota-se pela Tabela 21 que o tempo de permanência no intervalo de precipitação de fases é muito curto, sendo de 32,2 s para a energia de 0,64 kJ/mm, 50,6s para 0,8 kJ/mm e 76,4 para 1,0 kJ/mm. Com estes tempos, esperava-se uma pouca quantidade de fases intermetálicas precipitadas, como foi verificado.

Na Figura 33 apresentam-se os ciclos térmicos teóricos calculados e os programados com três passes que foram simulados nos materiais, correspondentes a energia de soldagem de 1 KJ/mm, 0,81 kJ/mm e 0,64 kJ/s.

Apesar do tempo de passagem no intervalo de temperatura entre 700-950°C aumentar, ao se modificar a velocidade de aquecimento, esta não afeta muito a precipitação de fases, já que neste intervalo de temperaturas a cinética de precipitação de fases é mais favorável durante o resfriamento. Neste caso, as velocidades teóricas e as programadas no ciclo térmico do equipamento permanecem invariáveis.

Tabela 21. Tempo de passagem no intervalo de temperatura 700-950°C para cada ciclo térmico simulado.

Energia de soldagem 0,64 kJ/mm							
Passe	Tempo 700-950°C no aquecimento(s)			Tempo 950-700°C no resfriamento(s)			a _t total(s) (% do tempo teórico)
	Teórico	Modificado	a _t aquecimento	Teórico	Modificado	a _t resfriamento	
1	1,7	3,6	1,9	9,23	9,23	0	1,9
2	2,2	2,8	0,6	8,19	8,19	0	0,6
3	2,1	2,4	0,3	6,0	6,0	0	0,3
Total	6,0	8,8	2,8	23,42	23,42	0	2,8 (9,5%)
Energia de soldagem 0,8 kJ/mm							
Passe	Tempo 700-950°C no aquecimento(s)			Tempo 950-700°C no resfriamento(s)			a _t total(s) (% do tempo teórico)
	Teórico	Modificado	a _t aquecimento	Teórico	Modificado	a _t resfriamento	
1	2,5	3,8	1,3	14,9	14,9	0	1,3
2	2,9	3,6	0,7	14,12	14,12	0	0,7
3	2,8	3,1	0,3	11,1	11,1	0	0,3
Total	8,2	10,5	2,3	40,12	40,12	0	2,3 (4,8%)
Energia de soldagem 1,0 kJ/mm							
Passe	Tempo 700-950°C no aquecimento(s)			Tempo 950-700°C no resfriamento(s)			a _t total(s) (% do tempo teórico)
	Teórico	Modificado	a _t aquecimento	Teórico	Modificado	a _t resfriamento	
1	4,1	4,8	0,7	22,63	22,63	0	0,7
2	3,8	4,2	0,6	22,57	22,57	0	0,6
3	3,7	3,9	0,5	18,31	18,31	0	0,5
Total	11,6	12,9	1,8	63,51	63,51	0	1,8 (2,4%)

a)

b)

c)

Figura 33. Ciclos térmicos a simulados no dilatômetro na energia de soldagem de a) 1 kJ/mm, b) 0,8 kJ/mm e c) 0,64 kJ/mm para um ponto na raiz da solda nas distâncias ao centro da solda de 8,25 mm, 6,51 mm e 5,02 mm respectivamente.

5.4.1.2 Análise microestrutural

A microestrutura após as simulações no dilatômetro não apresentaram variações significativas quanto às frações de austenita e ferrita, já que a temperatura máxima atingida (950°C) está abaixo da temperatura de transformação.

Na microestrutura dos materiais simulados com três passes foram feitas as seguintes observações:

- No aço UNS S32760, nas três energias de soldagem, observou-se a presença de fases precipitadas no contorno de grão ferrítico, sendo em maior quantidade para a energia de soldagem maior. Na Figura 34 são apresentadas micrografias deste material simulado no dilatômetro com as energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e de 0,6 kJ/mm. A fase clara corresponde à γ e a fase escura corresponde à α . Foram observados contornos de grão α/α mais intensamente atacados devido à presença das fases intermetálicas ali precipitadas. O tamanho das fases precipitadas foi muito pequeno não sendo possível a sua identificação com a microscopia ótica.
- No aço UNS S32750 simulado nas três energias de soldagem, percebeu-se também a presença de fases precipitadas nos contornos de grão ferríticos. A intensidade de precipitação foi maior quando a energia de soldagem simulada era aumentada. Na Figura 35 apresentam-se as micrografias para as energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e de 0,6 kJ/mm para este aço. Nesta caso também foi observado o ataque mais severo de alguns contornos de grão da ferrita, o qual corresponde à presença de fases intermetálicas nestes locais.
- Para o aço UNS S32304, após a simulação dos ciclos térmicos nas três energias de soldagem, não foi identificada a precipitação de nenhuma fase, apresentando microestrutura semelhante a da condição como-recebida.
- A precipitação de fases intermetálicas nos contornos de grão ferríticos dos aços UNS S32750 e UNS S32760 pode ser favorecida pela composição química da ferrita. Esta fase é enriquecida em elementos como Cr, Mo e W que são fortes formadores de fases intermetálicas e devido à permanência por algum tempo no intervalo de temperatura entre 700 e 950 °C, a precipitação é favorecida.
- Comparando os resultados obtidos para as diferentes energias de soldagem com os aços UNS S32750 e UNS S32760, pode-se verificar uma maior quantidade de fases intermetálicas precipitadas para a energia de soldagem maior. Isto é devido a

que na medida que a energia de soldagem aumenta, a velocidade de resfriamento é menor, e as temperaturas máximas atingida nos passes seguintes são maiores. Isto faz com que o tempo de permanência no intervalo de precipitação (700°C-950°C) seja maior nas maiores energias de soldagem.

- Mantendo-se constante a energia de soldagem, pode-se verificar a maior precipitação no aço UNS S32760, seguido do aço UNS S32750 e ausência de precipitação no aço UNS S32304. Isto pode ser explicado pela composição química das ligas. Os AID UNS S32760 e S32750 apresentam aproximadamente o mesmo teor de Cr e Mo, mas o primeiro deles além deste elemento é ligado com W. Deste modo, sendo o W um elemento que, quando adicionado, favorece a precipitação de alguns intermetálicos, como a fase sigma, a sua presença pode estar favorecendo uma maior precipitação. Além disso, o maior teor de N na liga UNS S32750, o qual poderia vir a causar uma maior precipitação de Cr_2N nesta liga, é compensado pela fração maior de austenita do material. O teor deste elemento de liga na γ é aproximadamente o mesmo (ao redor de 0,5 %) nos dois materiais.
- A ausência de precipitação no aço UNS S32304 pode ser explicada pelo menor teor de elementos de liga como Cr, Ni, Mo e N desta liga. Neste caso, o potencial termodinâmico disponível para a precipitação de fases intermetálicas é bem menor.

As quantidades de fase precipitadas e os tamanhos são muito pequenos, não sendo possível sua medida e dificultando a sua identificação pela técnica de microscopia ótica.

O efeito de cada passe de soldagem nos aços UNS S32750 e UNS S32760 pode ser explicado como segue. Durante o primeiro passe, a quantidade de fases precipitada foi muito pouca devido ao curto tempo de permanência no intervalo de precipitação. Já, com os passes subsequentes, a quantidade de fase precipitada foi aumentando. Isto pode ocorrer pelo efeito do reaquecimento com a aplicação do novo passe, que favorece a nucleação de novos precipitados e o crescimento dos precipitados já existentes. Mesmo assim, após os três passes não foram encontrados muitos precipitados, uma vez que não são identificáveis com a microscopia ótica.

a)

b)

Figura 34. Microestrutura do aço UNS S32760 simulado no dilatômetro a) 1,0 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. Ataque solução 40 % HNO_3 . 1000X.

a)

b)

Figura 35. Microestrutura do aço UNS S32750 na condição simulada a) 1,0 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. Ataque solução 40% HNO_3 . 1000X.

Com a Microscopia Eletrônica de Varredura, pôde-se confirmar a ausência de precipitação no aço UNS S32304. A Figura 36 mostra a micrografia na simulação de 1,0 kJ/mm, onde a microestrutura corresponde à mesma do metal base.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura, no aço UNS S32750, constatou-se a precipitação no contorno de grão ferrítico e na interface austenita-ferrita. Na Figura 37 apresenta-se as micrografias obtidas no MEV para as simulações nas energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e 0,64 kJ/mm, do aço UNS S32750.

No aço UNS S32760 também se constatou que a precipitação ocorre no contorno de grão ferrítico e nas interfaces austenita-ferrita. Na Figura 38 se mostra o aspecto dos precipitados no contorno de grão ferrítico.

Figura 36. Micrografia do aço UNS S32304 na simulação de ciclos térmicos para a energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. Elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO_3 .

a)

b)

Figura 37. Precipitação no aço UNS S32750 após a simulação de três passes para as energias de soldagem a) 1,0 kJ/mm b) 0,64 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO_3 .

a)

b)

Figura 38. Precipitação no aço UNS S32760 no contorno de grão ferrítico após a simulação dos três passes para as energias de soldagem a) 0,8 kJ/mm b) 0,64 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura. Elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO_3

5.4.1.3 Difração de Raios-X

Após as simulações, os materiais foram dissolvidos e os resíduos foram analisados por difração de Raios-X na câmara Debye-Scherrer e no difratômetro.

O material UNS S32304 dissolveu-se praticamente todo apresentando somente picos de austenita e ferrita. Os difratogramas são como os da condição como-recebido e por tanto não são apresentados.

As Figuras 39 a 41 mostram os difratogramas obtidos nas energias de soldagem de 1,0 kJ/mm, 0,8 kJ/mm e 0,64 kJ/mm no aço UNS S32750. As Tabelas 22 a 24 mostram as indexações correspondentes a esses difratogramas, respectivamente.

Figura 39. Difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.

Tabela 22. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de 1,0 kJ/mm

PICO	ÂNGULO °(2 θ)	DISTÂNCIA	FASES
1	36,840	2,43971	filtro
2	43,507	2,08006	γ (111)
3	44,563	2,03319	α (100)
4	50,577	1,80464	γ (200)
5	64,605	1,44258	α (200)
6	74,276	1,27688	γ (220)
7	81,936	1,1758	α (211)
8	90,051	1,08973	γ (311)
9	95,221	1,04376	γ (222)
10	115,537	0,91134	α (310)

Figura 40. Difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de soldagem de 0,81 kJ/mm.

Tabela 23. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de 0,8 kJ/mm

PICO	ÂNGULO °(2 θ)	DISTÂNCIA	FASES
------	-----------------------	-----------	-------

1	36,889	2,43658	Filtro
2	40,487	2,22796	Cr2N(002)
3	42,805	2,11253	Cr2N(111)
4	43,527	2,07915	γ (111),
5	44,649	2,02947	α (110)
6	49,397	1,84495	Filtro
7	50,664	1,80175	γ (200)
8	56,542	1,62759	filtro
9	66,272	1,41028	filtro
10	69,302	1,35584	filtro
11	74,312	1,27635	γ (220), Cr2N (113)
12	82,04	1,17457	α (211)
13	91,378	1,07734	γ (311)

Figura 41. Difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de soldagem de 0,64 kJ/mm.

Tabela 24. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32750 simulado com energia de 0,64 kJ/mm

PICO	ÂNGULO °(2 θ)	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
------	-----------------------	-----------	-----------

1	36,0725	2,447084601	filtro
2	38,29	2,350591829	Cr ₂ N (110)
3	41,651	2,168354913	Cr ₂ N(111)
4	43,561	2,077607415	γ (111)
5	44,372	2,041499765	α (110)
6	49,468	1,842468271	filtro
7	64,947	1,43581002	α (200)
8	66,322	1,409340255	filtro
9	69,31	1,35570594	filtro
10	74,241	1,277396081	γ (220)
11	81,919	1,176003262	α (211)
12	89,988	1,09033142	γ (311)
13	95,27	1,04335406	γ (2220)
14	98,308	1,019075157	α (220)

No aço UNS S32750 só foram encontrados picos de austenita e ferrita na energias de 1,0 kJ/mm, e de Cr₂N nas energias de 0,81 e 0,64 kJ/mm. Esperava-se uma pequena quantidade de fases intermetálicas precipitadas, uma vez que o tempo de permanência no intervalo de precipitação é muito curto, como foi verificado na Tabela 21.

A precipitação de Cr₂N nas energias de soldagem de 0,64 e 0,8 kJ/mm pode acontecer devido as maiores velocidades de resfriamento durante estes ciclos, em combinação com a sua composição química, já que este aço apresenta o maior teor de nitrogênio (0,30%). Na Figura 42 apresenta-se o diagrama temperatura-tempo-precipitação para esta liga. Neste diagrama pode-se verificar como a precipitação de Cr₂N acontece em tempos curtos, dando inicio após aproximadamente 54 s ao redor de 875°C. Na energia de soldagem de 1,0 kJ/mm também aconteceu a precipitação de fases intermetálicas, que não foram identificadas por difração de Raios-X. Isto pode ser devido a imprecisão experimental na dissolução, obtendo-se uma grande quantidade de matriz no resíduo que mascarou os picos das fases precipitadas. Como a velocidade de resfriamento neste ciclo térmico é menor, o que significa maior tempo no intervalo de temperatura de precipitação. Como foram detectadas fases em energias de soldagem menores, acredita-se que estas fases possam também estar precipitadas nos corpos de prova obtidos com energias de soldagem maiores.

Figura 42. Curva temperatura-tempo-precipitação para vários precipitados observados no aço SAF 2507 (UNS S32750) ⁵

Nos resíduos dos corpos de prova simulados do aço UNS S32760, na energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, foram identificados os picos de máxima intensidade de fase sigma e também picos de Cr_2N . A identificação desta última fase é um pouco ambígua já que todos os picos aparecem superpostos. Nas energias de 0,8 e 0,64 kJ/mm, foram identificados somente os picos de Cr_2N .

Pode ser que as duas fases coexistam. Na energia de 1,0 kJ/mm, por exemplo, a fase sigma precipitada foi suficiente para ser identificada no resíduo. Como o comportamento à precipitação neste aço pode ser parecido com o do aço UNS S32750, as pequenas diferenças que existem na composição, o modificam um pouco. Assim, a presença do W aproxima a curva de precipitação para o eixo de temperatura, como foi mostrado na Figura 13. Desta maneira, foi diminuído o tempo de início de precipitação de fase sigma que, para este aço, foi reportado na literatura como de 70 s³⁵. A precipitação de Cr_2N , na energia de 1,0 kJ/mm, pode se menos favorecida do que a precipitação sigma, devido ao menor teor de nitrogênio (0,26%) deste aço. Contudo, nas energias de 0,64 e 0,8 kJ/mm, as velocidades de resfriamento foram suficientemente rápidas para favorecer a precipitação de Cr_2N em detrimento à fase sigma.

Nas Figura 43, a 45 se mostram os difratogramas dos resíduos sobre o filtro obtidos no difratômetro, dos aços simulados a 1,0kJ/mm, 0,8 kJ/mm e 0,64 kJ/mm.

As Tabela 25 a 27 mostram a indexação dos picos identificados correspondente a cada um dos espectros obtidos.

Figura 43. Difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.

Tabela 25. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de 1,0 kJ/mm

PICO	ÂNGULO °(2 θ)	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
1	36,791	2,44284	Filtro, Cr ₂ N (110)
2	42,366	2,1334	σ (410), Cr ₂ N (111)
3	43,456	2,08238	γ (111), σ (330)
4	44,523	2,03493	α (110)
5	45,847	1,97919	σ (420)
6	46,958	1,93493	σ (411)
7	48,135	1,89033	σ (331)
8	49,334	1,84716	Filtro
9	50,576	1,80467	γ (200)
10	56,411	1,63107	Filtro, Cr ₂ N (112)
11	64,748	1,43974	α (200)
12	66,175	1,41211	Filtro
13	69,236	1,35697	Filtro, Cr ₂ N (300)
14	74,269	1,27698	γ (220), Cr ₂ N (113)
15	81,93	1,17587	α (211)
16	90,173	1,08857	γ (311)
17	98,256	1,01947	α (220)
18	115,52	0,91142	α (310)

Figura 44. Difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de soldagem de 0,81 kJ/mm.

Tabela 26. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de 0,8 kJ/mm

PICO	ÂNGULO °(2TETA)	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
1	37,048	2,42648	filtro, Cr2N(110)
2	40,614	2,22129	Cr2N(002)
3	42,794	2,11305	Cr2N (111)
4	43,721	2,07037	γ (111)
5	44,811	2,02251	α (110)
6	49,567	1,83902	filtro.
7	50,879	1,79463	γ (200)
8	56,74	1,62238	filtro, Cr2N(112)
9	65	1,43476	α (200)
10	66,459	1,40677	filtro, Cr2N(300)
11	69,606	1,35066	filtro.
12	74,524	1,27325	γ (220)
13	82,107	1,17378	α (211)
14	90,308	1,08729	γ (311)
15	95,621	1,04045	γ (222)
16	98,557	1,01716	α (220)

Figura 45. . Difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de soldagem de 0,64 kJ/mm.

Tabela 27. Picos identificados no difratograma do aço UNS S32760 simulado com energia de 0,64kJ/mm

PICO	ÂNGULO °(2q)	DISTÂNCIA	FASES
1	35,796	2,50843	Filtro
2	42,45	2,12937	Cr ₂ N(111)
3	43,471	2,08169	γ(111)
4	44,548	2,03384	α(110)
5	49,312	1,84793	Filtro
6	50,616	1,80334	γ(200)
7	56,387	1,6317	Filtro, Cr ₂ N(112)
8	67,715	1,3837	Cr ₂ N(300)
9	76,053	1,25140	Cr ₂ N(113)
10	83,182	1,16133	α(211)
11	90,363	1,08678	γ(311)
12	98,461	1,01790	α(220)
13	115,587	0,91108	α(310)

Os difratogramas dos resíduos, após a extração eletrolítica e obtidos na câmara Debye-Scherrer, mostraram muita contaminação da fase matriz, não sendo possível uma identificação dos precipitados. Talvez os picos correspondentes ficaram

maskados com os picos da matriz e com a fluorescência, que resultou em uma grande radiação de fundo. No apêndice II são apresentados os difratogramas obtidos.

5.4.1.4 Ensaios de corrosão intergranular

Os resultados dos ciclos simulados concordam com os obtidos nas soldas reais. O aço UNS S32304 não apresentou ataque preferencial nos contornos de grão e interfaces, para nenhuma das energias de soldagem simuladas. Este resultado confirma a ausência de fases precipitadas ricas em cromo nos contornos de grão e interfaces. Na Figura 46 é apresentado o resultado deste ensaio para uma energia de soldagem de 1 kJ/mm.

Os aços UNS S32750 e UNS S32760 apresentaram ataque preferencial em alguns contornos de grão ferríticos, o que pode levar a pensar na presença de fases precipitadas ricas em cromo nessas regiões. O aço UNS S32760 apresentou maior quantidade de contornos atacados do que o aço UNS S32750. Na Figura 47 e Figura 48 são apresentados os resultados deste ensaio nos aços UNS S32750 e UNS S32760, para as energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e 0,6 kJ/mm.

Figura 46. Micrografia do aço UNS S32304 simulado à energia de 1 kJ/mm submetido a ensaio de corrosão intergranular. 500X.

a)

b)

Figura 47. Micrografia do aço UNS S32750 submetido a ensaio de corrosão intergranular. a) 1kJ/mm b)0,6 kJ/mm. 500X

a)

b)

Figura 48. Micrografia do aço UNS S 32760 submetido a ensaio de corrosão intergranular. a) 1 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. 500X.

5.4.2 Simulação no equipamento Gleeble®

5.4.2.1 Simulação de ciclos térmicos

Os ciclos reais obtidos no equipamento Gleeble® foram muito ajustados aos ciclos teóricos, como pode-se observar da Figura 49 onde são apresentados os ciclos reais e teóricos para as energias de soldagem de 1,0kJ/mm, 0,8kJ/mm e 0,64 kJ/mm. Observa-se que as curvas dos ciclos reais e teóricos se superpõem completamente.

a)

b)

c)

Figura 49. Ciclos térmicos simulados no equipamento Gleeble® na energia de soldagem de a) 1 kJ/mm, b) 0,8 kJ/mm e c) 0,64 kJ/mm no ponto de interesse.

5.4.2.2 Análise microestrutural

Na microestrutura observada no microscópio ótico nos aços UNS S32750 e UNS S32760, achou-se contornos de grão ferríticos mais atacados, mostrando possível precipitação nesse lugares. Encontrou-se também maior quantidade de contornos atacados quanto maior a energia de soldagem.

Notou-se que o aço UNS S32760 apresentou maior quantidade de contornos atacados do que o aço UNS S32750. Isto pode-se verificar das Figura 50 e Figura 51 onde se mostram as micrografias dos aços UNS S32750 e UNS S32760 simulados no equipamento Gleeble®, nas energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e de 0,64 kJ/mm.

Já no aço UNS S32304 não se achou nenhum indício de precipitação, sendo a microestrutura similar à da condição como-recebido. Isto pode-se observar nas micrografias da Figura 52.

Aqueles contornos que apareciam mas atacados na microscopia ótica foram observado no microscópio eletrônico de varredura para confirmar a presença de precipitados nesses lugares. A micrografia da Figura 53 mostra os precipitados para o aço UNS S32750 nos contornos de grão ferrítico, nas energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e 0,64 kJ/mm, e a micrografia da Figura 54 mostra os precipitados do aço UNS S32760 nas energias de 1,0 kJ/mm e 0,64 kJ/mm.

Estes resultados mostram total correspondência com aqueles apresentados na simulação de ciclos térmicos no dilatômetro. Assim, o comportamento quanto a precipitação de fases discutido no item 5.4.1.3 é também valido nesta simulação.

A comparação entre a simulação feita no dilatômetro e a simulação no equipamento Gleeble® permite concluir que não há nenhuma diferença na precipitação de fases em ambas técnicas. Este fato reforça a idéia de que a defasagem de tempo entre o ciclo térmico simulado e o real não afetou a microestrutura.

a)

b)

Figura 50. Microestrutura do aço UNS S32750 simulado no equipamento Gleeble® a) 1,0 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. Ataque eletrolítico solução 40 % HNO_3 . 1000X

a)

b)

Figura 51. Microestrutura do aço UNS S32760 simulado no equipamento Gleeble® a) 1,0 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. Ataque eletrolítico solução 40 % HNO_3 . 1000X

a)

b)

Figura 52. Microestrutura do aço UNS S32304 simulado no equipamento Gleeble® a) 1,0 kJ/mm b) 0,6 kJ/mm. Ataque eletrolítico solução 40 % HNO_3 . 1000X

a)

b)

Figura 53. Precipitação no contorno de grão ferrítico do aço UNS S32750 simulado nas energias de soldagem de a) 1,0kJ/mm e b) 0,64 kJ/mm. MEV elétrons secundários. Ataque eletrolítico em solução de 40% HNO_3 .

a)

b)

Figura 54. Precipitação em contorno de grão ferrítico no aço UNS S32760 simulado na energia de soldagem de a) 1,0 kJ/mm e b) 0,64 kJ/mm.

Foi feita microanálise química por EDS no aço UNS S32750 e UNS S32760. Os espectros de composição são mostrados na Figura 55. E as composições químicas

correspondentes são dadas na Tabela 28. Nesta tabela pode-se notar que são fases ricas em cromo, e sua composição é próxima a da fase σ medida nos aços tratados. É preciso ressaltar que o tamanho das fases é muito pequeno e a análise de composição química pode ter influência da fase matriz.

a)

b)

Figura 55. Espectro de composição de fases precipitadas em contorno de grão ferrítico de ciclos simulados com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm para a) UNS S32750 e b) UNS S32760.

Tabela 28. Composição química das fases precipitadas em contorno de grão ferrítico de ciclos simulados correspondente aos espectros da Figura 55

	UNS S32750	UNS S32760
Cr	29,28	34,40
Fe	60,23	54,13
Ni	4,49	5,29
Mo	5,7	5,21
Si	0,3	-
W	-	0,97

Foi observado o comportamento quanto a precipitação após cada passe de soldagem simulado. Encontrou-se nos aços UNS S32750 e UNS S32760 que após o primeiro

passos foram poucos os precipitados encontrados, já durante o segundo passo a quantidade aumentou e aumentou mais ainda durante o terceiro passo.

Quanto as energias de soldagem foi achada maior intensidade de precipitação para 1,0 kJ/mm, seguida de 0,8 kJ/mm e de 0,64 kJ/mm.

Com relação aos tipos de aços superduplex, o aço UNS S32760 apresentou maior precipitação que o aço UNS S32750.

5.4.2.3 Microscopia eletrônica de Transmissão.

Foram analisados em microscopia eletrônica de transmissão corpos de prova simulados no equipamento Gleeble®, nas energias de soldagem de 1,0kJ/mm dos aços UNS S32750 e UNS S32760. Como a quantidade de contornos nos quais se observaram precipitados, eram poucos, decidiu-se fazer a análise nas energias de 1,0 kJ/mm, onde foi observada a maior quantidade de precipitados.

No aço UNS S32750, não foi possível identificar fases precipitadas, devido à quantidade limitada de corpos de prova.

No aço UNS S32760, a MET permitiu revelar a presença de precipitados no contorno de grão ferrítico. A identificação destes precipitados foi feita por difração de elétrons de área selecionada. Estes precipitados foram identificados como fase sigma.

Na Figura 56 mostra-se como exemplo uma fotografia de MET em campo claro junto com os padrões de difração de elétrons das fases presentes. Nesta figura a fase sigma tem o eixo de zona $[10\bar{1}]$ e a ferrita tem o eixo de zona $[113]$.

Estas observações do MET confirmam a presença de fase sigma precipitada durante os ciclos de soldagem no aço UNS S32760, como foi discutido no item 5.4.1.3.

Figura 56. Partícula de fase sigma precipitada no contorno de grão ferrítico do aço UNS S32760 simulado na energia de soldagem de 1,0kJ/mm. MET- Imagem em campo claro. Padrão de difração de elétrons das fases presentes. 50.000X.

5.4.2.4 Corrosão por pites

Nos testes de polarização cíclica foram determinados o potencial de pite (E_{pite}) e o potencial de proteção (E_{pp}). Na Tabela 29 são apresentados os resultados para os materiais no estado como-recebido.

Tabela 29. Potenciais de pite e de proteção para os materiais no estado como-recebido. Referência ao ECS

Material	E_{pite} (mV, ECS)	E_{pp} (mV, ECS)
UNS S32304 (25°C)	487± 73	-117±41
UNS S32750 (50°C)	1008±210	299±284
UNS S32760 (50°C)	1030±106	409±138

Foram obtidos os índices de resistência ao pite teóricos de cada material, os quais estão em função da composição química do material no índice equivalente de resistência ao pite (PREN ou PREW)⁴:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 16 \text{ N}$$

$$\text{PREW} = \text{Cr} + 3,3(\text{Mo} + 0,5 \text{ W}) + 16 \text{ N}$$

Os valores são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Índices de resistência ao pite dos materiais segundo a composição química.

MATERIAL	PREN	PREW
UNS S32304	25,23	-
UNS S 32750	42,5	-
UNS S 32760	-	43,5

Comparando os valores das Tabela 29 e Tabela 30, observa-se como os valores obtidos experimentalmente concordam com os valores teóricos, sendo que o aço menos resistente à corrosão por pite é o UNS S32304.

Ogawa e colaboradores⁶² em seu trabalho realizado no aço 25%Cr-7%Ni-3%Mo-0,3%N com adições de diferentes teores de W observaram como a adição de W melhora a resistência à corrosão por pites. No entanto, observou-se que os valores médios dos potenciais de pite obtidos para os aços UNS S32750 e UNS S32760 são equivalentes.

Os materiais nas condições de simulação de ciclos térmicos, apresentaram os potenciais de pite e de proteção como se mostra na Tabela 31.

Tabela 31. Potenciais de pite e de proteção para os materiais nas condições simuladas. Referência ao ECS.

MATERIAL e CONDIÇÃO		Ep _{ite} (mV, ECS)	E _{pp} (mV, ECS)
UNS S32304 (25 °C)	1kJ/mm	481±24	-164±10
	0,8kJ/mm	459±32	-151±41
	0,6kJ/mm	531±37	-150±24
UNS S32750 (50°C)	1kJ/mm	1083±11	-93±14
	0,8 kJ/mm	1110±10	-67±7
	0,6 kJ/mm	1073±25	-90±18
UNS S32760 (50°C)	1 kJ/mm	1060±17	256±46
	0,8kJ/mm	1053±25	250±29
	0,6kJ/mm	1090±17	307±130

As curvas típicas dos testes de polarização cíclica obtidos para cada material em cada condição de simulação são mostradas nas Figura 57, Figura 58 e Figura 59.

O formato da curva é típico de comportamento de materiais passivos, e não sofreu alteração quando submetidos às diferentes condições de ciclos térmicos.

Na curva de subida de potencial, observam-se flutuações na corrente, as quais podem ser explicadas pela formação de pites instáveis, quer dizer, a quebra da película passiva que dá lugar à formação de pites, os quais repassivam rapidamente.

A análise estatística dos dados apresentados na Tabela 31, através de análise de variância com nível de significância de 1%, mostrou que em cada um dos materiais, os valores médios de potenciais de pite e de proteção com as três energias de soldagem são equivalentes. Foram observadas quantidades crescentes de fases precipitadas com o aumento da energia de soldagem. Esta variação não foi suficiente para mudar o potencial de pite de uma condição simulada para as outras.

A comparação dos potenciais de pite e de proteção entre os materiais nas condições simuladas, mostrou que o aço UNS S32304 apresenta os valores mais baixos. Este comportamento era esperado por ser um material isento de molibdênio. O molibdênio é um dos elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite dos aços duplex. Notou-se também que o potencial de pite na condição simulada em nada mudou com respeito à condição como-recebida.

Na Figura 60 pode-se observar que os pites são de grande tamanho, não se podendo determinar o local de início do pite. O baixo valor do potencial de proteção indica a dificuldade do material para ser repassivado. Por isso o tamanho dos pites observados.

Figura 57. Curvas de polarização cíclica para o aço UNS S32304 nas condições simuladas a) 1 kJ/mm b) 0,8 kJ/mm c) 0,64 kJ/mm

Figura 58. Curvas de polarização cíclica para o aço UNS S32750 nas condições simuladas a) 1 kJ/mm b) 0,8 kJ/mm c) 0,64 kJ/mm

Figura 59. Curvas de polarização cíclica para o aço UNS S32760 nas condições simuladas a) 1 kJ/mm b) 0,8 kJ/mm c) 0,64 kJ/mm

Figura 60. Aspectos de pites no aço UNS S32304 simulado a) 1,0 kJ/mm b) 0,8 kJ/mm c) 0,6 kJ/mm. Microscopia Ótica. Ataque eletrolítico 40 % HNO_3 .

Os aços UNS S32750 e UNS S32760 nas condições simuladas apresentaram potenciais de pite equivalentes. Isto pode ser devido a que estes dois aços tem praticamente a mesma composição química, fazendo como o seu comportamento à corrosão seja bastante similar. Encontrou-se também que não houve variação dos potenciais de pite na condição como-recebida (Tabela 29), o que poderia ser explicado pela pouca quantidade de fases precipitadas nas diferentes energias de soldagem. Foi reportado na literatura⁶³ que a quantidade crítica de fase sigma precipitada para afetar à resistência à corrosão é de 4% para tamanho de partícula de 1 micron. No caso aqui estudado a quantidade de fase precipitada parece ser muito menor do que esse valor. Isso talvez explica porque o potencial de pite nas condições simuladas se manteve equivalente ao da condição como-recebida.

No que se refere aos potenciais de proteção encontrou-se que o aço UNS S32750 tem menor valor do que o UNS S32760, mostrando que foi mais difícil de repassar. O valor de potencial de repassivação no UNS S32750 foi mais baixo do que o esperado. Este fato pode ser explicado pela presença de macrosegregação no meio da chapa, como consequência do processo de fabricação. A região ao redor destas fases é pobre em cromo. Uma vez iniciado o pite, este cresce muito, sendo difícil de repassar. Na parte do material onde não havia segregação, observou-se que os pites são pequenos como se mostra na Figura 61. Eles tem a tendência de se iniciar nos contornos de grão ferríticos, onde foram observadas fases precipitadas, crescendo para o interior da ferrita.

Também se observaram-se pites iniciando nas interfaces austenita/ferrita. Neste caso o pite cresceu para o interior da austenita, que é a fase menos resistente.

O potencial de repassivação no aço UNS S32760, mostrou uma queda para as condições simuladas, se comparadas com a condição como-recebido. Isto na realidade reflete a dificuldade na repassivação do material. Como consequência apareceram uma grande quantidade de pites nucleados e de tamanho pequeno.

Observou-se que os sítios preferenciais para a nucleação de pites foram os contornos de grão ferríticos onde aparecem fases precipitadas. Os pites cresceram no interior da ferrita. Também observaram-se pites nucleando nas interfaces austenita/ferrita, e crescendo no interior da austenita. A Figura 62 apresenta micrografias do aço UNS S32760 mostrando o aspecto dos pites para as energias de 1,0 kJ/mm e 0,64 kJ/mm. As observações no microscópio eletrônica de varredura, permitiram verificar que os pites nucleam nos lugares onde tem fases precipitadas, como pode-se ver na Figura 63.

Figura 61. Aspectos dos pites no aço UNS S32750 simulados nas energias de soldagem a) 1kJ/mm b)0,8 kJ/mm c)0,6 kJ/mm. Microscopia Ótica. Ataque Eletrolítico 40% HNO_3 .

Figura 62. Aspectos dos pites no aço UNS S32760 simulados nas energias de soldagem a) 1kJ/mm b)0,6 kJ/mm. Microscopia Ótica. Ataque eletrolítico 40% HNO_3 .

Figura 63. Pites nucleando no contorno de grão ferrítico no local onde tem fases precipitadas, no aço UNS S32760 com energia de soldagem de 0,6 kJ/mm. Microscopia Eletrônica de Varredura, imagem de elétrons secundários. Ataque eletrolítico 40% HNO_3 .

5.5 COMPARAÇÃO ENTRE SOLDAS REAIS E CICLOS SIMULADOS COM O DILATÔMETRO E O EQUIPAMENTO GLEEBLE®.

Pôde-se observar que os ciclos térmicos simulados tanto no dilatômetro como no equipamento Gleeble® tiveram um bom acordo com os das soldas reais.

Quanto as microestruturas, da Figura 31, Figura 34 a 38 e Figura 50 a 54, constatou-se a precipitação de fases contorno de grão ferrítico e nas interfaces austenita/ferrita. Verificou-se que se tratava de fases ricas em cromo, como mostraram as análises químicas nos ciclos simulados no equipamento Gleeble®. Constatou-se pelo ensaio de corrosão intergranular nas soldas reais e ciclos simulados no dilatômetro que apresentaram corrosão localizada em alguns contornos de grão ferríticos e em interfaces austenita/ferrita.

Encontrou-se que as fases precipitadas durante a soldagem nos aços UNS S32750 e UNS S32760 foram fase sigma e possivelmente Cr_2N , os quais foram identificados pela difração de Raios-X, embora nos tratamentos térmicos encontrou-se a presença da fase χ . Isto pode ser explicado pelo fato que a fase χ tem o cotovelo da curva em C em temperaturas menores do que da fase σ (foi verificado para o aço UNS S32750

que o cotovelo da curva em C fase χ está a 850°C enquanto o da fase sigma está a 925°C)³³. O valor obtido para a fase sigma está mais próximo da temperatura máxima atingida durante a simulação dos ciclos térmicos.

Tanto nas simulações feitas no dilatômetro como nas simulações feitas no equipamento Gleeble®, observou-se que a quantidade de fases precipitadas durante o primeiro passe eram poucas, mas aumentavam durante o segundo e o terceiro passe. Isto é consequência do reaquecimento promovido pelos passes sucessivos, que favorecem o crescimento das fases já nucleadas e a nucleação de novas fases.

Após os três passes, a quantidade de contornos atacados foram poucos, pois o tempo total de permanência no intervalo de precipitação (700 °C-950°C) foi curto e portanto, esperava-se pouca precipitação de fases intermetálicas.

Quanto às energias de soldagem, encontrou-se tanto nas soldas reais como nos ciclos simulados no dilatômetro e no equipamento Gleeble®, que quanto maior a energia de soldagem, maior a quantidade de precipitados. Assim a maior precipitação aconteceu na energia de 1,0 kJ/mm, seguida de 0,8 kJ/mm e de 0,64 kJ/mm. Este fato está relacionado ao fato de que quanto maior a energia de soldagem, a velocidade de resfriamento é menor e, portanto, o tempo de permanência no intervalo de temperaturas onde acontece a precipitação de fases é maior.

Nas soldas reais como nos ciclos simulados no dilatômetro e no equipamento Gleeble®, o aço que teve maior precipitação foi o UNS S32760, seguido do UNS S32750 e o aço UNS S32304 não teve precipitação nenhuma. Estes resultados podem ser consequência da composição química. Embora os aços UNS S32750 e UNS S32760 tenham composições químicas similares, a presença do W no último faz com que seja mais propenso à precipitação de fases como a sigma. No aço UNS S32304 a não precipitação pode ser devida a ausência do molibdênio, que tem sido reportado na literatura como um dos elementos que mais favorece a precipitação de sigma.

Os ensaios de corrosão intergranular e de polarização cíclica, não podem ser comparados. Seus resultados são complementares enquanto a avaliação das propriedades de resistência à corrosão dos materiais com fases precipitadas.

Nos ensaios de corrosão intergranular tanto nos materiais simulados como nos materiais soldados foram achados nos aços UNS S32750 e UNS S32760 contornos de grão ferríticos e interfaces austenita/ferrita preferencialmente atacados. Isto é um indício da presença de fases precipitadas ricas em cromo nesses lugares.

Já os testes de polarização cíclica foram aplicados nos materiais simulados no equipamento Gleeble®, não tendo como compará-los. É importante destacar que foi

feita uma tentativa de aplicar ensaios de polarização cíclica nos materiais simulados no dilatômetro, mas não foi possível devido ao tamanho reduzido dos corpos-de-prova, que produziu uma forte corrosão em frestas, como consequência da pequena área disponível em comparação como o seu perímetro.

6. CONCLUSÕES

Do trabalho experimental feito nesta pesquisa chegaram-se às seguintes conclusões:

- Nos tratamentos térmicos a 850 °C, mesmo no tempo mais longo (24 horas), não foi observada a precipitação de fases intermetálicas no aço UNS S32304.
- Foram observadas nos aços UNS S32750 e UNS S32760 a precipitação de fase sigma e fase chi nos tratamentos térmicos a 850 °C durante 35 minutos e duas horas. O aço UNS S32760 foi o que maior quantidade de fase sigma precipitou. Isto foi atribuído ao W, já que os aços UNS S32750 e UNS S32760 tem composições similares equivalentes, exceto pelo W que está presente no UNS S32760.
- A precipitação de fase sigma e fase chi nos aços UNS S32750 e UNS S32760 tratados termicamente aconteceu nas interfaces austenita-ferrita crescendo para dentro da ferrita.
- As microestruturas obtidas nas simulações de ciclos térmicos no dilatômetro e no equipamento Gleeble[®] foram equivalentes às microestruturas nas soldas reais. Portanto, é valido realizar estudos microestruturais a partir de simulações térmicas da ZACTB.
- Nas simulações de ciclos térmicos, a maior precipitação acontece nas maiores energias de soldagem. Assim, constatou-se a maior precipitação na energia de 1,0kJ/mm e a menor precipitação na energia de 0,64 kJ/mm.
- Nos ciclos térmicos simulados, encontrou-se que o aço que teve maior precipitação foi o UNS S32760, seguido do UNS S32750. O aço UNS S32304 não teve precipitação de nenhuma fase intermetálica.
- O aço UNS S32760 submetido a simulação de ciclos térmicos de soldagem precipitou fase sigma (1 kJ/mm) e nitretos de cromo (Cr₂N) (0,64 e 0,8 kJ/mm). Os lugares preferenciais observados de precipitação foram os contornos de grão ferríticos.

- O aço que tem menor resistência à corrosão por pite é o UNS S 32304, seguido do UNS S32750 e o UNS S32760, sendo que nestes dois últimos os potenciais de pite se encontram muito próximos.
- Quanto aos potenciais de pite, não se observou variação nenhuma dos materiais na condições simuladas relativas às condições como-recebida. Já os potenciais de proteção sofreram uma queda nas condições simuladas nos aços UNS S32750 e UNS S32760. O aço UNS S32304 manteve, nas condições simuladas, os baixos valores de potencial de pite e de proteção observados na condição como-recebida.
- O comportamento à resistência à corrosão por pite não mudou com a variação da energia de soldagem, pois tanto os potenciais de pite como de proteção em cada um dos materiais com as diferentes energias permaneceram muito próximos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Desenvolvimento de métodos eletroquímicos para extração de precipitados em AID e AISD com diferentes reagentes, visando a diminuição dos tempos de dissolução com a total dissolução da amostra a eliminação da contaminação da fase matriz, garantindo a não dissolução da fase sigma.
- Determinação da fração mínima de fases intermetálicas em AID e AISD soldados, sem afetar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.
- Aprofundar as análises das fases que precipitam na ZAC de AID e AISD soldados, empregando microscopia eletrônica de transmissão
- Analisar o comportamento à corrosão localizada com os passes sucessivos.

**ANEXO: LINEARIZAÇÃO GRAFICA DOS CICLOS TERMICOS DE SOLDAGEM
SIMULADOS**

Energia de soldagem	Linearização
1 kJ/mm	<p>T=500°C (v=37°C/s), T=597 (v=194) T=701°C (v=172°C/s), T=799°C (v=132°C/s), T=900°C (v=75°C/s), T=950°C (v=35°C/s), T=950°C (t=3 s), T=800°C (v=14°C/s), T=700°C (v=11°C/s), T=600°C (v=14°C/s), T=500°C (v=4°C/s), T=400°C (v=825°C/h), T=300°C (v=376°C/h), T=300°C (t=210s), T=504°C (v=33°C/s), T=603°C (v=164°C/s), T=698°C (v=147°C/s), T=803°C (v=111°C/s), T=927°C (v=56°C/s), T=927 (t=3 s), T=800°C (v=13°C/s), T=700°C (v=10°C/s), T=600°C (v=6.5°C/s), T=500 (v=1344°C/h), T=400°C (v=659°C/h), T=300°C (v=271°C/h), T=300°C (t=210 s), T=503°C (v=33°C/s), T=603°C (v=144°C/s), T=701°C (v=122°C/s), T=800°C (v=82°C/s), T=873°C (v=42°C/s), T=873°C (t=3 s), T=800 (v=12°C/s), T=700°C (v=11°C/s), T=600°C (v=7 °C/s), T=500°C (v=1379 °C/h), t=400°C (V=648°C/H), T=300 °C (V=245°C/h)</p>
0.8 kJ/mm	<p>T=507 °C (v=39°C/s),T=599 (v=263°C/s),T=699 (v=249°C/s) T=800°C(v=204°C/s), T=899°C (v=124°C/s), T=951 (v=61°C/s),T=951°C (t=2 s), T=800°C(v=21°C/s), T=700 (v=17°C/s), T=600°C (v=11°C/s), T=500°C (v=7°C/s), T=400°C (v=4°C/s), T=300°C(v=561°C/h), T=300°C (t=210 s),T=499°C (v=36°C/s),T=598 (v=198 °C/s) T=697°C (v=180°C/s), T=799°C (v=137°C/s), T=910°C(v=68°C/s), T=910°C (t=2 s), T=780°C (v=19°C/s), T=700°C (v=15°C/s), T=600°C(v=10°C/s), T=500°C (v=6°C/s), T=400°C (v=1011°C/h), T=300°C(v=395°C/h), T=300°C (t=210 s), T=505°C(v=34°C/s),T=603°C (v=165°C/s), T=702°C (v=141°C/s), T=801°C (v=91°C/s), T=851°C (v=47°C/s), T=851°C (t= 2 s), T=800°C(v=17°C/s), T=700°C (v=16°C/s),T=600°C (v=11°C/s), T=500°C (v=6°C/s), T=400°C(v=993°C/h), T=300 (v=356°C/h).</p>
0.64 kJ/mm	<p>T=510°C (v=43°C/s), T=592°C(v=327°C/s), T=706°C (v=326°C/s), T=805°C (v=284°C/s),T=901°C (v=192°C/s), T=950°C(v=103°C/s), T=950°C (t= 2 s), T=901°C(v=35°C/s), T=801°C(v=34°C/s), T=701 °C (v=26°C/s), T=600 (v=17°C/s), T=500°C (v=11°C/s), T=400°C (v=6°C/s), T=300(v=883°C/h), T=300°C (t=210 s), T=500°C (v= 37°C/s),T=597°C (v=215°C/s), T=701 (v=190°C/s), T=799°C (v=130°C/s), T=863°C (v=69°C/s), T=863°C (t=2 s), T=800°C(v=25°C/s), T=700°C (v=24°C/s), T=600°C(v=16°C/s), T=500°C (v=9°C/s), T=400 °C (v= 4°C/s), T=300°C(v=616°C/h), T=300°C (t=210s), T=501°C (v=34°C/s), T=600°C (v=166°C/s), T=700°C (v=132°C/s), T=797°C (v=70°C/s), T=797°C (t=2s), T=700°C (v=22°C/s), T=600°C(v=17°C/s), T=500°C (v=9°C/s), T=400°C (v=4°C/s), T=300°C (v=554°C/h) °C</p>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

-
- ¹ FOLKHARD, Erich. **Welding Metalurgy of Stainless Steels**. Springer-Verlag Wien, New York, 1988.
 - ² BAESLACK W, LIPPOLD J.C. Phase transformation behavior in duplex stainless steels weldments. **Metal construction**. V. 20, n. 1, p.26R-31R, 1988.
 - ³ CHARLES, J. Why and where duplex stainless steel. In Conference Duplex Stainless steels 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997, pp 29-42.
 - ⁴ BONNEL, J.M.; PEASE, N.C.; ATAMERT, S. Welding superduplex stainless steels with flux-cored and metal cored wires. In: Stainless Steel World 99 Conference. **Proceedings**. 1999, pp 219-36.
 - ⁵ NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. **Materials science and Technology**. V8, n8, pp 685–700, 1992.
 - ⁶ SOLOMON, H D.; DEVINE, T.M. Duplex stainless steels-a tale of two phases. In: Conference Duplex Stainless Steels 1984. **Proceedings**. Ohio, 1984, pp 693-757.
 - ⁷ COMBRADE, P. AUDOUARD, P.P. Duplex stainless steels and localized corrosion resistance. . In: Conference Duplex Stainless Steels'91. Beaune Bourgogne, France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, pp 257-81.
 - ⁸ BERNHARDSSON,S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91. Beaune Bourgogne, France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, pp 185-210.
 - ⁹ AUDOUARD, JEAN-PIERRE. Corrosion performance of duplex stainless steels for kraft pulp digesters application. In: Conference Duplex Stainless Steel 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997. Pp 565-72.
 - ¹⁰ DELBLANC BAUER, A.; LUNDELL, U.; ERIKSSON, H. Presentation of corrosion data for end-users. In: Conference Duplex Stainless Steel 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997. Pp 573-83.
 - ¹¹ FRUYTIER, D.J.A Industrial experiences with duplex stainless steel related to their specific properties. In: Conference Duplex Stainless Steels'91. Beaune Bourgogne, France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, pp 497-509
 - ¹² Heat Flow in Welding. **Welding Handbook**. V1. Pp 68.
 - ¹³ GRONG, OYSTEIN. **Metallurgical modelling of welding**. The Institute of Materials, London,1994.
 - ¹⁴ ROSENTHAL, D. Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting. **The Welding Journal**, v.20, n.5, pp 220s-34s, 1941.

-
- ¹⁵ MYHR, O.R.; GRONG, O. Dimensionless maps for heat flow analyses in fusion welding. **Acta Metallurgica Materialia**, v 38, n3, p 449-60,1990.
- ¹⁶ GRANJON, H. **Fundamentals of welding metallurgy**. Abington publishing, Cambridge, 1991.
- ¹⁷ TERASAKI, T; GOOCH, T.G. Prediction of cooling time for ferrite-austenite transformation in duplex stainless steels. **ISIJ international**. V. 35, n. 10, p. 1272-76, 1995.
- ¹⁸ HILKS, JAN; BEKKERS; KAREL. Welding duplex stainless steels. **Welding Journal**. V. 74, n. 11, p 51-4, 1995.
- ¹⁹ LIPPOLD, J.C; BRANDI, S; VAROL, I, BAESLACK, W.A. Heat-affected zone microstructure and properties in commercial duplex stainless steels. In: Fourth International Conference Duplex Stainless Steels. **Proceedings**. Glasgow, Scotland, 1994, paper 116.
- ²⁰ HORVART, W.; PRANTL, W.; WERNMER, E.; STÜWE, H.P. Influence of thermal cycling on the microestruture of a ferritic-austenitic Duplex Stainless Steels. **Materials Characterization**, v.34, n.4, p 277-85,1995.
- ²¹ GOMEZ DE SALAZAR, J.M.; URENA,A.; ALVAREZ, M.J. TIG Welding of Uranus 45N Duplex Stainless steel: Changes in microestruture and properties. **Welding International**, v.12, n.7, p 548-58,1998.
- ²² ATAMERT,S; KING, J.E. Super duplex stainlees steels. Part I.Heat affected zone microestrutres. **Materials science and technology**. V8,n 10, p 896-911. 1992.
- ²³ FRANCIS, R. Discussion on a influence de sigma-phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel. **British Corrosion Journal**. V27,n4, pp319-20.1992.
- ²⁴ POTGIETER,J.H.; CORTIE, M.B. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v.26, n.3, pp 155-65. 1991.
- ²⁵ ROSCOE, C.V.; GRADWELL, K.J.; LORIMER, G.W. Struture/properties relation ships in a series of duplex stainless steels. In: Stainless Steels'84. **Proceedings**. Goteborg, 1984, p 563-77.
- ²⁶ KARLSSON, L; RYEN, N; PAK, S. Precipitation of intermetallic phase in 22%Cr duplex stainless steels weld metals. **Welding Journal**. V. 74, n. 1, p. 28s-40s, 1995.
- ²⁷ JOSEFSSON, et al. Phase transformation in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment. In: Conference Duplex Stainless Steels'91. Beaune Bourgogne, France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 67-78
- ²⁸ BARBOSA, C.A. et al. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. **Metalurgia & Materiais**, v.32, n.227, p 669-73, 1976.

-
- ²⁹ BRANDI, S.D. **Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W.Nr. 1,4462 (UNS S31803).** São Paulo, 1992, 265 p. Tese (Doutorado)-Departamento de Eng. Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ³⁰ KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Efeito da fase sigma na resistência a corrosão de aços inoxidáveis duplex. In: 51 congresso da ABM, v.3. Porto Alegre, 1996. **Anais.** Porto Alegre, ABM, 1996. p581-99.
- ³¹ WILMS, M.E.; GADJIL, V.J.; KROUGMAN, J.M; KOISTER, B.H. The effect of σ -phase precipitation at 800 °C on the mechanical properties of a high alloyed duplex steel. **Materials at high temperatures**, v 9, n. 3, pp 160-66 , 1991
- ³² RAVINDRANTH, K.; MALHOTRA, S.N. The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chormium-5 nickel duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v.37,n.1,p121-32,1995.
- ³³ NILSSON, J.O. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In: Conference duplex stainless steel 97. **Proceedings.** The Netherlands, 1997. pp 73-82.
- ³⁴ KARLSSON, L. Duplex stainless steel weld metals- effects of secondary phases. In: Conference duplex stainless steel 97. **Proceedings.** The Netherlands, 1997. pp 43-71.
- ³⁵ ATAMERT, S.; KING J.E. Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of materials science letters.** V12, n 14, p 1144-47, 1993.
- ³⁶ LEE, H; YOO, H; LEE, H.M. Effect of tungsten additions on simulated heat zone toughness in 25%Cr base super duplex stainless steels. **Materials science and technology.** V14, n 1, pp 54-60,1998.
- ³⁷ LEE, Y.H.; KIM, Y.D.; LEE, Y.D.; KIM, K.Y. Effects of W substitution on σ and χ precipitation and toughness in duplex stainless steels. **Materials science and technology.** V14, n 8, pp 757-764. 1998.
- ³⁸ KIM, S.B. ; PAIK, K-Y.;KIM,Y-G. Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering**, A247, p 67-74, 1998
- ³⁹ AHN, Y.S.; KANG J.P. Effect of aging treatment on microestructure and impact properties of tungsten substitues 2205 duplex stainless steel. **Materials science and technology.** V16,n 4, pp 382-88, 2000.
- ⁴⁰ KIM, K.T.; LEE, Y. H.; LEE, Y.D. Effect of partial substitution of W for Mo on the intermetallic phase precipitation in super duplex stainless steels. In: Duplex, stainless steels 97. Netherlands, 1997. **Proceedings.** Netherlands, 1997, pp 903-9.
- ⁴¹ HERTZMAN,S; HUHTALA, T; KARLSSON, K; NILSSON, J.O; NILSSON, M;PETTERSSON-J, R, WILSSON ,A. Microestructure-property relations of

Mo-and W-alloyed super duplex stainless weld metals. **Materials science and Technology**. V13, n 7. 1997. pp 604-13.

- ⁴² MORI,T.; KONDO,K.;IGARASHI, M.;MURATA, I.; HORIUCHI,K. Effects of alloying elements on sigma-related phase precipitation in superduplex stainless steels. In: Duplex, stainless steels 97. Netherlands, 1997. **Proceedings**. Netherlands, 1997, pp 915-22.
- ⁴³ MIURA,M.; KUDO,T.; TSUGE,H.; KOSO,M.; KOBAYASHI,T. Effect of chemical composition on microstructure, mechanical and corrosion properties of duplex stainless steels weldment. In: Duplex, stainless steels'86. **Proceedings**. The Hague, 1986, pp 319-25.
- ⁴⁴ LILJAS,M.; QVARFORT, R. Influence of nitrogen on weldments in UNS S31803. In: Duplex, stainless steels'86. **Proceedings**. The Hague, 1986, pp 244-56
- ⁴⁵ HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.;LINDENMO,M. Microestructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steels after welding treatments. In: Duplex, stainless steels'86. **Proceedings**. The Hague, 1986, pp 257-67.
- ⁴⁶ RAMIREZ LONDOÑO, A.J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. São Paulo, 1997. 151 p. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ⁴⁷ RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J; BRANDI, S.D. Aplication of punctual heat source discrete distribution to simulate multipass welding of duplex stainless steels. In: 80th Annual AWS Welding and Fabrication Convention, Abril 12-15, 1999, St. Louis-MO, **Proceedings**. USA, AWS, 1999.
- ⁴⁸ ASTM. **Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. Annual book of ASTM standard**. Annual book of ASTM standards. E 562-89, p 589-94.
- ⁴⁹ ASTM. **Standard practice for electrolyc extraction of phases from Ni an Ni-Fe base superalloys using a Hydrocloric-methanol electrolite**. Annual book of ASTM Standards. Section 3,1991. E963-83, p763-65.
- ⁵⁰ KNY, E. On the metodology of phase extraction in Ni-Base Superalloys. **Praktische Metallographie**, v.13, p 549-65,1976.
- ⁵¹ ANDREWS, K.W.; HUGHES,H. The isolation, separation and identification of microconstituentes in steels. **ASTM STP 393**, P 3-21, 1966.
- ⁵² BURKE, K. Chemical extraction of refractory inclusions from iron and Nickel-base alloys. **Metallography**, v. 8, p 473-88, 1975.
- ⁵³ DONACHIE, M.J.,Jr; KRIEGE, O.H. Phase extraction and analysis in superalloys-summary of investigations by ASTM comitee E=4 Task Group. **Journal of materials**, v.7,n.1, p , 1972.

-
- ⁵⁴ KRIEGE, O.H. Phase separation as a technique for the characterization of superalloys. **Metallography: A practical tool for correlating the structure and properties of materials**. STP 557. ASTM. p220-34,1974
- ⁵⁵ SERNA GIRALDO, C.P.; RAMIREZ, A.J.; ALONSO-FALLEIROS, N.; BRANDI, S.D. Extração de precipitados de aços inoxidáveis duplex através da técnica eletroquímica. In: 55 congresso internacional da ABM, Rio de Janeiro. 2000. **Anais**. Rio de Janeiro, ABM, 2000.
- ⁵⁶ CULLITY,V.D. **Elements of x-ray diffraction**. Addison-Wesley publishing company. California. 1978.
- ⁵⁷ ASTM. **Standards practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels**. ASTM A 262-90. Annual book of ASTM standards, v.03.02, p 1-19, 1991.
- ⁵⁸ ASTM. **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localizes corrosion susceptibility of Iron-Nickel- or Cobalt-based alloys**. . Annual book of ASTM standards. ASTM G61-86. p 223-227,1991.
- ⁵⁹ HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. Precipitation of intermetallics compounds, nitrides and carbides in AF 22 Duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. In: Conference Duplex Stainless Steels 1984. **Proceedings**. Ohio, 1984, pp 15-40.
- ⁶⁰ KUZUCU,V.; CEYLAN, M.; AKSOY,I.; KAPLAN, M. Investigation of the microstructures of iron based wrought Cr-Ni-Mo duplex alloy. **Journal of materials processing technology**. V69, pp247-56,1997.
- ⁶¹ NOSRSTROM, L.A.; PETTERSON, S.; NORDIN, S. σ -phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steel. **Z werkstoffech**. V12,P 229-34.1981. Referência não consultada directamente.
- ⁶² OGAWA, K., OKAMOTO, H., UEDA, M., IGARASHI, M., MORI, T., KOBAYASHI, T. Effects of tungsten on pitting corrosion resistance and impact toughness in the HAZ of duplex stainless steel- study of weldability of high-tungsten duplex stainless steel. **Welding International**. V10, n 6, pp 466-72,1996.
- ⁶³ FRANCIS, R. WARBUTON, G.R. A model for corrosion of the depleted zones around sigma precipitates produces during welding of superduplex stainless steel. In: Stainless Steel World 99 Conference. **Proceedings**. 1999. Pp 711-20.

APÊNDICE I

1. EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS ATRAVÉS DA TÉCNICA ELETROQUÍMICA

Para a extração eletroquímica dos precipitados, foi preciso seguir uma metodologia experimental visando obter os melhores parâmetros para esta técnica. O trabalho desenvolvido é apresentado a seguir.

1.1 MATERIAL

O material de ensaio foi o aço inoxidável duplex UNS S32750, tratado termicamente a 850 °C durante 35 minutos, com posterior resfriamento em água.

1.2 METODOS EXPERIMENTAIS

Corpos de prova do aço tratado foram embutido em baquelita deixando uma área exposta de 0,6 cm². Os testes foram feitos numa célula eletroquímica convencional, usando-se como eletrodo de referência o de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrólito empregado foi uma solução de 10% HCl em metanol, naturalmente areada com temperatura controlada em (23 ± 2°C). O contra-eletrodo foi um fio de platina.

O aço na condição tratado termicamente foi submetido a um ensaio potenciodinâmico aplicando-se potenciais desde o potencial de circuito aberto estabelecido até 3,5 V, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, com o objetivo de conhecer seu comportamento no eletrólito usado.

O aço tratado também foi submetido a ensaios potencioestáticos.

Nos testes potencioestáticos aplicaram-se potenciais entre 1,5 e 3,0 V com registro de densidades de corrente, para determinar o potencial de eletrodo que melhor satisfazia a velocidade de dissolução do corpo de prova. O tempo de ensaio foi de 300 s.

Para a aplicação do potencial nos testes potencioestáticos e potenciodinâmicos foi utilizado o potencioestato PAR 273

Após a seleção do potencial, foram preparados corpos-de-prova com área superficial de 2 cm² (em forma de paralelepípedo). Estes corpos-de-prova tiveram todas as seis faces lixadas até a lixa de grana 600. Foram submetidos a testes potencioestáticos com o potencial selecionado e as mesmas condições descritas, mas a célula eletroquímica empregada foi a projetada para a dissolução, como se mostra na Figura 1. Após a dissolução os resíduos foram coletados e analisados pela difração de raios-X.

FIGURA 1. Célula projetada para extração de precipitados por método eletroquímico.

A caracterização microestrutural foi realizada com microscopia ótica com o microscópio marca Olympus BX60m.

A difração de raios-x foi realizada no difratometro Rigaku usando radiação de $\text{Cu K}\alpha$.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

No estado como recebido (fornecido na condição solubilizada), o aço apresenta uma microestrutura constituída de lamelas de austenita e ferrita em proporções aproximadamente iguais, como é mostrado na Figura 2

Figura 2. Microestrutura do aço UNS S32750 na condição solubilizada. Ataque eletrolítico 40% HNO_3 , 1V, 3 min. 1000X.

Na condição tratada termicamente (850 °C, 35 minutos), as amostras foram polidas e atacadas com o ataque eletrolítico, para identificar a fase sigma.

As micrografias da figura 3 apresentam a microestrutura constituída de austenita (fase não atacada), fase sigma (fase fortemente atacada) e um pouco de ferrita (fase levemente atacada)

FIGURA 3. Micrografias do aço UNS S32750 na condição tratada termicamente. a) ataque eletroquímico 10% KOH 1000X, b) ataque eletroquímico 40 % HNO_3 . 1000X.

2.2 ENSAIO POTENCIODINÂMICO

A figura 4 apresenta o resultado do ensaio potenciodinâmico realizado para a amostra tratada termicamente na solução 10% HCl em metanol.

Observa-se que o potencial de corrosão deste material é perto de -0,250 V e que a curva anódica apresenta apenas trecho ativo. Nas sobretensões iniciais, identifica-se um trecho aproximadamente linear, que é o trecho anódico de Tafel, onde o controle da reação é eletroquímico. Na medida em que as sobretensões aumentam, o trecho de Tafel deixa de existir e a curva tende à densidade de corrente limite, demonstrando que o controle da reação deixa de ser eletroquímico para ser um controle de transporte de massa (difusão). Este resultado mostra que não tem sentido, para a dissolução da matriz do aço UNS S32750, a aplicação de potenciais maiores do que cerca de 3,0 V, pois, nestes potenciais o controle já deixou de ser eletroquímico, sendo a taxa de dissolução, a própria densidade de corrente limite. Isto explica, porque a literatura menciona o valor de 1,5 V e densidades de corrente de no máximo 200 mA/cm² para os processos de dissolução.

Figura 4. Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço UNS S32750 tratado termicamente (850°C, 35 minutos) no eletrólito 10% HCl em metanol, eletrodo de referência Ag/AgCl.

2.3 Estudo para a determinação do potencial de eletrodo. (Célula convencional)

O potencial de circuito aberto medido antes da polarização potenciostática apresentou valores de -0.240 V a -0.280 V, o que concorda com o potencial de corrosão obtido no ensaio de polarização potenciodinâmica.

As curvas potenciostáticas obtidas após aplicação dos potenciais de 1,5 V, 2,0 V, 2,5 V e 3,0 V, estão apresentadas na figura 5 e a Tabela 1 apresenta um resumo destes resultados.

Figura 5. Curvas obtidas dos ensaios potenciostáticos a 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 V, no eletrólito 10% HCl em metanol, com referência ao eletrodo de Ag/AgCl.

Tabela 1. Resultados dos ensaios potenciostáticos.

Potencial (V)	Tempo (s)	Densidade de corrente inicial (mA/cm ²)	Densidade de corrente final (mA/cm ²)	Observações
1,5	300	230	190	Densidade de corrente tende a diminuir.
2,0	300	315	270	
2,5	300	350	290	
3,0	300	470	340	Após 60s, a densidade de corrente permanece constante em 340 mA/cm ² .

Os ensaios potenciostáticos se caracterizaram pela diminuição da densidade de corrente anódica em função do tempo de aplicação, apresentando em alguns casos, tendência à estabilização. Este valor estável foi tanto maior, quanto maior o potencial aplicado, sendo que para os potenciais mais altos ele se aproxima do valor da densidade de corrente limite, obtida no ensaio de polarização potenciodinâmica. Inclusive, esta deve ser a explicação para a diminuição observada da densidade de corrente em função do tempo. Quer dizer, nos primeiros instantes da aplicação do potencial a densidade de corrente é elevada porque a superfície da amostra se encontra limpa e livre de produtos da dissolução; na medida em que o tempo passa, estes produtos se acumulam na superfície, originando uma barreira e o controle passa a ser o de transferência de massa, implicando na densidade de corrente limite e conseqüente estabilização.

Examinando-se estes resultados, conclui-se que o melhor potencial para a dissolução das amostras é o de 3,0 V, pois a estabilização ocorre rapidamente e nos maiores valores de densidade de corrente anódica.

O passo seguinte foi a realização de um ensaio para a dissolução da amostra, com este potencial de 3,0 V na célula especialmente projetada para a extração de precipitados.

1.1 Estudo de dissolução na célula projetada para extração de precipitados

A dissolução foi realizada com a aplicação de 3,0 V, durante duas horas. A figura 6 apresenta a curva obtida durante o ensaio potenciostático.

Observa-se que a densidade de corrente começa a 535 mA/cm² e estabiliza-se ao redor de 526 mA/cm². Este valor é superior ao observado para a densidade de corrente limite nos ensaios anteriores. Provavelmente, o controle do processo ainda é uma mistura dos controles eletroquímico e de transporte de massa. Para tempos maiores do que duas horas de ensaio, é provável que esta densidade de corrente diminua até níveis de 200 mA/cm².

ensaio potenciostático 3 V célula projetada

Figura 6. Curva potenciostática do UNS S32750 na célula projetada para extração.

4.5 Caracterização do resíduo.

O pó obtido após a dissolução foi coletado e analisado por difração de raios-X, no difratômetro utilizando radiação de cobre. O espectro obtido é apresentado na Figura 7 e na tabela 2 apresentam-se os planos das fases que pertencem a cada pico com suas intensidades.

Figura 7. Espectro de difração de raios-X obtido para o resíduo após da extração.

Observa-se que os picos correspondem em sua maior parte à fase sigma, estando presentes os picos de maior intensidade. Não foram encontrados picos correspondentes à ferrita, e somente os dois da fase austenita de maior intensidade. A radiação de fundo que é observada deve-se ao óleo que foi usado para se poder aderir os precipitados extraídos ao substrato para a realização da difração. O resultado obtido neste espectro é satisfatório para o propósito da técnica.

TABELA 2. Planos de difração e intensidades relativas para o espectro de difração de raios-x.

PICO	FASE	INTENSIDADE(%)	PICO	FASE	INTENSIDADE (%)
1	$\sigma(002)$	10	8	$\sigma(331)$ $\gamma(200)$	80 80
2	$\sigma(222)$	10	9	$\sigma(430)$	10
3	$\sigma(410)$	100	10	$\sigma(532)$	10
4	$\sigma(330)$ $\gamma(111)$	80 100	11	$\sigma(550)$	10
5	$\sigma(202)$	60	12	$\sigma(333)$	20
6	$\sigma(420)$	80	13	$\sigma(720)$	40
7	$\sigma(411)$	100			

6. CONCLUSÃO.

Os resultados mostraram que é viável a extração da fase sigma do aço UNS S32750 no eletrólito 10%HCl em metanol, com aplicação de potencial de 3,0V. O resíduo obtido na dissolução não apresenta contaminação com a fase ferrítica e pouca contaminação com austenita.

APÊNDICE II.
ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE R-X OBTIDOS NA CAMARA DEBYE-SCHERRER
EM AMOSTRAS DISSOLVIDAS ELETROLITICAMENTE.

Aço UNS S32750. como recebido. (antes de ser submetida ao tratamento de solubilização)

DISTANCIAS PICOS UNS S32750 Como recebido			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTANCIA	INDEXAÇÃO
1	42,55	2,12	sigma(410)
2	43,68	2,07	austenita(111), sigma(330)
3	44,8	2,02	ferrita(111)
4	46,02	1,97	sigma(420)
5	47,18	1,92	sigma(411)
6	48,28	1,88	sigma(331)
7	50,8	1,79	austenita (200)
8	64,95	1,44	ferrita(200)
9	74,5	1,27	austenita(220)
10	82,05	1,17	ferrita(211)
11	90,25	1,09	austenita(311)
12	95,49	1,04	austenita(222)
13	98,39	1,02	ferrita(220)
14	115,9	0,91	ferrita(310)
15	117,08	0,90	austenita(400)
16	136,5	0,83	ferrita(222)

Aço UNS S32750. Simulado 1,0 kJ/mm

UNS S32750 simulação 1,0 kJ/mm			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
1	42,96	2,11	sigma (410)
2	43,93	2,06	Austenita(111)
3	45,09	2,01	Ferrita(110)
4	51,13	1,79	Austenita(200)
5	65,28	1,43	Ferrita(200)
6	74,73	1,27	Austenita(220)
7	82,42	1,17	Ferrita(211)
8	90,39	1,087	Austenita(311)
9	95,52	1,04	Austenita(222)
10	97,34	1,027	Ferrita(220)
11	98,66	1,02	Ferrita (310)
12	116,68	0,91	Austenita(400)
13	136,38	0,83	Ferrita(222)

Aço UNS S32750. Simulação 0,8 kJ/mm

UNS S32750 simulação 0,8 kJ/mm			
PICO	ÂNGULO °(2TETA)	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
1	40,44	2,23	sigma (410)
2	43,39	2,08	Austenita(111)
3	44,54	2,03	Ferrita(110)
4	50,55	1,81	Austenita(200)
5	64,67	1,44	Ferrita(200)
6	74,12	1,28	Austenita(220)
7	81,84	1,18	Ferrita(211)
8	89,80	1,09	Austenita(311)
9	94,95	1,05	Austenita(222)
10	98,25	1,02	Ferrita(220)
11	115,24	0,91	Ferrita(310)
12	136,12	0,83	Ferrita(222)

Aço UNS S32750. Simulação 0,64 kJ/mm

UNS S32750 simulação 0,64 kJ/mm			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTANCIA	INDEXAÇÃO
1	42,25	2,14	sigma(410)
2	43,45	2,08	Austenita(111)
3	44,63	2,03	Ferrita (110)
4	50,63	1,80	Austenita(200)
5	64,87	1,44	Ferrita(200)
6	74,21	1,28	Austenita(220)
7	81,98	1,18	Ferrita (211)
8	89,86	1,09	Austenita(311)
9	115,55	0,91	Austenita(400),Ferrita(310)
10	135,96	0,83	Ferrita(222)

Aço UNS S32760. Condição como recebido.

UNS S32760 na condição como recebido			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTANCIA	INDEXAÇÃO
5	43,23	2,09	austenita(111)
6	44,29	2,05	ferrita(110)
7	50,35	1,81	austenita (200)
9	64,47	1,45	ferrita(200)
10	74,1	1,28	austenita (220)
11	81,61	1,18	ferrita(211)
12	89,7	1,09	austenita(311)
13	97,9	1,02	austenita(222)
14	115,05	0,91	ferrita(310)
15	135,9	0,83	ferrita(222)

Aço UNS S32760 Simulação 1,0 kJ/mm

UNS S32760 simulação 1,0 kJ/mm			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTANCIA	INDEXAÇÃO
2	42,53	2,13	sigma(410)
3	43,44	2,08	Austenita(111)
4	44,50	2,03	Ferrita (110)
5	50,54	1,80	Austenita(200)
6	64,78	1,44	Ferrita (200)
7	74,27	1,28	Austenita(220)
8	81,9	1,17	Ferrita (211)
9	89,92	1,09	Austenita (311)
10	95,67	1,04	Austenita(222)
11	98,26	1,019	Ferrita (220)
12	115,08	0,91	Ferrita (310)
13	135,38	0,83	Ferrita(222)

Aço UNS S32760. Simulação 0,8 kJ/mm

UNS S32760, simulação 0,8 kJ/mm			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTANCIA	INDEXAÇÃO
1	42,88	2,11	sigma(410)
2	43,54	2,08	Austenita(111)
3	44,61	2,03	Ferrita(110)
4	64,85	1,44	Ferrita(200)
5	81,77	1,178	Ferrita(211)
6	98,09	1,021	Ferrita(220)
7	115,14	0,91	Ferrita(310)
8	135,9	0,832	Ferrita(222)

Aço UNS S32760. Simulação 0,64 kJ/mm

UNS S32760 simulação 0,64 kJ/mm			
PICO	ANGULO °(2TETA)	DISTANCIA	INDEXAÇÃO
1	43,61	2,08	Austenita(111)
2	44,74	2,03	Ferrita(110)
3	64,88	1,44	Ferrita(200)
4	82,10	1,17	Ferrita(211)
5	90,84	1,08	Austenita (311)
6	98,46	1,017	Ferrita (220)
7	115,399	0,91	Ferrita(310)
8	135,61	0,83	Ferrita(222)