UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Henrique Boschetti Pereira

Corrosão sob tensão de junta soldada de aço inoxidável duplex:
Ensaio de flexão em quatro pontos sob gotejamento de solução de
água do mar sintética

São Paulo
2018

Henrique Boschetti Pereira

**Corrosão sob tensão de junta soldada de aço inoxidável duplex:
Ensaio de flexão em quatro pontos sob gotejamento de solução de
água do mar sintética**

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

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

Área de concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias
Azevedo.

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de novembro de 2018

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

FICHA CATALOGRÁFICA

Pereira, Henrique Boschetti

Corrosão sob tensão de junta soldada de aço inoxidável duplex: Ensaio de flexão em quatro pontos e gotejamento de solução de água do mar sintética. Henrique B. Pereira -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

201 pg.

Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da USP

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço inoxidável duplex 2. Corrosão sob tensão 3. Água do mar sintética 4. Soldagem

*“To dream the impossible dream
To fight the unbeatable foe
To bear with unbearable sorrow
To run where the brave dare not go*

*To right the unrightable wrong
To love pure and chaste from afar
To try when your arms are too weary
To reach the unreachable star*

*This is my quest
To follow that star
No matter how hopeless
No matter how far*

*To fight for the right
Without question or pause
To be willing to march into Hell
For a heavenly cause*

*And I know if I'll only be true
To this glorious quest
That my heart will lie peaceful and calm
When I'm laid to my rest*

*And the world will be better for this
That one man, scorned and covered with scars
Still strove with his last ounce of courage
To reach the unreachable star”*

Don Quixote: The Man of La Mancha, 1965.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo, que me acompanhou e me ajudou a se tornar possível o sonho de trabalhar na área de metalurgia e a possibilidade de fazer o mestrado.

Ao professor Dr. Stephan Wolynech e à professora Dra. Zehbour Panossian, pelos bons tópicos de discussão, contribuindo para a elevação da qualidade da dissertação.

Ao colega de trabalho Hamilton Lelis Ito, por me ajudar no aprimoramento do conhecimento sobre metalurgia. Aos colegas de trabalho Carlos Alberto da Silva e Daniel Yoshio Utiyama, que me ajudaram a esclarecer ideias e diversas formas de discussão de teoria e prática.

Aos técnicos do IPT, Luis Fernando Fiuza Chaves, Bruno de Barros Andrade e Jonas de Carvalho Gomes, que me ajudaram muito a compreender e aperfeiçoar todas as técnicas utilizadas para análise desta dissertação. Aos técnicos, David Rodrigues das Neves Filho, Mariliza dos Santos e Cesar Henrique Rufino, por me ajudarem bastante durante os meus estudos.

Sou eternamente grato aos meus amigos, que se autodenominam “os Judiados”, por me apoiarem e me ajudarem em minha formação.

À Caroline Hastenreiter Costa, que me apoiou e ajudou nos momentos mais difíceis. Dedico este mestrado a ela.

Finalmente agradeço aos meus pais, Diamantino Alves Correia Pereira e Ana Ângela Boschetti, que me formaram e tornaram possível todas as minhas conquistas.

RESUMO

O presente estudo objetivou caracterizar as juntas soldadas de uma chapa de aço inoxidável duplex UNS S32205 soldada utilizando diferentes energias (0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 3,5 kJ/mm) e avaliar a susceptibilidade dessas juntas à corrosão sob tensão (CST) em ambiente contendo cloreto. O ensaio por gotejamento “*drop evaporation test*” (DET) de água do mar sintética foi utilizado para avaliar a susceptibilidade à CST das juntas soldadas e investigar os efeitos da temperatura (70 °C, 90 °C e 110 °C) e da tensão de tração (70%, 90% e 100 % do limite de escoamento do metal base) na resistência à CST. Os resultados da caracterização mecânica, suscetibilidade à corrosão intergranular e caracterização microestrutural das juntas soldadas não evidenciaram a presença de fases deletérias, como as fases χ e σ . A proporção da fase ferrita na zona fundida e na zona afetada pelo calor (ZAC) foi inversamente proporcional à energia de soldagem. Por exemplo, a ferrita na ZAC variou de 68% para 0,5 kJ/mm a 54% para 3,5 kJ/mm. Os resultados dos ensaios de CST mostraram houve trincamento e fratura para todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C (mesmo com 70% do limite de escoamento), enquanto que nenhuma trinca foi observada nos corpos de prova ensaiados a 70 °C e 90 °C. Os ensaios de CST realizados a 90 °C apresentaram corrosão localizada e preferencial da fase de ferrita longe do cordão de solda, enquanto os ensaios realizados a 70 °C não apresentaram sinais significativos de corrosão. Todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C apresentaram fratura abaixo do depósito de sal com aspecto de vulcão formado pela evaporação da solução gotejada. As trincas propagaram pela interface α/γ ou clivagem transgranular nas fases ferrita e austenita. Para menores tensões ensaiadas, a proporção de clivagem transgranular da fase de ferrita foi mais significativa que a fase de austenita. O ensaio de DET não foi eficiente para investigar o efeito das alterações microestruturais na ZAC na susceptibilidade à CST. A análise de distribuição de temperatura na superfície dos corpos de prova indicou que o gotejamento da água do mar sintética teve um efeito de resfriamento e a temperatura na região de gotejamento foi pelo menos 10 °C mais baixa quando comparada a outras regiões do corpo de prova. Além disso, o pH na região gotejante foi mais básico (pH = 11) do que a solução de água do mar sintética (pH = 8,2).

Palavras chave: Aço inoxidável duplex; corrosão sob tensão; água do mar sintética; soldagem.

ABSTRACT

The present investigation characterized the welded joints of a UNS S32205 duplex stainless steel plate using different welding energies (0.5 kJ/mm, 1.0 kJ/mm and 3.5 kJ/mm) in order to evaluate the susceptibility of these joints to stress corrosion cracking (SCC) in Cl^- environments. Drop evaporation test (DET) of synthetic seawater was used to assess the SCC behavior of the welded joints and to investigate the effects of the temperature (70 °C, 90 °C and 110 °C) and the tensile strength (70%, 90% and 100% of the base metal's yield strength) on their SCC resistance. The results of the mechanical, intergranular corrosion susceptibility and microstructural characterization of the welded joints did not show the presence of deleterious phases, such as σ and χ phases. Additionally, the proportion of ferrite phase in the molten zone and in the heat-affected zone was inversely proportional to the welding energy. For instance, the ferrite in the HAZ varied from 68% for 0.5 kJ/mm to 54% for 3.5 kJ/mm. The results of SCC testing showed the cracking and fracture for all specimens tested at 110 °C (even at 70% of the yield strength), while no cracking was observed at 70 °C and 90 °C. DET performed at 90 °C showed that there was a localized and preferential corrosion of the ferrite phase far away from the weld bead, while DET performed at 70 °C did not show any significant sign of corrosion. All samples tested at 110 °C presented a noteworthy salt deposition in the shape of a volcano and their cracks were formed underneath the salt layer by the pit corrosion of the ferrite phase. The cracks propagated by either α/γ interfacial or transgranular cleavage at ferrite and austenite phases. For lower stresses, the proportion of transgranular cleavage of the ferrite phase was more significant than the austenite phase. DET was not an efficient test to investigate the effect of the microstructural changes in the HAZ on the SCC susceptibility of the welded joints as the crack took place below the salt deposit and away from the weld bead. The temperature distribution analysis on the surface of the DET samples indicated that the seawater drip has a significant cooling effect and the temperature of this region was at least 10 °C lower when compared to other regions of the samples. Additionally, the pH on the drip region was more basic (pH = 11) than the synthetic seawater solution (pH = 8.2).

Keywords: Duplex stainless steels; stress corrosion cracking; synthetic seawater; welding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reservas provadas de petróleo em diferentes regiões pelo mundo (unidade em bilhões de barris).	19
Figura 2 – Maiores reservas provadas de petróleo divididas entre as diferentes regiões em comparação com a distribuição de reservas nas Américas Central e do Sul, sem a Venezuela no segundo gráfico.	20
Figura 3 – Produção de petróleo em diferentes regiões pelo mundo (unidade em milhões de barris/dia).	21
Figura 4 – Distribuição de produção de petróleo dividida entre as diferentes regiões mundiais em comparação com a distribuição de reservas nas Américas Central e do Sul.	21
Figura 5 – Distribuição de consumo mundial de petróleo e a parcela dos maiores países consumidores.	22
Figura 6 – Distribuição de capacidade total efetiva de refino entre os países.	23
Figura 7 – Variação do preço dos óleos do tipo WTI e do tipo Brent no mercado Spot, em dólar americano, desde 2007 a 2016.	23
Figura 8 – Tendências mundiais de consumo de fontes de energia até 2040 em milhões de barris de óleo equivalente por dia.	24
Figura 9 – Histórico da porcentagem de extração de petróleo no Brasil.	25
Figura 10 – Diagrama de Strauß e Maurer do sistema Fe-Cr-Ni mostrando as fases em temperatura ambiente para aços com teores de carbono entre 0,1% e 0,5%. Ele foi o primeiro diagrama bivariante e foi publicado em 1920 e não é um diagrama de fases estável.	28
Figura 11 – Diagrama de Scherer, Riedrich e Hoch do sistema Fe-Cr-Ni publicado em 1939. Este diagrama apresentou maiores detalhes das microestruturas possíveis, principalmente evidenciando a possibilidade de microestrutura composta por ferrita e austenita. Ele não representa as fases estáveis, pois foi confeccionado levando em consideração o resfriamento em processos de soldagem.	29
Figura 12 – Diagrama de Strauß-Maurer modificado, mostrando um aprimoramento do diagrama apresentando estabilizadores de ferrita e de austenita, sendo denominados de cromo equivalente e níquel equivalente, respectivamente.	30
Figura 13 – Diagrama de Schaeffler, indicando a microestrutura segundo os dois parâmetros de cromo e níquel equivalente. Este foi o segundo diagrama elaborado por Schaeffler, sendo sua versão definitiva. Observa-se que há diferentes microestruturas estáveis em temperatura ambiente conforme a combinação de cromo e níquel equivalentes.	30
Figura 14 – Diagrama de DeLong, mostrando a influência da composição química na proporção α/γ nos aços inoxidáveis considerando o nitrogênio como elemento de liga.	31
Figura 15 – Diagrama WRC-92 que mostra a relação da composição química do aço inoxidável na proporção entre α/γ , considerando o nitrogênio como elemento de liga. Note que este diagrama contempla toda a faixa de proporção entre as fases dos aços inoxidáveis duplex.	32
Figura 16 – Diagrama de Ashby comparando a tenacidade à fratura pelo PREN. Os materiais que possuem maior tenacidade à fratura junto com maior PREN (canto superior direito) são as classes de aços inoxidáveis duplex e super duplex.	33
Figura 17 – Representação esquemática da seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (a) em que o diagrama pseudo-binário fixando em 70% Fe pode ser encontrado (b). A sequência de solidificação no campo de estabilidade de duas fases apresenta microestrutura ferrítica para posterior precipitação da austenita.	35
Figura 18 – Microestrutura típica de aços inoxidáveis em suas três dimensões após o procedimento de laminação. Apresenta o conjunto de duas fases α/γ com morfologia alongada na direção de laminação.	37

Figura 19 – Micrografia da região próxima à superfície após ensaio potencioestático por 7 h do aço inoxidável UNS S32205 mostrando corrosão preferencial de (a) fase ferrita (-330 mV em relação ao eletrodo de Calomelano) e de (b) fase austenita (-295 mV em relação ao eletrodo de Calomelano)..	38
Figura 20 – Mecanismo de sensibilização causado pelo empobrecimento de teor de cromo nos arredores de precipitados intermetálicos/carbonetos.....	39
Figura 21 – Influência de cada elemento de liga na cinética de precipitação de fases deletérias como carbonetos e intermetálicos no aço inoxidável duplex.	40
Figura 22 – Equilíbrio entre as fases presentes em função da temperatura para o aço inoxidável duplex UNS S32205, calculado pelo software Thermo-Calc®.....	41
Figura 23 – Representação esquemática da nucleação e crescimento do carboneto de cromo na interface γ/α de aços inoxidáveis duplex durante decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$). O crescimento do carboneto de cromo ocorre em regime cooperativo com a austenita secundária.	42
Figura 24 – Energia absorvida no ensaio Charpy pela fração volumétrica de fase sigma na microestrutura de aço inoxidável duplex UNS S32205.	43
Figura 25 – Representação esquemática do crescimento cooperativo do eutetóide lamelar $\sigma + \gamma$ em aços inoxidáveis duplex.	44
Figura 26 – Micrografia microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex UNS S32205 após tratamento isotérmico de envelhecimento (a) a 850 °C por 5 horas e (b) a 700 °C por 32 horas. Nota-se a presença de fase sigma (σ) nucleada no interior da ferrita, crescendo com a morfologia lamelar.	45
Figura 27 – Curva TTT da precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S32205.	46
Figura 28 – Representação esquemática das isotérmicas do sistema de transferência de calor pseudo-estacionário de acordo com a velocidade de avanço da fonte de calor.	48
Figura 29 – Representação esquemática da solidificação da zona fundida diferenciando a velocidade de soldagem: devagar (a) e rápida (b). Conforme ilustrado, quando o avanço de soldagem é muito lento, os grãos tendem a se orientar na direção da fonte de calor, gerando uma região central favorável para propagação de trincas. Quando o avanço é muito rápido, o crescimento colunar gera uma interface central que também é favorável para o crescimento de trincas.	49
Figura 30 – Representação esquemática da solidificação da poça de fusão com a solidificação epitaxial, garantindo a continuidade da matéria e de propriedades mecânicas.	50
Figura 31 – Representação esquemática de repartição térmica e seus efeitos na ZAC.	50
Figura 32 – Representação esquemática do ciclo térmico de uma soldagem, indicando as diferenças de resfriamento e temperatura máxima em relação à distância observada.	51
Figura 33 – Representação esquemática de condução de calor em chapa grossa (a) e chapa fina (b).	52
Figura 34 – Representação esquemática do processo MIG/MAG. O eletrodo de soldagem é inserido dentro do bocal com velocidade controlada, sendo consumido pelo calor e se tornando o metal de adição deste processo. A utilização de uma mistura de gás inerte (He/Ar) com/sem gás ativo (CO_2) define o nome do processo MIG/MAG.	53
Figura 35 – Relação entre geometria de cordão de solda e modo de transferência metálica com o gás de proteção.	54
Figura 36 – Relação dos parâmetros de soldagem MIG/MAG para sistema de alimentação por tensão constante. Este sistema permite controlar a distância entre do eletrodo automaticamente.	55
Figura 37 – Representação esquemática da variação de corrente no processo de deposição metálica na poça de fusão nos processos de curto circuito controlado (a) e arco pulsado (b). O curto circuito controlado é realizado pelo controle eletrônico da velocidade do eletrodo, no qual a gota fundida é encostada na poça de fusão e é adicionada por tensão superficial. O arco pulsado gera um campo magnético que projeta a gota na poça de fusão.	56
Figura 38 – Relação entre a zona afetada pelo calor dos aços inoxidáveis duplex com o diagrama de fases pseudo-binário com teor de Fe constante em 30%.	58

Figura 39 – Sistema de classificação de morfologia da ferrita proeutetóide proposta por Dubé e posteriormente analisada por Aaronson.	59
Figura 40 – Relação entre a porcentagem de ferrita na ZAC de alta temperatura com a velocidade de resfriamento.....	60
Figura 41 – Três fatores necessários para ocorrer corrosão sob tensão. O material susceptível corresponde ao substrato que pode ocorrer CST como um aço inoxidável duplex, que depende de ambientes contendo cloro em alta temperatura e de tensão de tração.....	61
Figura 42 – Representação esquemática de nucleação de pite em inclusão de sulfeto de manganês. A partir do pite pode ocorrer a nucleação de trinca de CST.....	63
Figura 43 – Representação esquemática dos três estágios da trinca de CST pelo fator de intensificação de tensões.	64
Figura 44 – Representação esquemática da relação do tempo de ruptura com a tensão de tração aplicada. O tempo total de propagação da trinca, desde a sua nucleação (t_{in}), até a falha (t_f) pode ser definido como t_{cp} , que apresenta uma relação de $t_{cp} = t_f - t_{in}$. Este gráfico também apresenta a relação entre o tempo de nucleação/falha de um componente pela tensão aplicada.....	64
Figura 45 – Mecanismo de formação de pite de aços inoxidáveis. A dissolução do metal favorece a entrada de íons cloreto no pite e na região adjacente ocorre a redução do oxigênio na reação catódica da água.	65
Figura 46 – Comparação entre a taxa de dissolução de material da ponta da trinca e da taxa de propagação da trinca em função do potencial de eletrodo.	66
Figura 47 – Relação entre o tempo até ruptura com a temperatura dos ensaios de CST para o aço inoxidável super duplex UNS S32760 (a) e para o aço inoxidável duplex UNS S31803 (b). Estes materiais foram ensaiados por DET com gotejamento de água do mar sintética e com corpo de prova modelo <i>C-ring</i> com tensão de tração na superfície gotejada de valor equivalente ao limite de escoamento do material.	67
Figura 48 – Resultados dos ensaios de corrosão sob tensão de corpos de provas flexionados por <i>U-bend</i> , relacionando o <i>PREN</i> com a concentração de cloreto e a influência da temperatura na nucleação de pites e de trincas de CST.	68
Figura 49 – Macrografia da seção transversal do corpo de prova de BTB em solução contendo pH de 3,5 e pressão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 0,517 MPa. Ao contrário do esperado, as trincas de CST nuclearam na região longe da zona afetada pelo calor e do cordão de solda.	69
Figura 50 – Representação esquemática do modelo de propagação de trinca de CST por adsorção de espécies químicas causando diminuição da energia interatômicas.	70
Figura 51 – Representação esquemática do modelo de propagação de trinca de CST regido pela mobilidade superficial de lacunas.	70
Figura 52 – Representação esquemática do sistema de propagação e escorregamento de discordâncias na propagação de trinca de CST.	71
Figura 53 – Superfície da trinca de CST do aço inoxidável UNS S31603 ensaiado em baixa taxa de deformação imerso em cloreto de magnésio a 153 °C. É possível identificar topografia de fratura com tipo-clivagem.	72
Figura 54 – Relação de temperatura pelo tempo em relação ao gotejamento durante o ensaio DET.	73
Figura 55 – Representação esquemática do aparato de aplicação de carga com suas variáveis.....	75
Figura 56 – Metodologia de determinação da tensão máxima aplicada na flexão do corpo de prova segundo a norma ASTM G39.....	76
Figura 57 – Aspecto geral do ensaio de DET, realizado com aço UNS S32205 com tensão de tração uniaxial constante de 82% do limite de escoamento na temperatura de 110 °C e com gotejamento de água do mar sintética no centro do corpo de prova, logo após o ensaio. Note a formação de camada salina e a ruptura do corpo de prova por uma trinca originada a partir do limite da camada com a região seca.	77

Figura 58 – Microestrutura do aço inoxidável UNS S32205 do metal base nas três direções de laminação, apresentando ferrita (fase escura) e austenita (fase clara) com morfologia alongada na direção de laminação. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de KOH.	79
Figura 59 – Regiões em que foram realizadas as análises quantitativas de proporção de ferrita/austenita nas juntas soldadas de aço inoxidável duplex UNS S32205.	82
Figura 60 – Desenho técnico do aparato de aplicação de carga utilizado para a flexão do corpo de prova (unidades em mm).	84
Figura 61 – Desenho técnico com as informações geométricas da parte móvel do dispositivo de aplicação de carga (unidades em mm).	85
Figura 62 – Resultado da simulação por elementos finitos do dispositivo de aplicação de tensão de flexão. Nota-se que, nas regiões críticas, a tensão está significativamente abaixo do limite de escoamento.	85
Figura 63 – Representação esquemática da região de posicionamento dos <i>strain-gages</i> na superfície do corpo de prova.	86
Figura 64 – Layout do ensaio de CST composto pelo sistema de armazenamento/bombeamento da água do mar sintética e câmaras com aquecimento e corpos de prova.	88
Figura 65 – Representação esquemática da vista superior do dispositivo e a distribuição de termopares para análise da temperatura na superfície do corpo de prova durante o ensaio de DET (unidades em mm).	90
Figura 66 – Micrografia do metal base (aço inoxidável duplex UNS S32205) observada em seção transversal ao sentido de laminação. A microestrutura bandeada é composta por austenita (fase clara) com morfologia alongada e precipitada na matriz ferrítica (fase escura). Observa-se presença de precipitados mais finos de fase austenita (austenita alotriomórfica de contorno de grão e “dente de serra”), provavelmente no processo de resfriamento após a laminação a quente. Este ataque não releva os contornos de grão (ferríticos ou austeníticos), somente colore a fase ferrita. O teor de ferrita no metal base foi de 51% e o teor de austenita foi de 49%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.	93
Figura 67 – Macrografia da junta soldada com velocidade de soldagem de 0,5 kJ/mm. Foram utilizados dez passes de enchimento para completar a junta, sendo que cada passe apresenta o formato de sino (exemplo em área tracejada em azul). A região mais clara indica a zona fundida, sendo que o primeiro passo está na parte inferior do cordão de solda, enquanto o último passe de solda está localizado na posição superior à esquerda do cordão de solda. As regiões mais escuras indicam a posição da ZAC (áreas demarcadas por linhas pontilhadas em vermelha). As interfaces da região fundida com a ZAC e com cordões de solda pré-existent mostram a presença de grãos colunares na direção extração de calor. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.	94
Figura 68 – Micrografia da região da zona fundida (área A da Figura 67) da junta soldada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm. Nota-se a presença de austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) e austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas verdes) em matriz ferrítica. Apesar do ataque com hidróxido de potássio colorir a ferrita, neste caso ele criou menos contraste entre as fases austenita e ferrita. O teor de ferrita na zona fundida foi de aproximadamente 70%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.	95
Figura 69 – Micrografia da região da zona de ligação (área B da Figura 67) da junta soldada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm, mostrando a microestrutura da ZF e da ZAC. Observa-se presença de gradiente de tons de cinza na matriz ferrítica da ZAC, sugerindo a presença de microsegregação de soluto nesta zona. O teor de ferrita na ZAC de alta temperatura foi de aproximadamente 68%. A região de transição entre a ZAC e a ZF de alta temperatura apresentou crescimento epitaxial. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.	96
Figura 70 – Micrografia da região da zona afetada pelo calor de baixa temperatura (área C da Figura 67) da junta soldada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm. A microestrutura é similar à microestrutura do metal base (Figura 66) com austenita alongada e a presença de austenita em placas de Widmanstätten secundárias. O teor de ferrita nesta região foi de aproximadamente 57%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.	97

Figura 71 – Macrografia da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm de acordo com os parâmetros convencionais estabelecidos pela norma Petrobrás N-133. Foram utilizados cinco passes de enchimento para completar a junta, apresentando formato de sino característico da utilização de gás ativo que aumenta a penetração da solda e da velocidade de soldagem mais lenta do que a soldagem com energia de 0,5 kJ/mm (exemplo em área tracejada em azul). A região mais clara indica a zona fundida (primeiro passe foi na parte inferior do cordão de solda, enquanto o último passo de solda está localizado na posição superior à direita), enquanto as regiões mais escuras indicam a posição da ZAC, indicada pela área tracejada em vermelho. A interface da região fundida com a ZAC mostra a presença de grãos colunares perpendiculares ao gradiente térmico de extração de calor. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio..... 99

Figura 72 –Micrografia da região da fundida (área A da Figura 71) da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. A microestrutura é composta por austenita em placas de Widmanstätten primária (seta verde), austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundária (seta amarela) e austenita alotriomórfica de contorno de grão (seta vermelha), precipitadas em matriz ferrítica. O teor de ferrita na ZF foi de aproximadamente 66%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio. 100

Figura 73 – Micrografia da região da zona de ligação (área B da Figura 71) da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. A presença de gradiente de tons de cinza claro na matriz ferrítica sugere a presença de microsegregação de soluto na zona de ligação (seta branca). Também é possível notar alteração da superfície da austenita em comparação com o metal base (setas vermelhas). O teor de ferrita na ZAC de alta temperatura foi de aproximadamente 65%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio. 101

Figura 74 – Micrografia da região da zona afetada pelo calor (área C da Figura 71) da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. Nota-se austenita com aspecto mais rugoso e austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundárias em matriz ferrítica. O teor de ferrita nesta região foi de aproximadamente 60%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio. 102

Figura 75 – Macrografia da junta soldada com parâmetros de soldagem com alta energia, propícios para ocorrer a precipitação de fase sigma na ZAC. Foram utilizados apenas dois passes de enchimento para completar a junta, apresentando maior área da zona afetada pelo calor (áreas em vermelho). A região mais clara indica a zona fundida (o primeiro passe é na parte inferior do cordão de solda e o último passe de solda está localizado na posição superior do cordão de solda). Os locais mais escuros indicam a posição da ZAC, sinalizado pela seta vermelha. Nota-se a presença de macroestrutura mais grosseira, sem o direcionamento macroestrutural em direção ao gradiente térmico de extração de calor, se comparada com as juntas soldadas com menor energia. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio..... 103

Figura 76 – Micrografia da região da zona fundida (área A da Figura 75) da junta soldada com energia de soldagem de 3,5 kJ/mm. A microestrutura é composta por austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) e austenita alotriomórfica de contorno de grão em matriz ferrítica. O teor de ferrita na zona fundida foi de aproximadamente 54%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio. 104

Figura 77 – (a) e (b) Micrografia da região da zona de ligação (área B da Figura 75) da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm com diferentes aumentos. A microestrutura da ZACAT é composta por austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas) e austenita em placas de Widmanstätten primárias (seta vermelha) em matriz ferrítica. Nota-se que a ferrita não apresenta regiões de microsegregação observada nas micrografias da mesma região das juntas soldadas com menores energias (Figuras 69 e 73). Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio. 105

Figura 78 – (a) e (b) Micrografia da região da zona afetada pelo calor (área C da Figura 75) da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm com diferentes aumentos. A microestrutura nesta região apresentou austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas) e austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) em matriz ferrítica (fase escura). Nota-se que o tamanho dos grãos ferríticos e austeníticos apresentaram maior área, se comparados com a mesma região das juntas soldadas com menor energia. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio. 107

Figura 79 – Exame micrográfico da ZACAT das juntas soldadas com (a) 0,5 kJ/mm, (b) 1,0 kJ/mm, (c) 3,5 kJ/mm e do (d) metal base após ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular conforme a prática A da norma ASTM A262. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico com densidade de corrente de 1 A/cm ² durante 90 s.	108
Figura 80 – Sequência ilustrando a microsegregação encontrada na zona afetada pelo calor adjacente à zona de ligação, apresentando o diagrama pseudo-binário com o teor de ferro fixado em 70% e a curva TTT de precipitação da austenita em matriz ferrítica para inoxidáveis duplex.	112
Figura 81 – Teor de ferrita nos diferentes passes de soldagem em relação à cada energia de soldagem realizado no aço UNS S32205 ⁷⁹	113
Figura 82 – Resultado dos ensaios de tração das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm (a), 1,0 kJ/mm (b) e 3,5 kJ/mm (c). O cordão de solda está localizado no centro do corpo de prova de tração (área tracejada em vermelho). Nota-se que todos os corpos de prova romperam na região longe do cordão de solda.	115
Figura 83 – Relação entre a porcentagem de ferrita na microestrutura do aço inoxidável duplex e suas propriedades mecânicas: limite de resistência (R _m), limite de escoamento (R _{0,002}), alongamento (A%) e tenacidade à fratura de ensaio Charpy com entalhe em U (K _{CU}).....	116
Figura 84 – Inspeção visual mostrando corpo de prova ainda no dispositivo de flexão em quatro pontos após o ensaio em temperaturas de (a) 70 °C; (b) 90 °C e (c) 110 °C. Na parte superior dos corpos de prova ensaiados a (a) 70 °C e a (b) 90 °C houve pouca deposição de sal, sendo que na superfície do corpo de prova ensaiado a 90 °C é possível observar uma região escurecida (seta vermelha). Na parte superior do corpo de prova ensaiado a 110 °C houve a formação de um depósito de sal em forma de vulcão.	119
Figura 85 – Aspecto geral típico dos corpos de prova, apresentando os resultados da junta soldada com 0,5 kJ/mm após limpeza ultrassônica com água durante 10 min após ensaio com tensão de 100% do limite de escoamento e em temperatura de (a) 70 °C; (b) 90 °C e (c) 110 °C. Nota-se que os corpos de prova ensaiados a 70 °C apresentaram pouco indício de corrosão, os corpos de prova ensaiados a 90 °C apresentaram coloração preta na região ao lado da região de gotejamento e os corpos de prova ensaiados a 110 °C apresentaram fratura, todos na região ao lado do gotejamento.	121
Figura 86 – Microestrutura duplex mostrando placas de austenita, caracterizada pela presença de maclas (setas vermelhas) em matriz ferrítica. Observa-se a corrosão localizada e preferencial da fase ferrita aproximadamente 30 μm de profundidade e sem evidência de trincamento por CST. Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico.....	123
Figura 87 – Microscopia eletrônica com elétrons secundários da superfície de uma corrosão localizada encontrado na superfície do corpo de prova ensaiado com temperatura de 90 °C e tensão de 100% do limite de escoamento e a análise por EDS desta região.	124
Figura 88 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 70% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s.	127
Figura 89 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 90% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da	

superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min. 128

Figura 90 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 100% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min. 129

Figura 91 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 70% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min. 132

Figura 92 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 90% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s. 133

Figura 93 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 100% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s. 134

Figura 94 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 70% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção

transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular de interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min. 137

Figura 95 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 90% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular de interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s. 138

Figura 96 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 100% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular de interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min. 139

Figura 97 – Micrografia da região abaixo da camada de sal do corpo de prova ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de 70% do limite de escoamento. Note que há a presença de uma corrosão localizada sem a presença de nucleação de trinca de CST. Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico. 140

Figura 98 – (a) e (b) Micrografias da seção longitudinal do corpo de prova ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de 90% do limite de escoamento na região próxima da superfície e abaixo da camada de sal. Observa-se a presença de trinca de CST nucleada a partir de corrosão localizada (setas vermelhas). Nota-se, também a presença de corrosão localizada em que não ocorreu a nucleação de trinca de CST (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, sem ataque. 141

Figura 99 – Tempo para falha versus tensão de tração em relação ao limite de escoamento do aço inoxidável duplex 21Cr-8Ni-2Mo-5Cu e aços inoxidáveis ferrítico e austenítico com composição química similar ensaiados em imersão de solução de 44% de cloreto de magnésio a 153 °C. 143

Figura 100 – Velocidade de propagação de trincas por corrosão sob tensão na fase ferrita e na fase austenita versus o fator de intensificação de tensão (K). 144

Figura 101 – Microfractografia após ensaio de imersão do aço inoxidável austenítico UNS S31603 em solução contendo 42% de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição. Nota-se processos de propagação da trinca de CST transgranular, com aspecto de clivagem, junto com propagação intergranular. 146

Figura 102 – Efeito do teor de austenita no aço inoxidável duplex UNS S32205 tratado termicamente para simular a microestrutura da zona afetada pelo calor de juntas soldadas na resistência à corrosão sob tensão. Os corpos de prova foram flexionados pelo método *U-bend* e imersos em solução contendo 40% em massa de CaCl a 100 °C. 147

Figura 103 – (a) Localização do depósito de sal acima do corpo de prova após o ensaio de corrosão sob tensão a 90 °C que foi retirado para análise qualitativa e semi-quantitativa (área tracejada em

vermelho). (b) Resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal formada no ensaio a 90 °C. 150

Figura 104 – (a) Localização do depósito de sal mais afastada da superfície do corpo de prova após o ensaio de corrosão sob tensão a 110 °C que foi retirado para análise qualitativa e semi-quantitativa (área tracejada em vermelho). (b) Resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal formada no ensaio a 110 °C. 151

Figura 105 – (a) Localização do depósito de sal em contato com a superfície do corpo de prova após o ensaio de corrosão sob tensão a 110 °C que foi retirado para análise qualitativa e semi-quantitativa (área tracejada em vermelho). (b) Resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal formada no ensaio a 110 °C. 152

Figura 106 – Representação esquemática do interior do depósito de sal formado nos ensaios com temperatura de 110 °C, mostrando diferentes regiões: câmara vazia (seta vermelha) formada sobre a poça de gotejamento (tracejado verde) e região que fica entre o depósito de sal e o corpo de prova (tracejado amarelo). Nota-se que a trinca de CST ocorreu na região de um dos dois pontos de apoio para a flexão dos corpos de prova (Tabela 19). 153

Figura 107 – Representação esquemática das reações que ocorrem na região abaixo da camada de sal e na região da poça de gotejamento de solução de água do mar sintética. 155

Figura 108 – Resultado da distribuição de temperatura na superfície do corpo de prova. No local de gotejamento, indicado pelo ponto 3, ocorre o resfriamento de aproximadamente 10 °C e que o local onde foram observadas as trincas de CST, indicados pelos pontos 1 e 5, a temperatura se apresentou próxima da temperatura de controle de 110 °C. 156

Figura 109 – (a) Representação esquemática do corpo de prova para a determinação do K_{ISCC} nas diferentes regiões da solda de aços inoxidáveis duplex, conforme norma ASTM E1681. (b) Evolução do fator de intensificação de tensões K em função do tempo e da propagação da trinca de corrosão sob tensão. 158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades gerais do aço inoxidável austenítico UNS S31603 duplex UNS S32205.	33
Tabela 2 – Relação entre o <i>PREN</i> e as subcategorias de aço inoxidável austenítico e duplex.	36
Tabela 3 – Combinação de diversos materiais que podem sofrer corrosão sob tensão em diferentes meios, desde que estejam com componente de tensão de tração na superfície em contato com o referido meio.	62
Tabela 4 – Parâmetros utilizados nos experimentos de DET em aço inoxidável duplex em comparação com a norma ISO 15324.	76
Tabela 5 – Parâmetros adotados para o ensaio de corrosão sob tensão por DET.	78
Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável duplex utilizado na pesquisa, junto com os requisitos de composição química estabelecida para o respectivo aço, definido pela norma ASTM A240.	80
Tabela 7 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do aço inoxidável UNS S32205, junto com os requisitos de propriedades mecânicas estabelecidas para o respectivo aço, definido pela norma ASTM A240.	80
Tabela 8 – Composição química do eletrodo consumível ER2209 utilizado para realizar o processo de soldagem do aço inoxidável duplex UNS S32205.	81
Tabela 9 – Tensão de tração na superfície dos corpos de provas aplicada por flexão. Foram usados três níveis de tensão: 70% (MPa), 90% (MPa) e 100% (MPa) do limite de escoamento observados através do ensaio de tração do metal base.	83
Tabela 10 – Rugosidade superficial Ra de todos os valores obtidos após a usinagem e preparação dos corpos de prova.	83
Tabela 11 – Resultado da distribuição de tensões verificados por <i>strain-gages</i> posicionados no centro do corpo de prova flexionado em quatro pontos e na região próxima das fraturas observadas nos corpos de prova ensaiados em temperatura de 110 °C.	86
Tabela 12 – Concentração dos compostos químicos descritos na norma ASTM D1141 para a preparação de água do mar sintética.	87
Tabela 13 – Condições instrumentais para análise qualitativa das amostras de sal por difração de raio X.	89
Tabela 14 – Propriedades mecânicas das juntas soldadas obtidas a partir de ensaio de tração.	92
Tabela 15 - Micrografias em diferentes regiões das juntas soldadas com diferentes energias de soldagem comparadas com o metal base.	109
Tabela 16 – Resultado dos exames semi-quantitativos obtidos por microanálise EDS nas regiões da ferrita e da austenita na zona afetada pelo calor e nos pontos com microsegregação observados na ZAC de alta temperatura da junta soldada com 0,5 kJ/mm.	110
Tabela 17 – Teor de ferrita das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 3,5 kJ/mm nas diferentes regiões analisadas: zona fundida (ZF); zona afetada pelo calor de alta temperatura (ZACAT); e zona afetada pelo calor de baixa temperatura (ZACBT).	114
Tabela 18 – Resultados dos ensaios de corrosão sob tensão DET realizados com todas as juntas soldadas.	122
Tabela 19 – Distância da nucleação das trincas que levaram os corpos de prova ensaiados a 110 °C até o centro do cordão de solda.	122
Tabela 20 – Extrapolação da proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) em função da tensão de tração (corpos de prova com energia de 0,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C).	126
Tabela 21 – Extrapolação da proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) em função da tensão de tração (corpos de prova com energia de 1,0 kJ/mm e ensaiados a 110 °C).	131

Tabela 22 – Extrapolação da proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) em função da tensão de tração (corpos de prova com energia de 3,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C).	136
Tabela 23 – Média e desvio padrão dos resultados de proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) versus a tensão de tração dos corpos de prova de todas as condições de soldagem e ensaiados a 110 °C.	142
Tabela 24 – Resultados das microanálises semi-quantitativas por EDS das amostras de sal formadas acima dos corpos de prova ensaiados a 90 °C e a 110 °C.....	152

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1.	Objetivos	26
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1.	Aços inoxidáveis duplex.....	27
2.1.1.	Sensitização de aços inoxidáveis duplex	39
2.1.2.	Precipitação de fase sigma	42
2.2.	Soldagem.....	47
2.2.1.	Processos MIG/MAG (<i>Metal Inert/Active Gas</i>)	53
2.2.2.	Soldagem de aços inoxidáveis duplex	56
2.3.	Corrosão sob tensão de aços inoxidáveis duplex	61
2.3.1.	Mecanismos de nucleação e propagação de trinca CST	62
2.3.2.	Ensaio de CST	72
2.3.3.	Ensaio de DET em aço inoxidável duplex UNS S31803	76
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1.	Caracterização do metal base.....	79
3.2.	Parâmetros de soldagem	81
3.3.	Ensaio de tração dos corpos de prova soldados.....	82
3.4.	Corpo de prova para o ensaio de corrosão sob tensão (DET).....	82
3.5.	Dispositivo de aplicação de carga	84
3.6.	Solução de água do mar sintética	86
3.7.	Preparação dos ensaios (DET)	87
3.8.	Ensaio complementares de corrosão	88
3.9.	Caracterização microestrutural e microfractográfica	88
3.10.	Análise de distribuição de temperatura e de pH na superfície de tração do corpo de prova	89

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1.	Caracterização das juntas soldadas	92
4.1.1.	Ensaio de tração das juntas soldadas.....	92
4.1.2.	Caracterização macro e microestrutural	92
4.1.2.1.	Metal base	92
4.1.2.2.	Junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm	93
4.1.2.3.	Junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm	98
4.1.2.4.	Junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm	102
4.1.3.	Ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular.....	108
4.1.4.	Discussão sobre os resultados de caracterização das juntas soldadas	109
4.2.	Ensaio de corrosão sob tensão (DET)	118
4.2.1.	Inspeção visual dos corpos de prova após ensaios de CST.....	118
4.2.2.	Análise da corrosão localizada nos corpos de prova ensaiados a 90 °C.....	122
4.2.3.	Propagação das trincas por CST e exame fractográfico da junta soldada com 0,5 kJ/mm ensaiado a 110 °C.....	124
4.2.4.	Propagação das trincas por CST e exame fractográfico da junta soldada com 1,0 kJ/mm ensaiado a 110 °C.....	130
4.2.5.	Propagação das trincas por CST e exame fractográfico da junta soldada com 3,5 kJ/mm ensaiado a 110 °C.....	135
4.2.6.	Discussão dos resultados dos ensaios de CST	140
4.3.	Análise crítica do ensaio de CST usando flexão em quatro pontos em condições de gotejamento de água do mar sintética para a investigação da susceptibilidade à CST de juntas soldadas de aço inoxidável duplex	149
5.	CONCLUSÕES.....	160
5.1.	Caracterização das juntas soldadas	160
5.2.	Ensaio de corrosão sob tensão de gotejamento de água do mar sintética ...	160
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	162

REFERÊNCIAS	163
Anexo A – Análise qualitativa da camada de sal do ensaio a 90 °C	170
Anexo B – Análise qualitativa da camada de sal do ensaio a 110 °C	180
Anexo C – Análise qualitativa da camada de sal extraída na região mais próxima da superfície do corpo de prova ensaiado a 110 °C	189

1. INTRODUÇÃO

As reservas mundiais provadas de petróleo somam 1,7 trilhões de barris, sendo que a maior parte, cerca de 71,5% do total mundial (1,2 trilhões de barris), estão concentrados nos países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), conforme pode ser observado na Figura 1. Somente os países do Oriente Médio detêm um total de 813,5 bilhões de barris (47,7% do total mundial). As Américas Central e do Sul possuem 327,9 bilhões de barris (19,2% do total mundial), sendo que 300,9 bilhões de barris estão concentrados na Venezuela e 12,6 bilhões de barris no Brasil (Figura 2)¹.

Figura 1 – Reservas provadas de petróleo em diferentes regiões pelo mundo (unidade em bilhões de barris).

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

Figura 3 – Produção de petróleo em diferentes regiões pelo mundo (unidade em milhões de barris/dia).

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

Figura 4 – Distribuição de produção de petróleo dividida entre as diferentes regiões mundiais em comparação com a distribuição de reservas nas Américas Central e do Sul.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

O consumo mundial em 2016 somou um total de 35,3 bilhões de barris, aproximadamente 96,6 milhões de barris/dia (Figura 5), sendo que os maiores consumidores são: Estados Unidos da América, com consumo de 19,6 milhões de barris/dia (20,3% do total mundial) e China, com consumo de 12,4 milhões de barris/dia (12,8% do total mundial). As Américas Central e do Sul apresentaram consumo de 2,6

bilhões de barris, aproximadamente 7 milhões de barris/dia (7,2% do total mundial), sendo que o consumo do Brasil foi de aproximadamente 3 milhões de barris/dia (3,1%)¹.

Figura 5 – Distribuição de consumo mundial de petróleo e a parcela dos maiores países consumidores.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

Capacidade efetiva de refino instalada no mundo foi de 97,4 milhões de barris/dia em 2016, sendo que os países com maior capacidade de refino foram: Estados Unidos da América, com capacidade de 18,6 milhões de barris/dia (19,1% do total mundial), China com capacidade de 14,2 milhões de barris/dia (14,6% do total mundial) e Rússia com capacidade de 6,4 milhões de barris/dia (6,6% do total mundial). As Américas Central e do Sul apresentaram capacidade de refino de 6,3 milhões de barris/dia, sendo que a capacidade brasileira foi de 2,3 milhões de barris/dia¹. A Figura 6 mostra a distribuição da capacidade de refino entre os países.

Figura 6 – Distribuição de capacidade total efetiva de refino entre os países.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

A variação do preço do barril dos óleos do tipo WTI e do tipo Brent no mercado Spot, desde 2007, está mostrada na Figura 7. Note que, desde 2014, os preços recuaram para aproximadamente a metade do que estavam valendo no intervalo de 2011 a 2014, porém ainda assim representam um mercado com alto valor agregado.

Figura 7 – Variação do preço dos óleos do tipo WTI e do tipo Brent no mercado Spot, em dólar americano, desde 2007 a 2016.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

A OPEP divulgou um estudo mostrando a tendência mundial das diversas fontes de energia, mostrada na Figura 8. Nota-se que apesar das fontes consideradas como “limpas/renováveis” apresentarem tendência de alta, as três maiores fontes de energia para 2040 continuam sendo o gás, o petróleo e o carvão².

Figura 8 – Tendências mundiais de consumo de fontes de energia até 2040 em milhões de barris de óleo equivalente por dia.

Fonte: OPEP, 2017.

Aproximadamente 95% da extração de petróleo no Brasil está situada em ambiente marinho (Figura 9), considerado agressivo no ponto de vista de corrosão. Componentes de aços inoxidáveis, como vasos de pressão, são amplamente utilizados nessas circunstâncias, devido à sua resistência à corrosão em ambientes contendo cloreto, como o ambiente marinho. Contudo, estes componentes de aço inoxidável são submetidos a condições críticas de serviço, com a presença de tensão de tração superficial e de temperatura de até 120 °C³. Nestas condições, mesmo os aços inoxidáveis com maior resistência à corrosão, como os aços inoxidáveis duplex, podem sofrer trincamento abaixo do limite de escoamento do material, conhecido como corrosão sob tensão ou CST⁴.

Figura 9 – Histórico da porcentagem de extração de petróleo no Brasil.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

A corrosão sob tensão necessita de três fatores críticos para a sua ocorrência: tensão, material e ambiente. O ambiente está estabelecido pelas condições de contorno da localização das plataformas extratoras. Portanto, é necessário um entendimento mais profundo da influência da tensão de tração na superfície e da temperatura de trabalho nos mecanismos de CST em diversas classes de aços inoxidáveis⁵. Os aços inoxidáveis duplex, que possuem duas fases em sua microestrutura, ferrita (α) e austenita (γ), possuem, comparativamente, melhor resistência à CST em ambiente marinho, sendo usados, por exemplo, na fabricação de vasos de pressão. O processo de fabricação pode envolver uma etapa de soldagem, que causa alterações macro e microestruturais no metal base. Por exemplo, pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor (ZAC) de uma chapa de aço. Neste contexto, a precipitação de fase sigma causa maior preocupação em termos de redução da tenacidade à fratura e da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex. Esta fase possui composição química rica em cromo e nucleia preferencialmente no contorno de grão entre a austenita/ferrita, gerando empobrecimento de cromo nas regiões próximas, consequentemente, gerando sensibilização⁴.

1.1. Objetivos

Determinação da temperatura/tensão crítica para ocorrer o fenômeno de corrosão sob tensão de juntas soldadas pelo ensaio de gotejamento de solução de água do mar sintética com corpo de prova sem entalhe com tensão estática de flexão por quatro pontos.

Estudo de caracterização de juntas soldadas de aço inoxidável duplex UNS S32205 com diferentes energias de soldagem. Verificação da integridade das juntas soldadas: caracterização metalográfica e propriedades mecânicas por ensaios de tração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços inoxidáveis duplex

Podem ser considerados inoxidáveis somente aços de alta liga que possuam mais do que 10,5% em massa de cromo em sua composição química. Esta composição permite que se forme uma camada passiva juntamente com o oxigênio da atmosfera na superfície do material, aumentando a resistência à corrosão⁶.

A classe dos aços inoxidáveis foi descoberta por Léon Guillet em 1904, que publicou uma série de trabalhos referentes às ligas ferro-cromo. Os primeiros aços inoxidáveis foram estudados por Guillet, primeiramente os aços inoxidáveis martensíticos, com composição e microestrutura compatíveis com os atuais AISI 410 e AISI 420, e os aços inoxidáveis ferríticos, com composição e microestrutura compatíveis com os atuais AISI 442 e AISI 446⁷.

Apesar da descoberta dos aços inoxidáveis, o fenômeno da passivação somente foi proposto na Alemanha em 1908 por Philip Monnartz, que estudou o efeito do carbono na resistência à corrosão de aços com alto teor de carbono. Em 1911, Philip Monnartz publicou o trabalho *“The Study of Iron-Chromium Alloys with Special Consideration of Their Resistance to Acids”* onde afirma que “[...] *The stainlessness of chromium steel is disclosed by a precipitous drop in the corrosion rate when the alloy content nears 12 percent chromium, particularly when tested in nitric acid, but also in other acids, waters and the atmosphere [...]*”⁷.

Inicialmente o teor de carbono dos aços inoxidáveis era em torno de 0,1% a 0,5%⁸. Porém, com a evolução no processamento e fabricação destes aços (pelos processos AOD, *Argon Oxygen Decarburization* e VOD, *Vacuum Oxygen Decarburization*), atualmente é possível obter teores de carbono abaixo de 0,03%. Estes baixos teores de carbono dificultam a precipitação de carbonetos intergranulares, mesmo em temperaturas mais elevadas (tratamento térmico e soldagem). A presença de carbonetos intergranulares pode reduzir a resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis⁹.

O conhecimento do sistema multicomponente Fe-Cr-Ni-C, em condições estáveis e metaestáveis, é importante para o controle microestrutural dos aços inoxidáveis (ferrita, austenita, martensita, carbonetos e fases intermetálicas). Existem aços inoxidáveis duplex tanto para processamento por conformação mecânica

($0,01\% \leq C \leq 0,08\%$) quanto por fundição ($0,3\% \leq C \leq 0,5\%$). O primeiro diagrama bivariante de microestruturas baseado em composições químicas do aço inoxidável foi proposto por Strauß e Maurer em 1920 (Figura 10). A intenção deste diagrama foi de mapear o efeito da composição química do sistema Fe-Cr-Ni na microestrutura e, principalmente, a estabilização da fase austenita em temperatura ambiente, após procedimento de soldagem de aço para conformação mecânica. Em 1939, Scherer, Riedrich e Hoch realizaram um estudo mostrando uma versão do diagrama mais detalhado (Figura 11), mostrando que, dependendo da composição química do aço, seria possível obter microestrutura composta por ferrita (α)* e austenita (γ). Ambos os diagramas não representam as fases estáveis⁷.

Figura 10 – Diagrama de Strauß e Maurer do sistema Fe-Cr-Ni mostrando as fases em temperatura ambiente para aços com teores de carbono entre 0,1% e 0,5%. Ele foi o primeiro diagrama bivariante e foi publicado em 1920 e não é um diagrama de fases estável.

Fonte: Adaptado de Cobb, 2010.

* Para aços inoxidáveis duplex, alguns autores representam a ferrita como delta (δ) e outros autores representam como alfa (α). Foi estabelecido, para esta dissertação, que a ferrita será representada por alfa (α).

Figura 11 – Diagrama de Scherer, Riedrich e Hoch do sistema Fe-Cr-Ni publicado em 1939. Este diagrama apresentou maiores detalhes das microestruturas possíveis, principalmente evidenciando a possibilidade de microestrutura composta por ferrita e austenita. Ele não representa as fases estáveis, pois foi confeccionado levando em consideração o resfriamento em processos de soldagem.

Fonte: Adaptado de Cobb, 2010

Em 1947, Schaeffler realizou um trabalho resultante de sua pesquisa para identificação de possíveis fases presentes na microestrutura de juntas soldadas. Portanto seus diagramas não representam as fases estáveis, apresentando um diagrama de Strauß-Maurer modificado (Figura 12). Este primeiro diagrama apresentou, pela primeira vez, a presença de estabilizadores de ferrita e de austenita, sendo denominados de cromo equivalente e níquel equivalente, respectivamente. Schaeffler aprimorou o diagrama e apresentou a sua primeira versão em 1948 e sua segunda (e final) versão em 1949 (Figura 13). Em sua final versão os valores de cromo (Cr_{eq}) e níquel (Ni_{eq}) equivalentes são representados pelas equações I e II, respectivamente¹⁰.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5 * \%Si + \%Mo \quad (I)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 * (\%C + \%N) + 0,5 * (\%Mn + \%Cu + \%Co) \quad (II)$$

Figura 12 – Diagrama de Strauß-Maurer modificado, mostrando um aprimoramento do diagrama apresentando estabilizadores de ferrita e de austenita, sendo denominados de cromo equivalente e níquel equivalente, respectivamente.

Fonte: Adaptado de Guiraldenq e Duparc, 2017.

Figura 13 – Diagrama de Schaeffler, indicando a microestrutura segundo os dois parâmetros de cromo e níquel equivalente. Este foi o segundo diagrama elaborado por Schaeffler, sendo sua versão definitiva. Observa-se que há diferentes microestruturas estáveis em temperatura ambiente conforme a combinação de cromo e níquel equivalentes.

Fonte: Adaptado de Guiraldenq e Duparc, 2017.

Com o avanço da tecnologia, foi possível utilizar o nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis, sendo necessária uma atualização no diagrama de Schaeffler para apresentar melhor representatividade do efeito do novo elemento de liga na proporção de α/γ . DeLong e Reid (1957) e posteriormente Long e DeLong (1973) apresentaram um diagrama que apresentava melhor previsibilidade na proporção de α/γ (Figura 14) em condições de resfriamento após um processo de soldagem. Este diagrama foi amplamente utilizado para a soldagem, principalmente, de aços inoxidáveis austeníticos, em que é recomendado apresentar teor entre 10% e 15% de ferrita delta para evitar trincas a quente durante o processo de soldagem por arco elétrico¹¹.

Figura 14 – Diagrama de DeLong, mostrando a influência da composição química na proporção α/γ nos aços inoxidáveis considerando o nitrogênio como elemento de liga.

Fonte: Adaptado de Folkhard (1988).

No caso dos aços inoxidáveis duplex, o efeito do nitrogênio como elementos de liga foi descrito no diagrama WRC que foi sugerido inicialmente em 1988 e refinado em 1992¹². Este diagrama, exibido na Figura 15, mostra o efeito da composição química dos aços inoxidáveis na proporção de α/γ , desde aços completamente austeníticos até completamente ferríticos.

Figura 15 – Diagrama WRC-92 que mostra a relação da composição química do aço inoxidável na proporção entre α/γ , considerando o nitrogênio como elemento de liga. Note que este diagrama contempla toda a faixa de proporção entre as fases dos aços inoxidáveis duplex.

Fonte: Adaptado de Kotecki e Siewert (1992).

Os primeiros registros dos aços inoxidáveis duplex foram realizados por Bain e Griffiths em 1927 na U.S. Steel. No artigo, intitulado “*An introduction to the iron-chromium-nickel alloys*”, foi mencionado a possibilidade de microestrutura ferrítica/austenítica com proporção de aproximadamente 50% em aços inoxidáveis. Pouco tempo depois do artigo, a *Avesta Ironworks* desenvolveu duas ligas de aços inoxidáveis duplex, resolvendo um problema de corrosão intergranular, comum nos aços inoxidáveis austeníticos da época. Os efeitos positivos dos aços inoxidáveis duplex somente foram registrados em 1932 por Payson e Harrison e por Lindh em 1934. Os autores mostraram que estes aços recém-descobertos apresentavam maior resistência mecânica e menor coeficiente de dilatação se comparados com outros aços inoxidáveis austeníticos⁶.

As propriedades gerais do aço inoxidável austenítico UNS S31603 e duplex UNS S32205 estão mostradas na Tabela 1. O aço inoxidável duplex apresenta propriedades como limite de escoamento, tenacidade à fratura e coeficiente de resistência à corrosão por pites consideravelmente maiores do que o aço inoxidável austenítico, apesar de ser um pouco mais caro e apresentar uma significativa restrição com relação aos valores de temperaturas de serviço máxima e mínima. Um diagrama de Ashby comparando a tenacidade à fratura pelo PREN está apresentado na Figura 16. Os

materiais que possuem maior tenacidade à fratura e maior PREN são os aços inoxidáveis duplex e super duplex¹³.

Tabela 1 – Propriedades gerais do aço inoxidável austenítico UNS S31603 duplex UNS S32205.

	UNS S31603	UNS S32205
Preço (R\$/kg)	18,5 – 21,4	20,6 – 22,4
Módulo de Young (GPa)	190,0 – 205,0	195,0 – 205,0
Limite de escoamento (MPa)	170,0 – 310,0	460,0 – 510,0
Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)	53 – 72	144 – 195
PREN: <i>Pitting resistance equivalent number</i>	22,6 – 27,9	30,5 – 37,0
Temperatura máxima de serviço	870 °C	300 °C
Temperatura mínima de serviço	-200 °C	-50 °C
Temperatura máxima de serviço em ambiente marinho *	60 °C	100 °C
Pegada de CO ₂ (kg/kg)	5,3 – 5,85	4,39 – 4,84

Fonte: Granta design, CES Edupack 2017.

Figura 16 – Diagrama de Ashby comparando a tenacidade à fratura pelo PREN. Os materiais que possuem maior tenacidade à fratura junto com maior PREN (canto superior direito) são as classes de aços inoxidáveis duplex e super duplex.

Fonte: Granta design, CES Edupack 2017.

* Temperatura máxima de serviço de acordo com a norma Norsok M-001: “*Materials selection*”.

Para compreender melhor a microestrutura dos aços inoxidáveis é importante analisar o diagrama de equilíbrio de sistemas multicomponentes. Por exemplo, no caso do sistema ternário Fe-Cr-Ni pode ser conveniente a utilização de diagramas pseudo-binários, como, por exemplo, o diagrama mostrado na Figura 17 fixando o diagrama ternário com teor de ferro de 70%^{14,15}. De acordo com a Figura 17, observa-se que a fase γ é nucleada a partir dos contornos de grão da microestrutura ferrítica durante o resfriamento (campo α). Portanto, o resfriamento rápido do campo monofásico tende a reduzir a quantidade de fase γ precipitada e presente na microestrutura¹⁴.

Figura 17 – Representação esquemática da seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (a) em que o diagrama pseudo-binário fixando em 70% Fe pode ser encontrado (b). A sequência de solidificação no campo de estabilidade de duas fases apresenta microestrutura ferrítica para posterior precipitação da austenita.

Fonte: Adaptado de Atamert e King (1991) e adaptado de Xavier, Junior e Castro (2015).

Dentro da categoria de aços inoxidáveis duplex existem varias subcategorias diferenciando-se pela susceptibilidade à corrosão por pite ($PREN = \text{"Pitting Resistance Equivalent Number"}$). O $PREN$ é uma regressão linear estatística que define a

resistência de aços inoxidáveis à corrosão por pite em relação à sua composição química, representada pela Equação III¹⁶.

$$PREN = \%Cr + 3,3 * (\%Mo + 0,5 * \%W) + 16 * \%N \quad (III)$$

Com base no *PREN*, é possível distinguir diferentes subclassificações, como lean duplex (com menor quantidade de elementos de liga) até o super duplex (com maior quantidade de elementos de liga), descritas na Tabela 2. Enquanto os aços austeníticos convencionais ficam em torno de 22 a 29 (muito parecidos com a subcategoria dos aços inoxidáveis *duplex-lean*), os duplex estão por volta de 30 a 34. É importante ressaltar que ao inserir maiores teores de elementos de liga como o nitrogênio, níquel, cromo e molibdênio, os aços podem ser classificados como uma nova subcategoria conhecidos como super duplex que possuem *PREN* entre 34 e 39¹⁶.

Tabela 2 – Relação entre o *PREN* e as subcategorias de aço inoxidável austenítico e duplex.

Subcategoria	<i>PREN</i>
Austeníticos comuns	22 – 29
Lean Duplex	22 – 27
Standard duplex	30 – 34
Super Duplex	34 – 39

Fonte: API TR 938-C (2011).

A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é proveniente de matriz completamente ferrítica, no qual a austenita é nucleada nos contornos de grão. A precipitação da austenita está vinculada a uma curva TTT que, dependendo da velocidade de resfriamento, pode nuclear com morfologia acicular no interior do grão, semelhante ao que ocorre com a ferrita de Widmanstätten na decomposição da austenita em grande taxa de resfriamento¹⁷.

Ao sofrer processo de conformação mecânica de laminação, os grãos tendem a ficar alinhados com a direção de laminação, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Microestrutura típica de aços inoxidáveis em suas três dimensões após o procedimento de laminação. Apresenta o conjunto de duas fases α/γ com morfologia alongada na direção de laminação.

Fonte: Londoño (1997).

O aço inoxidável duplex pode sofrer corrosão localizada em condições específicas, nas quais geralmente ocorre a corrosão preferencial da ferrita ou da austenita. Este fenômeno depende do potencial aplicado, podendo tanto corroer preferencialmente a ferrita (Figura 19-a), quanto corroer preferencialmente a austenita (Figura 19-b). Estes resultados provenientes de um estudo realizado por Bautista et al. (2015)¹⁹, mostraram que aplicando potencial de -330 mV em relação ao eletrodo de Calomelano (ECS) durante 7 h com houve corrosão preferencial da ferrita e aplicando potencial de -295 mV (ECS) pelo mesmo período de tempo, houve corrosão preferencial da austenita. Os pesquisadores Tsai e Lin (2003)²⁰ obtiveram resultados semelhantes ao estudarem a polarização anódica do aço UNS S32205 com diferentes potenciais aplicados por um período de 15 min a 50 min. Outro estudo realizado por Ha et al. (2014) que analisou o aço UNS S32205 em solução de 4M NaCl + 0.01M HCl a 60 °C durante 7 horas e também apontou corrosão preferencial da ferrita por efeito galvânico em relação à austenita²¹.

Figura 19 – Micrografia da região próxima à superfície após ensaio potencioestático por 7 h do aço inoxidável UNS S32205 mostrando corrosão preferencial de (a) fase ferrita (-330 mV em relação ao eletrodo de Calomelano) e de (b) fase austenita (-295 mV em relação ao eletrodo de Calomelano).

Fonte: Adaptado de Bautista, Alvarez e Velasco (2015).

2.1.1. Sensitização de aços inoxidáveis duplex

Apesar da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, adquirida por meio da formação da camada passiva, é possível que ocorra a precipitação heterogênea de fases intermetálicas estáveis ricas em Cr (como, por exemplo, as fases χ e σ) que acarreta a formação de regiões localmente empobrecidas em cromo na região adjacente ao precipitado (interfaces austenita/precipitado e ferrita/precipitado) (Figura 20). As regiões da ferrita e da austenita que possuem menos que 10,5% de cromo em solução sólida não formarão uma camada passiva contínua, tornando-se susceptíveis à corrosão²².

Figura 20 – Mecanismo de sensitização causado pelo empobrecimento de teor de cromo nos arredores de precipitados intermetálicos/carbonetos.

Fonte: Adaptado de Londoño (1997).

Este fenômeno ocorre porque a formação do precipitado apresenta uma concentração de cromo superior ao da matriz, causando o empobrecimento local de cromo. Por outro lado, a baixa difusividade do cromo na matriz (principalmente na fase austenita) não permite a homogeneização destas regiões durante o tempo do processo de aquecimento/resfriamento¹⁸.

Dentro do universo dos aços inoxidáveis, podem ocorrer transformações de fase gerando diversos tipos de precipitados, tais como carbonetos ($M_{23}C_6$), fase Chi (χ), fase G, fase sigma (σ), entre outros¹⁷. A precipitação de pequenas quantidades de

alguma destas fases podem causar grande deterioração na resistência à corrosão localizada do material^{23,24}.

A Figura 21 representa a curva TTT de todas as possíveis transformações de fases deletérias dos aços inoxidáveis duplex¹⁷, como:

- Carbonetos ($M_{23}C_6$ ou M_7C_3);
- Nitretos (CrN ou Cr_2N);
- Fase Chi (χ);
- Fase Sigma (σ); e
- Alfa prime (α').

Figura 21 – Influência de cada elemento de liga na cinética de precipitação de fases deletérias como carbonetos e intermetálicos no aço inoxidável duplex.

Fonte: Adaptado de API TR 938-C (2011).

A Figura 22 mostra o equilíbrio entre as fases presentes em função da temperatura para o aço inoxidável duplex UNS S32205, calculado pelo software Thermo-Calc®. A fase sigma, chi e nitretos são estáveis em temperatura ambiente, sendo necessário o tratamento térmico de solubilização para evitar precipitação destas fases e, conseqüentemente, a sensitização dos aços inoxidáveis duplex. Este tratamento térmico de solubilização consiste na elevação de temperatura para aproximadamente 1100 °C (para o aço UNS S32205), entrando no campo

ferrítico/austenítico. A velocidade de resfriamento deste tratamento deve ser suficiente alta para evitar que haja a precipitação das fases deletérias²⁵.

Figura 22 – Equilíbrio entre as fases presentes em função da temperatura para o aço inoxidável duplex UNS S32205, calculado pelo software Thermo-Calc®.

Fonte: Adaptado de Sathirachinda, Pettersson e Pan (2009).

Em uma primeira etapa do processo de estabilização microestrutural ocorreria a precipitação de carbonetos em regime cooperativo na interface α/γ ²⁶, dada por uma reação eutetóide ($\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$) representada na Figura 23. A precipitação do $M_{23}C_6$ empobrece localmente a ferrita, favorecendo localmente a nucleação e o crescimento cooperativo da austenita, chamada de austenita secundária. Para evitar a formação de carboneto e a sensitização do aço inoxidável duplex, adota-se a redução do teor de carbono no aço e/ou a adição de elementos formadores de carbonetos, como o nióbio, titânio ou vanádio, que apresentam, comparativamente, maior “afinidade” com o carbono¹⁷.

Figura 23 – Representação esquemática da nucleação e crescimento do carboneto de cromo na interface γ/α de aços inoxidáveis duplex durante decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$). O crescimento do carboneto de cromo ocorre em regime cooperativo com a austenita secundária.

Fonte: Adaptado de Lee, Cho e Choi (1999).

A sensitização pela precipitação de nitreto de cromo é bastante similar ao processo de sensitização pela formação de carboneto. A formação de nitretos começou a ser relevante quando se começou a adicionar nitrogênio como elemento de liga nas ligas duplex. O nitrogênio é forte estabilizador da austenita, mas há a tendência de formação de Cr_2N na ferrita quando exposta a altas taxas de resfriamento, no caso dos aços inoxidáveis duplex¹⁷.

Com a evolução das ligas duplex, o aumento da quantidade de adição de molibdênio para aumentar a resistência à corrosão por pite pode favorecer a formação de uma nova fase intermetálica, a fase chi (χ). Essa fase possui composição química $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ e sua célula unitária é constituída em um total de 58 átomos¹⁷. Sua precipitação ocorre na interface γ/α ou α/α na faixa de temperatura entre 600 °C a 850 °C e sua formação é acelerada pela presença de nitrogênio e/ou deformação plástica a frio²⁷. Apesar de ser um intermetálico menos estudado do que a fase sigma, pequenas quantidades de precipitação nos aços inoxidáveis duplex podem conter efeitos desastrosos na resistência à corrosão.

Para restaurar resistência à corrosão e evitar a sensitização pela precipitação de fases deletérias nos aços inoxidáveis duplex é necessário realizar tratamento térmico de solubilização¹⁷.

2.1.2. Precipitação de fase sigma

A fase sigma foi descoberta por Treischke e Tamman, estudando o sistema Fe-Cr em 1907¹⁷. Este intermetálico foi descrito por Bergman e Shoemaker em 1951

contendo estrutura tetragonal e 30 átomos por célula unitária²⁸. A fase sigma possui composição de aproximadamente $(\text{Fe,Ni})_x(\text{Cr,Mo})_y$, onde x e y tem distribuição de aproximadamente 50% em massa¹⁷, porém não possui estequiometria definida²⁹. Normalmente é constituído por um elemento com características CCC (Cr,Mo) em conjunto com outro elemento com características CFC (Fe,Ni)²⁹. Como a fase sigma é rica em cromo e precipita preferencialmente em contorno de grão, pequenas quantidades de fase sigma causam a sensibilização de aços inoxidáveis duplex.

A presença de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos também pode causar uma queda brusca na resistência ao impacto. A Figura 24 mostra a relação entre a energia absorvida em um ensaio Charpy pela fração volumétrica de fase sigma em aço inoxidável duplex UNS S32205. Note que, mesmo para pequenas quantidades de fase sigma na microestrutura, há uma redução drástica na resistência ao impacto³⁰.

Figura 24 – Energia absorvida no ensaio Charpy pela fração volumétrica de fase sigma na microestrutura de aço inoxidável duplex UNS S32205.

Fonte: Adaptado de Calliari, Straffellini e Ramous (2013).

A precipitação de fase sigma em aço inoxidável duplex ocorre na ferrita, pela reação eutetóide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$), resultando em uma colônia de fases com morfologia lamelar decorrente do crescimento cooperativo das fases σ e γ , conforme ilustrado na Figura 25^{23,28,31}.

Figura 25 – Representação esquemática do crescimento cooperativo do eutetóide lamelar $\sigma + \gamma$ em aços inoxidáveis duplex.

Fonte: Adaptado de Villanueva, Junior, Plaut e Padilha (2006).

Os dois exemplos de formação da fase sigma com morfologia lamelar após tratamento térmico de envelhecimento do aço inoxidável duplex UNS S32205 estão ilustrados na Figura 26. Em ambos os casos, foi utilizado tratamento isotérmico: Badji utilizou parâmetros de 850 °C por 5 horas e Brandi realizou o tratamento a 700 °C por 32 horas^{27,33}.

Figura 26 – Micrografia microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex UNS S32205 após tratamento isotérmico de envelhecimento (a) a 850 °C por 5 horas e (b) a 700 °C por 32 horas. Nota-se a presença de fase sigma (σ) nucleada no interior da ferrita, crescendo com a morfologia lamelar.

Fonte: Adaptado de Badji, Bouabdallah, Bacroix, Kahloun, Bettahar e Kherrouba (2008) e Brandi (1992).

A cinética de formação da fase sigma pode ser descrita pela sua curva TTT (Tempo/Temperatura/Transformação), mostrada na Figura 27. A cinética de precipitação é relativamente lenta, sendo necessários aproximadamente dois minutos para a precipitação de 1% de fase sigma. Em alguns casos os processos de soldagem não são capazes de precipitar quantidade expressiva de fase sigma na zona afetada pelo calor, porém pequenas quantidades desta fase podem apresentar grandes diferenças na resistência à corrosão das juntas soldadas³³⁻³⁶.

Figura 27 – Curva TTT da precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S32205.

Fonte: Adaptado de Sieurin e Sandström (2007).

2.2. Soldagem

Uma das maiores aplicações dos aços inoxidáveis é na indústria do petróleo, mais precisamente na construção de dutos e vasos de pressão para ambientes *offshore*. Para tanto, utilizam-se processos de soldagem para a união de chapas e peças capazes de preservar as qualidades mecânicas e de resistência à corrosão do material⁶.

Processo de soldagem é definido como processo de junção no qual é garantida a continuidade do material, podendo ser realizado por fusão do metal de base, por corrente elétrica e até por atrito.

Os processos mais comuns são os realizados por arco elétrico, no qual se estabelece uma corrente que aquece o metal até a sua fusão. Conforme a sua condutividade térmica, há a formação de uma região fundida denominada poça de fusão resultante do aquecimento que irá ocorrer na junção das duas peças³⁷.

O arco elétrico é estabelecido com uma diferença de potencial entre o eletrodo e a peça, ionizando a atmosfera entre ambos, tornando a composição do meio muito importante para a identificação da possível energia a ser inserida no material. As temperaturas são distribuídas com base no modelo de fonte única de energia de acordo com uma curva gaussiana e obedecendo as leis de transferência de calor. A energia de soldagem é calculada de acordo com a equação IV.

$$E = n \frac{V I}{v} \quad (IV)$$

No qual E é a energia de soldagem, n é a eficiência térmica do processo de soldagem, V é a tensão, I é a corrente e v é a velocidade de soldagem.

Temperaturas elevadas junto a regiões fundidas possuem características muito reativas, principalmente para a atmosfera comum, sendo necessária a utilização de algum sistema protetor para a criação de atmosfera controlada e inerte. As maneiras mais comuns de proteção são a inserção de gás inerte na região de soldagem ou a criação de escória isolante³⁸.

Durante o processo de soldagem, o eletrodo possui velocidade de avanço para selar a união, formando uma região de transferência de calor com características pseudo-estacionárias, na qual a temperatura varia de maneira igualitária independente

da região analisada, conforme o referencial da velocidade da direção e sentido do eletrodo (Figura 28). Esse regime permite a identificação de um histórico térmico, sendo composto por ciclo e repartição térmica. Com essas informações, é possível o estabelecimento de relações com os dados cinéticos, como a curva TTT, para previsão microestrutural da zona afetada pelo calor (ZAC).

Figura 28 – Representação esquemática das isotérmicas do sistema de transferência de calor pseudo-estacionário de acordo com a velocidade de avanço da fonte de calor.

Fonte: Adaptado de AWS - Welding Handbook: Welding Science and Technology (2004).

É importante ressaltar que o regime de transferência de calor pseudo-estacionário somente é possível com chapas com comprimento infinito, possuindo como condição de contorno que a onda de calor não seja refletida com alguma possível extremidade. Apesar de seguir em regime durante a maior parte do processo de soldagem (em condições de largura constante), durante o começo e fim da junção de chapas não se pode garantir homogeneidade de microestrutura devido à anisotropia de transferência de calor³⁸.

Após a solidificação, a poça de fusão terá microestrutura colunar com os grãos direcionados para a fonte de calor. Em baixa velocidade de soldagem, os grãos podem conseguir acompanhar o plasma da soldagem causando uma região fragilizada no centro do cordão devido ao alinhamento dos grãos (Figura 29-a). Se a soldagem ocorrer muito rapidamente, os grãos em crescimento não conseguem acompanhar a fonte de calor, fragilizando a região central de junção dendrítica (Figura 29-b)³⁹.

Figura 29 – Representação esquemática da solidificação da zona fundida diferenciando a velocidade de soldagem: devagar (a) e rápida (b). Conforme ilustrado, quando o avanço de soldagem é muito lento, os grãos tendem a se orientar na direção da fonte de calor, gerando uma região central favorável para propagação de trincas. Quando o avanço é muito rápido, o crescimento colunar gera uma interface central que também é favorável para o crescimento de trincas.

Fonte: Olson, Siewert, Liu, Edwards e Glen (2004)

Para garantir a junção dos materiais, a intersecção entre o metal fundido e o metal de base deve possuir o crescimento epitaxial que consiste na continuação plena da orientação de cristais durante a solidificação. A Figura 30 representa o funcionamento desse mecanismo que garante a universalidade das propriedades, minimizando a heterogeneidade³⁷.

Figura 30 – Representação esquemática da solidificação da poça de fusão com a solidificação epitaxial, garantindo a continuidade da matéria e de propriedades mecânicas.

Fonte: Wainer, Brandi e Mello (1992).

Portanto, na medida em que a temperatura local do processo de soldagem a arco elétrico é superior à temperatura de fusão para formar a poça, isso insere uma quantidade expressiva de energia no interior do material, podendo alterar a sua microestrutura. A região que sofre esta alteração é denominada zona afetada pelo calor (ZAC).

Figura 31 – Representação esquemática de repartição térmica e seus efeitos na ZAC.

Fonte: Adaptado de Granjon (1994).

Para determinar as propriedades mecânicas de resistência à corrosão e microestruturais da ZAC, é necessário comparar respectivamente a repartição térmica (Figura 31) e o ciclo térmico (Figura 32) com o diagrama de fases e a curva TTT do material. O ciclo térmico também depende da distância do local em que foi mensurada a temperatura em relação à fonte de calor. Observando a Figura 19, nota-se a diferença entre os ciclos, nos quais θ_{mA} se encontra no ponto mais próximo da fonte, θ_{mC} mais distante e θ_{mB} em um ponto intermediário⁴⁰.

Figura 32 – Representação esquemática do ciclo térmico de uma soldagem, indicando as diferenças de resfriamento e temperatura máxima em relação à distância observada.

Fonte: Adaptado de Granjon (1994).

Outro tópico importante na soldagem é a determinação do fluxo de calor durante o processo. Este fator determinará o comportamento dos ciclos e a repartição térmica e consequentemente a microestrutura da ZAC. Primeiramente, é necessário estabelecer uma condição de contorno: o fluxo de calor nos metais é muito maior por condução do que por convecção e radiação. Com esta condição chegamos à conclusão de que a geometria da peça é o fator mais importante no fluxo de calor. A Figura 33 ilustra a

diferença entre chapas finas e grossas na condução de calor no processo de soldagem³⁷.

Figura 33 – Representação esquemática de condução de calor em chapa grossa (a) e chapa fina (b).

Fonte: Wainer, Brandi e Mello (1992).

Quando a transferência de calor ocorre em três dimensões, a taxa de resfriamento é maior, podendo gerar transformação martensítica indesejável nos aços carbono/baixa liga ou impedindo transformações de fase nos aços inoxidáveis. Porém, se a transferência de calor for em duas dimensões, a taxa de resfriamento da junta soldada será mais branda, podendo gerar menores valores de tensão residual de tração³⁹. Para definir o tipo de transferência de calor, é necessário utilizar a equação V, que apresenta um indicador (τ) que aponta o tipo de transferência de calor da junta e indica o tratamento térmico mais apropriado.

$$\tau = h \sqrt{\frac{\rho C (T_c - T_0)}{E}} \quad (V)$$

Nessa equação h é a espessura da chapa, ρ é a densidade do material, C é o calor específico do material T_0 é a temperatura inicial da chapa, T_c é a temperatura em que se deseja calcular a velocidade de resfriamento e E é a energia de soldagem.

Se τ for maior que 0,9, a geometria pode ser considerada grossa, se for menor do que 0,6 é fina e enquanto estiver dentro deste intervalo pode ser considerada intermediária, contendo características de ambas em diferentes proporções⁴⁰.

A definição é proveniente da taxa de resfriamento do material, em que a velocidade é considerada máxima na chapa grossa, independente do artifício técnico utilizado para a sua minimização³⁹.

2.2.1. Processos MIG/MAG (*Metal Inert/Active Gas*)

O processo de soldagem MIG/MAG (*Metal Inert Gas / Metal Active Gas*), também conhecido como GMAW (*Gas Metal Arc Welding*), estabelece arco elétrico com as juntas a serem soldadas com um eletrodo que também se comporta como consumível. O eletrodo pode ser tanto como arame sólido como com alma contendo partículas de elementos de liga, envolto em metal de adição, e é alimentado com velocidade constante. Com o aumento da temperatura, a poça de fusão apresenta características muito reativas, necessitando de um gás de proteção³⁹. Uma representação esquemática do processo está descrita na Figura 34.

Figura 34 – Representação esquemática do processo MIG/MAG. O eletrodo de soldagem é inserido dentro do bocal com velocidade controlada, sendo consumido pelo calor e se tornando o metal de adição deste processo. A utilização de uma mistura de gás inerte (He/Ar) com/sem gás ativo (CO₂) define o nome do processo MIG/MAG.

Fonte: Adaptado de Olson, Siewert, Liu e Edwards (2004).

O calor intenso gerado pelo arco elétrico em conjunto com o gás de proteção forma um plasma diferenciado pela composição dos átomos excitados. A diferença de comportamento dos gases forma uma distinção entre as características do arco elétrico e do tipo de deposição, podendo aumentar/diminuir a penetração e o espalhamento da projeção do arco³⁹.

A grande diferença entre os processos MIG/MAG é a reatividade do seu gás de proteção. Enquanto o MIG (*"Metal Inert Gas"*) é protegido com gases inertes como argônio/hélio, no processo MAG (*"Metal Active Gas"*) o gás de proteção pode conter CO_2 . A atividade de pequenas porcentagens de CO_2 no gás aumenta sua penetração, a taxa de deposição e a velocidade de soldagem, porém em alta concentração não é indicado para aços inoxidáveis⁴¹. A Figura 35 mostra a relação entre cordões de solda e o modo de transferência metálica com o gás de proteção.

Figura 35 – Relação entre geometria de cordão de solda e modo de transferência metálica com o gás de proteção.

Fonte: Adaptado de O'Brian (2004).

A transferência metálica pode ocorrer como globular, por *spray* e por curto circuito, dependendo dos parâmetros inseridos. Juntamente com o avanço da tecnologia eletroeletrônica, houve grande diversidade na configuração da corrente elétrica para a formação do arco, gerando um campo magnético favorável para a transferência metálica apresentar direção da poça em qualquer posição desejada⁴².

Figura 36 – Relação dos parâmetros de soldagem MIG/MAG para sistema de alimentação por tensão constante. Este sistema permite controlar a distância entre do eletrodo automaticamente.

Fonte: Adaptado de O'Brian (2004).

Para controlar a distância do eletrodo para a peça, é possível utilizar o sistema de corrente com tensão constante, com características similares às ilustradas na Figura 36. Com este sistema, a distância é controlada pelo aumento ou diminuição da tensão/corrente de acordo com a resistência inserida: quanto mais longe da peça, maior a resistência devido à distância percorrida, portanto maior a taxa de deposição, enquanto o oposto também é válido⁴².

Os processos de soldagem MIG/MAG são muito utilizados com sistemas automáticos e/ou automatizados, pois elimina variáveis operacionais humanas e causa efeito homogêneo nas características da junta³⁷.

Com o avanço da eletrônica, tornou-se possível a manipulação da geometria da onda do arco elétrico da soldagem para controlar o processo de deposição. As duas geometrias mais comuns são as de curto circuito controlado e arco pulsado, ilustrados na Figura 37.

Figura 37 – Representação esquemática da variação de corrente no processo de deposição metálica na poça de fusão nos processos de curto circuito controlado (a) e arco pulsado (b). O curto circuito controlado é realizado pelo controle eletrônico da velocidade do eletrodo, no qual a gota fundida é encostada na poça de fusão e é adicionada por tensão superficial. O arco pulsado gera um campo magnético que projeta a gota na poça de fusão.

Fonte: Adaptado de O'Brian (2004).

O curto circuito controlado consiste na formação da gota de metal na ponta do consumível, sendo transportada até a poça sem sua projeção. Este processo tenta evitar respingos, pois o metal é depositado *in loco* e não transferido. O arco pulsado consiste na elevação da corrente no momento em que a gota metálica está formada, gerando forças magnéticas suficientes para sua separação do consumível e de direcionalidade de projeção para a poça de fusão³⁷.

De acordo com o mecanismo autorregulador encontrado nos processos MIG/MAG e com o avanço da tocha e das imperfeições da superfície, os processos se alternam dependendo da distância do eletrodo⁴².

2.2.2. Soldagem de aços inoxidáveis duplex

A solidificação dos aços inoxidáveis duplex, para conformação mecânica, apresenta o seguinte caminho de solidificação: ($L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha$). Após a solidificação,

ocorre a decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$) no resfriamento. A decomposição da ferrita e consequente formação da austenita no resfriamento da zona fundida e da ZAC são regidas por curvas do tipo TTT. A proporção de fases α e γ na microestrutura da zona fundida pode ser estimada pelo diagrama WRC-92 (Figura 15). Adicionalmente a proporção de fases α e γ também pode ser controlada pela taxa de resfriamento. Teores superiores a 70% de ferrita na zona fundida não são aceitáveis pela norma Petrobras N-133, pois a partir dessa proporção o aço apresenta menor resistência à corrosão em relação ao metal base^{16,43,44}. Os aços inoxidáveis duplex, com maior quantidade de nitrogênio em sua composição química (entre 0,14% a 0,20%), apresentam menor tendência à presença excessiva de ferrita na zona fundida, minimizando um dos problemas da soldagem¹⁶.

A zona afetada pelo calor pode ser determinada comparando a repartição térmica com o diagrama de fases, conforme ilustrado na Figura 38. Nota-se que há a presença de cinco regiões:

- Zona fundida, na qual a temperatura é suficiente para ocorrer a fusão localizada e formar a poça de fusão;
- Zona parcialmente fundida, que apresenta energia suficiente para a fusão da região com maior microsegregação de elementos (próximos do contorno de grão), gerando sua fusão parcial;
- Zona de crescimento de grão ferrítico, na qual a temperatura pode ser suficiente para passar para o campo de estabilidade da ferrita, sendo resfriado posteriormente, também conhecida como zona afetada pelo calor de alta temperatura (ZACAT);
- Zona de transformação parcial, na qual a temperatura é suficiente para a precipitação de alguma fase, porém não é suficiente para gerar grandes alterações na morfologia das fases ferrita e austenita, também conhecida como zona afetada pelo calor de baixa temperatura (ZACBT).

Figura 38 – Relação entre a zona afetada pelo calor dos aços inoxidáveis duplex com o diagrama de fases pseudo-binário com teor de Fe constante em 30%.

Fonte: Adaptado de Londoño (1997).

O sistema de classificação de morfologia descrito primeiramente por Dubé e analisado posteriormente por Aaronson⁴⁵ (Figura 39) pode ser utilizado para descrever a morfologia da austenita precipitada na matriz ferrítica de um aço inoxidável duplex. Dentre as classificações descritas, estão:

- Austenita alotriomórfica: nucleada a partir de contorno de grão (Figura 39-a);
- Austenita de Widmanstätten apresentada no formato de placas (Figura 39-b) que podem crescer a partir de um precipitado (ou contorno de grão);
- Austenita de Widmanstätten no formato de “dentes de serra” (Figura 39-c);
- Austenita idiomórfica (Figura 39-d), que possui morfologia equiaxial, podendo nuclear a partir tanto da matriz austenítica, quanto no contorno de grão;
- Austenita de Widmanstätten intergranular (Figura 39-e) que se forma na região de interface de grãos ferríticos.

Figura 39 – Sistema de classificação de morfologia da ferrita proeutetóide proposta por Dubé e posteriormente analisada por Aaronson.

Fonte: Dubé (1948) e Aaronson (1960).

A ZAC dos aços inoxidáveis duplex pode ser analisada em duas regiões distintas: de alta e baixa temperatura. Até temperaturas de 1150 °C, não há grande diferença de proporção entre as fases ferrita e austenita (Figura 17), considerado como ZAC de baixa temperatura. Porém acima desta temperatura, há uma região em que toda a austenita é solubilizada na ferrita, necessitando de nova nucleação durante o resfriamento (ZAC de alta temperatura)⁹. A Figura 40 mostra a relação entre porcentagem de ferrita na ZAC de alta temperatura com a taxa de resfriamento.

Figura 40 – Relação entre a porcentagem de ferrita na ZAC de alta temperatura com a velocidade de resfriamento.

Fonte: Adaptado de Gunn (1997).

Teores muito altos na ferrita da ZAC supersaturam-na com nitrogênio, possuindo maior probabilidade de formação do intermetálico Cr_2N , podendo piorar as resistências mecânicas e à corrosão do material⁹. Semelhantemente à soldagem dos aços inoxidáveis austeníticos, para os duplex é recomendada máxima velocidade de resfriamento para impedir a nucleação das fases deletérias, principalmente da fase sigma que possui maior cinética devido à composição química. Portanto o pré-aquecimento e juntas de baixo escoamento de calor não é necessário⁴. A maioria das soldagens não apresenta precipitação de fase sigma^{33,48}, sendo necessário um conjunto de fatores para ocorrer a precipitação, como soldagens multipasses de junta pré-aquecida ou tratamento pós-térmico de alívio de tensões. O processo de soldagem dos aços inoxidáveis, tanto austeníticos como duplex, requerem alguns cuidados, como evitar contaminação/contato com aço-carbono, pois qualquer vestígio de óxido de ferro pode romper a camada passiva, sendo necessária realizar tratamento de repassivação³⁹.

2.3. Corrosão sob tensão de aços inoxidáveis duplex

Dependendo do material e de sua aplicação, pode ocorrer um fenômeno conhecido como corrosão sob tensão (CST), no qual uma trinca se forma devido a tensões residuais e/ou aplicadas de tração e catalisadas pelo ambiente (temperatura crítica)⁵, conforme mostrado na Figura 41. Uma característica determinante é que o para ocorrer CST não é necessário a presença de ambiente corrosivo ou agressivo⁴⁹.

Figura 41 – Três fatores necessários para ocorrer corrosão sob tensão. O material susceptível corresponde ao substrato que pode ocorrer CST como um aço inoxidável duplex, que depende de ambientes contendo cloro em alta temperatura e de tensão de tração.

Fonte: Adaptado de Frankel (2003).

Este tipo de corrosão depende dos três fatores mostrados na Figura 41 e ocorre, para aços inoxidáveis, frequentemente nas indústrias petroquímicas, principalmente em ambientes *offshore*⁵⁰. Em certos meios, alguns metais podem sofrer o fenômeno de corrosão sob tensão, como o latão em soluções amoniacaais, ou o magnésio em soluções aquosas contendo cloreto. A Tabela 3 apresenta as principais combinações entre materiais metálicos e meios em que se observa trincamento por corrosão sob tensão.

Tabela 3 – Combinação de diversos materiais que podem sofrer corrosão sob tensão em diferentes meios, desde que estejam com componente de tensão de tração na superfície em contato com o referido meio.

Material	Meio
Aços ao carbono	Soluções aquecidas contendo nitratos. Soluções contendo hidróxidos, carbonatos ou bicarbonatos.
Aços de alta resistência	Soluções aquosas contendo H_2S .
Aços inoxidáveis	Soluções concentradas em cloretos aquecidas. Vapor contendo cloretos.
Ligas à base de níquel	Vapor de alta pureza.
Latão α	Soluções amoniacaais.
Ligas de alumínio	Soluções aquosas contendo íons Cl^- , Br^- , e I^- .
Ligas de titânio	Soluções aquosas contendo íons Cl^- , Br^- , e I^- . Líquidos orgânicos. N_2O_4 .
Ligas de magnésio	Soluções aquosas contendo íons Cl^- .
Ligas de zircônio	Soluções aquosas contendo íons Cl^- . Líquidos orgânicos. I_2 a 350 °C.

Fonte: Jones (2003).

Um dos maiores problemas de integridade estrutural é que o meio pode favorecer a ocorrência de CST com tensões muito baixas, gerando limitações de faixa de operação de tubulações e vasos de pressão. Mesmo aços alta liga especializados para suportar CST, como é o caso dos aços inoxidáveis duplex e super duplex, podem ser susceptíveis a este problema, principalmente devido à soldagem com parâmetros fora do padrão⁵.

2.3.1. Mecanismos de nucleação e propagação de trinca CST

A nucleação de trinca de CST geralmente decorre de algum outro processo de corrosão pré-existente, como pite ou fresta. O pite é formado a partir de algum defeito superficial do material como riscos, sulcos e/ou rebarbas²². Nos aços inoxidáveis, a trinca de CST pode nuclear a partir de um pite formado em alguma região sensibilizada por carbonetos ou intermetálicos. A Figura 42 mostra a nucleação de um pite no aço UNS S31603 a partir da dissolução do sulfeto de manganês que não é protegido por camada passiva. O contato com o meio salino contendo cloreto pode favorecer a formação de corrosão por pite⁵².

Figura 42 – Representação esquemática de nucleação de pite em inclusão de sulfeto de manganês. A partir do pite pode ocorrer a nucleação de trinca de CST.

Fonte: Gulbrandsen (2005).

Apesar de não necessitar de pré-trinca, entalhe ou corrosão localizada para nucleação de trincas de CST⁴⁹, na maioria dos casos existe um fator de intensificação de tensões para a nucleação das trincas de CST (K_{ISCC}). A propagação ocorrerá quando o fator de intensificação de tensões K for maior do que K_{ISCC} e menor do que K_{IC} ^{50,53}. Quando a trinca possuir carregamento ou profundidade durante a propagação da CST e seu K atingir o K_{IC} , ocorre a propagação instável da trinca. A trinca propaga-se nas seguintes etapas: nucleação (1), propagação estável (2) e falha final (3), como ilustrado na Figura 43. Conforme observado na Figura 43, a propagação da trinca avança com velocidade baixa, entre 10^{-9} m/s e 10^{-6} m/s, até atingir o K_{IC} ou o limite de resistência do material pela redução de área útil, causando colapso estrutural. A propagação da trinca de CST também apresenta forte dependência da tensão de tração aplicada, sendo que quanto maior a tensão, maior a velocidade de propagação da trinca²² (Figura 44).

Figura 43 – Representação esquemática dos três estágios da trinca de CST pelo fator de intensificação de tensões.

Fonte: Adaptado de Frankel (2003).

Figura 44 – Representação esquemática da relação do tempo de ruptura com a tensão de tração aplicada. O tempo total de propagação da trinca, desde a sua nucleação (t_{in}), até a falha (t_f) pode ser definido como t_{cp} , que apresenta uma relação de $t_{cp} = t_f - t_{in}$. Este gráfico também apresenta a relação entre o tempo de nucleação/falha de um componente pela tensão aplicada.

Fonte: Adaptado de Frankel (2003) .

A nucleação de pites em aços inoxidáveis geralmente está associada com a presença de íons haleto, principalmente o cloreto. Estes íons são especialmente prejudiciais para a CST de aços inoxidáveis, pois dificultam a formação/restauração da camada passiva. Com a formação do pite, os cátions metálicos atraem e favorecem a entrada de íons cloreto no pite (Figura 45). O meio se torna desaerado localmente dificultando a repassivação da superfície⁵.

Figura 45 – Mecanismo de formação de pite de aços inoxidáveis. A dissolução do metal favorece a entrada de íons cloreto no pite e na região adjacente ocorre a redução do oxigênio na reação catódica da água.

Fonte: ASM Handbook, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection (2003).

Trincas de CST somente são possíveis quando a taxa de propagação da trinca (C) ultrapassa a taxa de dissolução de material na ponta da trinca (V). A Figura 46 mostra a relação de condições necessárias para ocorrer a corrosão sob tensão⁵⁴.

Figura 46 – Comparação entre a taxa de dissolução de material da ponta da trinca e da taxa de propagação da trinca em função do potencial de eletrodo.

Fonte: Adaptado de Chen, Shinohara e Tsujikawa (1997).

Se a taxa de dissolução de material for maior do que a propagação da trinca, ocorrerá somente corrosão por fresta/pite. Neste cenário, existe uma faixa de potencial de eletrodo na qual ocorre a CST. Como a velocidade de propagação da trinca é mais influenciada pela temperatura e menos pelo potencial de eletrodo, pH e concentração de Cl^- , ao contrário da taxa de dissolução de material, concluiu-se que existe uma temperatura de ativação da CST⁵⁴.

Ensaio de gotejamento, conhecidos como “*Drop Evaporation Test*” (DET), foram realizados em aços inoxidáveis duplex e apresentaram relação direta entre a temperatura e a nucleação/propagação de trincas de CST (Figura 47). Nestes ensaios, ocorre o gotejamento de uma solução na superfície de um corpo de prova do tipo *C-ring*^{*} que possui tensão de tração em sua superfície⁵⁵. Os resultados mostraram que abaixo de temperaturas críticas não ocorre a falha por CST dos aços inoxidáveis

^{*} Corpo de prova circular que pode receber tensão de tração na superfície com flexão de suas extremidades. Normalmente, é realizado um furo no corpo de prova e adicionado um parafuso para exercer a aproximação de suas extremidades e gerando a flexão da região superior. A região de interesse deste corpo de prova pode ser entalhada ou lisa.

duplex em ensaio de gotejamento em condições evaporativas de solução de água do mar sintética. Para o aço UNS S31803 (de composição química e mecânica semelhantes ao do aço UNS S32205), há um ponto de mínimo relacionado com o tempo até a fratura. Além disso, os corpos de prova soldados apresentaram desempenho menor do que os sem junta soldada, revelando que pode ocorrer deterioração da resistência a CST pelo efeito do processo de soldagem⁵⁶.

Figura 47 – Relação entre o tempo até ruptura com a temperatura dos ensaios de CST para o aço inoxidável super duplex UNS S32760 (a) e para o aço inoxidável duplex UNS S31803 (b). Estes materiais foram ensaiados por DET com gotejamento de água do mar sintética e com corpo de prova modelo *C-ring* com tensão de tração na superfície gotejada de valor equivalente ao limite de escoamento do material.

Fonte: Adaptado de Steinsmo e Drugli (1997).

Um estudo realizado por Prosek, Iversen e Taxén (2008) analisou o efeito da umidade e da concentração de diferentes cloretos na nucleação e propagação de trincas da CST de aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Foram realizados ensaios em corpos de prova do tipo *U-bend** em que foram realizados gotejamento na superfície com tensão de tração com soluções contendo diferentes cloretos: $MgCl_2$, $NaCl$ e $CaCl_2$. Posteriormente os corpos de prova foram alocados em câmaras com temperaturas

* Corpo de prova com formato chapa com seção retangular que é flexionada e fixada, geralmente, com um parafuso. A flexão do corpo de prova adiciona um componente de tensão de tração na superfície dobrado, sendo amplamente utilizado para ensaios de corrosão sob tensão.

variando entre 20 °C e 50 °C e umidade relativa entre 30% e 50%. Os resultados estão descritos na Figura 48, que mostra a relação entre o *PREN* e a concentração de cloreto, demonstrando que a nucleação de trincas de CST possui grande influência entre a temperatura e a concentração de cloretos no meio. Para o aço inoxidável duplex UNS S32205 houve corrosão preferencial da ferrita, nos ensaios realizados com a presença de $MgCl_2$ e $CaCl_2$ e temperatura de 50 °C. Entretanto, no mesmo aço, não foram observados sinais de corrosão quando ensaiados nas mesmas condições de flexão e de temperatura, mas em presença de NaCl. Neste contexto, os autores concluíram que a ordem de corrosividade dos compostos é de $CaCl_2 > MgCl_2 > NaCl$ ⁵⁷.

Figura 48 – Resultados dos ensaios de corrosão sob tensão de corpos de provas flexionados por *U-bend*, relacionando o *PREN* com a concentração de cloreto e a influência da temperatura na nucleação de pites e de trincas de CST.

Fonte: Adaptado de Prosek, Iversen e Taxén (2008).

Um estudo foi realizado por Silva et al. (2012)⁵⁸ com juntas de aço inoxidável super duplex UNS S32750 em ensaios de baixa taxa de deformação* (BTD) em solução contendo cloretos com faixa de pH entre 3,5 e 4,5 e com uma mistura de H₂S e CO₂. Os ensaios foram realizados em temperatura de 80 °C e com taxa de deformação de 10⁻⁶ mm/s. Todos os corpos de prova romperam longe da zona afetada pelo calor e do cordão de solda (Figura 49), este fenômeno foi justificado pelos autores pela ausência de fases deletérias formadas pelo processo de soldagem e pela redução da tensão residual pelo processo de usinagem. As trincas de CST apresentam características transgranulares ou intergranulares, dependendo da sensitização do

* Ensaio de tração com baixa taxa de deformação, no qual o corpo de prova permanece imerso em uma solução. Este ensaio é empregado para determinar a influência da solução na resistência mecânica do material, induzindo corrosão sob tensão ou fragilização por hidrogênio.

material. É importante ressaltar que todas possuem as mesmas características de serem ramificadas e perpendiculares à tensão de tração.

Figura 49 – Macrografia da seção transversal do corpo de prova de BTB em solução contendo pH de 3,5 e pressão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 0,517 MPa. Ao contrário do esperado, as trincas de CST nuclearam na região longe da zona afetada pelo calor e do cordão de solda.

Fonte: Silva, Tavares, Baptista e Oliveira (2012).

Atualmente, existem pelo menos cinco teorias tentando explicar o mecanismo de propagação das trincas de CST: pela adsorção, pela mobilidade superficial, pelo aumento de elasticidade, por ruptura de filme superficial frágil e fragilização por hidrogênio. Todas explicam casos isolados, porém nenhuma é absoluta⁵¹.

O modelo de propagação induzida por adsorção propõe que os elementos causadores de CST são adsorvidos na superfície da trinca, causando diminuição da energia interatômica. O enfraquecimento de ligações causaria a propagação das trincas por decoesão ao longo dos planos de clivagem⁵, conforme ilustrado na Figura 50.

Figura 50 – Representação esquemática do modelo de propagação de trinca de CST por adsorção de espécies químicas causando diminuição da energia interatômicas.

Fonte: Adaptado de Raja e Shoji (2011).

O modelo de propagação regida pelo aumento de mobilidade superficial apresenta a geração de lacunas devido ao agente contaminante. Estas lacunas geradas tendem a se locomover para a região de deformação elástica da ponta da trinca, tendo sua mobilidade na região superficial aumentada pela solução^{59,60}. Quando a lacuna chega à ponta da trinca, ocorre sua propagação, conforme descrito pela Figura 51.

Figura 51 – Representação esquemática do modelo de propagação de trinca de CST regido pela mobilidade superficial de lacunas.

Fonte: Adaptado de Raja e Shoji (2011).

Alguns materiais com rede cristalina CFC apresentam comportamento frágil, com aspectos semelhantes à clivagem. Apesar da estrutura não possuir plano de clivagem, aços com baixa energia de falha de empilhamento são mais susceptíveis para trincas transgranulares pela corrosão anódica localizada, na qual as discordâncias são atacadas⁶¹, tornando os aços inoxidáveis austeníticos susceptíveis a propagação de trincas CST pelo mecanismo de tipo-clivagem (*cleavage-like*). Há duas teorias

principais para sua existência: os modelos de ruptura de filme frágil superficial e por super plasticidade.

O modelo por formação de filme superficial frágil propõe a formação de região próxima da superfície dopada pelos elementos presentes na ponta da trinca que proporcionam características frágeis ao material. Ao propagar-se, a tensão é aliviada, gerando a formação de mais um filme frágil e assim sucessivamente, explicando a morfologia de rios na superfície da trinca, típica de rupturas frágeis por clivagem⁶².

O modelo de super plasticidade proposto e liderado por Magnin et al. (1996)⁶³⁻⁶⁵ sugere que o produto de corrosão insere no material íons de hidrogênio, que possuem alta difusividade intersticial, causando aumento de plasticidade local e, conseqüentemente, intimando as discordâncias a emergirem na superfície, explicando as estrias típicas de clivagem, conforme mostrado na Figura 52.

Figura 52 – Representação esquemática do sistema de propagação e escorregamento de discordâncias na propagação de trinca de CST.

Fonte: Adaptado de Magnin, Chieragatti e Oltra (1990)

Neste modelo de super plasticidade as discordâncias deslocam-se com maior facilidade com a presença de hidrogênio intersticial. Um estudo realizado com a utilização de microscopia eletrônica de transmissão analisou a velocidade de discordâncias ao aplicar tensão de tração no corpo de prova e foi constatado que, com a mesma tensão aplicada, as discordâncias se movimentavam com diferentes velocidades, dependendo da pressão parcial de hidrogênio⁶⁶.

Materiais com microestrutura CFC apresentam menor tendência para ocorrer clivagem, porém trincas assistidas pelo ambiente podem gerar topografias similares à clivagem^{5,67} sendo este fenômeno denominado por alguns autores como tipo-clivagem (*cleavage-like*)⁶³⁻⁶⁵. A Figura 53 mostra a superfície da trinca de CST com aspecto de

tipo-clivagem encontrado pelo ensaio de tração com baixa taxa de deformação* (10^{-6} mm/s) de aço inoxidável austenítico UNS S31603 imerso em solução contendo cloreto de magnésio a 153 °C⁶⁵.

Figura 53 – Superfície da trinca de CST do aço inoxidável UNS S31603 ensaiado em baixa taxa de deformação imerso em cloreto de magnésio a 153 °C. É possível identificar topografia de fratura com tipo-clivagem.

Fonte: Magnin e Chateau (1996).

2.3.2. Ensaio de CST

Para a avaliação de corrosão sob tensão existem quatro tipos de ensaios possíveis, com características diferentes e resultados diversos específicos para cada aplicação²²:

- Corpo de prova liso sob tensão constante;
- Corpo de prova entalhado sob tensão constante;
- Corpo de prova pré-trincado sob tensão constante;
- Corpo de prova liso e com deformação constante.

A primeira opção é direcionada para a determinação da maior tensão/temperatura de trabalho que uma estrutura pode operar sem nuclear e propagar a trinca de CST. Um dos experimentos mais utilizados é o com flexão constante do corpo de prova, pois representa características amplamente utilizadas nas indústrias petroquímicas²².

* Este ensaio também é conhecido como BTB (baixa taxa de deformação) ou SSR (*slow strain rate*).

No ensaio com corpo de prova flexionado, a tensão de tração é máxima na superfície superior (zero na linha neutra) e possui tensão de compressão na superfície inferior. Os ensaios com corpo de prova flexionado são comumente utilizados para ensaios de imersão ou em condições de gotejamento de solução. Inicialmente, eram realizados ensaios em condições evaporativas de solução de cloreto de magnésio a 300 °C, conforme a norma ASTM G39⁶⁸. Porém este ensaio foi considerado muito mais agressivo do que a realidade. Foram criados dois outros ensaios que utilizam soluções salinas com composições químicas diferentes e em diferentes temperaturas, sendo representadas pelas normas ASTM G123⁶⁹ e ISO 15324⁷⁰.

Foi constatado que a solução salina simulando a água do mar possui efeito mais agressivo do que a solução com somente cloreto de sódio, tornando a água do mar sintética, regida pelas normas ASTM D1193⁷¹ e ASTM D1141⁷², uma ótima opção de representatividade dos ensaios⁵⁶.

O método de gotejamento de solução salina de água do mar sintética em condições evaporativas apresenta muitas semelhanças com os problemas enfrentados pelos vasos de pressão em ambiente *offshore* das petroquímicas, pois simula a relação de pressão interna na casca do vaso com as intempéries causadas pela água do mar. Além disso, simula a relação de fadiga térmica causada pelo gotejamento, gerando variação de temperatura semelhante ao ilustrado na Figura 54⁷³.

Figura 54 – Relação de temperatura pelo tempo em relação ao gotejamento durante o ensaio DET.

Fonte: Adaptado de Andersen, Arnvig, Wasielewska, Wegrelius e Wolfe (1998).

Os corpos de prova segundo as normas ISO 15324⁷⁰ e ASTM G39⁶⁸ são paralelepípedos retangulares com as medidas variando conforme o objetivo do ensaio.

É importante ressaltar que a norma ISO 15324⁷⁰ determina que a superfície de tensão de tração deva possuir acabamento com Ra menor do que 1 µm com os riscos no sentido longitudinal, para diminuir efeitos de acabamento no resultado final. Para a norma ASTM G39⁶⁸, o Ra deverá ser menor do que 0,7 µm.

A definição de Ra é proveniente do estudo da tribologia, que se ocupa com as características da superfície, principalmente atrito, desgaste e rugosidade. Um dos parâmetros mais difundidos é a rugosidade, que é determinada a partir da distribuição média de variação de altura em uma determinada superfície⁷⁴, de acordo com a Equação VI.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (VI)$$

Um corpo de prova que contenha rugosidade excessiva pode induzir a nucleação de trincas de corrosão sob tensão em condições que não ocorreriam se a rugosidade fosse menor. Além disso, a direção da ranhura no sentido longitudinal diminui a influência da rugosidade na nucleação de trincas de CST.

Para a flexão do corpo de prova, a norma ASTM G39⁶⁸, sugere vários dispositivos de aplicação de carga, variando com a espessura e elasticidade do material submetido ao ensaio. Para corpos de prova com espessura de 10 mm o dispositivo adequado é com base em quatro apoios, semelhante à ilustração da Figura 55. O mecanismo de flexão ocorre com o aperto de um parafuso em um elemento com apoio de cilindros, que devem ser eletricamente isolantes para não fornecer efeito galvânico para o corpo de prova.

Figura 55 – Representação esquemática do aparato de aplicação de carga com suas variáveis.

Fonte: ASTM G39 (2011).

Com os parâmetros ilustrados na Figura 55, o fator de cálculo orientado pela norma ASTM G39⁶⁸ para determinação da tensão de tração está descrito na Equação VII, que explicita a tensão de tração pela diferença de altura atingida na flexão (y).

$$\sigma = \frac{12 E t y}{3 H^2 - 4 A^2} \quad (\text{VII})$$

No qual σ é a tensão de tração na superfície, E é o módulo de Young, t é a espessura do corpo de prova, y é a diferença de altura flexionada, H é distância entre os dois apoios maiores e A é a distância entre o apoiador maior e o apoiador menor.

Para a correta determinação da tensão de tração na parte superior do corpo de prova, a norma sugere a aplicação de um dispositivo de fixação para o suporte do aparato de aplicação de carga sendo medida a distância flexionada (y) por um relógio comparador (ASTM G39⁶⁸) ilustrado na Figura 56.

Figura 56 – Metodologia de determinação da tensão máxima aplicada na flexão do corpo de prova segundo a norma ASTM G39.

Fonte: ASTM G39 (2011).

2.3.3. Ensaios de DET em aço inoxidável duplex UNS S31803

Os pesquisadores Hinds e Turnbull (2006) realizaram experimentos com aço inoxidável duplex UNS S32205 sem solda com gotejamento de água do mar sintética em temperatura de aproximadamente 110 °C. Foi realizada uma modificação da norma ISO 15324, pois a utilização de corpo de prova de seção retangular possibilita o acúmulo de solução/sal na superfície e temperaturas menores do que estabelecidas em norma (de 300 °C) possibilitam que a superfície permaneça úmida. A Tabela 4 apresenta as principais diferenças entre a norma ISO 15324 e os parâmetros utilizados nos experimentos⁷⁵.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados nos experimentos de DET em aço inoxidável duplex em comparação com a norma ISO 15324.

Parâmetros	ISO 15324	Utilizado no experimento
Temperatura	300 °C	100 °C – 130 °C
Solução	0,1 mol/L de NaCl	Água do mar sintética
Geometria do corpo de prova	Cilíndrica	Seção retangular
Duração do teste	500 h	336 h
Ciclo de umidade	Superfície seca no intervalo de gotejamento	Superfície permanece úmida no intervalo de gotejamento

Fonte: Hinds e Turnbull (2006).

Com todas as modificações, os autores obtiveram diversas informações importantes referentes ao ensaio de DET em aço inoxidável duplex:

- O ensaio apresentou uma camada de sal na superfície do corpo de prova e nos arredores da região de gotejamento (Figura 57);
- Não foram encontrados indícios de corrosão na zona de gotejamento, possivelmente devido à menor temperatura se comparados com as regiões adjacentes. Abaixo da camada de sal, foram encontrados pites, corrosão preferencial e trincas de corrosão sob tensão;
- Na região próxima do limite da camada salina foram encontradas trincas de CST com maior profundidade do que as encontradas na região interior da camada. Todos os corpos de prova ensaiados romperam por trincas de corrosão sob tensão nesse local (tracejado vermelho na Figura 57).

Figura 57 – Aspecto geral do ensaio de DET, realizado com aço UNS S32205 com tensão de tração uniaxial constante de 82% do limite de escoamento na temperatura de 110 °C e com gotejamento de água do mar sintética no centro do corpo de prova, logo após o ensaio. Note a formação de camada salina e a ruptura do corpo de prova por uma trinca originada a partir do limite da camada com a região seca.

Fonte: Adaptado de Hinds e Turnbull (2006).

Os autores concluíram que a camada de sal apresentou interferência nos resultados. A solução formada entre a camada de sal e a superfície do corpo de prova gerou um ambiente propício para ocorrer a corrosão. O fator de transporte de massa de íons, dificultado pela camada, em conjunto com a hidrólise, principalmente do cromo, gerou valores de pH baixos. O transporte de oxigênio da atmosfera para o interior do vão entre a camada de sal e a superfície do corpo de prova pode ter influenciado os resultados. Foi identificado que a temperatura crítica para ocorrer fratura do aço inoxidável duplex foi entre 105 °C e 110 °C, podendo haver alguma relação entre a temperatura de ebulição da água do mar sintética de 107 °C⁷⁵.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 5 mostra todas as condições adotadas para os ensaios de corrosão sob tensão estudadas. O material estudado foi o aço inoxidável duplex UNS S32205, com três condições de soldagem. O ensaio de corrosão sob tensão adotado foi o ensaio de gotejamento em condições evaporativas, também conhecido como DET (*Drop Evaporation Test*), com gotejamento de solução de água do mar sintética com frequência de 10 gotas por minuto. Os corpos de prova foram flexionados por quatro pontos, sendo estudadas três tensões de tração na superfície. Além disso foram estudadas três temperaturas diferentes. A duração do ensaio foi de 500 horas ininterruptas.

Tabela 5 – Parâmetros adotados para o ensaio de corrosão sob tensão por DET.

Material	Aço inoxidável duplex (UNS S32205).
Condição de soldagem	<ul style="list-style-type: none"> • Condição padrão (1,0 kJ/mm); • Condição com baixa energia de soldagem (0,5 kJ/mm); • Condição com alta energia de soldagem (3,5 kJ/mm).
Pressão	Atmosférica.
Temperaturas	70 °C, 90 °C e 110 °C.
Tensão de tração máxima	70%, 90% e 110% do limite de escoamento.
Preparação da superfície e rugosidade superficial	ISO 15324: Ra < 1 µm. ASTM G39: Acabamento superficial menor do que 0,7 µm.
Duração do ensaio	500 h.
Solução de gotejamento	Água do mar sintética (ASTM D1141).
Frequência de gotejamento	10 gotas/min.

3.1. Caracterização do metal base

Foi utilizado o aço inoxidável UNS S32205 laminado com 12,7 mm de espessura, possuindo microestrutura conforme exibido na Figura 58. A chapa passou pelo tratamento térmico de solubilização, que consiste no aquecimento da chapa até 1100 °C e foi resfriada em água para evitar a sensitização do contorno de grão por fases deletérias provenientes do processo de conformação a quente⁷⁶. A microestrutura do material utilizado é composta por ferrita (fase escura) e austenita (fase clara), sendo possível notar que o material passou pelo processo de laminação evidenciado pelos grãos de austenita alongados na direção de laminação.

Figura 58 – Microestrutura do aço inoxidável UNS S32205 do metal base nas três direções de laminação, apresentando ferrita (fase escura) e austenita (fase clara) com morfologia alongada na direção de laminação. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de KOH.

Para determinar a composição química do aço inoxidável, mostrado na Tabela 6, foi utilizado o método de combustão para os elementos carbono e enxofre e o método de espectrometria de fluorescência de raios X para os demais elementos. O aço

utilizado de fato atende à composição química definida na norma ASTM A240⁷⁷ para o aço inoxidável duplex UNS S32205.

Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável duplex utilizado na pesquisa, junto com os requisitos de composição química estabelecida para o respectivo aço, definido pela norma ASTM A240.

	UNS S32205 (% em peso)	ASTM A240 (% em peso)
Carbono (C)	0,017 ± 0,002	< 0,030
Silício (Si)	0,38 ± 0,01	< 1,00
Manganês (Mn)	1,44 ± 0,02	< 2,00
Fósforo (P)	0,026 ± 0,002	< 0,030
Enxofre (S)	< 0,002	< 0,020
Cromo (Cr)	22,3 ± 0,3	22,0 – 23,0
Níquel (Ni)	5,79 ± 0,07	4,50 – 6,50
Molibdênio (Mo)	3,08 ± 0,03	3,00 – 3,50
Nitrogênio (N)	0,16 ± 0,03	0,14 – 0,20
PREN	35,04	34,14 – 37,75

Nota: Intervalo de confiança de 95%.

Para a determinação das propriedades mecânicas do metal base foi utilizado ensaio de tração, conforme a norma ABNT NBR ISO 6892⁷⁸. O ensaio foi realizado retirando corpos de prova no sentido horizontal das chapas, sendo usinados nas dimensões cilíndricas com área útil de 25 mm². Os corpos de prova foram presos nas garras da máquina de tração modelo MM-004 e submetidos a esforços de tração até sua ruptura em temperatura ambiente de 25 °C. Um extensômetro foi acoplado na região de ensaio para a determinação da deformação pela força aplicada. Os resultados dos ensaios de tração estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração do aço inoxidável UNS S32205, junto com os requisitos de propriedades mecânicas estabelecidas para o respectivo aço, definido pela norma ASTM A240.

	UNS S32205	ASTM A240
Limite de escoamento (MPa)	473 ± 3	> 450
Limite de resistência (MPa)	749 ± 4	> 655
Alongamento (%)	35 ± 1	> 25
Redução de área (%)	79 ± 1	-

Nota: Intervalo de confiança de 95%.

Conforme mostrado na Tabela 7, é possível notar que o aço utilizado de fato atende aos requisitos de propriedades mecânicas definidos na norma ASTM A240⁷⁷ para o aço inoxidável duplex grau UNS S32205.

3.2. Parâmetros de soldagem

O processo de soldagem ocorreu com um braço robótico pelo processo GMAW (MAG) com gás de proteção ativo de composição química: 60% Ar, 38% He e 2% CO₂. O passe de raiz foi realizado com cobre junta em conjunto com gás de purga de argônio. Os passes de enchimento utilizaram gás de proteção (Ar) também na região oposta ao passe de raiz para evitar a oxidação devido ao aporte térmico. O processo de deposição foi controlado para que seja globular pulsado com sistema de equilíbrio com deposição por curto circuito. O chanfro possuiu abertura de 60°, nariz de 0,5 mm e não possuiu espaçamento. O consumível de soldagem utilizado foi ER2209, com composição química apresentada na Tabela 8, produzido pela Sandvik®.

Tabela 8 – Composição química do eletrodo consumível ER2209 utilizado para realizar o processo de soldagem do aço inoxidável duplex UNS S32205.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
ER2209	< 0,02	0,5	1,6	< 0,02	< 0,015	23	9	3,2	0,16

Todo o processo de soldagem foi realizado pelo Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem da Universidade Federal do Ceará⁷⁹. Foram estabelecidas três condições de soldagem:

- Parâmetros considerados como condição convencional, de acordo com a norma Petrobrás N-133⁴⁴. A energia de soldagem adotada foi de 1,0 kJ/mm e a proporção estimada de ferrita na zona fundida é entre 50% a 60%;
- Energia de soldagem foi fixada em 0,5 kJ/mm, com o intuito de aumentar a proporção de ferrita na zona fundida (aproximadamente 70% de fase α devido ao aumento da taxa de resfriamento). O aporte térmico abaixo do recomendado tem como objetivo forçar maior extração de calor, dificultando a nucleação da austenita na matriz ferrítica;
- Energia de soldagem foi fixada em 3,5 kJ/mm com o intuito de reduzir a proporção de ferrita na zona fundida e promover a formação de fase sigma na ZAC (devido à redução da taxa de resfriamento). Adicionalmente, foram realizados dois passes consecutivos de solda para tentar garantir a precipitação da fase sigma.

A análise quantitativa de proporção de ferrita/austenita foi realizada através do *software* SVRNA®. A checagem da possível presença de fase sigma foi realizada com

a técnica de EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) na região próxima do passe de raiz da zona fundida, zona de ligação de zona afetada pelo calor (Figura 59)⁷⁹.

Figura 59 – Regiões em que foram realizadas as análises quantitativas de proporção de ferrita/austenita nas juntas soldadas de aço inoxidável duplex UNS S32205.

Fonte: Miranda, Motta, Aguiar, Silva, Pinheiro e Rocha (2017).

3.3. Ensaio de tração dos corpos de prova soldados

Para obtenção das propriedades mecânicas das juntas soldadas, foi utilizado ensaio de tração com corpos de prova com seção retangular de $(25 \times 10) \text{ mm}^2$ e seção paralela de 80 mm para comprimento de medida original, conforme norma ISO 6892⁸⁰. A localização do cordão de solda nos corpos de prova ficou aproximadamente no meio da seção paralela. Para a realização destes ensaios, foi utilizada uma máquina de tração modelo 300DX-C3A-G1E da marca Instron®. Foi realizado somente um ensaio de tração por condição de energia de soldagem.

3.4. Corpo de prova para o ensaio de corrosão sob tensão (DET)

Com base no módulo de Young obtido no ensaio de tração (199 GPa), foi calculado o grau de deflexão com base na flecha máxima (y) da Equação VII de acordo com a porcentagem do limite de escoamento (LE), conforme norma ASTM G39. Foram usadas as tensões de tração na superfície equivalentes a 70%, 90% e 100% do limite de escoamento (Tabela 9), que foi obtido a partir do ensaio de tração do metal base em temperatura ambiente em máquina MM-004, calibrada em 03/2017. As tensões de tração na superfície equivalentes foram aferidas utilizando *strain-gages* na superfície do corpo de prova, sendo verificado que a flecha corresponde à máxima tensão de tração na superfície.

Tabela 9 – Tensão de tração na superfície dos corpos de provas aplicada por flexão. Foram usados três níveis de tensão: 70% (MPa), 90% (MPa) e 100% (MPa) do limite de escoamento observados através do ensaio de tração do metal base.

Material	Tensões de tração utilizadas nos ensaios	Porcentagem do limite de escoamento
UNS S32205	331 MPa	70%
	426 MPa	90%
	473 MPa	100%

Foram realizados ensaios com temperaturas de 70 °C, 90 °C e 110 °C para todas as tensões de tração estudadas por um período de 500 horas. No decorrer dos ensaios foi observado que os corpos de prova ensaiados a 110 °C trincaram e os ensaiados a 90 °C não apresentaram trincamento. Portanto foram realizados ensaios com corpos de prova com tensão de 100% do limite de escoamento a 100 °C para tentar determinar com maior precisão a temperatura crítica para ocorrência de CST. Para a realização dos ensaios, foram utilizados corpos de prova utilizados com dimensões de (10x25x178) mm³.

A rugosidade da superfície dos corpos de prova foi determinada após sua usinagem percorrendo toda sua seção, sendo feitas três medidas no início, três medidas no meio e três medidas no fim do corpo de prova, calculados nas direções horizontal e vertical, percorrendo 8 mm de seção, sendo estes dados mostrados na Tabela 10. É possível notar que a rugosidade superficial exposta à tensão de tração atende aos requisitos mínimos estabelecidos pelas normas ISO 15324⁷⁰ e ASTM G39⁶⁸.

Tabela 10 – Rugosidade superficial Ra de todos os valores obtidos após a usinagem e preparação dos corpos de prova.

Material	Energia de soldagem	Ra (μm)			
		Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
UNS S32205	1,0 kJ/mm	0,22	0,06	0,44	0,10
	0,5 kJ/mm	0,22	0,05	0,42	0,12
	3,5 kJ/mm	0,29	0,05	0,44	0,18

3.5. Dispositivo de aplicação de carga

As características geométricas do aparato de aplicação de flexão utilizado representadas na Figura 60, de acordo com a norma ASTM G39⁶⁸.

Figura 60 – Desenho técnico do aparato de aplicação de carga utilizado para a flexão do corpo de prova (unidades em mm).

O dispositivo possui uma parte móvel que, com o torque de um parafuso UNF 7/8, proporciona a flexão do corpo de prova. As dimensões da peça móvel, que possuiu duas cavidades para alocar o cilindro de alumina, estão descritas na Figura 61.

Figura 61 – Desenho técnico com as informações geométricas da parte móvel do dispositivo de aplicação de carga (unidades em mm).

Todos os dispositivos de aplicação de flexão foram confeccionados com aço inoxidável UNS S31603, inclusive a parte móvel e o parafuso para que não ocorresse efeito galvânico durante os ensaios. As dimensões do dispositivo foram projetadas a partir de simulação de elementos finitos para que não apresentasse tensão necessária para formação de CST no dispositivo (Figura 62).

Figura 62 – Resultado da simulação por elementos finitos do dispositivo de aplicação de tensão de flexão. Nota-se que, nas regiões críticas, a tensão está significativamente abaixo do limite de escoamento.

O contato do dispositivo com o corpo de prova foi realizado com cilindros de alumina com pureza de 96%, que possui capacidade compressiva suficiente para aguentar a pressão para aplicação de flexão, além de possuir comportamento de isolante elétrico, minimizando a possibilidade de efeito galvânico.

Com o objetivo de verificar a distribuição de tensão de tração na superfície dos corpos de prova, foram alocados dois *strain-gages* na região central e próxima das fraturas observadas nos ensaios em temperaturas de 110 °C, conforme ilustrado na Figura 63. Os resultados estão descritos na Tabela 11. Nota-se que na menor tensão (70% do limite de escoamento) há pouca variação de tensão, enquanto que na maior tensão (100% do limite de escoamento) há uma diferença de aproximadamente 7% menor na região distante do centro.

Figura 63 – Representação esquemática da região de posicionamento dos *strain-gages* na superfície do corpo de prova.

Fonte: Adaptado de ASTM G39 (2011).

Tabela 11 – Resultado da distribuição de tensões verificados por *strain-gages* posicionados no centro do corpo de prova flexionado em quatro pontos e na região próximo das fraturas observadas nos corpos de prova ensaiados em temperatura de 110 °C.

Tensão (% do limite de escoamento)	Região central (MPa)	Região próxima das fraturas (MPa)
70%	341,9	341,7
90%	431,4	404,6
100%	474,4	440,9

3.6. Solução de água do mar sintética

A solução salina que simula sinteticamente a água do mar utilizada no ensaio foi regida pela norma ASTM D1141 e ASTM D1193^{71,72}. As concentrações dos compostos químicos estão descritas na Tabela 12, sendo medido o pH da solução de 8,2. O ajuste de pH da solução foi realizado adicionando HCl ou NaOH quando necessários e utilizando um pHmetro Digimed® modelo DM-21.

Tabela 12 – Concentração dos compostos químicos descritos na norma ASTM D1141 para a preparação de água do mar sintética.

Componente	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,2
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003

Fonte: ASTM D1141 (2003).

Os ensaios de gotejamento em condições evaporativas, também conhecido como “*Drop Evaporation Test*” (DET) foram realizados segundo a norma ISO 15324, definindo o tempo máximo de 500 horas. Toda vez que o material suporta o tempo exigido, pode-se concluir que é resistente à corrosão sob tensão.

3.7. Preparação dos ensaios (DET)

O dispositivo de aplicação de carga com o corpo de prova flexionado foi inserido em uma câmara cilíndrica de vidro com três entradas (para o gotejamento, para a saída do excesso de água e para a entrada dos termopares). O aquecimento da câmara foi realizado por resistência do tipo coleira e controlado pelo sistema de aquecimento PID (Proporcional Integral Derivativo) modelo N1030 da marca NOVUS®, para garantir a estabilidade da temperatura.

Cada corpo de prova foi instrumentado com dois termopares. Um termopar para controle e outro para monitoramento das variações de temperatura durante os ensaios em todo o período de ensaio. Os termopares devem apresentar isolamento polimérico para evitar sua corrosão e a formação de pares galvânicos com o corpo de prova. As temperaturas dos ensaios foram monitoradas e suas informações guardadas pelo registrador sem papel modelo GP10-1E1N/US30 da marca Yokogawa®.

O *layout* dos ensaios foi composto pelo armazenamento de água do mar sintética em três frascos *mariottes* com conexão com um *manifold* com três entradas e nove saídas. A solução foi bombeada a partir de uma bomba peristáltica modelo

Gilson® com nove canais. A Figura 64 mostra foto do local de ensaio com todas as câmaras aquecidas e operando (com gotejamento e corpo de prova no seu interior).

Figura 64 – Layout do ensaio de CST composto pelo sistema de armazenamento/bombeamento da água do mar sintética e câmaras com aquecimento e corpos de prova.

3.8. Ensaios complementares de corrosão

Foi realizada a análise de susceptibilidade de corrosão intergranular nas três juntas soldadas com diferentes energias. Para tanto, foram preparados corpos de prova da micrografia do cordão de solda em baquelites com uma abertura na região aposta à superfície analisada, para possibilitar o contato elétrico. A superfície de interesse foi lixada e polida com pasta de diamante de granulometria de $1\ \mu\text{m}$. Foi utilizada uma solução de ácido oxálico 10%, densidade de corrente de $1\ \text{A}/\text{cm}^2$ durante 90 s, conforme a pratica A da norma ASTM A262⁸¹. A análise foi realizada através de exame visual por microscopia ótica.

3.9. Caracterização microestrutural e microfractográfica

A preparação metalográfica dos corpos de prova envolveu as etapas de embutimento, de lixamento mecânico com papéis embebidos em carboneto de silício (sequência com alteração na granulometria do abrasivo: #340, #600 e #1200), de polimento em pasta de diamante de granulometrias de $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ e de polimento final com alumina coloidal de $0,25\ \mu\text{m}$ durante 10 min. Algumas amostras foram atacadas eletroliticamente com ácido oxálico 10% para revelar somente os contornos de grãos e maclas. Outras amostras foram atacadas eletroliticamente com solução de hidróxido de potássio para destacar a ferrita da austenita. Os exames micrográficos foram conduzidos em regiões de interesse, no sentido transversal à trinca de CST com o microscópio óptico Olympus® modelo BX51M. O exame macrográfico utilizou o

mesmo procedimento de preparação anterior, porém foi utilizado um estereomicroscópio Leica® modelo M205 C.

As análises qualitativas do depósito de sal formado principalmente nos ensaios a 90 °C e a 110 °C foram realizadas por difração de raio X. O equipamento utilizado foi o modelo D2Phaser da marca Bruker®. As condições instrumentais utilizadas para a análise qualitativa estão descritas na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições instrumentais para análise qualitativa das amostras de sal por difração de raio X.

Intervalo 2 θ (em graus)	8 a 100
Taxa de leitura (°2 θ .)	0,02
Rotação da amostra	15 rpm/min
Filtro k-Beta	Níquel
Configurações do gerador	30 kV; 10 mA
Anodo	Cu

Durante a preparação do sal para a análise qualitativa por difração de raio X, foi necessário secar o sal em uma estufa. Ao retirar o sal para a moagem e peneira das amostras, o sal absorveu a umidade do ar e gerou maior dificuldade de preparação das amostras.

As trincas observadas nos corpos de prova foram abertas para expor suas superfícies de fratura e limpas em ultrassom com água deionizada durante 10 min. As superfícies foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com elétrons secundários. As imagens em MEV foram obtidas com o microscópio eletrônico FEI® Quanta 400 com tensão de aceleração de 20 kV e corrente na amostra de cerca de 1 nA.

A análise da propagação de trincas secundárias de corrosão sob tensão foi realizada pela avaliação da proporção de propagação na fase ferrita, na fase austenita e pela interface α/γ . Foram analisadas três seções de trincas secundárias em regiões similares e próximas ao centro dos corpos de prova. As medidas foram realizadas através do software ImageJ®.

3.10. Análise de distribuição de temperatura e de pH na superfície de tração do corpo de prova

Conforme mencionado anteriormente, a temperatura foi registrada e controlada por termopar do tipo *K* posicionado abaixo do corpo de prova e abaixo da região de

gotejamento. É importante ressaltar que foi constatado que o gotejamento pode oferecer um efeito de resfriamento local, gerando um gradiente de temperatura ao longo do corpo de prova.

Além disso, a temperatura na superfície do corpo de prova, parâmetro crítico para a nucleação e propagação de CST, deve ser bem delineada para obter os melhores dados para análise do fenômeno.

Para tanto, foi realizada uma análise para captar a distribuição de temperatura na superfície do corpo de prova e sua representatividade diante do valor medido. Foram montados dois dispositivos com corpo de prova flexionados com tensão de 100% do limite de escoamento, alocados dois termopares, semelhantes ao utilizado nos ensaios, abaixo do corpo de prova. Além destes termopares, foram alocados mais cinco termopares do tipo *K*, um no centro e quatro outros distribuídos equidistantes ao longo da superfície do corpo de prova, conforme ilustrado na Figura 65. Os resultados foram registrados pelo registrador sem papel da marca Yokogawa®.

Figura 65 – Representação esquemática da vista superior do dispositivo e a distribuição de termopares para análise da temperatura na superfície do corpo de prova durante o ensaio de DET (unidades em mm).

Após a instalação dos termopares, os dispositivos foram inseridos nas câmaras com temperatura estabilizada em 110 °C e iniciado o gotejamento com as mesmas condições conforme realizado nos ensaios. Os valores considerados foram extraídos após a estabilização da temperatura, principalmente causada pelo início de gotejamento. Foram realizados 3 testes com duração de 24 horas cada. Foi observada uma diferença de temperatura de aproximadamente 10 °C entre a posição 1 e 3 e entre a posição 3 e 5.

O pH da região de gotejamento foi medido através de fita indicadora de pH universal modelo 109535 da marca MColorpHastTM. A medida foi realizada logo após a retirada do ensaio, enquanto a superfície de interesse ainda estava úmida. Foi observado que a região de gotejamento apresentou pH 11, significativamente maior do que a solução gotejada de água do mar sintética que possuía pH de 8,2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das juntas soldadas

4.1.1. Ensaaios de tração das juntas soldadas

Os resultados dos ensaios exploratórios de tração (apenas um corpo de prova por condição) das juntas soldadas estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas das juntas soldadas obtidas a partir de ensaio de tração.

	Sem solda	0,5 kJ/mm	1,0 kJ/mm	3,5 kJ/mm
Limite de escoamento (MPa)	501 ± 3	484 ± 3	504 ± 3	530 ± 3
Limite de resistência (MPa)	706 ± 4	670 ± 4	694 ± 4	722 ± 4
Alongamento após ruptura (%)	33 ± 1	24 ± 1	27 ± 1	31 ± 1

Nota: Intervalo de confiança de 95%.

O processo de soldagem com energia de 3,5 kJ/mm (mais propenso à fragilização por precipitação de fase intermetálica como as fases χ e/ou σ)^{16,34,44} apresentou melhores propriedades mecânicas de limite de escoamento, limite de resistência e alongamento superiores em relação aos corpos de prova sem solda e soldados com energias inferiores (0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm). Estes resultados serão discutidos com maiores detalhes no item 4.1.4.

Não obstante, as propriedades mecânicas das juntas soldadas não variaram mais do que seus respectivos desvios padrão e apresentaram valores próximos aos do metal base.

4.1.2. Caracterização macro e microestrutural

4.1.2.1. Metal base

A micrografia do metal base, na seção transversal ao sentido de laminação a quente, é mostrada na Figura 66. A ferrita é a fase continua de coloração escura, enquanto a austenita apresenta morfologia alongada na forma de placa. A morfologia em placas da austenita é proveniente do processo de laminação da chapa (laminação a quente, seguida de laminação a frio e de tratamento térmico de solubilização⁹). Entre as placas de austenita existem precipitados de austenita de menor tamanho na matriz ferrítica, alguns deles apresentando a morfologia de placas de Widmanstätten secundárias, indicados pelas setas amarelas (classificação de Dubé^{45,47}). O teor de ferrita no metal base foi de 51% e de austenita foi de 49%.

Figura 66 – Micrografia do metal base (aço inoxidável duplex UNS S32205) observada em seção transversal ao sentido de laminação. A microestrutura bandeada é composta por austenita (fase clara) com morfologia alongada e precipitada na matriz ferrítica (fase escura). Observa-se presença de precipitados mais finos de fase austenita (austenita alotriomórfica de contorno de grão e “dente de serra”), provavelmente no processo de resfriamento após a laminação a quente. Este ataque não releva os contornos de grão (ferríticos ou austeníticos), somente colore a fase ferrita. O teor de ferrita no metal base foi de 51% e o teor de austenita foi de 49%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

4.1.2.2. Junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm

A soldagem com o intuito de aumentar a proporção de ferrita na zona fundida foi realizada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm. Este valor é menor que o especificado pela norma Petrobras N-133 e tem a finalidade de favorecer o resfriamento mais rápido da poça de fusão.

A Figura 67 mostra a macrografia da junta soldada nesta condição. Nota-se que foram realizados dez passes de soldagem, sendo um de raiz e nove de enchimento. A sequência de passes apresenta menor quantidade de material depositado por passe em comparação com as soldagens com maior energia. Cada passe apresenta o formato de sino (área tracejada em azul), que é característico de soldagem utilizando gás de proteção ativo (pressão parcial de 2% de CO_2), que aumenta a estabilidade do arco elétrico e aumenta a penetração³⁷.

As interfaces da região fundida com a ZAC com cordões de solda pré-existent mostram a presença de grãos colunares na direção de extração de calor. Esta macroestrutura é mais evidente devido à alta taxa de resfriamento imposta pelo processo de soldagem com baixa energia.

A Figura 67 também mostra as regiões em que foram retiradas as amostras para o exame microestrutural da junta, a saber: zona fundida (ZF), representada em amarelo como amostra A; a zona de ligação (ZL), representada em amarelo como amostra B, e a zona afetada pelo calor (ZAC), representada em amarelo como amostra C.

Figura 67 – Macrografia da junta soldada com velocidade de soldagem de 0,5 kJ/mm. Foram utilizados dez passes de enchimento para completar a junta, sendo que cada passe apresenta o formato de sino (exemplo em área tracejada em azul). A região mais clara indica a zona fundida, sendo que o primeiro passo está na parte inferior do cordão de solda, enquanto o último passe de solda está localizado na posição superior à esquerda do cordão de solda. As regiões mais escuras indicam a posição da ZAC (áreas demarcadas por linhas pontilhadas em vermelha). As interfaces da região fundida com a ZAC e com cordões de solda pré-existent mostram a presença de grãos colunares na direção extração de calor. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 68 mostra a microestrutura da zona fundida (área A da Figura 67) que apresenta, segundo a classificação de Dubé^{45,47}, austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) em matriz ferrítica. Em algumas regiões, nota-se austenita com morfologia alotriomórfica de contorno de grão (setas verdes).

O teor de ferrita na zona fundida foi de aproximadamente 70%, valor superior ao encontrado no metal base (51%) devido à alta taxa de resfriamento durante o processo de soldagem.

Figura 68 – Micrografia da região da zona fundida (área A da Figura 67) da junta soldada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm. Nota-se a presença de austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) e austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas verdes) em matriz ferrítica. Apesar do ataque com hidróxido de potássio colorir a ferrita, neste caso ele criou menos contraste entre as fases austenita e ferrita. O teor de ferrita na zona fundida foi de aproximadamente 70%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 69 mostra a microestrutura da zona de ligação (área B da Figura 67), apresentando microestrutura duplex: composta por austenita e ferrita. A zona de ligação é composta pela interface da zona fundida e da zona afetada pelo calor de alta temperatura (Figura 38).

A microestrutura da zona fundida da ZL é similar à microestrutura observada na Figura 68. Nota-se uma alteração morfológica na ZACAT decorrente do processo de dissolução de austenita em temperaturas elevadas e da precipitação e/ou crescimento de austenita durante o resfriamento (Figura 38)¹⁸. Por exemplo, nota-se em algumas regiões a formação de austenita de Widmanstätten com morfologia de dentes de serra secundários^{45,47} (seta vermelha). Esta morfologia de austenita deve ter sido formada na etapa de resfriamento do ciclo térmico do processo de soldagem. Finalmente, a região

de transição entre a ZF e a ZACAT apresenta crescimento epitaxial da austenita (seta azul) na interface sólido/líquido.

Ao se comparar o teor de ferrita da ZAC de alta temperatura com a do metal base, observa-se que a ZACAT apresenta maior quantidade de ferrita (aproximadamente 68%) do que o metal base (51%).

O gradiente de tons de cinza na matriz ferrítica da ZAC de alta temperatura mostrado na Figura 69 (presença de regiões claras e escuras) sugere intensa microsegregação de soluto nesta zona. Este resultado que será discutido no item 4.1.4.

Figura 69 – Micrografia da região da zona de ligação (área B da Figura 67) da junta soldada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm, mostrando a microestrutura da ZF e da ZAC. Observa-se presença de gradiente de tons de cinza na matriz ferrítica da ZAC, sugerindo a presença de microsegregação de soluto nesta zona. O teor de ferrita na ZAC de alta temperatura foi de aproximadamente 68%. A região de transição entre a ZAC e a ZF de alta temperatura apresentou crescimento epitaxial. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 70 mostra a microestrutura duplex da zona afetada pelo calor (ZAC) de menor temperatura - região mais distante da zona de ligação (área C da Figura 67).

A austenita desta ZAC também revela uma alteração morfológica em relação ao metal base (Figura 66), decorrente dos processos de dissolução de austenita em temperaturas elevadas e da precipitação e/ou crescimento de austenita durante o

resfriamento (Figura 38)¹⁸. No entanto, a alteração morfológica da ZACBT (Figura 70) é menos evidente do que a observada na ZACAT (Figura 69). A austenita da ZACAT está aparentemente mais esboroada devido à exposição a temperaturas mais elevadas que estabilizam a fase ferrita (Figura 69). A austenita da ZACBT mostra uma microestrutura similar à microestrutura do metal base, com presença adicional de menor grau de esboroamento da austenita (exposição a temperaturas mais baixas) e presença de austenita em placas de Widmanstätten secundárias^{45,47} (setas amarelas), formada durante o resfriamento do processo de soldagem.

O teor de ferrita na ZAC de baixa temperatura foi de aproximadamente 57%, menor em relação à ZAC de alta temperatura. Ao se comparar a microestrutura desta ZACBT com a ZACAT, observa-se que ambas possuem teor de ferrita maior do que do metal base (51%). Observa-se, mais uma vez, a presença de microsegregação de soluto na matriz ferrítica com menor gradiente de tons de cinza em relação à ZAC de alta temperatura (Figura 69).

Figura 70 – Micrografia da região da zona afetada pelo calor de baixa temperatura (área C da Figura 67) da junta soldada com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm. A microestrutura é similar à microestrutura do metal base (Figura 66) com austenita alongada e a presença de austenita em placas de Widmanstätten secundárias. O teor de ferrita nesta região foi de aproximadamente 57%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

4.1.2.3. Junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm

A Figura 71 mostra a macrografia da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. Foram realizados seis passes, sendo um de raiz e cinco de enchimento. Também é possível notar a morfologia de sino bem prolongada (área tracejada em azul) com maior dimensão quando comparada à condição com velocidade de soldagem de 0,5 kJ/mm (Figura 67), decorrente de uma velocidade de soldagem mais lenta.

A interface da região fundida com a ZAC mostra a presença de grãos colunares na direção de extração de calor, porém menos evidente do que a mesma região da junta soldada com 0,5 kJ/mm (Figura 67), pois a taxa de resfriamento foi menos severa.

A Figura 71 também mostra as regiões em que foram examinadas na caracterização microestrutural da junta: zona fundida (ZF), representada em amarelo como área A; a zona de ligação (ZL), representada em amarelo como área B; e a zona afetada pelo calor (ZAC), representada em amarelo como área C.

As zonas afetadas pelo calor (ZAC) localizadas nas regiões B e C sofreram, comparativamente, maior aquecimento do que as ZAC da condição de 0,5 kJ/mm (Figura 67).

Figura 71 – Macrografia da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm de acordo com os parâmetros convencionais estabelecidos pela norma Petrobrás N-133. Foram utilizados cinco passes de enchimento para completar a junta, apresentando formato de sino característico da utilização de gás ativo que aumenta a penetração da solda e da velocidade de soldagem mais lenta do que a soldagem com energia de 0,5 kJ/mm (exemplo em área tracejada em azul). A região mais clara indica a zona fundida (primeiro passe foi na parte inferior do cordão de solda, enquanto o último passo de solda está localizado na posição superior à direita), enquanto as regiões mais escuras indicam a posição da ZAC, indicada pela área tracejada em vermelho. A interface da região fundida com a ZAC mostra a presença de grãos colunares perpendiculares ao gradiente térmico de extração de calor. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 72 mostra a microestrutura da zona fundida (área A da Figura 71). A microestrutura é composta por austenita em placas de Widmanstätten primária (seta verde), austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundária (seta amarela) e austenita alotriomórfica de contorno de grão (seta vermelha)^{45,47}, precipitadas em matriz ferrítica, como a observada na condição de 0,5 kJ/mm (Figura 68). O tamanho de grão apresentou maiores dimensões em comparação à da mesma região da junta soldada com menor energia (Figura 68).

O teor de ferrita foi de aproximadamente 63%, menor em comparação com a mesma região da junta soldada com 0,5 kJ/mm (Figura 68). Além disso, o teor de ferrita foi maior do que o metal base (51%) devido à alta taxa de resfriamento do processo de soldagem.

Figura 72 –Micrografia da região da fundida (área A da Figura 71) da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. A microestrutura é composta por austenita em placas de Widmanstätten primária (seta verde), austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundária (seta amarela) e austenita alotriomórfica de contorno de grão (seta vermelha), precipitadas em matriz ferrítica. O teor de ferrita na ZF foi de aproximadamente 66%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 73 mostra a microestrutura da zona de ligação (área B da Figura 71). A microestrutura da ZAC de alta temperatura apresentou interface α/γ com aspecto mais rugoso se comparado com o metal base (Figura 66), possivelmente devido à dissolução parcial da austenita pré-existente, seguido de uma nova precipitação/crescimento de austenita durante resfriamento do ciclo térmico do processo de soldagem. Nesta etapa, o crescimento da austenita foi dificultado devido à alta taxa de resfriamento. Como decorrência desse resfriamento, algumas regiões apresentaram a precipitação de austenita em placa de Widmanstätten secundária (setas vermelhas)^{45,47}.

O teor de ferrita na ZAC de alta temperatura foi de aproximadamente 63%, menor do que a mesma região da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm (68%), porém maior em comparação com o metal base (51%).

Nota-se, novamente, regiões de tons cinza claro na matriz ferrítica (seta branca), indicando microsegregação de solutos, similar ao observado na mesma região da junta soldada com 0,5 kJ/mm (Figura 69).

Figura 73 – Micrografia da região da zona de ligação (área B da Figura 71) da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. A presença de gradiente de tons de cinza claro na matriz ferrítica sugere a presença de microsegregação de soluto na zona de ligação (seta branca). Também é possível notar alteração da superfície da austenita em comparação com o metal base (setas vermelhas). O teor de ferrita na ZAC de alta temperatura foi de aproximadamente 65%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 74 mostra a microestrutura da zona afetada pelo calor de baixa temperatura (área C da Figura 71) na região logo após a zona de ligação. A interface da austenita apresentou aspecto mais rugoso (seta amarela) em relação ao metal base (Figura 66), provavelmente devido à solubilização parcial da austenita pela alta temperatura decorrente do processo de soldagem. Em algumas regiões observa-se austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundárias (setas vermelhas).

O teor de ferrita da ZACBT foi de aproximadamente 60%, teor maior em comparação com o metal base (51%), porém maior do que o observado na mesma região da junta soldada com menor energia (57%). O maior teor nesta região em relação à junta soldada com 0,5 kJ/mm é devido à maior extensão da repartição térmica imposta pela maior energia de soldagem (Figura 31).

Figura 74 – Micrografia da região da zona afetada pelo calor (área C da Figura 71) da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm. Nota-se austenita com aspecto mais rugoso e austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundárias em matriz ferrítica. O teor de ferrita nesta região foi de aproximadamente 60%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

4.1.2.4. Junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm

A soldagem realizada com o intuito de forçar a precipitação de fase sigma na zona afetada pelo calor foi realizada com energia de soldagem de 3,5 kJ/mm, que é muito superior ao estabelecido pela norma Petrobrás N-133, inserindo energia suficiente para diminuir a velocidade de resfriamento e favorecer a precipitação da fase sigma.

A Figura 75 mostra a macrografia da junta soldada com estes parâmetros, sendo possível observar macroestrutura mais grosseira na zona fundida se comparada com as juntas com menores energias de soldagem e maior extensão da ZAC (Figuras 67 e 71). Para a realização do processo de soldagem com alta energia, foi necessário realizar uma sequência de três passes, sendo um de raiz e dois passes consecutivos de enchimento.

A macroestrutura mais grosseira, sem o direcionamento macroestrutural no sentido de extração de calor apresentado nas macrografias das juntas soldadas com

menor energia (Figuras 67 e 71), se comparada com as juntas soldadas com menor energia é resultante da maior energia de soldagem e da menor taxa de resfriamento.

A Figura 75 também mostra as regiões em que foram observadas as microestruturas da junta na zona fundida (ZF), representada em amarelo como amostra A; na zona de ligação (ZL), representada em amarelo como amostra B e na zona afetada pelo calor (ZAC), representada em amarelo como amostra C.

Figura 75 – Macrografia da junta soldada com parâmetros de soldagem com alta energia, propícios para ocorrer a precipitação de fase sigma na ZAC. Foram utilizados apenas dois passes de enchimento para completar a junta, apresentando maior área da zona afetada pelo calor (áreas em vermelho). A região mais clara indica a zona fundida (o primeiro passe é na parte inferior do cordão de solda e o último passe de solda está localizado na posição superior do cordão de solda). Os locais mais escuros indicam a posição da ZAC, sinalizado pela seta vermelha. Nota-se a presença de macroestrutura mais grosseira, sem o direcionamento macroestrutural em direção ao gradiente térmico de extração de calor, se comparada com as juntas soldadas com menor energia. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

A Figura 76 mostra a microestrutura da zona fundida (área A da Figura 75). Nota-se a presença de austenita em placas de Widmanstätten primárias^{45,47} (setas vermelhas) em menor quantidade em comparação com a mesma região das juntas soldadas com menores energias (Figuras 68 e 72). Além disso, nota-se a presença de austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas) em matriz ferrítica.

O teor de ferrita na zona fundida foi de aproximadamente 54%, consideravelmente menor em relação à mesma região das juntas soldadas com

0,5 kJ/mm (70%) e 1,0 kJ/mm (63%). Não obstante, o teor de ferrita foi próximo do metal base (51%). Esta proporção ocorreu principalmente devido à alta energia de soldagem com dois passes consecutivos, que geraram menor taxa de resfriamento e favorecendo a nucleação/crescimento da austenita.

Figura 76 – Micrografia da região da zona fundida (área A da Figura 75) da junta soldada com energia de soldagem de 3,5 kJ/mm. A microestrutura é composta por austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) e austenita alotriomórfica de contorno de grão em matriz ferrítica. O teor de ferrita na zona fundida foi de aproximadamente 54%. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

As Figuras 77-a e 77-b mostram a microestrutura da zona de ligação (área B da Figura 75) com diferentes aumentos. Devido à alta energia de soldagem (sendo realizados dois passes de soldagem consecutivos), a ZACAT permaneceu com alta temperatura durante maior tempo do que as juntas soldadas com menores energias (Figuras 69 e 73), causando aumento do tamanho de grão ferrítico. A microestrutura apresentou principalmente austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas da Figura 77-a) e austenita em placas de Widmanstätten primárias^{45,47} (seta vermelha na Figura 77-b) em matriz ferrítica.

Além disso, não se observa gradiente de tons de cinza na ferrita na ZACAT (Figuras 69 e 73), pois a alta energia de soldagem propiciou menor taxa de

resfriamento, possibilitando a nucleação/crescimento da austenita e a difusão dos elementos de liga, que gerou maior homogeneidade na microestrutura.

O teor de ferrita foi de aproximadamente 59%, comparativamente menor em relação à mesma região das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm (68%), 1,0 kJ/mm (65%) e em relação ao metal base (51%). Ademais, o teor de ferrita na ZACAT foi maior do que o teor de ferrita na ZF, principalmente devido à composição química do metal de adição, com maior quantidade de níquel em relação ao metal base (Tabelas 6 e 8) que são adicionados para balancear a proporção de α/γ na ZF.

Figura 77 – (a) e (b) Micrografia da região da zona de ligação (área B da Figura 75) da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm com diferentes aumentos. A microestrutura da ZACAT é composta por austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas) e austenita em placas de Widmanstätten primárias (seta vermelha) em matriz ferrítica. Nota-se que a ferrita não apresenta regiões de microsegregação observada nas micrografias da mesma região das juntas soldadas com menores energias (Figuras 69 e 73). Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

Continuação da Figura 77

(b)

As Figuras 78-a e 78-b mostram a microestrutura da zona afetada pelo calor de “baixa temperatura” (área C da Figura 75) na região logo após a zona de ligação, com diferentes aumentos. A microestrutura nesta região apresentou austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas da Figura 78-a) e austenita em placas de Widmanstätten primárias^{45,47} (setas vermelhas da Figura 78-b) em matriz ferrítica (fase escura).

Nota-se que o tamanho dos grãos é maior em comparação com a mesma região das juntas soldadas com menor energia (Figuras 70 e 74). Além disso, também é possível notar que a direcionalidade originada a partir do processo de laminação (Figura 66) da chapa não está mais presente nesta região.

O teor de ferrita foi de aproximadamente 54%, comparativamente menor em relação com a mesma região das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm (57%) e 1,0 kJ/mm (60%), porém maior se comparado com a proporção de ferrita do metal base (51%).

Figura 78 – (a) e (b) Micrografia da região da zona afetada pelo calor (área C da Figura 75) da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm com diferentes aumentos. A microestrutura nesta região apresentou austenita alotriomórfica de contorno de grão (setas amarelas) e austenita em placas de Widmanstätten primárias (setas vermelhas) em matriz ferrítica (fase escura). Nota-se que o tamanho dos grãos ferríticos e austeníticos apresentaram maior área, se comparados com a mesma região das juntas soldadas com menor energia. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de hidróxido de potássio.

4.1.3. Ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular

Apesar do exame de susceptibilidade à corrosão intergranular (prática A da norma ASTM A262) ser especificamente utilizada para aços inoxidáveis austeníticos, alguns autores utilizaram esta norma em aços inoxidáveis duplex^{33,35,36}. O resultado dos ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular está apresentado nas Figuras 79-a até 79-d.

Figura 79 – Exame micrográfico da ZACAT das juntas soldadas com (a) 0,5 kJ/mm, (b) 1,0 kJ/mm, (c) 3,5 kJ/mm e do (d) metal base após ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular conforme a prática A da norma ASTM A262. Microscopia óptica, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico com densidade de corrente de 1 A/cm² durante 90 s.

Observa-se que os resultados obtidos não apresentaram sinais de susceptibilidade à corrosão intergranular, indicando que não houve a precipitação de fases deletérias e nem a formação de regiões sensibilizadas. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de tração (Tabela 14) e nos exames metalográficos (Figuras 69, 70, 73, 74, 77 e 87).

4.1.4. Discussão sobre os resultados de caracterização das juntas soldadas

A Tabela 15 mostra as micrografias das diferentes regiões de soldagem em relação com as juntas soldadas com diferentes energias. A Tabela 15 também mostra a microestrutura do metal base na mesma seção observada nas micrografias das juntas e no mesmo aumento.

Tabela 15 - Micrografias em diferentes regiões das juntas soldadas com diferentes energias de soldagem comparadas com o metal base.

Região	Energia de soldagem		
	0,5 kJ/mm	1,0 kJ/mm	3,5 kJ/mm
ZF
ZL
ZAC
MB

Comparando as diferentes energias de soldagem na zona fundida observa-se que o grão de austenita da junta com menor energia (0,5 kJ/mm) apresentou menores dimensões se comparado com a junta soldada com 1,0 kJ/mm. A austenita na ZF da junta soldada com 3,5 kJ/mm apresentou interface mais arredondada se comparada com a mesma região das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm.

A zona afetada pelo calor de baixa temperatura (ZACBT) da junta soldada com 0,5 kJ/mm apresentou crescimento de austenita em placas de Widmanstätten secundárias, devido à alta taxa de resfriamento. A ZACBT da junta soldada com 1,0 kJ/mm apresentou austenita com superfície aparentemente mais esboroadada e com o crescimento de austenita em dentes de serra de Widmanstätten secundárias, possivelmente devido ao aumento da repartição térmica e menor taxa de resfriamento se comparada com a junta soldada com 0,5 kJ/mm.

A zona afetada pelo calor da junta soldada com 3,5 kJ/mm apresentou grande faixa de repartição térmica (Figura 31) causada pela baixa taxa de resfriamento ocasionada pelo excesso de energia. Com maior tempo em temperaturas elevadas, ocorreu o crescimento dos grãos e maior extensão da zona afetada pelo calor. Não foi observada a microsegregação na ZACAT, conforme observado nas soldagens com menor energia, provavelmente porque a menor taxa de resfriamento deu tempo para os átomos se difundirem, garantindo condição com maior equilíbrio termodinâmico. A ZACBT da junta soldada com 3,5 kJ/mm apresentou grãos maiores do que os encontrados nas juntas soldadas com menores energias e não apresentou a direcionalidade microestrutural original do metal base (Figura 66).

A zona de ligação das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm apresentou regiões com diferentes tons de cinza na ferrita (Figuras 69 e 73) sugerindo microsegregação de elementos químicos de antigos grãos de austenita que foram totalmente ou parcialmente solubilizados pela energia de soldagem. Porém, os elementos de liga não se homogeneizaram na microestrutura e a nucleação/crescimento da austenita ocorreu em menor quantidade devido à alta taxa de resfriamento. Os resultados de microanálise EDS confirmaram que as regiões mais claras eram mais ricas em Ni (Tabela 16), indicando que ocorreu a dissolução da austenita com pouca redistribuição de soluto.

Tabela 16 – Resultado dos exames semi-quantitativos obtidos por microanálise EDS nas regiões da ferrita e da austenita na zona afetada pelo calor e nos pontos com microsegregação observados na ZAC de alta temperatura da junta soldada com 0,5 kJ/mm.

	Austenita		Ferrita		Pontos analisados	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Cr	21,4	0,1	22,2	1,2	21,6	0,4
Ni	7,0	0,3	4,9	0,3	6,5	0,6

A zona de ligação de todas as juntas exibiu crescimento epitaxial dos grãos, apresentando continuidade entre a zona afetada pelo calor e a zona fundida. As juntas soldadas com energia de 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm, logo após a zona de ligação (na ZAC de crescimento de grão ferrítico, Figura 38) apresentaram uma região de tom cinza claro, indicando provavelmente microsegregação devido a dissolução de austenita causada pelo calor do processo de soldagem. O calor nesta região se aproximou do calor de fusão do material, causando dissolução parcial da austenita (seta azul da Figura 80). Conforme ocorre a partição de elementos de liga, sendo a austenita basicamente mais rica em níquel e a ferrita basicamente mais rica em cromo (ambos os elementos substitucionais em ligas ferrosas) sua difusão é consideravelmente baixa. Ao longo do processo de dissolução, os elementos de liga presentes em maior quantidade na austenita (principalmente níquel) tendem a se dissolver na ferrita (setas verdes da Figura 80), o mesmo ocorre com os elementos de liga presentes em maior quantidade na ferrita (principalmente cromo), tendendo a se difundir para a região mais empobrecida (setas laranjas da Figura 80). Durante o ciclo térmico do processo de soldagem, quando a temperatura começou a baixar com relativamente alta taxa de resfriamento, há regiões que conseguiram cruzar o diagrama TTT para a precipitação da austenita e outras que ficaram em condições de supersaturação por não haver tempo suficiente para a precipitação, fenômeno denominado como paraequilíbrio (setas vermelhas da Figura 80). Portanto, a região que ficou mais rica com os elementos de liga presentes na antiga austenita apresenta coloração mais clara no ataque diferencial, a qual representa um antigo grão de austenita. Uma representação esquemática sobre o fenômeno descrito acima está ilustrado na Figura 80.

Figura 80 – Sequência ilustrando a microsegregação encontrada na zona afetada pelo calor adjacente à zona de ligação, apresentando o diagrama pseudo-binário com o teor de ferro fixado em 70% e a curva TTT de precipitação da austenita em matriz ferrítica para inoxidáveis duplex.

Os resultados das análises de proporção de fases ferrita/austenita na zona fundida mostraram que a energia de soldagem influencia diretamente esta proporção, conforme ilustrado na Figura 81. A proporção de ferrita na junta soldada com 0,5 kJ/mm exibiu uma porcentagem de aproximadamente 70%, a junta soldada com 1,0 kJ/mm de aproximadamente 63% e a junta soldada com 3,5 kJ/mm exibiu aproximadamente 54%. Esses resultados confirmam a proporção desejada, em alguns casos ultrapassando o valor almejado de 70% de ferrita na junta soldada com 0,5 kJ/mm⁷⁹.

Figura 81 – Teor de ferrita nos diferentes passes de soldagem em relação à cada energia de soldagem realizado no aço UNS S32205⁷⁹.

Fonte: Miranda, Motta, Aguiar, Silva, Pinheiro e Rocha (2017).

A Tabela 17 mostra o teor de ferrita aproximado das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 3,5 kJ/mm nas diferentes regiões analisadas: zona fundida (ZF); zona afetada pelo calor de alta temperatura (ZACAT); e zona afetada pelo calor de baixa temperatura (ZACBT). Nota-se que o teor de ferrita na ZACAT das juntas soldadas com 1,0 kJ/mm e 3,5 kJ/mm apresentou teores maiores do que na ZF das respectivas juntas, pois o metal de adição continha maior teor de níquel. O metal de adição contém maior quantidade de elementos austenitizantes para facilitar a nucleação e crescimento da austenita nesta área¹⁶. O teor de ferrita na ZF da junta

soldada com 0,5 kJ/mm foi maior do que na ZACAT devido à alta taxa de resfriamento imposta pelo ciclo térmico de baixa energia de soldagem.

Tabela 17 – Teor de ferrita das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 3,5 kJ/mm nas diferentes regiões analisadas: zona fundida (ZF); zona afetada pelo calor de alta temperatura (ZACAT); e zona afetada pelo calor de baixa temperatura (ZACBT).

Regiões	Energia de soldagem		
	0,5 kJ/mm	1,0 kJ/mm	3,5 kJ/mm
ZF	70%	63%	54%
ZACAT	68%	65%	59%
ZACBT	57%	60%	55%
Metal base	51%		

Conforme mencionado no item 3.2., foram realizados dois passes consecutivos com o objetivo de induzir a precipitação de fase sigma na ZAC (sem intervalos para evitar o resfriamento) com energia de 3,5 kJ/mm, para aumentar o aporte térmico na ZAC e diminuir a velocidade de resfriamento.

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração ao ar e temperatura ambiente indicam que a tentativa de fragilização pela precipitação de fases deletérias durante o processo de soldagem não foi bem-sucedida (Tabela 14). Adicionalmente, todos os corpos de prova de tração romperam de modo dúctil no metal base (longe do cordão de solda e da ZAC), conforme apresentado na Figura 82. Pode-se observar ainda que a fratura nos corpos de prova ocorreu sempre no metal base, que apresenta maior porcentagem de austenita quando comparadas à ZF, ZACAT e ZACBT (Tabela 17).

Figura 82 – Resultado dos ensaios de tração das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm (a), 1,0 kJ/mm (b) e 3,5 kJ/mm (c). O cordão de solda está localizado no centro do corpo de prova de tração (área tracejada em vermelho). Nota-se que todos os corpos de prova romperam na região longe do cordão de solda.

(a) 0,5 kJ/mm

(b) 1,0 kJ/mm

(c) 3,5 kJ/mm

O local de fratura no metal base sugere que a maior proporção de ferrita na microestrutura aumenta o limite de escoamento e o limite de resistência do aço inoxidável duplex, indicando que os resultados estão de acordo a literatura (Figura 83)¹⁷.

Figura 83 – Relação entre a porcentagem de ferrita na microestrutura do aço inoxidável duplex e suas propriedades mecânicas: limite de resistência (R_m), limite de escoamento ($R_{0,002}$), alongamento ($A\%$) e tenacidade à fratura de ensaio Charpy com entalhe em U (K_{CU}).

Fonte: Adaptado de Alvarez-Armas e Degallaix-Moreuil (2009).

Foram aplicadas algumas técnicas metalográficas de ataque com coloração diferenciada para revelar a possível presença de fase sigma na ZAC⁸² para todas as condições investigadas, porém em nenhum dos casos foi possível revelar a presença dessa fase. Adicionalmente, os exames qualitativos e quantitativos por EBSD realizados na ZAC da junta soldada com 3,5 kJ/mm também não indicaram sinais de fases deletérias (menor do que 0,02%)⁷⁹. Ou seja, o processo de soldagem não foi efetivo para a precipitação de fase sigma. Além disso, os ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular (Figura 79) não mostraram sinais de corrosão preferencial na interface α/γ , indicando que não houve a precipitação de fases deletérias nessas interfaces, corroborando com os resultados de ensaios de tração e exames metalográficos.

Apesar de não obter êxito na precipitação da fase sigma, as juntas soldadas foram ensaiadas para resistência à corrosão sob tensão, de modo a se estudar o efeito do “entalhe macroestrutural” na temperatura e tensão críticas para ocorrência de trincamento ou fratura por CST. Os ensaios de CST por DET (*drop evaporation test*) deverão revelar como as ZACs (com maior porcentagem de ferrita na microestrutura do que no metal base (Tabela 17) e significativas alterações morfológicas) irão se comportar durante os ensaios de CST usando água do mar sintética, temperaturas entre 70 °C e 110 °C e tensão entre 70% e 100% do limite de escoamento do metal base na temperatura ambiente.

4.2. Ensaios de corrosão sob tensão (DET)

4.2.1. Inspeção visual dos corpos de prova após ensaios de CST

As Figuras 84-a até 84-c mostram a inspeção visual dos dispositivos, com os corpos de prova ainda flexionados, após o ensaio CST sob gotejamento de água do mar sintética.

Os dispositivos que foram alocados nas câmaras com temperatura de 70 °C apresentaram pouco sinal de corrosão (Figura 84-a). Na parte superior do corpo de prova visualiza-se o resquício da poça gerada pelo gotejamento.

Os dispositivos alocados nas câmaras com temperatura de 90 °C apresentaram maior deposição de sal na região abaixo dos corpos de provas (Figura 84-b). Na superfície do corpo de prova nota-se a presença região de coloração escurecida (seta vermelha na Figura 84-b). Adicionalmente, observa-se maior quantidade de sal acima do corpo de prova se comparado com o ensaiado a 70 °C (Figura 84-a).

Os dispositivos alocados nas câmaras com temperatura de 110 °C apresentaram superfícies com maior quantidade de corrosão localizada se comparado com os dispositivos alocados com menores temperaturas (Figuras 84-a e 84-b). Observa-se que acima dos corpos de prova formou-se um espesso depósito de sal em formato de um vulcão, com furo coincidente com a posição de gotejamento de água do mar sintética (Figura 84-c). Estes depósitos de sal eram rígidos e úmidos, sendo necessária a utilização de uma espátula metálica de aço para removê-los sem danificar a superfície dos corpos de prova. Amostras deste sal foram caracterizadas e os resultados serão mostrados no item 4.3.

Figura 84 – Inspeção visual mostrando corpo de prova ainda no dispositivo de flexão em quatro pontos após o ensaio em temperaturas de (a) 70 °C; (b) 90 °C e (c) 110 °C. Na parte superior dos corpos de prova ensaiados a (a) 70 °C e a (b) 90 °C houve pouca deposição de sal, sendo que na superfície do corpo de prova ensaiado a 90 °C é possível observar uma região escurecida (seta vermelha). Na parte superior do corpo de prova ensaiado a 110 °C houve a formação de um depósito de sal em forma de vulcão.

O aspecto geral dos corpos de prova após tratamento de limpeza ultrassônica com água durante 10 min é exibido nas Figuras 85-a até 85-c. Os corpos de prova ensaiados a 70 °C apresentaram a maior parte da sua superfície brilhante (Figura 85-a), similar à superfície antes do ensaio. Notam-se as marcas de lixamento no sentido horizontal dos corpos de prova, resultantes da preparação de superfície de acordo com a norma ISO 15324⁷⁰ (Tabela 10). Ainda assim, alguns dos corpos de prova ensaiados a

70 °C apresentaram pequenas regiões com alteração de coloração nas superfícies, indicando pequeno ataque de corrosão localizada. Os locais de alteração de coloração pela corrosão apareceram principalmente nas áreas periféricas dos corpos de prova, longe do local de gotejamento e não necessariamente na superfície com tensão de tração por flexão.

Os corpos de prova ensaiados a 90 °C apresentaram superfícies com coloração escurecida na região ao lado do gotejamento de água do mar sintética (Figura 85-b). No centro dos corpos de prova é possível visualizar a superfície com o acabamento no sentido horizontal presente antes do ensaio. Portanto a superfície de gotejamento permaneceu protegida durante o ensaio de gotejamento (área tracejada em vermelho na Figura 85-b). Além disso, nota-se uma assimetria de coloração, sendo que um lado do corpo de prova sofreu maior ataque (seta vermelha na Figura 85-b) do que o outro.

Os corpos de prova ensaiados em temperatura de 110 °C apresentaram uma região central, correspondente ao local de gotejamento (área tracejada em vermelho na Figura 85-c), com o aspecto superficial similar ao acabamento antes da realização dos ensaios, com ranhuras de lixamento no sentido horizontal. Este fato indica que o local de gotejamento permaneceu protegido durante o ensaio de gotejamento. Este resultado será discutido com maiores detalhes no item 4.3.

Todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C sofreram fratura, porém estas foram observadas na região abaixo da camada de sal (seta amarela na Figura 85-c). Essa região (correspondente à área ao lado da região de gotejamento) apresentou superfície com alteração de coloração e rugosidade, indicando a presença de corrosão localizada.

Figura 85 – Aspecto geral típico dos corpos de prova, apresentando os resultados da junta soldada com 0,5 kJ/mm após limpeza ultrassônica com água durante 10 min após ensaio com tensão de 100% do limite de escoamento e em temperatura de (a) 70 °C; (b) 90 °C e (c) 110 °C. Nota-se que os corpos de prova ensaiados a 70 °C apresentaram pouco indício de corrosão, os corpos de prova ensaiados a 90 °C apresentaram coloração preta na região ao lado da região de gotejamento e os corpos de prova ensaiados a 110 °C apresentaram fratura, todos na região ao lado do gotejamento.

Uma visão geral dos resultados dos ensaios de CST está descrita na Tabela 18. Nela estão apresentados, de maneira resumida, os resultados obtidos para cada tensão, temperatura e condição de soldagem. Os resultados dos ensaios de CST por DET mostraram que alguns corpos de prova ensaiados a 70 °C apresentaram pequenos sítios de corrosão localizada e preferencial da fase ferrita, porém a maioria dos corpos de prova ensaiados nessa temperatura não apresentou sinais de corrosão. Os corpos de prova ensaiados em temperatura de 90 °C apresentaram sinais de corrosão localizada na região ao lado do gotejamento e todos os corpos de prova ensaiados em temperatura de 110 °C apresentaram fratura por CST.

Tabela 18 – Resultados dos ensaios de corrosão sob tensão DET realizados com todas as juntas soldadas.

Temperatura	Tensão (% do limite de escoamento)		
	70%	90%	100%
70 °C	Sem corrosão*	Sem corrosão*	Sem corrosão*
90 °C	Corrosão localizada	Corrosão localizada	Corrosão localizada
110 °C	Fratura por CST	Fratura por CST	Fratura por CST

As distâncias entre os pontos de início de trincamento dos corpos de prova ensaiados a 110 °C (seta amarela na Figura 85-c) e o centro do cordão de solda são mostradas na Tabela 19. Observa-se mais uma vez que as trincas estão longe das respectivas ZACs, sendo localizadas no metal base. Não foi possível estabelecer uma relação entre a distância de trincamento e a energia de soldagem, indicando que o trincamento sempre ocorre na mesma posição do corpo de prova.

Tabela 19 – Distância da nucleação das trincas que levaram os corpos de prova ensaiados a 110 °C até o centro do cordão de solda.

Energia de soldagem	Tensão de tração na superfície			Média	Desvio padrão
	70% do LE	90% do LE	100% do LE		
0,5 kJ/mm	45 mm	36 mm	46 mm	42 mm	6 mm
1,0 kJ/mm	38 mm	24 mm	29 mm	30 mm	7 mm
3,5 kJ/mm	37 mm	39 mm	35 mm	37 mm	2 mm

4.2.2. Análise da corrosão localizada nos corpos de prova ensaiados a 90 °C

Uma amostra metalográfica foi retirada da região escura e oxidada (seta vermelha na Figura 85-b) e sua análise (Figura 86) revelou microestrutura duplex ($\alpha+\gamma$) típica do metal base (Figura 66): placas de austenita em matriz ferrítica. Observa-se nesta figura a presença de corrosão localizada e preferencial da fase ferrita[†].

Apesar da corrosão localizada alterar o fator de intensificação de tensões (K) do corpo de prova, a combinação de temperatura e tensão não foi o suficiente para nuclear a trinca de CST na ponta deste “entalhe”. Independente da tensão aplicada, esta mesma corrosão localizada foi observada para todas as amostras ensaiadas a 90 °C.

* Alguns corpos de prova apresentaram pequenos sítios de corrosão localizada e preferencial da fase ferrita, porém a maioria dos corpos de prova não apresentou sinais de corrosão.

† O ataque com ácido oxálico não colore a fase ferrita, mas as setas vermelhas apontam para as maclas de recozimento presentes no interior da fase austenita, possibilitando a identificação das duas fases.

Figura 86 – Microestrutura duplex mostrando placas de austenita, caracterizada pela presença de maclas (setas vermelhas) em matriz ferrítica. Observa-se a corrosão localizada e preferencial da fase ferrita aproximadamente 30 μm de profundidade e sem evidência de trincamento por CST. Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico.

A corrosão preferencial da ferrita por soluções contendo Cl^- pode ser explicada devido ao seu menor potencial em comparação com a austenita, conforme explicado por Cottis e Newman (1993) e Gunn (1997), em que a ferrita acaba protegendo a austenita e originando sua corrosão preferencial^{9,50}.

Este processo de corrosão localizada e preferencial da fase ferrita é um fenômeno conhecido, conforme explicado por Tsai, Tsai e Lin (2003) e Bautista, Alvarez e Velasco (2015)^{19,20}. Estudos realizados por Prosek, Iversen e Taxén (2008)⁵⁷ confirmaram que, dependendo da composição química do eletrólito, principalmente quando há a presença de sais como MgCl_2 e CaCl_2 (ambos presentes na solução de água do mar sintética) combinados com temperatura, pode ocorrer a corrosão preferencial da fase ferrita.

A Figura 87 mostra a superfície de um dos corpos de prova ensaiado com temperatura de 90 °C na região escurecida. Esta superfície de corrosão localizada foi analisada por meio de EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), sendo possível notar a presença de enxofre, cromo, cloro e oxigênio. Estes elementos são produtos da

corrosão localizada e de resquícios da camada de sal formada durante o ensaio. A presença de enxofre é proveniente da composição de sulfato de sódio da solução de água do mar sintética, conforme norma ASTM D1141⁷².

Figura 87 – Microscopia eletrônica com elétrons secundários da superfície de uma corrosão localizada encontrado na superfície do corpo de prova ensaiado com temperatura de 90 °C e tensão de 100% do limite de escoamento e a análise por EDS desta região.

4.2.3. Propagação das trincas por CST e exame fractográfico da junta soldada com 0,5 kJ/mm ensaiado a 110 °C

Serão mostrados a seguir apenas os resultados de propagação de trincas de CST das amostras 110 °C (Tabela 18) para três valores de tensão de tração (70%, 90% e 100% do limite de escoamento do metal base em temperatura ambiente). As macrografias da seção longitudinal dos corpos de prova ensaiados a 110 °C estão mostradas nas Figuras 88-a, 89-a e 90-a.

De um modo geral, nota-se que o trincamento por CST que originou a fratura de todos os corpos de prova testados a 110 °C ocorreu no metal base, longe do cordão de solda e da região de gotejamento. As trincas de CST nuclearam nas superfícies de

gotejamento (nas regiões indicadas pelas setas azuis das Figuras 88-a, 88-b, 89-a, 89-b, 90-a e 90-b) e propagaram no sentido da superfície oposta.

O corpo de prova ensaiado com tensão de 70% do limite de escoamento (Figura 88-b) apresentou menor ramificação da trinca primária quando comparado aos demais corpos de prova (Figuras 89-b e 90-b). O corpo de prova ensaiado com tensão de 100% do limite de escoamento apresentou comparativamente maior quantidade de ramificação, sendo que duas trincas secundárias acompanharam a direção de laminação (setas roxas da Figura 90-b).

A direção de propagação das trincas seguiu o ângulo de 45° (coincidente com a tensão máxima de cisalhamento) alterando a direção de propagação em 90°, porém no mesmo sentido da superfície oposta dos corpos de prova (em “zig-zague”). O começo de propagação da fratura do corpo de prova ensaiado com 90% do limite de escoamento apresentou direção perpendicular (seta amarela na Figura 90-b), que posteriormente propagou na direção a 45° em relação à superfície tracionada. Os corpos de prova ensaiados com 90% e 100% do limite de escoamento apresentaram maior quantidade de pontos de deflexão na propagação das trincas que levaram às fraturas, mudando até três vezes a direção de propagação (Figuras 89-b e 90-b).

Observa-se que todos os corpos de prova testados a 110°C com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm apresentaram fratura macroscopicamente frágil, sem a presença de redução de área e sem a presença de lábios de cisalhamento (Figuras 88-a, 89-a e 90-a). A presença de propagação da direção de cisalhamento máximo sugere que o processo de propagação da trinca envolve mecanismos de deformação plástica microscópica, ou seja, a propagação da trinca não ocorre pela clivagem dos grãos na escala mostrada nas macrografias. Observa-se a presença de trincas secundárias com maior intensidade de trincamento secundário nos corpos de prova ensaiados com maior tensão de tração.

O exame microscópico permitiu observar a propagação das trincas secundárias na microestrutura dos corpos de prova ensaiados a 110 °C, que é mostrada nas Figuras 88-c, 89-c e 90-c. As trincas secundárias são ramificadas e apresentam caminhos de propagação transgranular (setas vermelhas) ou intergranular na interface α/γ (setas verdes das Figuras 88-c, 89-c e 90-c). Observou-se maior ramificação de trincas secundárias nos corpos de prova ensaiados com maior tensão de tração

(Figuras 89-c e 90-c), sendo que esta ramificação, mais intensa, ocorreu preferencialmente na fase austenita (setas vermelhas das Figuras 88-c, 89-c e 90-c).

A análise dos caminhos de propagação das trincas secundárias indica que as trincas de CST propagaram preferencialmente na fase ferrita nos corpos de prova ensaiados com tensão de 70% e 90% do limite de escoamento (Figuras 88-c, 89-c). Nos corpos de prova ensaiados com tensão de 100% do limite de escoamento, a trincas de CST propagaram preferencialmente na fase austenita (Figura 90-c). Adicionalmente, nota-se que a propagação de trinca intergranular pela interface α/γ diminui com o aumento da tensão de tração (Tabela 20). Estes resultados serão discutidos com maiores detalhes no item 4.2.6.

Tabela 20 – Extrapolação da proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) em função da tensão de tração (corpos de prova com energia de 0,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C).

Tensão de tração	Propagação na ferrita		Propagação na austenita		Propagação pela interface α/γ	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
70%	54%	4%	25%	6%	21%	2%
90%	44%	6%	35%	5%	21%	4%
100%	35%	4%	50%	7%	15%	3%

A topografia das superfícies de fratura observada nos corpos de prova da junta soldada com 0,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C, pelo microscópio eletrônico de varredura (microfractografia), são exibidas nas Figuras 88-d, 89-d e 90-d. Os exames microfractográficos mostraram que as superfícies de fraturas dos corpos de prova apresentaram aspectos similares, independente da tensão de tração aplicada, ou seja, fratura do tipo frágil com duas superfícies distintas:

- Fratura frágil do tipo transgranular com característica similar à clivagem transgranular (áreas tracejadas em verde das Figuras 88-d, 89-d e 90-d);
- Fratura frágil do tipo intergranular nas interfaces α/γ (áreas tracejadas em amarelo das Figuras 88-d, 89-d e 90-d).

De acordo com os resultados dos exames micrográficos e microfractográficos, a superfície de fratura do corpo de prova ensaiado com tensão de 70% do limite de escoamento indica que a propagação transgranular com característica de clivagem ocorreu predominantemente na fase ferrita (área tracejada em verde da Figura 88-d), enquanto a superfície de fratura do corpo de prova ensaiado com 100% do limite de

escoamento indica que a propagação com característica de clivagem ocorreu predominantemente na fase austenita (área tracejada em verde da Figura 90-d).

Figura 88 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 70% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 89 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 90% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 90 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 100% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min.

(a)

(b)

(c)

(d)

4.2.4. Propagação das trincas por CST e exame fractográfico da junta soldada com 1,0 kJ/mm ensaiado a 110 °C

Serão mostrados a seguir apenas os resultados de propagação de trincas de CST das amostras da junta soldada com 1,0 kJ/mm ensaiadas a 110 °C (Tabela 18) para três valores de tensão de tração (70%, 90% e 100% do limite de escoamento do metal base em temperatura ambiente). As macrografias da seção longitudinal dos corpos de prova da junta soldada com 1,0 kJ/mm e ensaiados a 110 °C são exibidas nas Figuras 91-a, 91-b, 92-a, 92-b, 93-a e 93-b.

De um modo geral as macrografias apresentaram as mesmas características das fraturas observadas nos corpos de prova ensaiados a 110 °C da junta soldada com 0,5 kJ/mm: sendo que trincamento por CST que originou a fratura de todos os corpos de prova testados a 110°C ocorreu no metal base, longe do cordão de solda e da região de gotejamento. Observa-se que em todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C fraturaram com característica macroscopicamente frágil: sem a presença de redução de área e sem a presença de lábios de cisalhamento (Figuras 91-a, 91-b, 92-a, 92-b, 93-a e 93-b).

A quantidade de ramificação foi consideravelmente maior no corpo de prova ensaiado com 100% do limite de escoamento (Figuras 93-a e 93-b) em relação aos demais corpos de prova (Figuras 91-a, 91-b, 92-a e 92-b). Adicionalmente, na superfície dos corpos de prova ensaiados com 70% e 100% do limite de escoamento há a presença de nucleação de outras trincas, indicando múltipla nucleação (setas amarelas nas Figuras 91-b e 93-b).

A inclinação de propagação foi de aproximadamente 45° em relação com a superfície tracionada dos corpos de prova (Figuras 91-b, 92-b e 93-b), semelhantes à propagação das trincas da junta soldada com 0,5 kJ/mm (Figuras 88-b, 89-b e 90-b). Os corpos de prova ensaiados com tensão de tração de 70% e 100% do limite de escoamento apresentaram menor quantidade de deflexão na propagação das trincas em relação ao corpo de prova ensaiado com 90% do limite de escoamento, com 3 e 2 deflexões, respectivamente (Figuras 91-a, 91-b, 93-a e 93-b).

Os resultados dos exames micrográficos da seção transversal à fratura dos corpos de prova ensaiados a 110 °C, mostrados nas Figuras 91-c, 92-c e 93-c, permitiram observar a propagação das trincas secundárias na microestrutura do material. As trincas secundárias apresentaram propagação tanto transgranular quanto propagação pela

interface α/γ (setas verdes), semelhante às trincas secundárias observadas nos corpos de prova da junta soldada com 0,5 kJ/mm (Figuras 88-c, 89-c e 90-c). Novamente, nota-se que a ramificação das trincas de CST ocorreu preferencialmente no interior da fase austenita (setas vermelhas das Figuras 91-c, 92-c e 93-c).

Semelhante aos resultados da junta soldada com 0,5 kJ/mm, a análise dos caminhos de propagação das trincas secundárias indica que as trincas de CST propagaram preferencialmente na fase ferrita no corpo de prova ensaiado com tensão de 70% do limite de escoamento (Tabela 21 e Figura 91-c) e que propagou preferencialmente na fase austenita nos corpos de prova ensaiados com tensão de 90% e 100% do limite de escoamento (Tabela 21 e Figuras 92-c e 93-c). Observa-se também que a propagação na interface α/γ diminui conforme o aumento da tensão de tração (Tabela 20). Estes resultados serão discutidos com maiores detalhes no item 4.2.6.

Tabela 21 – Extrapolação da proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) em função da tensão de tração (corpos de prova com energia de 1,0 kJ/mm e ensaiados a 110 °C).

Tensão de tração	Propagação na ferrita		Propagação na austenita		Propagação pela interface α/γ	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
70%	47%	2%	30%	7%	23%	5%
90%	36%	3%	46%	2%	18%	2%
100%	40%	1%	46%	5%	13%	5%

Os aspectos microfractográficos das superfícies de fratura dos corpos de prova da junta soldada com 1,0 kJ/mm ensaiados a 110 °C estão mostrados nas Figuras 91-d, 92-d e 93-d. Nota-se que todos os corpos de prova apresentaram as mesmas características dos ensaios da junta soldada com 0,5 kJ/mm (Figuras 88-d, 89-d e 90-d):

- Fratura frágil do tipo transgranular com característica semelhante à clivagem transgranular (áreas tracejadas em verde das Figuras 91-d, 92-d e 93-d);
- Fratura frágil do tipo intergranular nas interfaces α/γ (áreas tracejadas em amarelo das Figuras 91-d, 92-d e 93-d).

De acordo com a Tabela 21, a superfície de fratura com característica de clivagem do corpo de prova ensaiado com 70% do limite de escoamento é majoritariamente a fase ferrita, enquanto no corpo de prova ensaiado com 100% do limite de escoamento é majoritariamente a fase austenita.

Figura 91 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 70% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 92 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 90% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 93 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 1,0 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 100% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular na interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s.

(a)

(b)

(c)

(d)

4.2.5. Propagação das trincas por CST e exame fractográfico da junta soldada com 3,5 kJ/mm ensaiado a 110 °C

Serão mostrados a seguir apenas os resultados de propagação de trincas de CST dos corpos de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C (Tabela 18) para três valores de tensão de tração: 70%, 90% e 100% do limite de escoamento. As macrografias da seção longitudinal dos corpos de prova da junta soldada com 3,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C são exibidas nas Figuras 94-a, 94-b, 95-a, 95-b, 96-a e 96-b e mostram as mesmas características das fraturas observadas nos corpos de prova ensaiados a 110 °C das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm:

- A fratura ocorreu no metal base longe do cordão de solda e da região de gotejamento;
- Todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C fraturaram com características macroscopicamente frágeis: sem a presença de redução de área (Figuras 94-a, 95-a e 96-a);
- A inclinação de propagação foi de aproximadamente 45° em relação à superfície superior dos corpos de prova;
- Ramificação com maior intensidade nos corpos de prova com maior tensão de tração na superfície (Figuras 95-a, 95-b, 96-a e 96-b);
- Nucleação de outras trincas, indicando múltipla nucleação (setas amarelas das 94-b, 95-b e 96-b);
- A fratura do corpo de prova ensaiado com tensão de 70% do limite de escoamento apresentou menor quantidade de desvio de direção em comparação com o corpo de prova ensaiado com 100% do limite de escoamento (Figuras 94-a, 94-b, 96-a e 96-b).

Os resultados dos exames micrográficos da região próxima da fratura dos corpos de prova ensaiados a 110 °C são exibidos nas Figuras 94-c, 95-c e 96-c, mostrando a propagação das trincas secundárias. Novamente, as trincas apresentaram características ramificadas e propagação tanto transgranular quanto propagação pela interface α/γ (setas verdes), semelhante às trincas secundárias observadas nos corpos de prova das juntas soldadas com menores energias (Figuras 88-c, 89-c, 90-c, 91-c, 92-c e 93-c). Além disso, nota-se que houve maior quantidade de ramificação na fase

austenita do que na fase ferrita (setas vermelhas), semelhante ao ocorrido nas trincas secundárias dos corpos de prova das juntas soldadas com menores energias.

Apesar de apresentar menor diferença na proporção de propagação entre as fases ferrita e austenita, em relação aos ensaios dos corpos de prova das juntas soldadas com 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm, a análise dos caminhos de propagação das trincas secundárias indica que as trincas de CST propagaram preferencialmente na fase ferrita no corpo de prova ensaiado com tensão de 70% do limite de escoamento (Tabela 22 e Figura 94-c) e que propagou preferencialmente na fase austenita nos corpos de prova ensaiados com tensão de 90% e 100% do limite de escoamento (Tabela 22 e Figuras 95-c e 96-c).

Tabela 22 – Extrapolação da proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) em função da tensão de tração (corpos de prova com energia de 3,5 kJ/mm e ensaiados a 110 °C).

Tensão de tração	Propagação na ferrita		Propagação na austenita		Propagação pela interface α/γ	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
70%	48%	1%	39%	1%	12%	2%
90%	40%	4%	46%	3%	14%	1%
100%	38%	3%	46%	3%	15%	1%

O resultado dos exames microfractográficos dos corpos de prova ensaiados a 110 °C está mostrado nas Figuras 94-d, 95-d e 96-d. Nota-se que a superfície de fratura apresentou as mesmas características observadas nos corpos de prova das juntas soldadas com menores energias (Figuras 88-d, 89-d, 90-d, 91-d, 92-d e 93-d):

- Fratura frágil do tipo transgranular com características de clivagem transgranular (áreas tracejadas em verde das Figuras 94-d, 95-d e 96-d);
- Fratura frágil do tipo intergranular nas interfaces α/γ (áreas tracejadas em amarelo das Figuras 94-d, 95-d e 96-d).

Observa-se que a maior parte da propagação das trincas de CST ocorreram preferencialmente na fase ferrita no corpo de prova ensaiado com 70% do limite de escoamento (Tabela 22), a superfície que visualizamos com característica de clivagem transgranular também é majoritariamente da fase ferrita (Figura 94-d). Em compensação, a superfície que visualizamos com característica de clivagem transgranular no corpo de prova ensaiado a 100% do limite de escoamento é majoritariamente da fase austenita (Figura 96-d).

Figura 94 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 70% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular de interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 95 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 90% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular de interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em solução de Clarke por 5 s.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 96 – (a) Macrografia do corpo de prova da junta soldada com energia de 3,5 kJ/mm ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de tração de 100% do limite de escoamento que sofreu fratura por CST. (b) Montagem macrográfica da região transversal à fratura. Observa-se novamente que a fratura apresentou propagação com ângulo de 45° em relação à superfície. (c) Micrografia da seção transversal a uma trinca secundária de corrosão sob tensão. Nota-se que em algumas regiões, as trincas propagaram-se na interface α/γ (setas verdes) e em outras regiões apresentaram ramificações predominantemente dentro de grãos austeníticos (setas vermelhas). (d) Microfractografia da superfície de fratura, mostrando a presença de regiões com característica de clivagem (área tracejada em verde) junto com faces planas, possivelmente representando a propagação intergranular de interface α/γ (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em (a) solução de hidróxido de potássio; (b) e (c) em solução de ácido oxálico. MEV, (d) limpeza em ultrassom em água por 15 min.

(a)

(b)

(c)

(d)

4.2.6. Discussão dos resultados dos ensaios de CST

Semelhante os corpos de prova ensaiados em temperatura de 90 °C (Figura 86), abaixo da camada de sal formada acima dos corpos de prova ensaiados a 110 °C (Figura 84) ocorreu corrosão localizada e preferencial da ferrita, conforme apresentado na Figura 97.

Figura 97 – Micrografia da região abaixo da camada de sal do corpo de prova ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de 70% do limite de escoamento. Note que há a presença de uma corrosão localizada sem a presença de nucleação de trinca de CST. Microscopia óptica, seção longitudinal, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico.

As trincas de CST nuclearam a partir de uma corrosão localizada (Figuras 98-a e 98-b), pois a intensificação de tensões do corpo de prova foram alteradas o suficiente para que o valor crítico do K_{ISCC} fosse atingido, iniciando o processo de nucleação/propagação de trinca de corrosão sob tensão.

Figura 98 – (a) e (b) Micrografias da seção longitudinal do corpo de prova ensaiado com temperatura de 110 °C e tensão de 90% do limite de escoamento na região próxima da superfície e abaixo da camada de sal. Observa-se a presença de trinca de CST nucleada a partir de corrosão localizada (setas vermelhas). Nota-se, também a presença de corrosão localizada em que não ocorreu a nucleação de trinca de CST (área tracejada em amarelo). Microscopia óptica, sem ataque.

Os resultados do caminho de propagação das trincas secundárias indicam que nos corpos de prova com tensão de tração igual a 70% do limite de escoamento (situação de ensaio onde o meio corrosivo tem maior peso de participação no mecanismo de CST) a propagação da trinca ocorre preferencialmente na fase ferrita (Tabelas 20, 21 e 22 e Figuras 88, 91 e 94). Nos corpos de prova com tensão de tração igual a 100% do limite de escoamento (situação de ensaio onde a tensão tem maior peso de participação no mecanismo de CST) a propagação da trinca ocorre preferencialmente na fase austenita (Tabelas 20, 21 e 22 e Figuras 90, 93 e 96). A Tabela 23 mostra a média e desvio padrão dos resultados de propagação das trincas

secundárias. Nota-se que, de fato, há tendência de propagação preferencialmente pela ferrita em menor tensão de tração e que há maior tendência de propagação pela austenita em maior tensão de tração. Estes resultados experimentais que correlacionam o caminho preferencial de propagação de trinca com a tensão estão de acordo com a literatura, sendo que no livro de Robert Gunn⁹, o autor cita no capítulo de CST que “[...] *Conditions that would favour corrosion or cracking of the ferrite will tend to leave the austenite intact, unless the stress is sufficiently high to cause ductile tearing [...]*”.

Tabela 23 – Média e desvio padrão dos resultados de proporção de propagação das trincas secundárias (através da ferrita ou da austenita ou pela interface α/γ) versus a tensão de tração dos corpos de prova de todas as condições de soldagem e ensaiados a 110 °C.

Tensão de tração	Propagação na ferrita		Propagação na austenita		Propagação pela interface α/γ	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
70%	49%	4%	32%	7%	19%	6%
90%	40%	4%	42%	6%	18%	4%
100%	38%	3%	47%	2%	14%	1%

A análise dos resultados do presente trabalho (Tabela 23 e Figuras 88 até 96) sugere que o K_{ISCC} da ferrita é menor do que o K_{ISCC} da austenita. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Ward e Keys (1985)⁸³, que ensaiaram o aço inoxidável duplex 21Cr-8Ni-2Mo-5Cu e aços inoxidáveis ferrítico e austenítico com composição química similar ao aço inoxidável duplex (Figura 99). Os ensaios foram realizados em imersão de cloreto de magnésio a 153 °C. Foi notado que a fase ferrita apresentou menor resistência à corrosão sob tensão em relação à fase austenita e que a combinação das duas fases apresentou um efeito sinérgico para a resistência à corrosão sob tensão para tensões de tração menores do que o limite de escoamento.

Figura 99 – Tempo para falha versus tensão de tração em relação ao limite de escoamento do aço inoxidável duplex 21Cr-8Ni-2Mo-5Cu e aços inoxidáveis ferrítico e austenítico com composição química similar ensaiados em imersão de solução de 44% de cloreto de magnésio a 153 °C.

Fonte: ASM Handbook: Atlas of Stress-Corrosion and Corrosion Fatigue Curves (1990).

Com base nas informações apresentadas na Figura 99 e em outras informações obtidas na literatura^{83,84} sobre o efeito do fator de intensificação de tensões K na velocidade de propagação de trincas de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos (Figura 43), pode-se inferir qualitativamente o efeito do fator K na velocidade de propagação de trincas de corrosão sob tensão nas fase ferrita e austenita do aço inoxidável duplex (Figura 100). Como o tempo para a ocorrência de falha por corrosão sob tensão na ferrita é significativamente menor do que o tempo para ocorrência de falha por CST na austenita, é possível deduzir que o efeito relativo do fator K na velocidade de propagação da trinca na ferrita deve ser mais intenso do que na austenita, para baixas tensões (Figura 100). Do mesmo modo, quando ensaiado com maior tensão de tração (maior fator K) a propagação na ferrita atinge um *plateau*, que, conforme observado experimentalmente, apresenta maior velocidade de propagação na austenita (Figura 100).

Figura 100 – Velocidade de propagação de trincas por corrosão sob tensão na fase ferrita e na fase austenita versus o fator de intensificação de tensão (K).

Fonte: Adaptado de Anderson (2005).

Os resultados de CST indicam que ocorrem três etapas de trincamento no aço inoxidável duplex investigado:

- Na primeira etapa, ocorre a corrosão localizada e preferencial da ferrita e a trinca de CST começa a crescer quando o fator de intensificação de tensões atinge o valor de K_{ISCC} da ferrita (Figura 97);
- A propagação de trinca de CST ocorre preferencialmente na ferrita (Figura 98-a) até o fator de intensificação de tensões atingir o valor de K_{ISCC} da austenita;
- A trinca de CST propaga pelas fases ferrita e austenita com diferentes velocidades e pode ser definido um ponto de transição no fator de intensificação de tensões onde a velocidade de propagação nas fases é igual. À esquerda do ponto de transição, a fratura do aço inoxidável duplex ocorre preferencialmente pela fase ferrita (linha tracejada em preto na Figura 100).

Deste modo, sugere-se que o comportamento da propagação das trincas de CST ocorreu de acordo com a Figura 100 preferencialmente na fase ferrita nos corpos de prova ensaiados com tensão de 70% do limite de escoamento. Nos corpos de prova com maior tensão (100% do limite de escoamento) o valor de K foi superior, resultando em maior propagação pela fase austenita (Figura 100).

Os corpos de prova ensaiados com maior tensão de tração (100% do limite de escoamento) apresentaram maior proporção de propagação de trinca pela austenita (Tabelas 20, 21 e 22) e o exame microfractográfico dessas amostras mostra com mais detalhe a clivagem sucedeu da austenita (Figuras 90-d, 93-d e 96-d). Alguns autores afirmam que esta característica de topografia similar à clivagem em metais CFC possui morfologia de “forma de leque” (*fan-shaped*) ou de “forma de pena” (*feather-shaped*)⁸⁵, porém outros autores classificaram este fenômeno como “tipo-clivagem” (*cleavage-like*)⁵. A microfractografia observada no aço inoxidável austenítico UNS S31603 após ensaio de imersão em solução contendo 42% de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição (Figuras 101-a e 101-b)⁸⁵ é muito semelhante às microfractografias observadas nos ensaios de gotejamento com o aço inoxidável duplex (Figuras 88-d, 89-d, 90-d, 91-d, 92-d, 93-d, 94-d, 95-d e 96-d). Além disso, a Figura 101 mostra os mesmos dois processos de propagação da trinca de CST: transgranular com aspecto de clivagem (Figuras 101-a e 101-b), junto com propagação intergranular (Figura 101-b). Infelizmente, não foi possível diferenciar pelo exame microfractográfico a fratura das fases austenita e ferrita.

Figura 101 – Microfractografia após ensaio de imersão do aço inoxidável austenítico UNS S31603 em solução contendo 42% de MgCl_2 na temperatura de ebulição. Nota-se processos de propagação da trinca de CST transgranular, com aspecto de clivagem, junto com propagação intergranular.

Fonte: Metals Handbook: Fractography and Atlas of Fractographs, vol 9 (1974).

De acordo com os resultados apresentados nos itens 4.2.3., 4.2.4. e 4.3.5., nota-se que as fraturas de todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C aconteceram na mesma posição e apresentaram as mesmas características de propagação de trinca e fractográficas. Todas as fraturas ocorreram no metal base e longe do cordão de solda (Tabela 18 e Figuras 88 até 96). Deste modo, o ensaio de CST proposto nessa dissertação ensaiou o metal base e não a junta soldada.

É interessante notar que as alterações na proporção e na morfologia das fases ferrita e austenita (Tabela 15 e Tabela 17) observadas, por exemplo, na ZACAT não foram suficientes para promover o trincamento ou fratura por CST nessas regiões, mesmo na junta soldada de 0,5 kJ/mm, que apresentou maior quantidade de ferrita (68%).

Maiores teores de ferrita na microestrutura tornam os aços inoxidáveis duplex mais susceptíveis à corrosão sob tensão, conforme foi estudado por Liou, Hsieh e Tsai (2002)⁸⁶, no qual o material foi tratado termicamente para simular a microestruturas da ZAC. Foram realizadas quatro simulações de energia de soldagem: 0,6 kJ/mm 1,1 kJ/mm 2,0 kJ/mm e 2,5 kJ/mm. Em seguida os corpos de prova foram testados aplicando tensão de tração por flexão pelo método *U-bend*^{*} e imersos em solução

* Corpo de prova com formato chapa com seção retangular que é flexionada e fixada, geralmente, com um parafuso. A flexão do corpo de prova adiciona um componente de tensão de tração na superfície do corpo de prova.

contendo 40% em massa de CaCl_2 a 100 °C. De acordo com os resultados obtidos na investigação, o teor de austenita apresenta relação direta com a resistência à corrosão sob tensão do material (Figura 102). Foi observado neste estudo que as trincas de CST originaram-se a partir de corrosão localizada e preferencial da ferrita. É interessante notar que não foi observada heterogeneidade na superfície do corpo de prova e que ao longo dos corpos de prova a microestrutura foi uniforme devido ao tratamento térmico.

Figura 102 – Efeito do teor de austenita no aço inoxidável duplex UNS S32205 tratado termicamente para simular a microestrutura da zona afetada pelo calor de juntas soldadas na resistência à corrosão sob tensão. Os corpos de prova foram flexionados pelo método *U-bend* e imersos em solução contendo 40% em massa de CaCl a 100 °C.

Fonte: Adaptado de Liou, Hsieh e Tsai (2002).

Os resultados apresentados nos itens 4.2.3., 4.2.4. e 4.2.5. indicam que o ensaio de gotejamento usando solução de água do mar sintética em corpo de prova flexionado em quatro pontos não possui sensibilidade para a investigação da suscetibilidade à corrosão sob tensão de juntas soldadas de aço inoxidável duplex.

Nos ensaios realizados por Hinds e Turnbull (2006)⁷⁵ e Steinsmo e Drugli (1997)⁵⁶ observou-se a presença de depósito de sal acima dos corpos de prova de aço inoxidável duplex e trincas associadas a este depósito. Sugere-se, deste modo, que o ensaio de CST por gotejamento de água do mar sintética sobre o corpo de prova gerou heterogeneidades:

- Gradiente de temperatura na superfície do corpo de prova devido ao gotejamento e resfriamento localizados;
- Aeração diferencial entre a região do corpo de prova que ficou abaixo da camada de sal e da região que ficou em contato com a poça de gotejamento;
- Diferença na concentração de cloreto da solução da poça de gotejamento e da solução que ficou em contato com o corpo de prova na região abaixo da camada de sal.

Estas heterogeneidades promoveram o trincamento preferencial na região abaixo do depósito de sal (Figura 84-c) e será analisada com maior detalhe no item 4.3.

4.3. Análise crítica do ensaio de CST usando flexão em quatro pontos em condições de gotejamento de água do mar sintética para a investigação da susceptibilidade à CST de juntas soldadas de aço inoxidável duplex

Foi realizada uma análise qualitativa por difração de raio X e uma análise semi-quantitativa por microanálise EDS de amostras de sal formadas acima dos corpos de prova ensaiados com temperaturas de 90 °C e 110 °C. Amostras do depósito de sal foram retiradas da região afastada do corpo de prova e da região em contato com o corpo de prova.

Os resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal retirada do corpo de prova ensaiado em temperatura de 90 °C (localização da amostragem nas áreas tracejadas em vermelho da Figura 103-a) está mostrada na Figura 103-b. A camada de sal é composta principalmente pelos componentes: NaCl; $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$. É possível notar a presença de dolomita ferrosa ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$, que contém ferro em sua composição química. A presença de ferro na dolomita possivelmente é resultado da corrosão localizada observada nos ensaios em temperatura de 90 °C. Maiores detalhes desta análise podem ser encontrados no Anexo A.

Figura 103 – (a) Localização do depósito de sal acima do corpo de prova após o ensaio de corrosão sob tensão a 90 °C que foi retirado para análise qualitativa e semi-quantitativa (área tracejada em vermelho). (b) Resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal formada no ensaio a 90 °C.

Os resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal extraída na região mais longe da superfície do corpo de prova ensaiado em temperatura de 110 °C (localização da amostragem na área tracejada em vermelho da Figura 104-a) está mostrada na Figura 104-b. Os principais componentes da camada de sal são formados por: NaCl e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nota-se que esta amostra não apresentou compostos que contém ferro. Maiores detalhes desta análise podem ser encontrados no Anexo B.

Figura 104 – (a) Localização do depósito de sal mais afastada da superfície do corpo de prova após o ensaio de corrosão sob tensão a 110 °C que foi retirado para análise qualitativa e semi-quantitativa (área tracejada em vermelho). (b) Resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal formada no ensaio a 110 °C.

Os resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal extraída na região mais próxima da superfície do corpo de prova ensaiado em temperatura de 110 °C (localização da amostragem na área tracejada em vermelho da Figura 105-a) está mostrada na Figura 105-b. A camada de sal é formada principalmente pelos compostos: CaSO_4 ; NaCl, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e pequena quantidade de $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nota-se, novamente a presença de um composto que contém ferro, semelhante à amostra retirada do corpo de prova ensaiado a 90 °C (Figura 103-b). A presença de um composto que contém ferro somente na amostra mais próxima do corpo de prova, indica que este é resultante da corrosão localizada. Maiores detalhes desta análise podem ser encontrados no Anexo C.

Figura 105 – (a) Localização do depósito de sal em contato com a superfície do corpo de prova após o ensaio de corrosão sob tensão a 110 °C que foi retirado para análise qualitativa e semi-quantitativa (área tracejada em vermelho). (b) Resultado da análise qualitativa por difração de raio X da camada de sal formada no ensaio a 110 °C.

Os resultados das microanálises EDS destas amostras de sal são mostrados na Tabela 24. Nota-se que, semelhante aos resultados de difração de raio X, nas amostras de sal que estavam em contato direto com os corpos de prova ensaiados a 90 °C e a 110 °C houve a presença de ferro (Figuras 103-b e 105-b), diferente da amostra de sal retirada da região afastada do corpo de prova (Figura 104-b).

Tabela 24 – Resultados das microanálises semi-quantitativas por EDS das amostras de sal formadas acima dos corpos de prova ensaiados a 90 °C e a 110 °C.

Amostra	O	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	Fe
90 °C	31,7%	23,9%	1,3%	2,4%	38,0%	0,3%	1,1%	1,3%
110 °C longe do corpo de prova	41,9%	17,2%	4,3%	2,5%	32,6%	1,3%	0,2%	0,0%
110 °C perto do corpo de prova	64,6%	1,3%	3,4%	1,0%	2,6%	0,0%	26,7%	0,4%

A Figura 106 apresenta uma representação esquemática da geometria observada experimentalmente do depósito de sal formado acima dos corpos de prova

ensaiados em temperatura de 110 °C. A camada de sal possuiu o formato de um vulcão no seu exterior, porém no seu interior, foi constituído de duas regiões: uma composta por uma câmara vazia (seta vermelha da Figura 106), onde se formou a poça de gotejamento (tracejado verde da Figura 106), e outra em contato direto com o corpo de prova (tracejado amarelo da Figura 106). Nota-se, também, que a trinca ocorreu sempre na posição indicada na Figura 106, que é um dos dois pontos de apoio localizados na superfície inferior dos corpos de prova (Tabela 19 e Figura 106).

Figura 106 – Representação esquemática do interior do depósito de sal formado nos ensaios com temperatura de 110 °C, mostrando diferentes regiões: câmara vazia (seta vermelha) formada sobre a poça de gotejamento (tracejado verde) e região que fica entre o depósito de sal e o corpo de prova (tracejado amarelo). Nota-se que a trinca de CST ocorreu na região de um dos dois pontos de apoio para a flexão dos corpos de prova (Tabela 19).

De acordo com o experimento de Hinds e Turnbull (2006)⁷⁵ e observado nos experimentos, o gotejamento de água do mar sintética não evapora imediatamente ao contato com a superfície dos corpos de prova ensaiados a 110 °C, pois a temperatura de ebulição da água do mar sintética é entre 105 °C e 107 °C^{75,87}. Quando a gota toca na superfície aquecida da amostra forma-se primeiramente uma poça desta solução (área verde da Figura 106) e posteriormente ocorre a evaporação da água.

Conforme observação experimental, a camada de sal foi formada a partir da evaporação das regiões mais externas da poça gerada pelo gotejamento, precipitando primeiramente uma camada de sal nestas regiões e posteriormente avançando no sentido longitudinal. Após a camada de sal se espalhar pela superfície do corpo de prova, esta camada avançou no sentido vertical, formando o monte com o formato de um vulcão (Figura 84-c).

A utilização de solução de água do mar sintética (principalmente a que contém a presença de cloreto de magnésio e cloreto de cálcio) propiciou a formação da camada

de sal, que segundo o estudo de Steinsmo e Drugli (1997), impede a evaporação da solução na superfície do corpo de prova⁵⁶. No artigo “Assessment of susceptibility to chloride stress corrosion cracking of highly alloyed stainless steels”⁵⁶, Steinsmo e Drugli mencionam que:

For seawater the formation of hygroscopic salts and carbonates causes a very thick salt layer to deposit on the metal surface. This will not occur if NaCl is used. The thick salt film prevents evaporation of water, and the steel surface is continuously wet once the salt film is build up i.e. after 1 - 5 hours.

O pH da poça na região de gotejamento na superfície dos corpos de prova testados a 110°C foi medido e a média dos resultados foi de pH 11. Não foi possível medir o pH em outras regiões da superfície das amostras, mas sabe-se que o pH da solução de água do mar sintética é igual a 8,2. Estes resultados sugerem que ocorreu a reação catódica do oxigênio (Equação VIII) na região da poça (área tracejada em verde na Figura 106).

Esta reação provavelmente ocorreu simultaneamente com a reação anódica do material (Equação IX) nos locais ao lado da poça e situadas abaixo da camada de sal, resultando em corrosão localizada (Figura 97 e áreas amarelas da Figura 106).

Em dois ambientes diferentes, o mesmo material pode possuir diferentes potenciais eletroquímicos. A diferença de potencial promove a formação de um par galvânico em que uma região do corpo de prova sofre corrosão e a outra região é protegida (Figura 107). Este fenômeno também é conhecido como “*under-deposit corrosion*”.

Figura 107 – Representação esquemática das reações que ocorrem na região abaixo da camada de sal e na região da poça de gotejamento de solução de água do mar sintética.

O resultado da distribuição de temperatura medida na superfície de um corpo de prova é mostrado na Figura 108. Observa-se que na região central (onde ocorreu o gotejamento), indicado pelo ponto 3, ocorreu o resfriamento de aproximadamente 10 °C em relação à temperatura de referência de 110 °C. As regiões em que foram encontradas as trincas de CST, indicadas pelos pontos 1 a 5, apresentaram maior temperatura em relação ao ponto de gotejamento e próxima da temperatura de controle.

A análise de distribuição de temperatura, representada na Figura 108, mostrou que a temperatura na região de gotejamento sofreu resfriamento de aproximadamente 10 °C em relação às regiões ao lado. Mostrou também que perto da região em que ocorreu trincamento (regiões 1 e 5) a temperatura era maior e próxima da temperatura de controle. Este fato indica que a região em que ocorreu o gotejamento apresentava menor susceptibilidade de trincamento devido à temperatura.

Figura 108 – Resultado da distribuição de temperatura na superfície do corpo de prova. No local de gotejamento, indicado pelo ponto 3, ocorre o resfriamento de aproximadamente 10 °C e que o local onde foram observadas as trincas de CST, indicados pelos pontos 1 e 5, a temperatura se apresentou próxima da temperatura de controle de 110 °C.

Portanto, as análises apresentadas mostram que, de fato, o ensaio de corrosão sob tensão por gotejamento de água do mar sintética em corpo de prova flexionado em quatro pontos gerou heterogeneidades na superfície do corpo de prova que protegeu a região de interesse para o estudo.

Os resultados obtidos nos ensaios de CST por DET foram coerentes com os resultados encontrados por Hinds e Turnbull (2006)⁷⁵ com experimentos em aço inoxidável duplex UNS S32205 sem solda. No estudo, o gotejamento criou um depósito de sal que favoreceu o trincamento por CST. Em uma de suas conclusões, os autores apontam que a temperatura crítica para a ocorrência de CST para o aço UNS S32205 deve ser considerada de pelo menos 100 °C⁷⁵.

Um estudo realizado por Steinsmo e Drugli (1997)⁵⁶ observou o trincamento por CST no metal base do aço inoxidável duplex UNS S31803. No estudo, o material foi soldado pelo processo TIG com energia de 0.68 kJ/mm. A junta soldada foi usinada em corpos de prova e flexionadas pelo método *C-ring*^{*} com tensão de 100% do limite de escoamento do metal base, com o cordão de solda no meio da seção transversal do

^{*} Corpo de prova circular que pode receber tensão de tração na superfície com flexão de suas extremidades. Normalmente, é realizado um furo no corpo de prova e adicionado um parafuso para exercer a aproximação de suas extremidades e gerando a flexão da região superior. A região de interesse deste corpo de prova pode ser com ou sem entalhe.

corpo de prova. Os corpos de prova foram testados em temperaturas entre 110 °C e 190 °C, com gotejamento de solução de água do mar sintética no centro dos corpos de prova (na região do cordão de solda). Neste estudo, foi observada a formação de um depósito de sal no local de gotejamento e que as trincas de CST ocorreram no metal base.

Algumas alternativas podem induzir o trincamento por corrosão sob tensão e tornar possível o estudo do efeito da alteração macro e microestrutural causado pelo processo de soldagem:

- Retirar a camada de sal do gotejamento. Pode ser desenvolvido um sistema que limpa/retira a camada de sal durante o ensaio. Como o gotejamento também alterou a temperatura na superfície dos corpos de prova, seria possível utilizar um sistema de aspersão de água do mar sintética, para não concentrar o efeito de refrigeração em um local isolado;
- Ensaio realizando imersão do corpo de prova em água do mar sintética, porém não é possível realizar ensaios com temperaturas superiores a 105 °C. Uma opção para esta restrição é a realização do ensaio com maior tensão para compensar a menor temperatura de acordo com o K_{ISCC} e por maior tempo de ensaio;
- Utilização de entalhe para a criação de um fator de intensificação de tensões inicial e induzir o trincamento no local desejado.

A ultima alternativa apresentada acima pode ser realizada a partir de ensaio com corpos de prova semelhantes a do ensaio para determinação de K_{IC} , que utiliza um entalhe e uma pré-trinca de fadiga com dimensão conhecida (Figura 109-a), conforme a norma ASTM E1681⁸⁸. Este ensaio é recomendado por Anderson (2005)⁸⁴ para a determinação do K_{ISCC} e pode ser utilizado para a determinar este parâmetro nas diferentes regiões da junta soldada e utiliza uma tensão conhecida, aplicada pelo torque de um parafuso (Figura 109-a). Os corpos de prova podem ser ensaiados em laboratório e/ou alocados nos locais de operação dos equipamentos, como plataforma de petróleo offshore, navios ou interior de tubulação. O fator K tende a aliviar conforme a trinca de corrosão sob tensão propaga, portanto, quando a trinca estiver estacionária, é possível observar o K_{ISCC} de acordo com a distância total de propagação, depois de tempo suficiente para o sistema entrar em equilíbrio (Figura 109-b).

Figura 109 – (a) Representação esquemática do corpo de prova para a determinação do K_{ISCC} nas diferentes regiões da solda de aços inoxidáveis duplex, conforme norma ASTM E1681. (b) Evolução do fator de intensificação de tensões K em função do tempo e da propagação da trinca de corrosão sob tensão.

Fonte: Adaptado de Anderson (2005).

Contudo, os resultados apresentados nos itens 4.2.3., 4.2.4. e 4.2.5. estão de acordo com a temperatura máxima de ocorrência de CST em aço inoxidável duplex UNS S32205 recomendado pela norma NORSOK divisão M001: *Materials selection*. A recomendação é para operar equipamentos compostos de aço UNS S32205 com temperaturas de até 100 °C em atmosfera salina. Também é estabelecido, pela norma, que componentes de aços inoxidáveis duplex não devem ser utilizados para finalidades que os exponham a frestas em ambientes salinos e/ou marinhos sem a utilização de proteção catódica⁸⁹.

Adicionalmente, os resultados estão de acordo com a norma ISO 21457: *Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems*; que limita a temperatura máxima de operação dos aços inoxidáveis duplex UNS S32205 entre 80 °C e 100 °C⁹⁰.

Portanto, o gradiente de temperatura causado pelo gotejamento e a heterogeneidade do meio pelo depósito de sal, o ensaio de DET formou acima dos corpos de prova:

- Uma região protegida, sendo esta a região central de gotejamento (a região do cordão de solda) com maior tensão de tração, com maior aeração, porém com menor temperatura;
- Uma região que ocorreu primeiramente a corrosão preferencial, seguida de nucleação e propagação de trinca de corrosão sob tensão.

5. CONCLUSÕES

5.1. Caracterização das juntas soldadas

A soldagem foi realizada com três energias diferentes (0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 3,5 kJ/mm)*, sendo possível criar juntas soldadas sem defeitos macroscópicos, como porosidade, mordedura ou falta de fusão/penetração.

O teor de ferrita nos cordões de solda apresentou-se proporcional à energia de soldagem. A junta soldada com 0,5 kJ/mm apresentou teor de ferrita com aproximadamente 70%, enquanto a junta soldada com 3,5 kJ/mm apresentou 54% de ferrita na ZF.

Nenhuma das juntas soldadas apresentou sinais de precipitação de fases deletérias (χ ou σ).

5.2. Ensaaios de corrosão sob tensão de gotejamento de água do mar sintética

Os corpos de prova ensaiados a 70 °C e 90 °C somente apresentaram corrosão localizada e preferencial na fase ferrita na região ao lado do gotejamento.

Todos os corpos de prova ensaiados a 110 °C apresentaram fratura por trincas de corrosão sob tensão no metal base (região abaixo do depósito de sal). A temperatura crítica para ocorrência de trincamento corrosão sob tensão no aço inoxidável duplex UNS S32205 está acima de 90 °C e abaixo de 110 °C.

A superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados a 110 °C apresentou aspecto de clivagem junto com superfície plana similar a propagação pela interface α/γ . Houve propagação de trincas transgranular com maior quantidade na fase ferrita nos corpos de prova ensaiados com menor tensão de tração (70% do limite de escoamento) e maior quantidade na fase austenita nos corpos de prova ensaiados com maior tensão de tração (100% do limite de escoamento).

A nucleação das trincas de CST foi a partir de corrosão preferencial da ferrita[†], que alterou a intensificação de tensões do corpo de prova para um valor acima do K_{ISCC} .

Acima dos corpos de prova ensaiados a 110 °C houve um depósito de sal ao redor da região de gotejamento, sendo que uma parte da superfície do corpo de prova estava em contato com uma poça formada pelo gotejamento e outra parte estava em contato com o depósito.

* Mesmo com energias excedentes ou menores do que recomendado pela norma Petrobras N-133.

† Em conjunto com a tensão de tração, a temperatura e a solução na superfície dos corpos de prova.

O maior valor de pH medido na região da poça de gotejamento logo após encerrar o ensaio de CST indicou que nesta região houve a reação catódica do oxigênio, protegendo este local. O gotejamento resfriou local aproximadamente 10 °C enquanto nas regiões ao lado, onde ocorreu o processo de trincamento (para os ensaios a 110 °C), a temperatura se apresentou próxima do controlado.

O ensaio de corrosão sob tensão por flexões em quatro pontos e gotejamento de água do mar sintética não se mostrou eficiente para avaliar defeitos ou heterogeneidades macro e microestruturais de um processo de soldagem devido ao gradiente de temperatura, pela presença de um depósito salino e aeração diferencial.

Este ensaio se mostrou coerente para a caracterização da suscetibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável duplex UNS S32205, de acordo com a norma Norsok M001 e ISO 21457.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Primeiramente, uma caracterização completa de transformações de fases simulando um processo de soldagem em aços inoxidáveis duplex podem gerar dados importantes. É possível realizar uma simulação microestrutural das diferentes zonas das juntas soldadas, inclusive simulando diferentes energias de soldagem, por meio de tratamentos térmicos que aquecem um corpo de prova e o resfriam com taxas controladas. A comparação destes resultados com o cordão de solda seria importante para avaliar se os resultados podem ser comparativos.

Finalmente, seria interessante utilizar ensaios com entalhe para direcionar a região a ser estudada. Um ensaio, de acordo com a ASTM E1681, pode ser utilizado para determinar o K_{ISCC} em cada região da junta soldada, sendo possível verificar quantitativamente a influência macro e microestrutural na resistência à corrosão sob tensão.

REFERÊNCIAS

1. ANP. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis* (2017).
2. OPEC. *World Oil Outlook 2040. Vienna* (2017).
3. American Petroleum Institute. *Understanding Crude Oil and Product Markets*. (API, 2014).
4. IMOA. *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel. International Molybdenum Association* (2009).
5. Raja, V. S., Shoji, T. *Stress corrosion cracking; Theory and Practice*. (Woodhead Publishing Limited, 2011).
6. Lippold, J. C., Kotecki, D. J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels* (2005).
7. Cobb, H. M. *The History of Stainless Steel*. (ASM International, 2010).
8. Schirra, M. Die historisch-empirische Entwicklung des Gefügediagrammes der Cr-Ni-Stähle. *Stahl und Eisen* (1992).
9. Gunn, R. N. *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*. (Woodhead Publishing Ltd, 1997).
10. Guiraldenq, P., Duparc, O. H. The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel. *Metallurgical Research & Technology* (2017).
11. Folkhard, E. *Welding metallurgy of stainless steels*. (Springer-Verlag, 1988).
12. Kotecki, D. J., Siewert, T. a. WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals : A Modification of the WRC-1988 Diagram. *AWS Annual Meeting* (1992).
13. Granta design. CES Edupack 2017: General information, Database level 3. (2017).
14. Atamert, S., King, J. E. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. *Acta Metallurgica et Materialia* (1991).
15. Xavier, C. R., Junior, H. G. D., Castro, J. A. de. An Experimental and Numerical Approach for the Welding Effects on the Duplex Stainless Steel Microstructure.

Materials Research (2015).

16. API TR 938-C. *Use of Duplex Stainless Steels in the Oil Refining Industry* (2011).
17. Alvarez-Armas, I., Degallaix-Moreuil, S. *Duplex Stainless Steels*. (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
18. Londoño, A. J. R. *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*. (USP, 1997).
19. Bautista, A., Alvarez, S. M., Velasco, F. Selective corrosion of duplex stainless steel bars in acid. Part 1: Effect of the composition, microstructure and anodic polarizations. *Materials and Corrosion* (2015).
20. Tsai, W.-T., Tsai, K.-M., Lin, C. Selective corrosion in duplex stainless steel. *Corrosion* (2003).
21. Ha, H. Y., Jang, M. H., Lee, T. H., Moon, J. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science* (2014).
22. ASM Handbook. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. (ASM International, 2003).
23. Kobayashi, D. Y., Wolyneć, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. *Materials Research* (1999).
24. Pereira, H. B., Vieira, F. Y. M., Santos, C. A. L. dos, Panossian, Z. Efeito do tempo de envelhecimento na resistência a corrosão de aço inoxidável dúplex UNS S32205. *Revista IPT: Tecnologia e Inovação* (2016).
25. Sathirachinda, N., Pettersson, R., Pan, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. *Corrosion Science* (2009).
26. Lee, K. M., Cho, H. S., Choi, D. C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* (1999).
27. Badji, R. *et al.* Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic

- of sigma-phase in 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering A* (2008).
28. Bergman, B. G., Shoemaker, D. P. The Space Group of the σ -FeCr Crystal Structure. *The Journal of Chemical Physics* (1951).
 29. Joubert, J. M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. *Progress in Materials Science* (2008).
 30. Calliari, I., Ramous, E., Rebuffi, G., Straffelini, G. Investigation of secondary phases effect on 2205 DSS fracture toughness. *Metallurgia Italiana* (2013).
 31. Redjaïmia, A., Prout, A., Donnadieu, P., Morniroli, J. P. Morphology, crystallography and defects of the intermetallic χ -phase precipitated in a duplex ($\delta + \gamma$) stainless steel. *Journal of Materials Science* (2004).
 32. Villanueva, D. M. E., Junior, F. C. P., Plaut, R. L., Padilha, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Technology* (2006).
 33. Brandi, S. D. Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W. Nr. 1.4462. *USP* (1992).
 34. Sieurin, H., Sandström, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering A* (2007).
 35. Brandi, S. D., Padilha, A. F., Stephan, W. Corrosion resistance of GTAW and EBW welded joints of DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803): Effect of post-weld-heat-treatment. *Materials Engineering* 309–322 (1996).
 36. Brandi, S. D., Padilha, A. F., Wolyneć, S. Efeito do tratamento térmico pós-soldagem na resistência à corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável duplex DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803). *11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* (1994).
 37. Wainer, E., Brandi, S. D., Mello, F. D. H. de. *Soldagem: Processos e Metalurgia*. (Blucher, 1992).
 38. American Welding Society. *Welding Handbook: Welding Science and Technology*. AWS (2004).
 39. ASM Handbook. *Welding, Brazing, and Soldering*. (ASM International, 1993).

40. Granjon, H. *Fundamentals of Welding Metallurgy*. (Woodhead Publishing Ltd, 1994).
41. Larson, N. E., Meredith, W. F. *Shielding Gas Selection Manual*. (Union Carbide Industrial Gases Technology, 1990).
42. AWS. *Welding Handbook: Welding Processes - Part 1* (2004).
43. Yang, J., Wang, Q., Wei, Z., Guan, K. Weld failure analysis of 2205 duplex stainless steel nozzle. *Engineering Failure Analysis* (2014).
44. Petrobras. N-133. *Normas Técnicas PETROBRAS SC-26*, (2015).
45. Aaronson, H. I. The Proeutectoid Ferrite and the Proeutectoid Cementite Reactions. *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes* (1960).
46. Yin, J., Hillert, M., Borgenstam, A. Morphology of Proeutectoid Ferrite. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* (2017).
47. Dubé, C. A. Ph.D. thesis. (Carnegie Institute of Technology, 1948).
48. Londoño, A. J. R., Brandi, S. D. Estudo da precipitação de fases intermetálicas na ZAC de soldas multipasse de aços inoxidáveis duplex e superduplex. *Inox'96: V Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável* (1996).
49. Woly nec, S. *Corrosão sob tensão: Análise de Fraturas*. (Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2000).
50. Cottis, R. A., Newman, R. C. Stress Corrosion Cracking Resistance of Duplex Stainless Steels (1993).
51. ASM Handbook. Stress Corrosion Cracking (2003).
52. Gulbrandsen, S. Overview of Stress Corrosion Cracking in Stainless Steel: Electronic Enclosures in Extreme Environmental Conditions. *Engineering Materials* (2005).
53. Parrott, R., Pitts, H. Chloride stress corrosion cracking in austenitic stainless steel: assessing susceptibility and structural integrity. *Crown* (2011).
54. Chen, P. C., Shinohara, T., Tsujikawa, S. Applicability of the Competition Concept in Determining the Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steels in Chloride Solutions. *Zairyo-To-Kankyo* (1997).

55. American Society for Testing and Materials. ASTM G38: Standard Practice for Making and Using C-Ring Stress-Corrosion Test Specimens (2009).
56. Steinsmo, U., Drugli, J. M. *Assessment of susceptibility to chloride stress corrosion cracking of highly alloyed stainless steels - Part 1 - Drop evaporation test method. NACE Corrosion* (1997).
57. Prosek, T., Iversen, A., Taxén, C. Low temperatures stress corrosion Cracking of stainless steels in the atmospheres in presence of chloride deposits. in *NACE Corrosion* (2008).
58. Silva, V. G., Tavares, S. S. M., Baptista, I. P., De Oliveira, R. Evaluation of the susceptibility of a superduplex stainless steel welded joint to sulfide stress corrosion by slow strain rate tensile tests in sour solutions. *Corrosion* (2012).
59. Galvele, J. R. Surface mobility mechanism of stress- corrosion cracking. *Corrosion Science* (1993).
60. Galvele, J. R. Application of the surface-mobility stress corrosion cracking mechanism to nuclear materials. *Journal of Nuclear Materials* (1996).
61. Cottrell, A. H. *An Introduction to Metallurgy*. (St. Martin's Press, 1967).
62. Sieradzki, K., Newman, R. C. Brittle behavior of ductile metals during stress-corrosion cracking. *Philosophical Magazine* (2016).
63. Lépinoux, J., Magnin, T. Stress corrosion microcleavage in a ductile f.c.c. alloy. *Materials Science and Engineering A* 1 (1993).
64. Magnin, T., Chieragatti, R., Oltra, R. Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion. *Acta Metallurgica et Materialia* (1990).
65. Magnin, T., Chateau, J. R. Stress corrosion cracking mechanisms in ductile FCC materials. *International Journal of Fracture* (1996).
66. Ferreira, P. J., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. *Acta Materialia* (1998).
67. Azevedo, C. R. F., Rodrigues, D., Ferrari, J. V. Environmentally assisted fracture of sintered nickel cartridges. *Engineering Failure Analysis* (2007).
68. American Society for Testing and Materials. ASTM G39: Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test (2011).

69. American Society for Testing and Materials. ASTM G123: Standard Test Method for Evaluating Stress-Corrosion Cracking of Stainless Alloys with Different Nickel Content in Boiling Acidified Sodium. *ASTM International* (2005).
70. International Organization for Standardization. ISO 15324: Corrosion of metals and alloys - Evaluation of stress corrosion cracking by the drop evaporation test. *International Standard* (2000).
71. American Society for Testing and Materials. ASTM D1193: Standard Specification for Reagent Water (2001).
72. American Society for Testing and Materials. ASTM D1141: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water (2003).
73. Andersen, H., Arnvig, P., Wasielewska, W., Wegrelius, L., Wolfe, C. SCC of Stainless Steel under Evaporative Conditions. *Corrosion* (1998).
74. Hutchings, I. M. *Tribology: Friction and wear of engineering materials*. (Butterworth Heinemann, 1992).
75. Hinds, G., Turnbull, A. Stress corrosion cracking of duplex stainless steel under simulated evaporation conditions. *Corrosion* (2006).
76. Houyoux, J. Relatório de qualidade 100185. *Arcelor Mittal* (2014).
77. American Society for Testing and Materials. ASTM A240: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate , Sheet , and Strip for Pressure Vessels and for General Applications (2004).
78. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 6892: Ensaio de Tração - Método de ensaio à temperatura ambiente (Parte 1). *ABNT* (2009).
79. Miranda, H. C. *et al.* Relatório Técnico IPT/ASTEF/LPTS N°1: Soldagem de juntas de aço inoxidável austenítico, duplex e superduplex (2017).
80. International Organization for Standardization. ISO 6892-1: Metallic materials - Tensile testing - Part 1: Method of test at room temperature (2010).
81. American Society for Testing and Materials. ASTM A262: Standard Practices for Detecting Susceptibility To Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels (2010).
82. ASM Handbook. *Metallography and Microstructures*. (ASM International, 2004).

83. ASM Handbook. *Atlas of Stress-Corrosion and Corrosion Fatigue Curves*. (ASM International, 1990).
84. Anderson, T. L. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. (Taylor & Francis Group, 2005).
85. Metals Handbook. *Fractography and Atlas of Fractograph, vol 9*. (American Society for Metals, 1974).
86. Liou, H. Y., Hsieh, R. I., Tsai, W. T. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. *Corrosion Science* (2002).
87. Turnbull, A., Zhou, S., Nicholson, P., Hinds, G. Chemistry of concentrated salts formed by evaporation of seawater on duplex stainless steel. *Corrosion Science* (2008).
88. American Society for Testing and Materials. ASTM E1681: Standard Test Method for Determining a Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials (2003).
89. Norsok Standard. *M-001: Materials selection*. (Norwegian Technology Center, 2002).
90. International Organization for Standardization. ISO 21457: Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems. *European Standard* (2010).

Anexo A – Análise qualitativa da camada de sal do ensaio a 90 °C

(9 páginas)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

Pattern: PDF 01-080-3939 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula Na Cl		<table><tr><th>d</th><th>2θ</th><th>I</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr><tr><td>3,25729</td><td>27,358</td><td>98</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>2,82090</td><td>31,694</td><td>999</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>1,99468</td><td>45,434</td><td>552</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr><tr><td>1,70107</td><td>53,851</td><td>19</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>1,62865</td><td>56,454</td><td>149</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr><tr><td>1,41045</td><td>66,205</td><td>55</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>1,29432</td><td>73,045</td><td>7</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr><tr><td>1,26154</td><td>75,266</td><td>125</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr><tr><td>1,15163</td><td>83,961</td><td>79</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr><tr><td>1,08576</td><td>90,381</td><td>6</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>0,99734</td><td>101,132</td><td>20</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr><tr><td>0,95364</td><td>107,753</td><td>7</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td></tr><tr><td>0,94030</td><td>110,011</td><td>38</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td></tr><tr><td>0,89205</td><td>119,428</td><td>25</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td></tr><tr><td>0,86037</td><td>127,098</td><td>3</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td></tr><tr><td>0,85053</td><td>129,827</td><td>22</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td></tr><tr><td>0,81432</td><td>142,148</td><td>6</td><td>4</td><td>4</td><td>4</td></tr></table>						d	2θ	I	h	k	l	3,25729	27,358	98	1	1	1	2,82090	31,694	999	2	0	0	1,99468	45,434	552	2	2	0	1,70107	53,851	19	3	1	1	1,62865	56,454	149	2	2	2	1,41045	66,205	55	4	0	0	1,29432	73,045	7	3	3	1	1,26154	75,266	125	4	2	0	1,15163	83,961	79	4	2	2	1,08576	90,381	6	5	1	1	0,99734	101,132	20	4	4	0	0,95364	107,753	7	5	3	1	0,94030	110,011	38	4	4	2	0,89205	119,428	25	6	2	0	0,86037	127,098	3	5	3	3	0,85053	129,827	22	6	2	2	0,81432	142,148	6	4	4	4
d	2θ	I	h	k	l																																																																																																														
3,25729	27,358	98	1	1	1																																																																																																														
2,82090	31,694	999	2	0	0																																																																																																														
1,99468	45,434	552	2	2	0																																																																																																														
1,70107	53,851	19	3	1	1																																																																																																														
1,62865	56,454	149	2	2	2																																																																																																														
1,41045	66,205	55	4	0	0																																																																																																														
1,29432	73,045	7	3	3	1																																																																																																														
1,26154	75,266	125	4	2	0																																																																																																														
1,15163	83,961	79	4	2	2																																																																																																														
1,08576	90,381	6	5	1	1																																																																																																														
0,99734	101,132	20	4	4	0																																																																																																														
0,95364	107,753	7	5	3	1																																																																																																														
0,94030	110,011	38	4	4	2																																																																																																														
0,89205	119,428	25	6	2	0																																																																																																														
0,86037	127,098	3	5	3	3																																																																																																														
0,85053	129,827	22	6	2	2																																																																																																														
0,81432	142,148	6	4	4	4																																																																																																														
Name Sodium Chloride																																																																																																																			
Name (mineral) Halite, syn																																																																																																																			
Name (common)																																																																																																																			

Pattern: PDF 00-036-0426 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Ca Mg (C O3)2		d	2θ	l	h	k	i
Name		Calcium Magnesium Carbonate		4,03300	22,022	1	1	0	1
Name (mineral)		Dolomite		3,69900	24,039	4	0	1	2
Name (common)				2,88800	30,939	100	1	0	4
				2,67000	33,537	4	0	0	6
				2,53900	35,322	3	0	1	5
				2,40400	37,377	7	1	1	0
				2,19300	41,128	19	1	1	3
				2,06500	43,805	3	0	2	1
				2,01500	44,950	10	2	0	2
				2,00600	45,163	1	1	0	7
				1,84730	49,289	3	0	2	4
				1,80490	50,527	10	0	1	8
				1,78700	51,069	13	1	1	6
				1,78000	51,285	2	0	0	9
				1,74610	52,355	1	2	0	5
				1,56670	58,901	2	2	1	1
				1,54460	59,829	4	1	2	2
				1,54030	60,013	1	0	2	7
				1,49550	62,005	1	1	0	10
				1,46520	63,435	2	2	1	4
				1,44350	64,503	2	2	0	8
				1,43080	65,146	1	1	1	9
				1,41290	66,075	1	1	2	5
				1,38850	67,390	2	3	0	0
				1,34360	69,963	1	3	0	3
				1,33500	70,480	1	0	0	12
				1,29700	72,870	1	2	1	7
				1,26980	74,693	1	0	2	10
				1,23740	77,000	1	1	2	8
				1,23180	77,415	1	3	0	6
				1,20220	79,694	1	2	2	0
				1,19350	80,393	1	2	0	11
				1,18170	81,364	1	1	0	13
				1,17290	82,105	1	2	2	3
				1,16720	82,593	1	1	1	12
				1,14330	84,715	1	3	1	2
				1,12280	86,637	1	2	1	10
				1,10990	87,899	1	1	3	4
				1,10340	88,552	1	0	1	14
				1,09630	89,278	1	2	2	6
				1,09470	89,443	1	3	0	9

Pattern: PDF 00-024-0719 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Mg S O ₄ · 6 H ₂ O	d	2θ	h	k	l
Name		Magnesium Sulfate Hydrate	6,05000	14,630	6	4	0
Name (mineral)		Hexahydrate, syn	5,80000	15,264	8	-1	1
Name (common)			5,58000	15,870	4	1	1
			5,45000	16,251	50	-2	1
			5,10000	17,374	45	2	1
			5,01000	17,689	4	0	0
			4,88000	18,164	30	-2	0
			4,56000	19,451	8	3	1
			4,39000	20,212	100	-4	1
			4,16000	21,342	35	-4	0
			4,04000	21,984	45	4	1
			3,89300	22,825	10	-5	1
			3,61000	24,641	20	4	0
			3,56900	24,929	2	1	2
			3,45900	25,735	14	-6	1
			3,38700	26,291	12	-6	0
			3,29300	27,056	4	3	2
			3,19700	27,885	16	6	1
			3,09800	28,795	4	4	2
			3,03400	29,416	8	-2	1
			2,96800	30,085	4	-3	1
			2,94100	30,368	30	6	0
			2,90100	30,797	30	-2	2
			2,82800	31,612	4	-3	2
			2,79300	32,019	8	2	2
			2,77300	32,256	12	-8	0
			2,73200	32,754	2	-5	1
			2,69100	33,267	8	6	2
			2,67800	33,433	8	3	2
			2,59700	34,508	4	8	1
			2,57600	34,799	6	4	1
			2,52400	35,539	12	-9	1
			2,46900	36,358	2	-6	2
			2,44100	36,790	2	-4	0
			2,41700	37,169	2	5	2
			2,33700	38,490	4	-1	3
			2,31800	38,818	2	8	2
			2,30600	39,029	1	-10	1
			2,29500	39,223	2	-8	1
			2,28000	39,492	8	6	2
			2,26800	39,710	2	-3	3
			2,22500	40,510	2	3	3
			2,20500	40,894	4	4	0
			2,19800	41,030	2	-8	2
			2,15700	41,846	2	4	3
			2,14300	42,133	2	7	1
			2,13400	42,319	2	-5	3
			2,06900	43,716	4	-2	2
			2,05100	44,119	1	-3	2
			2,02000	44,833	2	8	2
			2,01200	45,021	8	8	1
			1,99300	45,474	4	6	3
			1,97900	45,814	4	-5	2
			1,94700	46,611	2	-10	2
			1,92800	47,008	2	6	2
			1,87900	48,404	8	-10	0
			1,86500	48,791	6	-5	3
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 228,45					
S.G.: A2/a (15)		Volume [CD] = 1766,12					
		Dx =					
		Dm = 1,757					
		I/ICor = -1,000					
a = 24,44200	alpha =						
b = 7,21600	beta = 98,280						
c = 10,11900	gamma =						
a/b = 3,38720	Z = 8						
c/b = 1,40230							
Additional Patterns: To replace 00-001-0354 and 00-013-0101. See PDF 01-072-1068							
Color: Colorless							
Sample Preparation: Laboratory preparation							
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction							
Primary Reference							
Publication: ICDD Grant-in-Aid							
Authors: Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands.							
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified					
Wavelength: 1,54060		d-spacing:					
SS/FOM: 53,3 (0,0102;55)							

1,85800	48,986	2	12	1	1
1,83300	49,699	2	-11	2	2
1,81900	50,108	4	-13	1	1
1,80000	50,674	4	1	-4	0
1,78300	51,192	4	12	0	2
1,76300	51,816	4	-7	3	3
1,72900	52,913	2	4	4	0
1,70900	53,581	1	-10	3	1
1,69700	53,991	4	0	4	2
1,65400	55,514	2	10	3	1
1,62200	56,707	2	2	0	8

Pattern: PDF 00-025-0515 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Mg Cl ₂ · 6 H ₂ O	d	2θ	i	h	k	l
Name		Magnesium Chloride Hydrate	5,77000	15,344	17	1	1	0
Name (mineral)		Bischofite, syn	4,26300	20,820	20	-1	1	1
Name (common)			4,10100	21,653	100	1	1	1
			3,95500	22,462	30	-2	0	1
			3,70800	23,980	10	2	0	1
			3,55600	25,021	30	0	2	0
			3,06800	29,082	2	0	2	1
			3,03200	29,435	5	0	0	2
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 203,3	2,98100	29,951	35	3	1	0
S.G.: C2/m (12)		Volume [CD] = 425,91	2,88300	30,994	65	2	2	0
		Dx =	2,74000	32,655	35	-3	1	1
		Dm =	2,72800	32,803	55	-1	1	2
		I/I _{cor} = 0,800	2,66100	33,653	8	-2	0	2
a = 9,87100		alpha =	2,64300	33,889	90	1	1	2
b = 7,11300		beta = 93,740	2,61600	34,250	7	3	1	1
c = 6,07900		gamma =	2,56700	34,925	9	2	2	1
a/b = 1,38774		Z = 2	2,46300	36,450	7	4	0	0
c/b = 0,85463			2,33600	38,507	9	-4	0	1
			2,30800	38,993	25	0	2	2
			2,23200	40,378	30	4	0	1
			2,19200	41,148	2	-3	1	2
			2,16700	41,644	5	-1	3	1
			2,14500	42,092	8	1	3	1
			2,13100	42,381	3	-2	2	2
			2,06500	43,805	8	3	1	2
			2,05100	44,119	11	2	2	2
			1,95200	46,485	2	-4	2	1
			1,92200	47,254	5	-3	3	0
			1,91400	47,464	7	-2	0	3
			1,89000	48,104	6	4	2	1
			1,84900	49,241	35	-1	3	2
			1,84400	49,383	20	-5	1	1
			1,83000	49,786	6	2	0	3
			1,81200	50,315	7	3	3	1
			1,77800	51,347	15	0	4	0
			1,75700	52,006	5	0	2	3
			1,72720	52,972	13	-4	2	2
			1,72180	53,152	11	-3	1	3
			1,68600	54,372	4	-2	2	3
			1,64180	55,962	3	6	0	0
			1,62210	56,703	6	-2	4	1
			1,59640	57,701	5	3	3	2
			1,50880	61,399	4	1	3	3
			1,48740	62,381	12	-5	3	1
Additional Patterns: To replace 00-001-0431. See PDF 01-077-1268								
Color: Colorless								
Sample Preparation: The sample was prepared by boiling a saturated aqueous solution of "Mg Cl ₂ " and filtering off the crystals								
Sample Source or Locality: The sample was somewhat hygroscopic.								
Structures: Nickelbischofite is the Ni analogue								
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K								
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction								
Primary Reference								
Publication: Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25								
Detail: volume 11, page 37 (1974)								
Radiation: CuKα1		Filter: M						
Wavelength: 1,54060		d-spacing:						
SS/FOM: 90,7 (0,0083;40)								

Pattern: PDF 00-023-0128 Radiation: 1,54060 Quality: Indexed

Formula		Ca S O4 ·0.15 H2 O		d	2θ	I	h	k	l
Name		Calcium Sulfate Hydrate		6,05000	14,630	100	1	0	0
Name (mineral)				3,49000	25,502	40	1	1	0
Name (common)				3,01800	29,575	85	2	0	0
				2,79400	32,007	20	1	0	2
				2,72100	32,890	5	2	0	1
				2,33400	38,542	5	1	1	2
				2,17500	41,484	5	2	0	2
				2,14400	42,112	5	2	1	1
Lattice:		Hexagonal		2,08900	43,276	5	0	0	3
S.G.:				2,01000	45,068	5	3	0	0
		Mol. weight = 138,84		1,91600	47,411	5	3	0	1
		Volume [CD] = 264,69		1,84700	49,298	15	2	1	2
		Dx =		1,74100	52,520	10	2	2	0
		Dm =		1,69400	54,094	10	3	0	2
		I/Icor = -1,000		1,67500	54,759	5	3	1	0
a = 6,97800		alpha =		1,51100	61,300	5	4	0	0
b =		beta =		1,47800	62,823	5	3	1	2
c = 6,27700		gamma =		1,42900	65,238	2	1	1	4
a/b = 1,00000		Z = 3		1,39100	67,253	5	2	0	4
c/b = 0,89954				1,38700	67,473	5	3	2	0
				1,29500	73,000	5	2	1	4
				1,26700	74,886	5	3	2	2
Additional Patterns: To replace 00-002-0134 Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG Unit Cell Data Source: Powder Diffraction									
Primary Reference Publication: Bull. Soc. Chim. Fr. Authors: Gardet et al.									
Radiation:		Filter: Not specified							
Wavelength: 1,54060		d-spacing:							
SS/FOM: 9,5 (0,052;44)									

Pattern: PDF 00-034-0517 Radiation: 1,54060 Quality: Indexed

Formula		Ca (Mg , Fe) (C O ₃) ₂	d	2θ	i	h	k	l
Name		Calcium Magnesium Iron Carbonate	3,70000	24,033	4	0	1	2
Name (mineral)		Dolomite, ferroan	2,89900	30,819	100	1	0	4
Name (common)			2,68500	33,344	4	0	0	6
			2,55200	35,137	1	0	1	5
			2,41100	37,265	4	1	1	0
			2,19900	41,011	6	1	1	3
			2,06700	43,760	1	0	2	1
			2,02000	44,833	4	2	0	2
Lattice:		Rhombo.H.axes	1,85200	49,156	1	0	2	4
S.G.:		R-3 (148)	1,81200	50,315	6	0	1	8
		Mol. weight = 194,81	1,79200	50,917	6	1	1	6
		Volume [CD] = 323,8	1,79200	50,917	6	0	0	9
		Dx =	1,56900	58,806	1	2	1	1
		Dm = 2,97	1,54800	59,684	1	1	2	2
		l/lcor = -1,000	1,50100	61,753	1	1	0	10
a = 4,81900	alpha =		1,46800	63,300	1	2	1	4
b =	beta =		1,44900	64,228	4	2	0	8
c = 16,10000	gamma =		1,43600	64,881	1	1	1	9
a/b = 1,00000	Z = 3		1,41600	65,912	1	1	2	5
c/b = 3,34094			1,39100	67,253	1	0	3	0
			1,34100	70,118	1	0	0	12
			1,30000	72,675	1	2	1	7
			1,27300	74,473	1	0	2	10
			1,24100	76,736	1	1	2	8
			1,20500	79,472	1	2	2	0
			1,17100	82,267	1	1	1	12
			1,14400	84,651	1	3	1	2
			1,12600	86,330	1	2	1	10
			1,11200	87,691	1	1	3	4
			1,09900	89,000	1	2	2	6
			1,09900	89,000	1	3	0	9
			1,06600	92,540	1	0	2	13
			1,01000	99,401	1	4	0	4
			1,00300	100,349	1	3	1	8
			0,97600	104,229	1	1	0	16
			0,96600	105,767	1	3	0	12
			0,95300	107,858	1	2	3	2
Additional Patterns: To replace 00-012-0088								
Analysis: Analysis (wt %): "Si O ₂ " 0.15, "Al ₂ O ₃ " 0.28, "Fe ₂ O ₃ " 0.10, FeO 12.06, MnO 0.77, MgO 12.85, CaO 29.23, "Na ₂ O" 0.06, "K ₂ O" 0.01, "C O ₂ " 44.70, "H ₂ O" 0.02								
Color: Yellow, brown								
Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-041-0586, PB 4/91								
General Comments: Intensities affected by preferred orientation								
Sample Source or Locality: Specimen from Oldham, Lancashire, England								
Unit Cell: Rhombohedral parameters: a=6.045, α=47.0								
Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG								
Primary Reference								
Publication: Am. Mineral.								
Detail: volume 43, page 1210 (1958)								
Authors: Howie, Broadhurst.								
Radiation: CuKα		Filter: F						
Wavelength: 1,54060		d-spacing:						
SS/FOM: 14,7 (0,044;47)								

Anexo B – Análise qualitativa da camada de sal do ensaio a 110 °C

(8 páginas)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

Pattern: PDF 00-001-0994 Radiation: 1,54060 Quality: Blank

Formula		Na Cl		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Sodium Chloride		3,25000	27,421	3	1	1	1
Name (mineral)		Halite		2,81000	31,820	101	2	0	0
Name (common)				1,99000	45,547	90	2	2	0
				1,70000	53,888	1	3	1	1
				1,63000	56,403	15	2	2	2
				1,41000	66,229	4	4	0	0
				1,29000	73,330	1	3	3	
Lattice:		Cubic	Mol. weight = 58,44	1,26000	75,374	21	4	2	0
S.G.:		Fm-3m (225)	Volume [CD] = 178,26	1,15000	84,107	11	4	2	2
			Dx =	1,08000	90,998	1	5	1	1
			Dm = 2,163	1,00000	100,762	2	4	4	0
			l/lcor = -1,000	0,95000	108,357	1	5	3	1
a = 5,62800		alpha =		0,94000	110,063	3	6	0	0
b =		beta =		0,89000	119,881	2	6	2	0
c =		gamma =		0,86000	127,196	1	5	3	3
a/b = 1,00000		Z = 4		0,85000	129,980	1	6	2	2
c/b = 1,00000				0,81000	143,974	2	4	4	4
				0,78000	161,909	6	6	4	0
Color: Colorless									
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS									
Melting Point: 1073.4 K									
Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.2 DEG									
Primary Reference									
Publication: Phys. Rev.									
Detail: volume 21, page 143 (1923)									
Authors: Davey.									
Radiation: MoKα1		Filter: Not specified							
Wavelength: 1,54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM: 10,1 (0,083;24)									

Pattern: PDF 01-076-0789 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Mg Cl ₂ (H ₂ O) ₆	d	2θ	I	h	k	l	d	2θ	I	h	k	l
Name		Magnesium Chloride Hydrate			fix									
Name (mineral)		Bischofite, syn												
Name (common)														
Lattice:		Monoclinic	6,0606	14,604	8	0	0	1	2,0635	43,838	74	3	1	2
S.G.:		C2/m (12)	5,7613	15,367	165	1	1	0	2,0489	44,166	125	2	2	2
Mol. weight =		203,3	4,9197	18,016	7	2	0	0	2,0202	44,828	6	0	0	3
Volume [CD] =		424,74	4,2580	20,845	171	-1	1	1	2,0202	44,828	6	4	2	0
Dx =		1,59	4,0979	21,669	100	1	1	1	1,9742	45,932	3	-4	0	2
Dm =			3,9484	22,500	195	-2	0	1	1,9503	46,526	5	-4	2	1
I/Icor =		1,070	3,7027	24,014	69	2	0	1	1,9296	47,055	9	-1	1	3
a =	alpha =		3,5535	25,039	236	0	2	0	1,9204	47,294	25	3	3	0
b =	beta =	93,758	3,0654	29,107	5	0	2	1	1,9133	47,480	38	-2	0	3
c =	gamma =		3,0303	29,452	29	0	0	2	1,8882	48,152	40	4	2	1
a/b =	Z =	2	2,9780	29,981	346	3	1	0	1,8839	48,268	12	1	1	3
c/b =			2,8806	31,019	622	2	2	0	1,8473	49,286	267	-1	3	2
ANX: AX2Y6			2,7380	32,679	179	-3	1	1	1,8434	49,398	141	-5	1	1
Analysis: H12 Cl2 Mg1 O6			2,7254	32,835	447	-1	1	2	1,8271	49,869	50	2	0	3
Formula from original source: Mg Cl2 (H2 O)6			2,6591	33,678	172	-2	0	2	1,8202	50,071	14	1	3	2
ICSD Collection Code: 34694			2,6413	33,911	753	1	1	2	1,8108	50,350	67	3	3	1
Calculated Pattern Original Remarks: AE: Mg: 6o (H2O)6; Cl: 8H-bonds 6p2c; O1,2: 3l Mg H2			2,6413	33,911	753	-2	2	1	1,7767	51,384	147	5	1	1
Subgroup relation to aristotype K2GeF6: P3-m1 -t3(a-b,a+b,c)-C12/m1			2,6119	34,305	32	3	1	1	1,7767	51,384	147	0	4	0
Wyckoff Sequence: j i2 a (C12/M1)			2,5638	34,969	80	2	2	1	1,7562	52,030	45	0	2	3
Unit Cell Data Source: Single Crystal			2,5077	35,777	1	2	0	2	1,7257	53,020	93	-4	2	2
Structure			2,4598	36,498	63	4	0	0	1,7200	53,209	55	-3	1	3
Publication: Acta Crystallogr., Sec. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Crystallogr.			2,3332	38,555	63	-4	0	1	1,7050	53,716	1	0	4	1
Detail: volume 25, page 118 (1969)			2,3057	39,032	270	0	2	2	1,6846	54,418	34	-2	2	3
Authors: Agron, P.A., Busing, W.R.			2,3057	39,032	270	1	3	0	1,6711	54,896	4	2	4	0
Primary Reference			2,2289	40,435	307	4	0	1	1,6553	55,464	3	-5	1	2
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++			2,1901	41,183	8	-3	1	2	1,6510	55,622	6	-3	3	2
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified	2,1640	41,704	38	-1	3	1	1,6399	56,032	25	4	2	2
Wavelength: 1,54060		d-spacing:	2,1421	42,151	55	1	3	1	1,6399	56,032	25	6	0	0
SS/FOM: 259,7 (0,0035;33)			2,1290	42,422	23	-2	2	2	1,6274	56,500	18	3	1	3

d	2θ	I fix	h	k	l	d	2θ	I fix	h	k	l	d	2θ	I fix	h	k	l	d	2θ	I fix	h	k	l
1,620 ₈	56,772	36	-2	4	1	1,392 ₁	67,181	77	0	2	4	1,245 ₆	76,426	1	-4	2	4	1,152 ₇	83,922	12	4	4	3
1,613 ₄	57,016	5	-4	0	3	1,389 ₇	67,342	55	4	4	1	1,241 ₃	76,675	1	-5	3	3	1,152 ₇	83,922	12	2	6	0
1,609 ₂	57,175	2	-6	0	1	1,384 ₁	67,632	3	-3	1	4	1,234 ₀	77,237	12	6	0	3	1,148 ₁	84,205	7	5	1	4
1,601 ₀	57,484	2	2	4	1	1,378 ₃	67,921	1	7	1	0	1,234 ₀	77,237	12	-6	2	3	1,148 ₁	84,205	7	1	5	3
1,594 ₀	57,768	45	3	3	2	1,373 ₂	68,242	3	-1	5	1	1,229 ₄	77,554	7	8	0	0	1,146 ₈	84,398	18	0	2	5
1,563 ₄	59,019	19	5	1	2	1,367 ₆	68,564	38	1	5	1	1,225 ₄	77,870	4	7	1	2	1,146 ₈	84,398	18	-3	1	5
1,532 ₄	60,340	2	0	4	2	1,367 ₆	68,564	38	-6	2	2	1,220 ₁	78,153	7	-5	1	4	1,145 ₆	84,536	17	-7	3	2
1,530 ₅	60,439	1	-1	3	3	1,365 ₇	68,655	40	3	3	3	1,220 ₁	78,153	7	-8	0	1	1,140 ₅	85,013	7	-5	5	1
1,513 ₁	61,197	6	4	0	3	1,363 ₇	68,787	12	-2	2	4	1,212 ₃	78,913	16	0	0	5	1,135 ₃	85,469	18	-2	4	4
1,513 ₁	61,197	6	5	3	0	1,363 ₇	68,787	12	-7	1	1	1,212 ₃	78,913	16	-3	3	4	1,135 ₃	85,469	18	-2	6	1
1,507 ₄	61,465	21	1	3	3	1,341 ₉	70,113	12	5	1	3	1,209 ₇	79,121	4	-3	5	2	1,132 ₀	85,677	3	-2	2	5
1,489 ₁	62,306	45	6	2	0	1,334 ₈	70,530	5	0	4	3	1,209 ₇	79,121	4	7	3	0	1,128 ₃	86,080	2	2	6	1
1,486 ₇	62,429	106	-5	3	1	1,329 ₅	70,811	12	-4	0	4	1,205 ₈	79,466	14	6	4	0	1,128 ₃	86,080	2	8	2	1
1,479 ₇	62,758	38	-1	1	4	1,327 ₀	70,926	9	5	3	2	1,194 ₆	80,299	4	-4	4	3	1,124 ₁	86,511	16	5	5	1
1,475 ₀	62,941	40	-2	0	4	1,326 ₅	71,015	9	7	1	1	1,194 ₆	80,299	4	-2	0	5	1,116 ₀	87,229	1	-4	0	5
1,475 ₀	62,941	40	-2	4	2	1,320 ₇	71,386	24	2	2	4	1,190 ₆	80,657	8	8	0	1	1,114 ₇	87,447	4	8	0	2
1,469 ₈	63,229	32	-4	2	3	1,320 ₇	71,386	24	3	1	4	1,186 ₉	80,942	5	3	5	2	1,110 ₅	87,865	16	2	4	4
1,466 ₇	63,378	24	-6	2	1	1,316 ₄	71,644	29	-6	0	3	1,184 ₅	81,129	14	0	6	0	1,108 ₆	87,993	12	-8	2	2
1,451 ₄	64,103	6	1	1	4	1,304 ₁	72,403	28	3	5	0	1,177 ₉	81,750	1	1	1	5	1,108 ₆	87,993	12	-3	5	3
1,451 ₄	64,103	6	5	3	1	1,301 ₉	72,546	14	-2	4	3	1,174 ₆	81,959	1	-7	1	3	1,106 ₇	88,262	9	7	1	3
1,449 ₈	64,190	5	2	4	2	1,286 ₇	73,550	27	-7	1	2	1,171 ₀	82,250	2	6	4	1	1,103 ₃	88,569	3	0	6	2
1,440 ₄	64,661	7	4	4	0	1,281 ₁	73,869	14	4	4	2	1,167 ₂	82,531	1	3	3	4	1,101 ₅	88,730	14	7	3	2
1,426 ₇	65,368	36	6	2	1	1,281 ₁	73,869	14	-3	5	1	1,165 ₃	82,703	2	6	2	3	1,101 ₅	88,730	14	6	4	2
1,422 ₆	65,596	28	2	0	4	1,280 ₁	73,956	12	-1	5	2	1,165 ₃	82,703	2	-8	0	2	1,100 ₇	88,891	19	3	1	5
1,419 ₆	65,737	17	-3	3	3	1,273 ₂	74,417	12	2	4	3	1,162 ₉	83,019	3	8	2	0	1,095 ₉	89,403	5	-6	2	4
1,413 ₇	66,040	6	-4	4	1	1,273 ₂	74,417	12	-1	3	4	1,162 ₉	83,019	3	0	6	1	1,091 ₄	89,825	2	-5	5	2
1,406 ₂	66,398	12	1	5	0	1,271 ₇	74,578	24	1	5	2	1,159 ₁	83,271	6	-1	5	3	1,082 ₅	90,725	2	-2	6	2
1,404 ₅	66,535	10	6	0	2	1,257 ₀	75,586	1	1	3	4	1,159 ₁	83,271	6	2	0	5	1,082 ₅	90,725	2	-8	0	3
1,392 ₁	67,181	77	4	2	3	1,253 ₀	75,806	1	4	0	4	1,154 ₉	83,679	16	-8	2	1	1,080 ₇	90,937	6	9	1	0

d	2θ	I fix	h	k	l
1,0782 1	91,192	3	6	0	4
1,0759 0	91,444	1	-9	1	1
1,0710 5	91,977	3	2	6	2
1,0659 3	92,548	5	1	3	5
1,0653 3	92,616	5	-4	2	5
1,0645 2	92,707	6	-7	3	3
1,0645 2	92,707	6	-4	4	4
1,0635 6	92,816	6	8	2	2
1,0635 6	92,816	6	5	5	2
1,0575 9	93,497	16	-6	4	3
1,0541 2	93,899	4	-7	1	4
1,0519 4	94,153	6	-5	1	5
1,0519 4	94,153	6	9	1	1
1,0459 9	94,857	12	4	6	1
1,0448 7	94,990	9	5	3	4
1,0432 6	95,184	10	-3	3	5
1,0393 2	95,660	2	-9	1	2
1,0358 0	96,091	14	-8	2	3
1,0358 0	96,091	14	-1	5	4
1,0317 6	96,591	1	6	2	4
1,0261 6	97,296	2	1	5	4
1,0244 7	97,511	1	4	4	4
1,0218 2	97,850	2	8	0	3
1,0218 2	97,850	2	0	6	3

Pattern: PDF 00-025-1237 Radiation: 1,54060 Quality: Calculated

Formula		K Mg (S O ₄) Cl · 2.75 H ₂ O		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Potassium Magnesium Chloride Sulfate Hydrate		9,82400	8,994	2	2	0	0
Name (mineral)		Kainite		8,11500	10,894	70	0	2	0
Name (common)				7,77100	11,378	83	-1	1	1
				7,37200	11,996	101	1	1	1
				6,25600	14,146	14	-2	2	0
				5,21600	16,985	4	-1	3	0
				5,09800	17,381	4	2	2	1
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 244,46		4,74700	18,677	27	0	0	2
S.G.: C2/m (12)		Volume [CD] = 3038,89		4,61600	19,212	37	-1	3	1
		Dx =		4,52800	19,590	5	1	3	1
		Dm =		4,17100	21,285	8	3	3	0
		I/Icor = -1,000		4,05700	21,890	4	0	4	0
a = 19,72000	alpha =			3,88500	22,872	4	-2	2	2
b = 16,23000	beta = 94,920			3,74200	23,759	14	4	2	1
c = 9,53000	gamma =			3,57000	24,921	5	-4	0	2
a/b = 1,21503	Z = 16			3,44500	25,841	16	5	1	1
c/b = 0,58718				3,27600	27,199	27	4	0	2
				3,22200	27,664	5	-3	3	2
				3,18100	28,028	5	-6	0	1
				3,12800	28,513	9	-4	4	0
Additional Patterns: See PDF 01-074-0383				3,08000	28,967	86	-5	3	1
Sample Source or Locality: Specimen from Stassfurt, Germany				3,04800	29,277	42	-1	5	1
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction				3,02900	29,465	66	1	1	3
				2,99100	29,848	25	-2	4	2
				2,95400	30,231	33	5	3	1
				2,90300	30,775	9	-3	1	3
				2,82800	31,612	9	6	2	1
				2,81100	31,809	13	-3	5	1
				2,73400	32,729	31	-1	3	3
				2,71800	32,927	21	-7	1	1
				2,70500	33,090	25	0	6	0
				2,67200	33,511	10	-1	5	2
				2,65600	33,719	7	-6	2	2
				2,63800	33,956	7	1	5	2
Primary Reference				2,60800	34,358	7	-2	6	0
Publication: ICDD Grant-in-Aid				2,59000	34,605	8	-3	3	3
Authors: Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA.				2,54300	35,265	2	-5	1	3
				2,47000	36,343	7	6	2	2
				2,45600	36,557	14	8	0	0
				2,42900	36,978	2	-8	0	1
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified		2,36900	37,950	2	-4	6	0
Wavelength: 1,54060		d-spacing:		2,35000	38,269	4	0	6	2
h: 1				2,34300	38,388	4	5	1	3
SS/FOM: 222,3 (0,0015;92)				2,32200	38,749	4	-4	6	1
				2,31000	38,958	7	-6	4	2
				2,27300	39,619	2	-3	1	4
				2,26300	39,801	5	2	0	4
				2,23900	40,246	2	8	2	1
				2,21300	40,740	2	-4	0	4
				2,18500	41,286	7	6	4	2

2,17600	41,464	7	-7	1	3
2,16900	41,604	5	5	3	3
2,15600	41,867	5	-4	6	2
2,13500	42,298	7	-4	2	4
2,11700	42,675	4	3	7	1
2,10900	42,845	4	6	2	3
2,10200	42,995	9	3	5	3
2,09600	43,124	7	-5	1	4
2,08600	43,341	15	4	6	2
2,06900	43,716	2	4	0	4

Pattern: PDF 00-033-0882 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Mg S O ₄ · H ₂ O	d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Magnesium Sulfate Hydrate	4,81500	18,411	76	0	1	1
Name (mineral)		Kieserite, syn	3,40500	26,150	100	1	1	1
Name (common)			3,35100	26,579	70	-2	1	1
			3,31300	26,890	70	1	2	0
			3,10600	28,719	13	0	0	2
			3,05100	29,248	41	-2	0	2
			2,56000	35,023	35	-1	2	2
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 138,38	2,52300	35,554	31	2	2	0
S.G.: A2/a (15)		Volume [CD] = 355,09	2,40100	37,426	4	2	1	1
		Dx =	2,38000	37,768	4	-2	2	2
		Dm = 2,571	2,34200	38,405	5	-1	3	1
		I/Icor = -1,000	2,18500	41,286	8	-1	1	3
a = 7,51100	alpha =		2,09900	43,059	9	-2	3	1
b = 7,61100	beta = 116,17		2,05400	44,052	21	1	2	2
c = 6,92100	gamma =		2,02300	44,763	4	-3	2	2
a/b = 0,98686	Z = 4		1,96500	46,159	9	-3	1	3
c/b = 0,90934			1,93400	46,943	5	3	2	0
			1,90390	47,731	6	0	4	0
			1,90390	47,731	6	2	0	2
Additional Patterns: To replace 00-013-0102. See PDF 01-072-0544, 01-073-0219, 01-074-0649, 01-070-2156 and 01-080-0545			1,86570	48,771	2	-4	0	2
Color: Colorless, white			1,81250	50,300	4	3	1	1
General Comments: Density measured on specimen from Hallstatt, Austria			1,79190	50,920	2	2	3	1
Sample Preparation: Sample heated first at 150 C, then sealed in a tube and heated for 1.75 hours at 400 C			1,79190	50,920	2	-4	1	1
Sample Source or Locality: Sample from Fisher Scientific Co., Fairlawn, New Jersey, USA			1,72880	52,920	2	1	1	3
			1,72880	52,920	2	-2	0	4
			1,70290	53,789	4	2	2	2
			1,67500	54,759	15	-4	2	2
			1,65770	55,379	6	2	4	0
			1,62270	56,680	9	0	4	2
			1,60430	57,390	4	0	3	3
			1,58660	58,091	8	-3	3	3
			1,55310	59,468	5	0	0	4
			1,54010	60,021	3	-1	2	4
Primary Reference			1,54010	60,021	3	4	2	0
Publication: Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25			1,52650	60,612	3	-3	2	4
Detail: volume 16, page 46 (1979)			1,50300	61,662	5	3	3	1
			1,45240	64,060	4	3	4	0
			1,45240	64,060	4	1	3	3
			1,43660	64,850	3	-5	1	3
Radiation: CuKα1		Filter: M	1,41600	65,912	3	-4	2	4
Wavelength: 1,54060		d-spacing:	1,39750	66,899	2	-5	2	2
h:								
SS/FOM: 39,7 (0,0145;52)								

Anexo C – Análise qualitativa da camada de sal extraída na região mais próxima da superfície do corpo de prova ensaiado a 110 °C

(12 páginas)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

Pattern: PDF 00-041-1475 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula			d	2 θ	i	h	k	l
Ca C O3			4,21200	21,075	3	1	1	0
Name			3,98400	22,297	1	0	2	0
Name (mineral)			3,39700	26,213	100	1	1	1
Name (common)			3,27400	27,216	50	0	2	1
			2,67200	31,116	6	0	0	2
			2,73300	32,741	9	1	2	1
			2,70200	33,128	60	0	1	2
			2,48100	36,176	40	2	0	0
			2,41100	37,265	14	0	3	1
			2,37300	37,884	45	1	1	2
			2,34200	38,405	25	1	3	0
			2,33000	38,610	25	0	2	2
			2,19000	41,187	12	2	1	1
			2,16800	41,624	2	1	3	1
			2,10800	42,867	20	2	2	0
			2,10800	42,867	20	1	2	2
			1,97740	45,853	55	2	2	1
			1,95000	46,535	1	0	3	2
			1,88210	48,319	25	0	4	1
			1,87750	48,445	25	2	0	2
			1,86160	48,886	2	0	1	3
			1,82750	49,858	4	2	1	2
			1,81490	50,229	20	1	3	2
			1,75880	51,917	3	1	4	1
			1,74300	52,455	25	1	1	3
			1,72900	52,913	12	2	3	1
			1,72570	53,022	16	0	2	3
			1,69840	53,943	2	2	2	2
			1,63690	56,145	3	0	4	2
			1,63000	56,403	1	1	2	3
			1,61980	56,791	2	3	1	0
			1,55880	59,229	4	3	1	1
			1,53570	60,211	2	0	5	1
			1,49930	61,831	4	2	4	1
			1,48910	62,302	1	2	1	3
			1,47640	62,898	2	3	2	1
			1,46720	63,338	4	1	5	1
			1,43600	64,881	1	0	0	4
			1,41670	65,876	1	2	2	3
			1,41320	66,060	3	0	1	4
			1,41070	66,192	4	3	1	2
			1,40400	66,548	3	3	3	0
			1,38040	67,839	1	0	4	3
			1,36630	68,636	2	2	4	2
			1,36390	68,774	2	3	3	1
			1,35920	69,045	5	1	1	4
			1,35070	69,542	2	0	2	4
			1,34870	69,660	3	3	2	2
			1,34160	70,082	2	1	5	2
			1,32900	70,846	1	0	6	0
			1,32900	70,846	1	1	4	3
			1,30580	72,301	1	2	5	1
			1,30350	72,449	1	1	2	4
			1,26150	75,269	5	3	3	2
			1,25210	75,934	1	1	6	1
			1,24270	76,612	3	3	4	1
			1,24270	76,612	3	2	0	4
Lattice: Orthorhombic S.G.: Pmcn (62) Mol. weight = 100,09 Volume [CD] = 227,11 Dx = Dm = 2,95 I/cor = 1,000 a = 4,96230 b = 7,96800 c = 5,74390 a/b = 0,62278 c/b = 0,72087 alpha = beta = gamma = Z = 4								
Additional Patterns: To replace 00-005-0453 and validated by calculated pattern 00-024-0025. See PDF 01-071-2392 and 01-076-0606 Analysis: Microprobe analyses (wt %): major Ca, and trace Sr(<<1) Color: Colorless General Comments: Antacid Optical Data Specimen location: Optical data on specimen from Bilin, Bohemia, Czechoslovakia Sample Source or Locality: Specimen from Sefrou, Morocco Unit Cell Data Source: Powder Diffraction								
Structure Publication: Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. Detail: volume 35, page 127 (1986) Authors: Jarosch, D., Heger, G. Primary Reference Publication: ICDD Grant-in-Aid Authors: Keller, L., Rask, J., Buseck, P., Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA.								
Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1,54060 SS/FOM: 220,6 (0,004;34)			Filter: M d-spacing:					

1,24060	76,765	4	4	0	0
1,23650	77,066	6	3	1	3
1,22450	77,964	3	1	3	4
1,22450	77,964	3	0	5	3
1,21490	78,698	2	2	5	2
1,20590	79,401	4	0	6	2
1,20590	79,401	4	2	4	3
1,18900	80,760	3	1	5	3
1,18640	80,974	2	2	2	4
1,17110	82,258	3	2	6	0
1,17110	82,258	3	1	6	2
1,16420	82,853	1	3	4	2
1,16420	82,853	1	0	4	4
1,16000	83,219	2	4	2	1
1,13690	85,119	1	4	0	2
1,13700	85,295	1	0	1	5
1,13230	85,734	1	3	3	3
1,12740	86,197	1	4	1	2
1,12560	86,368	2	3	5	1
1,12560	86,368	2	2	3	4
1,10890	87,999	2	1	1	5
1,10890	87,999	2	1	7	0
1,10350	88,542	1	4	3	1
1,10350	88,542	1	0	2	5
1,06500	89,412	1	4	2	2

Pattern: PDF 00-005-0628 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula Na Cl Name Sodium Chloride Name (mineral) Halite, syn Name (common)		d	2θ	I	h	k	l
		3,26000	27,335	13	1	1	1
		2,82100	31,693	100	2	0	0
		1,99400	45,450	55	2	2	0
		1,70100	53,854	2	3	1	1
		1,62800	56,479	15	2	2	2
		1,41000	66,229	6	4	0	0
		1,29400	73,066	1	3	3	1
		1,26100	75,304	11	4	2	0
		1,15150	83,973	7	4	2	2
		1,08550	90,409	1	5	1	1
		0,99690	101,193	2	4	4	0
		0,95330	107,809	1	5	3	1
		0,94010	110,046	3	6	0	0
		0,89170	119,505	4	6	2	0
		0,86010	127,170	1	5	3	3
		0,85030	129,894	3	6	2	2
		0,81410	142,240	2	4	4	4
Lattice: Cubic S.G.: Fm-3m (225)		Mol. weight = 58,44 Volume [CD] = 179,43 Dx = Dm = 2,168 I/Icor = 4,400					
a = 5,64020 b = c = a/b = 1,00000 c/b = 1,00000	alpha = beta = gamma = Z = 4						
Additional Patterns: See PDF 01-072-1668 Color: Colorless General Comments: An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid Melting Point: 1077 K Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K Unit Cell Data Source: Powder Diffraction							
Primary Reference Publication: Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 Detail: volume II, page 41 (1953) Authors: Swanson, Fuyat.							
Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1,54060 SS/FOM: 91,9 (0,0109;17)	Filter: F d-spacing:						

Pattern: PDF 00-006-0226 Radiation: 1,54060 Quality: Low precision

Formula		Ca S O ₄	d	2θ	l	h	k	l
Name		Calcium Sulfate	3,87000	22,962	6	1	1	1
Name (mineral)		Anhydrite, syn	3,49800	25,443	100	0	2	0
Name (common)			3,11800	28,606	4	0	0	2
			2,84900	31,373	35			
			2,79700	31,972	4	1	2	1
			2,47300	36,297	8	2	2	0
			2,32800	38,645	20	0	2	2
			2,20800	40,836	20	2	1	2
Lattice:		Orthorhombic	2,18300	41,325	8	3	0	1
S.G.:		Bbmm (63)	2,08600	43,341	10	1	3	1
		Mol. weight =	1,99300	45,474	6	1	0	3
		Volume [CD] =	1,93800	46,840	4	2	2	2
		Dx =	1,86900	48,679	16	3	2	1
		Dm =	1,85200	49,156	4			
		I/Cor =	1,74900	52,262	12	0	4	0
			1,74800	52,294	10	4	0	0
			1,64800	55,733	14	2	3	2
			1,59400	57,796	4	3	3	1
			1,56400	59,013	6	4	2	0
			1,52500	60,678	4	4	0	2
			1,51500	61,121	2	3	1	3
			1,49000	62,260	6	4	1	2
			1,42400	65,495	4	2	0	4
			1,41800	65,808	2	3	2	3
			1,39800	66,871	4	4	2	2
			1,39600	66,980	2	2	1	4
			1,36500	68,710	2	3	4	1
			1,31900	71,465	4	2	2	4
			1,29600	72,935	2	2	5	0
			1,27700	74,200	6	4	3	2
			1,23700	77,030	2	4	4	0
			1,21600	78,613	4	2	3	4
			1,19930	79,926	2	2	5	2
			1,17810	81,665	1	3	5	1
			1,16630	82,671	4	0	6	0
			1,16510	82,775	2	6	0	0
			1,14830	84,260	2	4	1	4
			1,10620	88,269	6	2	6	0
			1,10440	88,451	4	2	4	4
			1,07850	91,161	2	6	1	2
Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Bi, Sr, Ti; <0.01% Ag, Al, Fe, Mg, Ni, Sm; <0.001% Ba, Cr, Cu, Pb; <0.0001% Mn								
Color: Colorless								
Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-037-1496								
General Comments: Pharmaceutic aid								
Sample Preparation: Prepared from "K ₂ S O ₄ " and "Ca Cl ₂ ". Precipitated and heated at 700 C for 16 hours								
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K								
Warning: One or more of the three strongest lines are unindexed								
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction								
Primary Reference								
Publication: Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539								
Detail: volume 4, page 65 (1955)								
Authors: Swanson et al.								
Radiation: CuKα1		Filter: F						
Wavelength: 1,54060		d-spacing:						
SS/FOM: 15,8 (0,034;55)								

Pattern: PDF 01-073-8391 Radiation: 1,54060 Quality: Blank

Formula Mg (OH) ₂ Name Magnesium Hydroxide Name (mineral) Brucite, syn Name (common)		d	2θ	l	h	k	i
		4,75000	18,666	664	0	0	1
		2,70200	33,128	45	1	0	0
		2,37500	37,851	13	0	0	2
		2,34860	38,293	999	0	1	1
		1,78385	51,166	413	0	1	2
		1,58333	58,222	18	0	0	3
		1,56000	59,179	207	1	1	0
		1,48212	62,628	78	1	1	1
		1,36607	68,649	93	1	0	3
		1,35100	69,524	7	2	0	0
		1,29946	72,710	72	2	0	1
		1,18750	80,883	18	0	0	4
		1,17430	81,986	56	2	0	2
		1,11124	87,766	20	1	1	3
		1,08714	90,235	5	1	0	4
		1,02772	97,098	23	0	2	3
		1,02126	97,922	4	2	1	0
		0,99844	100,978	40	1	2	1
		0,95000	108,357	2	0	0	5
		0,94489	109,220	37	1	1	4
		0,93820	110,378	41	1	2	2
		0,90067	117,576	16	3	0	0
		0,89622	118,521	14	0	1	5
		0,89192	119,455	3	0	2	4
		0,88490	121,032	8	3	0	1
		0,85822	127,677	24	2	1	3
		0,84214	132,323	1	0	3	2
		0,81139	143,376	6	1	1	5
Lattice: Hexagonal S.G.: P-3m1 (164) Mol. weight = 58,32 Volume [CD] = 40,04 Dx = 2,33 Dm = I/ICor = 2,440 a = 3,12000 b = c = 4,75000 a/b = 1,00000 c/b = 1,52244 alpha = beta = gamma = Z = 1							
ANX: AX2 Delete duplicate: Delete: ICSD 2008/1 version removed this collection code. See PDF 01-086-0441 SK 1/09 ICSD Collection Code: 56149 Test from external database: At least one temperature factor missing in the paper Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted. Minor test comments from ICSD exist Significant Warning: Density calculated using chemical formula and reported structure differ by 3.639% Wyckoff Sequence: d a (P3-M1) Unit Cell Data Source: Powder Diffraction							
Structure Publication: Gazz. Chim. Ital. Detail: volume 58, page 344 (1928) Authors: Natta, G. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++							
Radiation: CuKα1 Wavelength: 1,54060 SS/FOM: 999,9 (0,0001;29)		Filter: Not specified d-spacing:					

Pattern: PDF 01-080-3924 Radiation: 1,54060 Quality: Indexed

Formula Fe4 (S O4) O2 (O H)6 (H2 O)2		<table><tr><th>d</th><th>2θ</th><th>i</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th><th>d</th><th>2θ</th><th>i</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr><tr><td>10,90470</td><td>8,191</td><td>45</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>2,08417</td><td>43,381</td><td>34</td><td>-5</td><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>8,01615</td><td>11,029</td><td>999</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>2,06981</td><td>43,698</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>5</td></tr><tr><td>6,57448</td><td>13,255</td><td>40</td><td>-2</td><td>0</td><td>1</td><td>2,01842</td><td>44,870</td><td>19</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>6,26274</td><td>14,130</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>2,00632</td><td>45,155</td><td>25</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>5,45236</td><td>16,244</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>2,00632</td><td>45,155</td><td>25</td><td>8</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>4,65486</td><td>19,051</td><td>13</td><td>-2</td><td>0</td><td>2</td><td>1,99480</td><td>45,431</td><td>15</td><td>-8</td><td>0</td><td>1</td></tr><tr><td>4,37484</td><td>20,282</td><td>255</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>1,97519</td><td>45,907</td><td>5</td><td>-6</td><td>0</td><td>4</td></tr><tr><td>4,00808</td><td>22,161</td><td>249</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1,97164</td><td>45,995</td><td>3</td><td>-4</td><td>0</td><td>5</td></tr><tr><td>3,84589</td><td>23,108</td><td>7</td><td>-4</td><td>0</td><td>1</td><td>1,94809</td><td>46,583</td><td>4</td><td>8</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>3,68338</td><td>24,143</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td><td>1,93399</td><td>46,943</td><td>11</td><td>-3</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>3,63491</td><td>24,469</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>1,93004</td><td>47,045</td><td>6</td><td>-5</td><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>3,39667</td><td>26,215</td><td>7</td><td>-2</td><td>0</td><td>3</td><td>1,92294</td><td>47,229</td><td>51</td><td>-8</td><td>0</td><td>2</td></tr><tr><td>3,33724</td><td>26,691</td><td>157</td><td>-4</td><td>0</td><td>2</td><td>1,87104</td><td>48,623</td><td>36</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>3,23051</td><td>27,590</td><td>60</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td><td>1,86427</td><td>48,811</td><td>12</td><td>4</td><td>0</td><td>5</td></tr><tr><td>3,13137</td><td>28,481</td><td>46</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>1,85275</td><td>49,134</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>3,00385</td><td>29,718</td><td>43</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>1,84773</td><td>49,277</td><td>2</td><td>5</td><td>0</td><td>4</td></tr><tr><td>2,90528</td><td>30,750</td><td>2</td><td>-1</td><td>1</td><td>1</td><td>1,84169</td><td>49,449</td><td>8</td><td>8</td><td>0</td><td>2</td></tr><tr><td>2,88677</td><td>30,952</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1,83318</td><td>49,694</td><td>40</td><td>7</td><td>1</td><td>0</td></tr><tr><td>2,78652</td><td>32,095</td><td>2</td><td>-4</td><td>0</td><td>3</td><td>1,82378</td><td>49,968</td><td>33</td><td>-7</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>2,72618</td><td>32,826</td><td>115</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>1,80661</td><td>50,476</td><td>1</td><td>-8</td><td>0</td><td>3</td></tr><tr><td>2,64498</td><td>33,863</td><td>117</td><td>-1</td><td>1</td><td>2</td><td>1,79849</td><td>50,720</td><td>2</td><td>-2</td><td>0</td><td>6</td></tr><tr><td>2,63507</td><td>33,995</td><td>59</td><td>-6</td><td>0</td><td>1</td><td>1,79225</td><td>50,909</td><td>12</td><td>7</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>2,63507</td><td>33,995</td><td>59</td><td>-2</td><td>0</td><td>4</td><td>1,77540</td><td>51,427</td><td>1</td><td>-1</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>2,61722</td><td>34,234</td><td>108</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>1,76628</td><td>51,712</td><td>7</td><td>-7</td><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>2,59873</td><td>34,485</td><td>38</td><td>-3</td><td>1</td><td>1</td><td>1,75815</td><td>51,989</td><td>33</td><td>-5</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2,58950</td><td>35,030</td><td>43</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>1,75445</td><td>52,087</td><td>10</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>2,58950</td><td>35,030</td><td>43</td><td>5</td><td>0</td><td>1</td><td>1,74754</td><td>52,309</td><td>22</td><td>-5</td><td>0</td><td>5</td></tr><tr><td>2,53013</td><td>35,450</td><td>36</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>1,74754</td><td>52,309</td><td>22</td><td>2</td><td>0</td><td>6</td></tr><tr><td>2,46518</td><td>36,417</td><td>25</td><td>-6</td><td>0</td><td>2</td><td>1,71026</td><td>53,539</td><td>3</td><td>7</td><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>2,41814</td><td>37,151</td><td>75</td><td>-3</td><td>1</td><td>2</td><td>1,70754</td><td>53,631</td><td>2</td><td>8</td><td>0</td><td>3</td></tr><tr><td>2,35596</td><td>38,168</td><td>17</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td><td>1,69833</td><td>53,945</td><td>6</td><td>-4</td><td>0</td><td>6</td></tr><tr><td>2,33863</td><td>38,462</td><td>15</td><td>6</td><td>0</td><td>2</td><td>1,68074</td><td>54,556</td><td>19</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2,32983</td><td>38,613</td><td>15</td><td>-1</td><td>1</td><td>3</td><td>1,67306</td><td>54,828</td><td>1</td><td>-7</td><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2,32983</td><td>38,613</td><td>15</td><td>-4</td><td>0</td><td>4</td><td>1,66862</td><td>54,986</td><td>1</td><td>-8</td><td>0</td><td>4</td></tr><tr><td>2,30144</td><td>39,109</td><td>45</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>1,65835</td><td>55,355</td><td>23</td><td>3</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>2,22483</td><td>40,514</td><td>3</td><td>-6</td><td>0</td><td>3</td><td>1,63701</td><td>56,140</td><td>1</td><td>6</td><td>0</td><td>5</td></tr><tr><td>2,21296</td><td>40,741</td><td>65</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>1,61525</td><td>56,965</td><td>10</td><td>4</td><td>0</td><td>6</td></tr><tr><td>2,18742</td><td>41,238</td><td>33</td><td>-5</td><td>1</td><td>1</td><td>1,60280</td><td>57,449</td><td>20</td><td>7</td><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2,18742</td><td>41,238</td><td>33</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>1,60280</td><td>57,449</td><td>20</td><td>-10</td><td>0</td><td>1</td></tr><tr><td>2,18094</td><td>41,366</td><td>9</td><td>-3</td><td>1</td><td>3</td><td>1,59034</td><td>57,941</td><td>1</td><td>-5</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>2,18094</td><td>41,366</td><td>9</td><td>0</td><td>0</td><td>5</td><td>1,57119</td><td>58,716</td><td>7</td><td>10</td><td>0</td><td>1</td></tr><tr><td>2,14957</td><td>41,998</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>1,56662</td><td>58,904</td><td>12</td><td>8</td><td>0</td><td>4</td></tr><tr><td>2,14089</td><td>42,176</td><td>1</td><td>-2</td><td>0</td><td>5</td><td>1,56662</td><td>58,904</td><td>12</td><td>-10</td><td>0</td><td>2</td></tr><tr><td>2,11055</td><td>42,812</td><td>6</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>1,56365</td><td>59,027</td><td>37</td><td>-1</td><td>1</td><td>6</td></tr><tr><td>2,08417</td><td>43,381</td><td>34</td><td>-6</td><td>0</td><td>3</td><td>1,56025</td><td>59,169</td><td>33</td><td>-7</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2,08417</td><td>43,381</td><td>34</td><td>-5</td><td>1</td><td>2</td><td>1,55162</td><td>59,531</td><td>7</td><td>-6</td><td>0</td><td>6</td></tr></table>												d	2θ	i	h	k	l	d	2θ	i	h	k	l	10,90470	8,191	45	0	0	1	2,08417	43,381	34	-5	1	2	8,01615	11,029	999	2	0	0	2,06981	43,698	2	2	0	5	6,57448	13,255	40	-2	0	1	2,01842	44,870	19	5	1	2	6,26274	14,130	1	2	0	1	2,00632	45,155	25	1	1	4	5,45236	16,244	1	0	0	2	2,00632	45,155	25	8	0	0	4,65486	19,051	13	-2	0	2	1,99480	45,431	15	-8	0	1	4,37484	20,282	255	2	0	2	1,97519	45,907	5	-6	0	4	4,00808	22,161	249	4	0	0	1,97164	45,995	3	-4	0	5	3,84589	23,108	7	-4	0	1	1,94809	46,583	4	8	0	0	3,68338	24,143	1	4	0	1	1,93399	46,943	11	-3	1	4	3,63491	24,469	1	0	0	3	1,93004	47,045	6	-5	1	3	3,39667	26,215	7	-2	0	3	1,92294	47,229	51	-8	0	2	3,33724	26,691	157	-4	0	2	1,87104	48,623	36	3	1	4	3,23051	27,590	60	2	0	3	1,86427	48,811	12	4	0	5	3,13137	28,481	46	4	0	2	1,85275	49,134	1	5	1	3	3,00385	29,718	43	1	1	0	1,84773	49,277	2	5	0	4	2,90528	30,750	2	-1	1	1	1,84169	49,449	8	8	0	2	2,88677	30,952	1	1	1	1	1,83318	49,694	40	7	1	0	2,78652	32,095	2	-4	0	3	1,82378	49,968	33	-7	1	1	2,72618	32,826	115	0	0	4	1,80661	50,476	1	-8	0	3	2,64498	33,863	117	-1	1	2	1,79849	50,720	2	-2	0	6	2,63507	33,995	59	-6	0	1	1,79225	50,909	12	7	1	1	2,63507	33,995	59	-2	0	4	1,77540	51,427	1	-1	1	5	2,61722	34,234	108	1	1	2	1,76628	51,712	7	-7	1	2	2,59873	34,485	38	-3	1	1	1,75815	51,989	33	-5	1	4	2,58950	35,030	43	3	1	1	1,75445	52,087	10	1	1	5	2,58950	35,030	43	5	0	1	1,74754	52,309	22	-5	0	5	2,53013	35,450	36	2	0	4	1,74754	52,309	22	2	0	6	2,46518	36,417	25	-6	0	2	1,71026	53,539	3	7	1	2	2,41814	37,151	75	-3	1	2	1,70754	53,631	2	8	0	3	2,35596	38,168	17	3	1	2	1,69833	53,945	6	-4	0	6	2,33863	38,462	15	6	0	2	1,68074	54,556	19	5	1	4	2,32983	38,613	15	-1	1	3	1,67306	54,828	1	-7	1	3	2,32983	38,613	15	-4	0	4	1,66862	54,986	1	-8	0	4	2,30144	39,109	45	1	1	3	1,65835	55,355	23	3	1	5	2,22483	40,514	3	-6	0	3	1,63701	56,140	1	6	0	5	2,21296	40,741	65	5	1	0	1,61525	56,965	10	4	0	6	2,18742	41,238	33	-5	1	1	1,60280	57,449	20	7	1	3	2,18742	41,238	33	4	0	4	1,60280	57,449	20	-10	0	1	2,18094	41,366	9	-3	1	3	1,59034	57,941	1	-5	1	5	2,18094	41,366	9	0	0	5	1,57119	58,716	7	10	0	1	2,14957	41,998	1	5	1	1	1,56662	58,904	12	8	0	4	2,14089	42,176	1	-2	0	5	1,56662	58,904	12	-10	0	2	2,11055	42,812	6	3	1	3	1,56365	59,027	37	-1	1	6	2,08417	43,381	34	-6	0	3	1,56025	59,169	33	-7	1	4	2,08417	43,381	34	-5	1	2	1,55162	59,531	7	-6	0	6
d	2θ	i	h	k	l	d	2θ	i	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
10,90470	8,191	45	0	0	1	2,08417	43,381	34	-5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
8,01615	11,029	999	2	0	0	2,06981	43,698	2	2	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
6,57448	13,255	40	-2	0	1	2,01842	44,870	19	5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
6,26274	14,130	1	2	0	1	2,00632	45,155	25	1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
5,45236	16,244	1	0	0	2	2,00632	45,155	25	8	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
4,65486	19,051	13	-2	0	2	1,99480	45,431	15	-8	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
4,37484	20,282	255	2	0	2	1,97519	45,907	5	-6	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
4,00808	22,161	249	4	0	0	1,97164	45,995	3	-4	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,84589	23,108	7	-4	0	1	1,94809	46,583	4	8	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,68338	24,143	1	4	0	1	1,93399	46,943	11	-3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,63491	24,469	1	0	0	3	1,93004	47,045	6	-5	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,39667	26,215	7	-2	0	3	1,92294	47,229	51	-8	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,33724	26,691	157	-4	0	2	1,87104	48,623	36	3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,23051	27,590	60	2	0	3	1,86427	48,811	12	4	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,13137	28,481	46	4	0	2	1,85275	49,134	1	5	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
3,00385	29,718	43	1	1	0	1,84773	49,277	2	5	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,90528	30,750	2	-1	1	1	1,84169	49,449	8	8	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,88677	30,952	1	1	1	1	1,83318	49,694	40	7	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,78652	32,095	2	-4	0	3	1,82378	49,968	33	-7	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,72618	32,826	115	0	0	4	1,80661	50,476	1	-8	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,64498	33,863	117	-1	1	2	1,79849	50,720	2	-2	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,63507	33,995	59	-6	0	1	1,79225	50,909	12	7	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,63507	33,995	59	-2	0	4	1,77540	51,427	1	-1	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,61722	34,234	108	1	1	2	1,76628	51,712	7	-7	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,59873	34,485	38	-3	1	1	1,75815	51,989	33	-5	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,58950	35,030	43	3	1	1	1,75445	52,087	10	1	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,58950	35,030	43	5	0	1	1,74754	52,309	22	-5	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,53013	35,450	36	2	0	4	1,74754	52,309	22	2	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,46518	36,417	25	-6	0	2	1,71026	53,539	3	7	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,41814	37,151	75	-3	1	2	1,70754	53,631	2	8	0	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,35596	38,168	17	3	1	2	1,69833	53,945	6	-4	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,33863	38,462	15	6	0	2	1,68074	54,556	19	5	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,32983	38,613	15	-1	1	3	1,67306	54,828	1	-7	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,32983	38,613	15	-4	0	4	1,66862	54,986	1	-8	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,30144	39,109	45	1	1	3	1,65835	55,355	23	3	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,22483	40,514	3	-6	0	3	1,63701	56,140	1	6	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,21296	40,741	65	5	1	0	1,61525	56,965	10	4	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,18742	41,238	33	-5	1	1	1,60280	57,449	20	7	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,18742	41,238	33	4	0	4	1,60280	57,449	20	-10	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,18094	41,366	9	-3	1	3	1,59034	57,941	1	-5	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,18094	41,366	9	0	0	5	1,57119	58,716	7	10	0	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,14957	41,998	1	5	1	1	1,56662	58,904	12	8	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,14089	42,176	1	-2	0	5	1,56662	58,904	12	-10	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,11055	42,812	6	3	1	3	1,56365	59,027	37	-1	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,08417	43,381	34	-6	0	3	1,56025	59,169	33	-7	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2,08417	43,381	34	-5	1	2	1,55162	59,531	7	-6	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 489,52																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
S.G.: C2/m (12)		Volume [CD] = 535,81																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
		Dx = 2,97																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
		Dm =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
		I/cor = 3,720																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
a = 16,06800	alpha =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
b = 3,05800	beta = 93,820																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
c = 10,92900	gamma =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
a/b = 5,25441	Z = 2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
c/b = 3,57390																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
ANX: AB4X14																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Analysis: H10 Fe4 O14 S1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Formula from original source: Fe4 (S O4) O2 (O H)6 (H2 O)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
ICSD Collection Code: 181124																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Sample Source or Locality: Specimen from FornoVolasco, Apuan Alps, Tuscany, Italy																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Minor Warning: Density calculated using chemical formula and refined composition differ by 2.109%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Wyckoff Sequence: j i10 (C12/M1)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Unit Cell Data Source: Single Crystal																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Structure																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Publication: Can. Mineral.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Detail: volume 49, page 605 (2011)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Authors: Biagioni, c., Bonaccorsi, E., Orlandi, P.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Primary Reference																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Wavelength: 1,54060		d-spacing:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
SS/FOM: 442,3 (0,0019;35)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

d	2θ	l	h	k	i	d	2θ	l	h	k	i	d	2θ	l	h	k	i
1,55162	59,531	7	-6	0	6	1,33603	70,418	3	-12	0	1	1,21000	79,079	3	-2	0	9
1,54646	59,749	11	1	1	6	1,33357	70,567	12	0	2	4	1,20277	79,649	1	8	2	1
1,53925	60,058	18	9	1	0	1,33357	70,567	12	-10	0	5	1,19678	80,128	11	3	1	8
1,53643	60,180	6	-9	1	1	1,32924	70,831	2	2	0	8	1,19678	80,128	11	-8	2	2
1,52900	60,503	39	0	2	0	1,32651	70,999	5	-7	1	6	1,19205	80,511	1	8	0	7
1,52900	60,503	39	-8	0	5	1,32651	70,999	5	6	2	0	1,18518	81,075	1	-5	1	8
1,52326	60,755	32	-3	1	6	1,32249	71,248	9	-2	2	4	1,18518	81,075	1	2	0	9
1,51883	60,951	4	5	1	5	1,32249	71,248	9	-6	2	1	1,18223	81,319	3	-4	0	9
1,51048	61,324	5	2	0	7	1,31809	71,522	5	-4	0	8	1,18223	81,319	3	4	2	5
1,51048	61,324	5	10	0	2	1,31809	71,522	5	-12	0	2	1,17798	81,675	1	6	2	4
1,50436	61,600	11	-9	1	2	1,31566	71,675	9	12	0	1	1,17641	81,807	1	8	2	2
1,50436	61,600	11	-10	0	3	1,31566	71,675	9	-11	1	1	1,16931	82,411	1	12	0	4
1,50192	61,711	19	2	2	0	1,30861	72,121	10	6	0	7	1,16931	82,411	1	0	2	6
1,49039	62,242	1	-2	2	1	1,30861	72,121	10	2	2	4	1,16711	82,601	1	-8	2	3
1,48501	62,492	29	2	2	1	1,30375	72,432	1	-5	1	7	1,16492	82,790	1	-8	0	8
1,48501	62,492	29	7	1	4	1,30375	72,432	1	8	0	6	1,16492	82,790	1	-2	2	6
1,47697	62,871	3	3	1	6	1,29936	72,716	6	-6	2	2	1,15797	83,398	1	-11	1	5
1,45828	63,771	8	6	0	6	1,29689	72,877	1	-11	1	2	1,15797	83,398	1	11	1	4
1,45828	63,771	8	9	1	2	1,29689	72,877	1	11	1	1						
1,45264	64,048	2	-2	2	2	1,29314	73,122	1	-9	1	5						
1,44764	64,296	4	-9	1	3	1,28196	73,865	3	-12	0	3						
1,44338	64,509	10	-7	1	5	1,27975	74,014	5	6	2	2						
1,44338	64,509	10	2	2	2	1,27791	74,139	2	-4	2	4						
1,43728	64,816	18	-5	1	6	1,27791	74,139	2	12	0	2						
1,42858	65,259	14	4	2	0	1,27166	74,565	1	-8	0	7						
1,42858	65,259	14	8	0	5	1,26179	75,249	6	-11	1	3						
1,42405	65,493	1	-10	0	4	1,26179	75,249	6	11	1	2						
1,42040	65,682	3	4	0	7	1,25756	75,546	1	7	1	6						
1,42040	65,682	3	-4	2	1	1,25255	75,902	5	0	2	5						
1,41217	66,114	1	4	2	1	1,25255	75,902	5	10	0	5						
1,40939	66,261	1	0	2	3	1,24836	76,202	5	5	1	7						
1,39326	67,129	7	-8	0	6	1,24836	76,202	5	-6	0	8						
1,39326	67,129	7	-2	2	3	1,24412	76,509	3	-10	0	6						
1,38898	67,364	16	9	1	3	1,24412	76,509	3	-2	2	5						
1,38898	67,364	16	-1	1	7	1,23548	77,142	1	1	1	8						
1,38202	67,749	3	2	2	3	1,23353	77,286	1	6	2	3						
1,37466	68,161	15	5	1	6	1,23259	77,356	1	-12	0	4						
1,37466	68,161	15	-9	1	4	1,22918	77,611	1	-3	1	8						
1,36783	68,549	5	7	1	5	1,22918	77,611	1	2	2	5						
1,36309	68,820	3	0	0	8	1,22779	77,715	1	12	0	3						
1,36309	68,820	3	-3	1	7	1,22480	77,941	1	9	1	5						
1,35884	69,066	9	-2	0	8	1,21399	78,769	12	-8	2	1						
1,34341	69,974	1	10	0	4	1,21399	78,769	12	11	1	3						
1,34046	70,151	1	-4	2	3	1,21164	78,951	2	0	0	9						
1,33603	70,418	3	12	0	0	1,21000	79,079	3	-4	2	5						
1,33603	70,418	3	-12	0	1	1,21000	79,079	3	-2	0	9						

Pattern: PDF 01-070-0983 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Ca (S O4) (H2 O)2		<table><tr><th>d</th><th>2θ</th><th>I</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th><th>d</th><th>2θ</th><th>I</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr><tr><td>7.60050</td><td>11.634</td><td>779</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td><td>1.78884</td><td>51.013</td><td>15</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td></tr><tr><td>5.36653</td><td>18.505</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>1.78404</td><td>51.160</td><td>23</td><td>-1</td><td>8</td><td>1</td></tr><tr><td>4.73093</td><td>18.741</td><td>19</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>1.77554</td><td>51.423</td><td>93</td><td>2</td><td>6</td><td>0</td></tr><tr><td>4.28240</td><td>20.725</td><td>999</td><td>-1</td><td>2</td><td>1</td><td>1.76084</td><td>51.884</td><td>3</td><td>-3</td><td>3</td><td>2</td></tr><tr><td>3.80025</td><td>23.389</td><td>131</td><td>0</td><td>3</td><td>1</td><td>1.72214</td><td>53.140</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td></tr><tr><td>3.80025</td><td>23.389</td><td>131</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>1.72214</td><td>53.140</td><td>2</td><td>-2</td><td>7</td><td>1</td></tr><tr><td>3.55108</td><td>25.056</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>1.71001</td><td>53.547</td><td>10</td><td>-2</td><td>5</td><td>3</td></tr><tr><td>3.17497</td><td>28.082</td><td>43</td><td>-1</td><td>1</td><td>2</td><td>1.68485</td><td>54.412</td><td>21</td><td>-3</td><td>2</td><td></td></tr><tr><td>3.06482</td><td>29.113</td><td>700</td><td>-1</td><td>4</td><td>1</td><td>1.66156</td><td>55.239</td><td>56</td><td>-3</td><td>4</td><td></td></tr><tr><td>2.86786</td><td>31.162</td><td>495</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>1.64595</td><td>55.809</td><td>30</td><td>-1</td><td>6</td><td>3</td></tr><tr><td>2.86786</td><td>31.162</td><td>495</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>1.62329</td><td>56.658</td><td>50</td><td>-2</td><td>0</td><td>4</td></tr><tr><td>2.78346</td><td>32.132</td><td>94</td><td>-2</td><td>1</td><td>1</td><td>1.61956</td><td>56.800</td><td>45</td><td>0</td><td>5</td><td>3</td></tr><tr><td>2.73359</td><td>32.734</td><td>11</td><td>-1</td><td>3</td><td>2</td><td>1.61956</td><td>56.800</td><td>45</td><td>1</td><td>8</td><td>1</td></tr><tr><td>2.68326</td><td>33.366</td><td>336</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>1.59945</td><td>57.580</td><td>4</td><td>-3</td><td>5</td><td>2</td></tr><tr><td>2.68326</td><td>33.366</td><td>336</td><td>0</td><td>5</td><td>1</td><td>1.59945</td><td>57.580</td><td>4</td><td>1</td><td>9</td><td>0</td></tr><tr><td>2.59461</td><td>34.541</td><td>50</td><td>-2</td><td>0</td><td>2</td><td>1.58749</td><td>58.055</td><td>15</td><td>-1</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2.59461</td><td>34.541</td><td>50</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td><td>1.58749</td><td>58.055</td><td>15</td><td>-2</td><td>2</td><td>4</td></tr><tr><td>2.53350</td><td>35.402</td><td>9</td><td>0</td><td>6</td><td>0</td><td>1.58401</td><td>58.195</td><td>17</td><td>0</td><td>8</td><td>2</td></tr><tr><td>2.48908</td><td>36.055</td><td>102</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>1.57698</td><td>58.480</td><td>10</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td></tr><tr><td>2.47164</td><td>36.318</td><td>13</td><td>-2</td><td>3</td><td>1</td><td>1.57280</td><td>58.646</td><td>9</td><td>-3</td><td>4</td><td>3</td></tr><tr><td>2.45306</td><td>36.603</td><td>67</td><td>-2</td><td>2</td><td>2</td><td>1.54838</td><td>59.068</td><td>7</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr><tr><td>2.40064</td><td>37.431</td><td>41</td><td>1</td><td>4</td><td>1</td><td>1.53241</td><td>60.354</td><td>18</td><td>-2</td><td>8</td><td>2</td></tr><tr><td>2.36546</td><td>38.009</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>1.52232</td><td>60.796</td><td>14</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td></tr><tr><td>2.28920</td><td>39.327</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>1.52232</td><td>60.796</td><td>14</td><td>-1</td><td>3</td><td>4</td></tr><tr><td>2.27617</td><td>39.561</td><td>1</td><td>-1</td><td>6</td><td>1</td><td>1.51722</td><td>61.022</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr><tr><td>2.21912</td><td>40.622</td><td>121</td><td>-1</td><td>5</td><td>2</td><td>1.51034</td><td>61.330</td><td>11</td><td>2</td><td>8</td><td>0</td></tr><tr><td>2.14120</td><td>42.170</td><td>18</td><td>-2</td><td>4</td><td>2</td><td>1.50577</td><td>61.536</td><td>5</td><td>1</td><td>7</td><td>2</td></tr><tr><td>2.08221</td><td>43.424</td><td>186</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>1.49836</td><td>61.874</td><td>2</td><td>-2</td><td>7</td><td>3</td></tr><tr><td>2.08221</td><td>43.424</td><td>186</td><td>-1</td><td>2</td><td>3</td><td>1.49836</td><td>61.874</td><td>2</td><td>-1</td><td>9</td><td>2</td></tr><tr><td>2.07196</td><td>43.650</td><td>95</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>1.49275</td><td>62.132</td><td>8</td><td>-3</td><td>6</td><td>1</td></tr><tr><td>2.07196</td><td>43.650</td><td>95</td><td>-2</td><td>5</td><td>1</td><td>1.49275</td><td>62.132</td><td>8</td><td>-2</td><td>4</td><td>4</td></tr><tr><td>2.04930</td><td>44.158</td><td>46</td><td>-2</td><td>1</td><td>3</td><td>1.48829</td><td>62.339</td><td>8</td><td>-3</td><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2.03089</td><td>44.580</td><td>6</td><td>0</td><td>7</td><td>1</td><td>1.45867</td><td>63.752</td><td>8</td><td>-1</td><td>10</td><td>1</td></tr><tr><td>1.99044</td><td>45.536</td><td>26</td><td>1</td><td>7</td><td>0</td><td>1.45723</td><td>63.823</td><td>8</td><td>3</td><td>5</td><td>0</td></tr><tr><td>1.96089</td><td>46.262</td><td>4</td><td>1</td><td>6</td><td>1</td><td>1.45723</td><td>63.823</td><td>8</td><td>2</td><td>7</td><td>1</td></tr><tr><td>1.94925</td><td>46.554</td><td>25</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>1.45051</td><td>64.153</td><td>1</td><td>-2</td><td>9</td><td>1</td></tr><tr><td>1.93189</td><td>46.997</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>1.43779</td><td>64.790</td><td>33</td><td>1</td><td>4</td><td>3</td></tr><tr><td>1.91482</td><td>47.442</td><td>7</td><td>-2</td><td>3</td><td>3</td><td>1.43397</td><td>64.984</td><td>22</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr><tr><td>1.89874</td><td>47.869</td><td>133</td><td>0</td><td>1</td><td>3</td><td>1.43397</td><td>64.984</td><td>22</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td></tr><tr><td>1.89874</td><td>47.869</td><td>133</td><td>0</td><td>6</td><td>2</td><td>1.42815</td><td>65.281</td><td>11</td><td>-3</td><td>6</td><td>3</td></tr><tr><td>1.88123</td><td>48.343</td><td>115</td><td>-1</td><td>4</td><td>3</td><td>1.42815</td><td>65.281</td><td>11</td><td>-1</td><td>8</td><td>3</td></tr><tr><td>1.86371</td><td>48.827</td><td>25</td><td>-3</td><td>1</td><td>2</td><td>1.42044</td><td>65.680</td><td>1</td><td>-3</td><td>7</td><td>2</td></tr><tr><td>1.83245</td><td>49.715</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td><td>1</td><td>1.41566</td><td>65.930</td><td>25</td><td>-4</td><td>0</td><td>2</td></tr><tr><td>1.81170</td><td>50.324</td><td>110</td><td>-2</td><td>6</td><td>2</td><td>1.40911</td><td>66.276</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>4</td></tr><tr><td>1.79523</td><td>50.810</td><td>55</td><td>-3</td><td>2</td><td>1</td><td>1.39828</td><td>66.856</td><td>18</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td></tr><tr><td>1.78884</td><td>51.013</td><td>15</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>1.39173</td><td>67.213</td><td>5</td><td>-4</td><td>2</td><td>2</td></tr></table>												d	2θ	I	h	k	l	d	2θ	I	h	k	l	7.60050	11.634	779	0	2	0	1.78884	51.013	15	0	3	3	5.36653	18.505	1	0	1	1	1.78404	51.160	23	-1	8	1	4.73093	18.741	19	1	1	0	1.77554	51.423	93	2	6	0	4.28240	20.725	999	-1	2	1	1.76084	51.884	3	-3	3	2	3.80025	23.389	131	0	3	1	1.72214	53.140	2	1	5	2	3.80025	23.389	131	0	4	0	1.72214	53.140	2	-2	7	1	3.55108	25.056	1	1	3	0	1.71001	53.547	10	-2	5	3	3.17497	28.082	43	-1	1	2	1.68485	54.412	21	-3	2		3.06482	29.113	700	-1	4	1	1.66156	55.239	56	-3	4		2.86786	31.162	495	1	2	1	1.64595	55.809	30	-1	6	3	2.86786	31.162	495	0	0	2	1.62329	56.658	50	-2	0	4	2.78346	32.132	94	-2	1	1	1.61956	56.800	45	0	5	3	2.73359	32.734	11	-1	3	2	1.61956	56.800	45	1	8	1	2.68326	33.366	336	0	2	2	1.59945	57.580	4	-3	5	2	2.68326	33.366	336	0	5	1	1.59945	57.580	4	1	9	0	2.59461	34.541	50	-2	0	2	1.58749	58.055	15	-1	1	4	2.59461	34.541	50	1	5	0	1.58749	58.055	15	-2	2	4	2.53350	35.402	9	0	6	0	1.58401	58.195	17	0	8	2	2.48908	36.055	102	2	0	0	1.57698	58.480	10	3	3	0	2.47164	36.318	13	-2	3	1	1.57280	58.646	9	-3	4	3	2.45306	36.603	67	-2	2	2	1.54838	59.068	7	2	0	2	2.40064	37.431	41	1	4	1	1.53241	60.354	18	-2	8	2	2.36546	38.009	3	2	2	0	1.52232	60.796	14	1	2	3	2.28920	39.327	4	0	4	2	1.52232	60.796	14	-1	3	4	2.27617	39.561	1	-1	6	1	1.51722	61.022	4	2	2	2	2.21912	40.622	121	-1	5	2	1.51034	61.330	11	2	8	0	2.14120	42.170	18	-2	4	2	1.50577	61.536	5	1	7	2	2.08221	43.424	186	2	4	0	1.49836	61.874	2	-2	7	3	2.08221	43.424	186	-1	2	3	1.49836	61.874	2	-1	9	2	2.07196	43.650	95	1	1	2	1.49275	62.132	8	-3	6	1	2.07196	43.650	95	-2	5	1	1.49275	62.132	8	-2	4	4	2.04930	44.158	46	-2	1	3	1.48829	62.339	8	-3	1	4	2.03089	44.580	6	0	7	1	1.45867	63.752	8	-1	10	1	1.99044	45.536	26	1	7	0	1.45723	63.823	8	3	5	0	1.96089	46.262	4	1	6	1	1.45723	63.823	8	2	7	1	1.94925	46.554	25	2	1	1	1.45051	64.153	1	-2	9	1	1.93189	46.997	2	1	3	2	1.43779	64.790	33	1	4	3	1.91482	47.442	7	-2	3	3	1.43397	64.984	22	2	4	2	1.89874	47.869	133	0	1	3	1.43397	64.984	22	0	0	4	1.89874	47.869	133	0	6	2	1.42815	65.281	11	-3	6	3	1.88123	48.343	115	-1	4	3	1.42815	65.281	11	-1	8	3	1.86371	48.827	25	-3	1	2	1.42044	65.680	1	-3	7	2	1.83245	49.715	4	2	3	1	1.41566	65.930	25	-4	0	2	1.81170	50.324	110	-2	6	2	1.40911	66.276	2	0	2	4	1.79523	50.810	55	-3	2	1	1.39828	66.856	18	3	2	1	1.78884	51.013	15	0	3	3	1.39173	67.213	5	-4	2	2
d	2θ	I	h	k	l	d	2θ	I	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
7.60050	11.634	779	0	2	0	1.78884	51.013	15	0	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
5.36653	18.505	1	0	1	1	1.78404	51.160	23	-1	8	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
4.73093	18.741	19	1	1	0	1.77554	51.423	93	2	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
4.28240	20.725	999	-1	2	1	1.76084	51.884	3	-3	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.80025	23.389	131	0	3	1	1.72214	53.140	2	1	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.80025	23.389	131	0	4	0	1.72214	53.140	2	-2	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.55108	25.056	1	1	3	0	1.71001	53.547	10	-2	5	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.17497	28.082	43	-1	1	2	1.68485	54.412	21	-3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
3.06482	29.113	700	-1	4	1	1.66156	55.239	56	-3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
2.86786	31.162	495	1	2	1	1.64595	55.809	30	-1	6	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.86786	31.162	495	0	0	2	1.62329	56.658	50	-2	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.78346	32.132	94	-2	1	1	1.61956	56.800	45	0	5	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.73359	32.734	11	-1	3	2	1.61956	56.800	45	1	8	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.68326	33.366	336	0	2	2	1.59945	57.580	4	-3	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.68326	33.366	336	0	5	1	1.59945	57.580	4	1	9	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.59461	34.541	50	-2	0	2	1.58749	58.055	15	-1	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.59461	34.541	50	1	5	0	1.58749	58.055	15	-2	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.53350	35.402	9	0	6	0	1.58401	58.195	17	0	8	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.48908	36.055	102	2	0	0	1.57698	58.480	10	3	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.47164	36.318	13	-2	3	1	1.57280	58.646	9	-3	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.45306	36.603	67	-2	2	2	1.54838	59.068	7	2	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.40064	37.431	41	1	4	1	1.53241	60.354	18	-2	8	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.36546	38.009	3	2	2	0	1.52232	60.796	14	1	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.28920	39.327	4	0	4	2	1.52232	60.796	14	-1	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.27617	39.561	1	-1	6	1	1.51722	61.022	4	2	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.21912	40.622	121	-1	5	2	1.51034	61.330	11	2	8	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.14120	42.170	18	-2	4	2	1.50577	61.536	5	1	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.08221	43.424	186	2	4	0	1.49836	61.874	2	-2	7	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.08221	43.424	186	-1	2	3	1.49836	61.874	2	-1	9	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.07196	43.650	95	1	1	2	1.49275	62.132	8	-3	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.07196	43.650	95	-2	5	1	1.49275	62.132	8	-2	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.04930	44.158	46	-2	1	3	1.48829	62.339	8	-3	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.03089	44.580	6	0	7	1	1.45867	63.752	8	-1	10	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.99044	45.536	26	1	7	0	1.45723	63.823	8	3	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.96089	46.262	4	1	6	1	1.45723	63.823	8	2	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.94925	46.554	25	2	1	1	1.45051	64.153	1	-2	9	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.93189	46.997	2	1	3	2	1.43779	64.790	33	1	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.91482	47.442	7	-2	3	3	1.43397	64.984	22	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.89874	47.869	133	0	1	3	1.43397	64.984	22	0	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.89874	47.869	133	0	6	2	1.42815	65.281	11	-3	6	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.88123	48.343	115	-1	4	3	1.42815	65.281	11	-1	8	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.86371	48.827	25	-3	1	2	1.42044	65.680	1	-3	7	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.83245	49.715	4	2	3	1	1.41566	65.930	25	-4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.81170	50.324	110	-2	6	2	1.40911	66.276	2	0	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.79523	50.810	55	-3	2	1	1.39828	66.856	18	3	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.78884	51.013	15	0	3	3	1.39173	67.213	5	-4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
Lattice:		Monoclinic	Mol. weight =		172,17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
S.G.:		I2/c (15)	Volume [CD] =		494,37																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
			Dx =		2,31																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
			Dm =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
			I/Icor =		1,760																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
a = 5,67000		alpha =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
b = 15,20100		beta = 118,60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
c = 6,53300		0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
a/b = 0,37300		gamma =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
c/b = 0,42977		Z = 4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
ANX: ABX6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Analysis: H4 Ca1 O6 S1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Formula from original source: Ca (S O4) (H2 O)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
ICSD Collection Code: 2058																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Calculated Pattern Original Remarks: Space group given by author:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
I12/a1. H-positions from neutron data (cf																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
2059), from X-ray delta-Fourier: H1: .25, .1463,																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
468 and H2: .3917, .2166, .5033																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Cell in A12/a1-setting: c'=6.274, beta'=113.90																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Sample Source or Locality: Specimen from Monte San Derato, Bologna,																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Italy																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Wyckoff Sequence: f3 e2(I12/C1)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Unit Cell Data Source: Single Crystal																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Structure																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Publication: Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Detail: volume 30, page 921 (1974)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Authors: Cole, W.F., Lancucki, C.J.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Primary Reference																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Radiation:		CuKα1	Filter:		Not specified																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
Wavelength:		1,54060	d-spacing:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
SS/FOM:		205,1 (0,0038;39)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

d	20	l	h	k	l	d	20	l	h	k	l	d	20	l	h	k	l
1,39173	67,213	5	-4	2	2	1,17384	82,025	9	-3	10	1	1,04475	95,005	12	-1	11	4
1,38520	67,572	7	-4	1	3	1,17384	82,025	9	3	3	2	1,04475	95,005	12	-3	12	1
1,36680	68,607	13	-2	6	4	1,16306	82,952	1	-4	1	5	1,04114	95,439	2	-4	8	0
1,36457	68,735	40	1	10	1	1,15875	83,329	12	0	12	2	1,04114	95,439	2	-2	4	6
1,35304	69,404	2	-4	1	1	1,15875	83,329	12	2	5	3	1,03868	95,738	9	3	10	1
1,34163	70,081	10	-4	3	3	1,15371	83,775	18	1	11	2	1,03513	96,174	7	2	2	4
1,34163	70,081	10	0	4	4	1,15371	83,775	18	-4	5	4	1,03513	96,174	7	-5	5	4
1,33228	70,646	20	1	11	0	1,14460	84,596	8	0	1	5	1,03409	96,302	7	-2	9	5
1,33228	70,646	20	3	4	1	1,14460	84,596	8	0	8	4	1,03409	96,302	7	-4	0	6
1,32460	71,117	16	1	6	3	1,14129	84,899	33	1	5	4	1,03099	96,688	6	-5	4	1
1,32460	71,117	16	-3	8	1	1,14129	84,899	33	-3	10	3	1,02719	97,165	5	-5	2	5
1,32118	71,329	24	2	6	2	1,13809	85,194	14	-2	12	2	1,02719	97,165	5	-4	7	5
1,31359	71,805	2	1	9	2	1,13809	85,194	14	1	13	0	1,02463	97,490	2	1	14	1
1,31121	71,956	1	-2	10	2	1,13523	85,459	9	-4	8	2	1,02463	97,490	2	-4	2	6
1,31121	71,956	1	-4	3	1	1,13523	85,459	9	-3	6	5	1,02287	97,715	6	3	2	3
1,30153	72,576	1	-2	1	5	1,12896	86,049	6	2	12	0	1,01953	98,146	1	-3	5	6
1,29588	72,943	2	-4	0	4	1,12217	86,688	1	3	5	2	1,01545	98,678	5	-3	11	4
1,29588	72,943	2	2	10	0	1,12033	86,875	5	-2	7	5	1,01545	98,678	5	0	14	2
1,28606	73,591	1	-1	7	4	1,12033	86,875	5	-5	2	3						
1,27834	74,110	18	-4	2	4	1,11704	87,195	9	4	6	0						
1,27834	74,110	18	-3	8	3	1,11302	87,590	1	-3	11	2						
1,27152	74,574	2	-1	11	2	1,10956	87,933	2	-2	10	4						
1,26675	74,903	5	0	9	3	1,10013	88,884	1	-1	13	2						
1,26675	74,903	5	0	12	0	1,09830	89,063	1	-5	1	4						
1,25253	75,903	11	-3	2	5	1,09499	89,413	2	-5	3	2						
1,24794	76,232	15	0	6	4	1,09007	90,031	2	-4	5	5						
1,24410	76,510	24	-1	10	3	1,08640	90,314	16	0	14	0						
1,24410	76,510	24	4	0	0	1,08640	90,314	16	1	10	3						
1,24045	76,776	28	3	6	1	1,08551	90,408	15	2	10	2						
1,24045	76,776	28	-1	2	5	1,08551	90,408	15	-5	4	3						
1,23582	77,117	10	-4	6	2	1,08256	90,723	7	-2	0	6						
1,23422	77,235	13	-2	8	4	1,08077	90,915	1	-2	13	1						
1,23054	77,509	3	-1	12	1	1,07946	91,057	1	-3	1	5						
1,23054	77,509	3	-3	7	4	1,07615	91,416	1	-5	3	4						
1,22818	77,686	16	4	2	0	1,07175	91,900	8	-2	2	6						
1,21709	78,529	1	2	3	3	1,07060	92,027	7	1	7	4						
1,20442	79,518	16	3	1	2	1,07060	92,027	7	-4	8	4						
1,20442	79,518	16	-3	4	5	1,06272	92,911	4	3	11	0						
1,20258	79,664	19	1	8	3	1,06272	92,911	4	-1	14	1						
1,20032	79,844	19	-2	5	5	1,06068	93,143	13	-5	2	1						
1,20032	79,844	19	2	8	2	1,05854	93,388	3	-3	3	6						
1,19545	80,235	3	1	3	4	1,05854	93,388	3	-4	9	1						
1,19367	80,379	9	-1	4	5	1,05581	93,703	5	3	7	2						
1,18273	81,278	1	4	4	0	1,05581	93,703	5	-3	8	5						
1,18273	81,278	1	3	9	0	1,04854	94,554	2	-1	8	5						
1,17384	82,025	9	-3	10	1	1,04475	95,005	12	-1	11	4						

Formula		Ca S O4 (H2 O).8		<table><tr><th>d</th><th>2θ</th><th>I</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th><th>d</th><th>2θ</th><th>I</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr><tr><td>6.03447</td><td>14.668</td><td>705</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>1.20313</td><td>79.620</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>4.39378</td><td>20.194</td><td>44</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>1.18605</td><td>81.003</td><td>1</td><td>0</td><td>5</td><td>1</td></tr><tr><td>3.48400</td><td>25.547</td><td>440</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>1.17938</td><td>81.557</td><td>12</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td></tr><tr><td>3.05107</td><td>29.150</td><td>112</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1.17938</td><td>81.557</td><td>12</td><td>2</td><td>0</td><td>5</td></tr><tr><td>3.01723</td><td>29.583</td><td>999</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>1.16133</td><td>83.103</td><td>30</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td></tr><tr><td>2.83054</td><td>31.583</td><td>821</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>1.16133</td><td>83.103</td><td>30</td><td>2</td><td>3</td><td>3</td></tr><tr><td>2.72992</td><td>32.779</td><td>82</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td><td>1.15748</td><td>83.441</td><td>21</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td></tr><tr><td>2.35875</td><td>38.122</td><td>61</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>1.14041</td><td>84.980</td><td>11</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr><tr><td>2.28081</td><td>39.477</td><td>36</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>1.12947</td><td>86.000</td><td>20</td><td>0</td><td>5</td><td>1</td></tr><tr><td>2.19689</td><td>41.052</td><td>35</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>1.12278</td><td>86.639</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td></tr><tr><td>2.14884</td><td>42.013</td><td>151</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>1.12103</td><td>86.808</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td><td>3</td></tr><tr><td>2.13667</td><td>42.264</td><td>75</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>1.11750</td><td>87.145</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td></tr><tr><td>2.01149</td><td>45.033</td><td>13</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>1.09844</td><td>89.058</td><td>8</td><td>0</td><td>4</td><td>4</td></tr><tr><td>2.01149</td><td>45.033</td><td>13</td><td>0</td><td>1</td><td>3</td><td>1.09186</td><td>89.739</td><td>2</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td></tr><tr><td>1.91921</td><td>47.327</td><td>67</td><td>0</td><td>3</td><td>1</td><td>1.08382</td><td>90.588</td><td>30</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td></tr><tr><td>1.85829</td><td>48.978</td><td>457</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>1.08110</td><td>90.880</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>5</td></tr><tr><td>1.82142</td><td>50.037</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>1.07442</td><td>91.606</td><td>30</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr><tr><td>1.74200</td><td>52.488</td><td>61</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>1.06833</td><td>92.279</td><td>7</td><td>0</td><td>0</td><td>6</td></tr><tr><td>1.74200</td><td>52.488</td><td>61</td><td>0</td><td>2</td><td>3</td><td>1.06833</td><td>92.279</td><td>7</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td></tr><tr><td>1.70374</td><td>53.760</td><td>176</td><td>0</td><td>3</td><td>2</td><td>1.05197</td><td>94.150</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>6</td></tr><tr><td>1.68103</td><td>54.546</td><td>8</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>1.05084</td><td>94.282</td><td>1</td><td>0</td><td>5</td><td>3</td></tr><tr><td>1.67366</td><td>54.806</td><td>85</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>1.04761</td><td>94.664</td><td>20</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td></tr><tr><td>1.61937</td><td>56.807</td><td>8</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>1.03253</td><td>96.496</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>5</td></tr><tr><td>1.55932</td><td>59.207</td><td>18</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>1.02671</td><td>97.226</td><td>4</td><td>1</td><td>5</td><td>2</td></tr><tr><td>1.54882</td><td>59.649</td><td>18</td><td>0</td><td>1</td><td>4</td><td>1.02139</td><td>97.906</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td></tr><tr><td>1.53053</td><td>60.436</td><td>13</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>1.01740</td><td>98.423</td><td>15</td><td>1</td><td>4</td><td>4</td></tr><tr><td>1.50862</td><td>61.407</td><td>13</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1.00707</td><td>99.795</td><td>14</td><td>0</td><td>2</td><td>6</td></tr><tr><td>1.48356</td><td>62.560</td><td>47</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>0.99359</td><td>101.659</td><td>1</td><td>0</td><td>6</td><td>1</td></tr><tr><td>1.46849</td><td>63.276</td><td>9</td><td>0</td><td>4</td><td>1</td><td>0.99206</td><td>101.876</td><td>2</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td></tr><tr><td>1.46459</td><td>63.464</td><td>5</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>0.98039</td><td>103.573</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td><td>1</td></tr><tr><td>1.45588</td><td>63.889</td><td>23</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td>0.97691</td><td>104.092</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>5</td></tr><tr><td>1.41527</td><td>65.951</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>0.96746</td><td>105.539</td><td>6</td><td>1</td><td>2</td><td>6</td></tr><tr><td>1.38440</td><td>67.616</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>0.96629</td><td>105.722</td><td>3</td><td>5</td><td>2</td><td>0</td></tr><tr><td>1.36496</td><td>68.713</td><td>22</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>0.96629</td><td>105.722</td><td>3</td><td>1</td><td>5</td><td>3</td></tr><tr><td>1.35320</td><td>69.395</td><td>4</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td><td>0.96406</td><td>106.072</td><td>6</td><td>0</td><td>5</td><td>4</td></tr><tr><td>1.35015</td><td>69.574</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td><td>0.95961</td><td>106.782</td><td>10</td><td>0</td><td>6</td><td>2</td></tr><tr><td>1.31683</td><td>71.601</td><td>26</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td><td>0.95549</td><td>107.449</td><td>2</td><td>2</td><td>5</td><td></td></tr><tr><td>1.31683</td><td>71.601</td><td>26</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>0.94770</td><td>108.743</td><td>11</td><td>4</td><td>3</td><td>2</td></tr><tr><td>1.31122</td><td>71.955</td><td>74</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td><td>0.94351</td><td>109.455</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>6</td></tr><tr><td>1.28989</td><td>73.337</td><td>6</td><td>1</td><td>4</td><td>1</td><td>0.94036</td><td>110.000</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>4</td></tr><tr><td>1.27091</td><td>74.616</td><td>61</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>0.94036</td><td>110.000</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>5</td></tr><tr><td>1.25337</td><td>75.843</td><td>44</td><td>0</td><td>3</td><td>4</td><td>0.92915</td><td>112.000</td><td>9</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td></tr><tr><td>1.25239</td><td>77.371</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td><td>0.92515</td><td>112.737</td><td>13</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td></tr><tr><td>1.21803</td><td>78.457</td><td>30</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>0.92025</td><td>113.661</td><td>5</td><td>6</td><td>1</td><td>0</td></tr><tr><td>1.20689</td><td>79.323</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td><td>0</td><td>0.91071</td><td>115.521</td><td>5</td><td>2</td><td>2</td><td>6</td></tr><tr><td>1.20313</td><td>79.620</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td><td>0.91071</td><td>115.521</td><td>5</td><td>1</td><td>6</td><td>1</td></tr></table>												d	2θ	I	h	k	l	d	2θ	I	h	k	l	6.03447	14.668	705	1	0	0	1.20313	79.620	3	1	1	5	4.39378	20.194	44	0	1	1	1.18605	81.003	1	0	5	1	3.48400	25.547	440	1	1	0	1.17938	81.557	12	2	2	4	3.05107	29.150	112	1	1	1	1.17938	81.557	12	2	0	5	3.01723	29.583	999	2	0	0	1.16133	83.103	30	3	3	0	2.83054	31.583	821	1	0	2	1.16133	83.103	30	2	3	3	2.72992	32.779	82	0	2	1	1.15748	83.441	21	1	3	4	2.35875	38.122	61	1	1	2	1.14041	84.980	11	4	2	0	2.28081	39.477	36	2	1	0	1.12947	86.000	20	0	5	1	2.19689	41.052	35	0	2	2	1.12278	86.639	1	2	4	1	2.14884	42.013	151	1	2	1	1.12103	86.808	2	1	4	3	2.13667	42.264	75	0	0	3	1.11750	87.145	1	2	1	5	2.01149	45.033	13	3	0	0	1.09844	89.058	8	0	4	4	2.01149	45.033	13	0	1	3	1.09186	89.739	2	3	3	2	1.91921	47.327	67	0	3	1	1.08382	90.588	30	5	1	0	1.85829	48.978	457	1	2	2	1.08110	90.880	1	0	3	5	1.82142	50.037	1	1	1	3	1.07442	91.606	30	2	4	2	1.74200	52.488	61	2	2	0	1.06833	92.279	7	0	0	6	1.74200	52.488	61	0	2	3	1.06833	92.279	7	1	5	1	1.70374	53.760	176	0	3	2	1.05197	94.150	3	1	0	6	1.68103	54.546	8	2	2	1	1.05084	94.282	1	0	5	3	1.67366	54.806	85	3	1	0	1.04761	94.664	20	2	3	4	1.61937	56.807	8	1	3	1	1.03253	96.496	2	2	2	5	1.55932	59.207	18	2	1	3	1.02671	97.226	4	1	5	2	1.54882	59.649	18	0	1	4	1.02139	97.906	4	1	1	6	1.53053	60.436	13	2	2	2	1.01740	98.423	15	1	4	4	1.50862	61.407	13	4	0	0	1.00707	99.795	14	0	2	6	1.48356	62.560	47	1	3	2	0.99359	101.659	1	0	6	1	1.46849	63.276	9	0	4	1	0.99206	101.876	2	4	3	0	1.46459	63.464	5	0	3	3	0.98039	103.573	1	3	4	1	1.45588	63.889	23	1	1	4	0.97691	104.092	1	0	4	5	1.41527	65.951	4	2	0	4	0.96746	105.539	6	1	2	6	1.38440	67.616	2	3	2	0	0.96629	105.722	3	5	2	0	1.36496	68.713	22	0	4	2	0.96629	105.722	3	1	5	3	1.35320	69.395	4	3	2	1	0.96406	106.072	6	0	5	4	1.35015	69.574	2	2	2	3	0.95961	106.782	10	0	6	2	1.31683	71.601	26	4	1	0	0.95549	107.449	2	2	5		1.31683	71.601	26	1	3	3	0.94770	108.743	11	4	3	2	1.31122	71.955	74	2	1	4	0.94351	109.455	1	0	3	6	1.28989	73.337	6	1	4	1	0.94036	110.000	1	3	3	4	1.27091	74.616	61	3	2	2	0.94036	110.000	1	2	3	5	1.25337	75.843	44	0	3	4	0.92915	112.000	9	4	2	4	1.25239	77.371	1	0	4	3	0.92515	112.737	13	2	5	2	1.21803	78.457	30	1	4	2	0.92025	113.661	5	6	1	0	1.20689	79.323	1	5	0	0	0.91071	115.521	5	2	2	6	1.20313	79.620	3	1	1	5	0.91071	115.521	5	1	6	1
d	2θ	I	h	k	l	d	2θ	I	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
6.03447	14.668	705	1	0	0	1.20313	79.620	3	1	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
4.39378	20.194	44	0	1	1	1.18605	81.003	1	0	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.48400	25.547	440	1	1	0	1.17938	81.557	12	2	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.05107	29.150	112	1	1	1	1.17938	81.557	12	2	0	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3.01723	29.583	999	2	0	0	1.16133	83.103	30	3	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.83054	31.583	821	1	0	2	1.16133	83.103	30	2	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.72992	32.779	82	0	2	1	1.15748	83.441	21	1	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.35875	38.122	61	1	1	2	1.14041	84.980	11	4	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.28081	39.477	36	2	1	0	1.12947	86.000	20	0	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.19689	41.052	35	0	2	2	1.12278	86.639	1	2	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.14884	42.013	151	1	2	1	1.12103	86.808	2	1	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.13667	42.264	75	0	0	3	1.11750	87.145	1	2	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.01149	45.033	13	3	0	0	1.09844	89.058	8	0	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
2.01149	45.033	13	0	1	3	1.09186	89.739	2	3	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.91921	47.327	67	0	3	1	1.08382	90.588	30	5	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.85829	48.978	457	1	2	2	1.08110	90.880	1	0	3	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.82142	50.037	1	1	1	3	1.07442	91.606	30	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.74200	52.488	61	2	2	0	1.06833	92.279	7	0	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.74200	52.488	61	0	2	3	1.06833	92.279	7	1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.70374	53.760	176	0	3	2	1.05197	94.150	3	1	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.68103	54.546	8	2	2	1	1.05084	94.282	1	0	5	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.67366	54.806	85	3	1	0	1.04761	94.664	20	2	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.61937	56.807	8	1	3	1	1.03253	96.496	2	2	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.55932	59.207	18	2	1	3	1.02671	97.226	4	1	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.54882	59.649	18	0	1	4	1.02139	97.906	4	1	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.53053	60.436	13	2	2	2	1.01740	98.423	15	1	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.50862	61.407	13	4	0	0	1.00707	99.795	14	0	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.48356	62.560	47	1	3	2	0.99359	101.659	1	0	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.46849	63.276	9	0	4	1	0.99206	101.876	2	4	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.46459	63.464	5	0	3	3	0.98039	103.573	1	3	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.45588	63.889	23	1	1	4	0.97691	104.092	1	0	4	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.41527	65.951	4	2	0	4	0.96746	105.539	6	1	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.38440	67.616	2	3	2	0	0.96629	105.722	3	5	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.36496	68.713	22	0	4	2	0.96629	105.722	3	1	5	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.35320	69.395	4	3	2	1	0.96406	106.072	6	0	5	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.35015	69.574	2	2	2	3	0.95961	106.782	10	0	6	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.31683	71.601	26	4	1	0	0.95549	107.449	2	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
1.31683	71.601	26	1	3	3	0.94770	108.743	11	4	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.31122	71.955	74	2	1	4	0.94351	109.455	1	0	3	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.28989	73.337	6	1	4	1	0.94036	110.000	1	3	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.27091	74.616	61	3	2	2	0.94036	110.000	1	2	3	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.25337	75.843	44	0	3	4	0.92915	112.000	9	4	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.25239	77.371	1	0	4	3	0.92515	112.737	13	2	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.21803	78.457	30	1	4	2	0.92025	113.661	5	6	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.20689	79.323	1	5	0	0	0.91071	115.521	5	2	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
1.20313	79.620	3	1	1	5	0.91071	115.521	5	1	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
Lattice:		Hexagonal	Mol. weight =	150.55																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
S.G.:		P3121 (152)	Volume [CD] =	269.53																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
			Dx =	2.75																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
			Dm =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
			I/Icor =	1.750																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
a = 6.96800		alpha =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
b =		beta =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
c = 6.41000		gamma =																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
a/b = 1.00000		Z = 3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
c/b = 0.91992																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
ANX: A3B3X14																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Analysis: H1.6 Ca1 O4.8 S1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Formula from original source: Ca S O4 (H2 O).8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
ICSD Collection Code: 37170																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Calculated Pattern Original Remarks: Probably less water than reported																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Minor Warning: Density calculated using chemical formula and refined composition differ by 1.1147%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Wyckoff Sequence: c2 b2 a(P3121)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Unit Cell Data Source: Single Crystal																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Structure																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Publication: Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Detail: volume 39, page 956 (1983)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Authors: Abriel, W.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Primary Reference																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Radiation:		CuKα1	Filter:	Not specified																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Wavelength:		1.54060	d-spacing:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
SS/FOM:		254.2 (0.0037;32)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

d	2θ	l	h	k	l
0.91071	115,521	5	1	6	1
0.90535	116,604	2	0	1	7
0.90051	117,608	8	1	3	6
0.89777	118,189	3	1	5	4
0.88451	121,122	8	1	6	2
0.88044	122,067	1	2	5	3
0.87625	123,065	1	0	2	7
0.87186	124,138	2	0	4	6
0.87160	124,352	1	4	4	0
0.86207	126,646	18	5	3	0
0.85438	128,737	1	3	5	1
0.85187	129,444	5	0	6	4
0.84978	130,043	1	1	2	7
0.84578	131,221	1	2	3	6
0.84519	131,397	1	1	6	3
0.84351	131,906	7	3	4	4
0.84052	132,828	5	4	4	2
0.83683	133,998	1	6	2	0
0.83248	135,430	4	3	5	2
0.82964	136,397	5	1	4	6
0.82749	137,146	6	2	5	4
0.80968	144,112	9	2	6	2
0.80656	145,509	1	4	4	3
0.80333	147,024	1	1	3	7
0.79928	149,046	6	7	1	0
0.79928	149,046	6	3	5	3
0.79802	149,706	4	1	6	4