ANTONIO JOSÉ RAMÍREZ LONDOÑO

**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**

Trabalho apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

**São Paulo
1997**

ANTONIO JOSÉ RAMÍREZ LONDOÑO

Engenheiro Mecânico - Universidad Nacional de Colombia

**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**

Trabalho apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

**São Paulo
1997**

Ramírez-Londoño, Antonio José

Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 1997.

151 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Soldagem de aços inoxidáveis duplex. 2. Precipitação de fases intermetálicas. I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II. t

*"La gran Vía no tiene puertas
miles de caminos llevan a ella
Aquél que franquea esta puerta sin puerta
anda livremente entre el Cielo y la Tierra."*

Provérbio Chinês

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente ao Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi pela inestimável dedicação, orientação precisa e constante incentivo recebido durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Brasil pela acolhida dada pelo seu povo e pelo respaldo financeiro, através da bolsa de estudos concedida pela CNPq no âmbito do programa de intercâmbio cultural “Programa Estudante Convênio de Pós-Graduação” (Processo No. 190015/95-0).

Ao CNPq pelo auxílio financeiro dado através do projeto integrado No. 300.463/94-7.

Ao Prof. Michael Pohl (Ruhr-Bochum University) e a Creusot-Loire pela doação do SAF 2205 e do Uranus 52N⁺, respectivamente.

Ao Laboratório de Cristalografia do IF-USP, especialmente à Profa. Márcia C. de A. Fantini e aos técnicos Sérgio e Sandro, por todas as facilidades e colaboração prestada para a realização dos ensaios de difração de raios X. Aos Laboratórios de Microscopia Eletrônica do IF-USP e IPEN, em particular aos Profs. Waldemar Monteiro e Pedro Y. Kiyohara e aos técnicos Nildemar e Simone pelas facilidades e colaboração para a realização do estudo de microscopia eletrônica de transmissão.

A todas as dependências do PMT-EPUSP, os seus professores, técnicos e servidores, que facilitaram a realização deste trabalho. A Márcia, Paulão e Clélia pela sua colaboração.

Aos meus colegas da pós-graduação pela sua colaboração e amizade, em especial o Manoel e Juan.

A minha família, especialmente duas grandes mulheres, Luz Helena e Tatiana, pelo apoio incondicional.

Finalmente, quero agradecer a todos aqueles que, de certa maneira, ajudaram para que este trabalho fosse concluído.

CURRÍCULUM VITAE

1968	Nasceu, Medellín-Colômbia
1987 - 1992	Engenharia Mecânica Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colômbia
1991 - 1993	Auxiliar de Engenharia de Projeto D & F Ltda., Medellín-Colômbia
1993 - 1995	Engenheiro Projetista Integral S.A., Medellín-Colômbia
1995 - Presente	Estudante de Pós-Graduação Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil

PUBLICAÇÕES

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J.; BRANDI, S.D.; TANIGUCHI, C. Simulação da ZAC de uma solda multipasse de aços inoxidáveis duplex: Estudo da precipitação de fases e sua influência no desempenho da junta soldada. In: 23º Seminário de Inspeção de Equipamentos, IBP, Rio de Janeiro-Brasil, Setembro-Outubro, 1997 (trabalho aceito para apresentação).

BRANDI, S.D.; RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J. Precipitation of intermetallic phases in the HAZ of multipass welding of duplex and superduplex stainless steels. In: Duplex-97 International Conference, Nutpehn-Holanda, Outubro, 1997 (trabalho aceito para apresentação).

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J.; BRANDI, S.D. Estudo da precipitação de fases intermetálicas na ZAC de soldas multipasse de aços inoxidáveis duplex e superduplex. In: Anais, V Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - Inox'96, São Paulo-Brasil, Novembro, 1996.

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J.; BRANDI, S.D. Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção na soldagem de aço inoxidável duplex UNS S31803. In: Anais, XXII Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem, Blumenau-Brasil, Agosto, 1996.

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J. Cálculo e dibujo por computador de plantillas para el corte de laminas usadas en la fabricación de ductos. Trabalho de formatura, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 1992.

DISTINÇÕES E PRÊMIOS

Prêmio Lincoln Electric 1996 ao melhor trabalho de metalurgia da soldagem apresentado no XXII Encontro Nacional da Tecnologia da Soldagem, intitulado: Efeito da composição química do gás de proteção na soldagem do aço inoxidável duplex UNS S 13803. Autoria RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J.; BRANDI, S.D.

Melhor Estudante Graduado no Ano, Departamento de Engenharia Mecânica. Facultad Nacional de Minas - Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 1993.

Matrícula de Honra - Melhor Aluno do Departamento. Depto. Eng. Mecânica, Facultad Nacional de Minas - Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 1988, 1989, 1990, 1991.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RESUMO

“ABSTRACT”

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 FLUXO DE CALOR NA SOLDAGEM.....	3
2.1.1 Eficiência Térmica do Processo de Soldagem	3
2.1.2 História Térmica.....	3
2.1.3 Fluxo de Massa e Calor na Poça de Fusão.....	5
2.1.4 Modelos de Fluxo de Calor na Soldagem	7
2.1.5 Espessura da Chapa	9
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX LAMINADOS.....	10
2.2.1 Microestrutura.....	12
2.2.2 Propriedades Físicas	16
2.2.3 Propriedades Mecânicas.....	17
2.2.4 Resistência à Corrosão	18
2.2.5 Aplicações dos AIDs	22
2.3 PRECIPITAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	23
2.3.1 Nitretos de Cromo - Cr_2N - CrN	26
2.3.2 Fase σ (Sigma)	30
2.4 SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	37
2.4.1 Técnica de Soldagem	37
2.4.1.1 Processos de Soldagem.....	38
2.4.1.2 Metal de Adição	38
2.4.1.3 Gases de Proteção	39
2.4.1.4 Energia de Soldagem.....	40
2.4.1.5 Outras Variáveis.....	41
2.4.2 Evolução Microestrutural dos AIDs Durante a Soldagem.....	42
2.4.2.1 Zona Afetada Pelo Calor (ZAC)	43
2.4.2.1.1 Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Elevada (ZACTE)	43
2.4.2.1.2 Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB)	46
2.4.2.1.3 Precipitação de Cr_2N	48
2.4.2.2 Zona Fundida (ZF)	50
2.4.3 Soldagem Multipasse dos AIDs	51
3. OBJETIVOS	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1 MATERIAIS	53
4.2 PARÂMETROS DE SOLDAGEM	54
4.3 DETERMINAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM.....	55
4.3.1 Medidas de Temperatura em Condições Reais de Soldagem.....	56
4.3.2 Correção Sistemática ao Modelo de Rosenthal	59

4.3.3 Determinação da Eficiência Térmica do Processo de Soldagem	59
4.3.4 Cálculo dos Ciclos Térmicos a Serem Simulados	59
4.4 SIMULAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM	60
4.4.1 Descrição do Simulador	60
4.4.2 Corpos de Prova	60
4.4.3 Linearização dos Ciclos Térmicos	61
4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	62
4.5.1 Preparação de Amostras	62
4.5.2 Medida da Fração de Ferrita com o Ferritoscópio	62
4.5.3 Preparação dos Corpos de Prova para Microscopia Ótica	63
4.5.4 Metalografia Quantitativa	63
4.5.4.1 Fração Volumétrica das Fases	63
4.5.4.2 Tamanho de Grão	64
4.5.4.3 Espessura das Lamelas	64
4.5.5 Extração de Precipitados	64
4.5.6 Difração de Raios X	67
4.5.6.1 Difrátômetro	68
4.5.6.2 Câmara de Debye-Scherrer	68
4.5.7 Microscopia Eletrônica	70
4.5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.5.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	70
4.6 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 MODELAMENTO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM	73
5.1.1 Identificação do Regime de Fluxo de Calor	73
5.1.2 Correção Sistemática ao Modelo de Rosenthal	80
5.1.3 Determinação da Eficiência Térmica do Processo de Soldagem	82
5.1.4 Comparação Entre os Resultados Experimentais e os Modelos	83
5.1.5 Cálculo dos Ciclos Térmicos a Serem Simulados	86
5.1.6 Linearização dos Ciclos Térmicos a Serem Simulados	89
5.1.7 Simulação dos Ciclos Térmicos de Soldagem	91
5.2 PRECIPITAÇÃO NA ZONA AFETADA PELO CALOR DOS AID	91
5.2.1 Caracterização dos Materiais Solubilizados	91
5.2.2 Caracterização Microestrutural dos Materiais Submetidos à Simulação Térmica	95
5.2.2.1 Microscopia Ótica	95
5.2.2.2 Extração de Precipitados	96
5.2.2.3 Difração de Raios X na Câmara de Debye-Scherrer	97
5.2.2.3.1 Análise Quantitativa	114
5.2.2.4 Microscopia Eletrônica	121
5.2.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	121
5.2.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	123
5.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	132
5.3.1 Ensaio de Corrosão Intergranular	132
5.3.2 Ensaio de Dobramento	137
6. CONCLUSÕES	141
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	143
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Ciclos térmicos de soldagem experimentados por diferentes pontos da junta soldada ⁽⁰⁾	4
Figura 2:	Repartição térmica em uma junta soldada ⁽⁷⁾	5
Figura 3:	Exemplo dos ciclos térmicos experimentados por um ponto da ZAC perto da raiz de uma solda multipasse topo-a-topo ⁽⁷⁾	5
Figura 4:	Efeito do padrão de fluxo mássico no formato da poça de fusão numa solda realizada com o processo GTAW. Efeito do gradiente de tensão superficial (g) no padrão de fluxo. Em (a) $d\mathbf{g}/dT$ positivo e em (b) $d\mathbf{g}/dT$ negativo ⁽⁸⁾	6
Figura 5:	Coordenadas adotadas para o modelo de fluxo de calor na soldagem.....	8
Figura 6:	Formato das isotermas através da espessura da chapa durante a soldagem. Em (a) com fluxo de calor predominantemente bidimensional, em (b) na condição intermediária e em (c) na condição tridimensional ⁽⁷⁾	10
Figura 7:	Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni ⁽⁰⁾	13
Figura 8:	Determinação da fração volumétrica de austenita em um AID em função da temperatura, para diferentes teores de N ⁽²⁶⁾	15
Figura 9:	Coeficiente de partição ($[x]_{\mathbf{a}}/[x]_{\mathbf{g}}$) típico dos elementos de liga para um AID solubilizado (1040-1090°C) e resfriado em água ⁽¹⁹⁾	15
Figura 10:	Variação do coeficiente de partição ($[x]_{\mathbf{a}}/[x]_{\mathbf{g}}$) dos elementos de liga com a temperatura, para os AIDs UR 45 e UR 52 N ⁺ ⁽¹⁹⁾	16
Figura 11:	Relação entre o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) e a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT) de alguns aços inoxidáveis duplex e austeníticos ⁽²⁷⁾	21
Figura 12:	Esquema da concentração de cromo na interface ferrita/austenita que contem um carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ou um nitreto. Em (a) região sensibilizada e em (b) não sensibilizada.....	22
Figura 13:	Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AIDs ⁽²⁰⁾	24
Figura 14:	Efeito do teor de nitrogênio e da fração de ferrita na quantidade de Cr_2N precipitado na ZAC de um AID ⁽⁹³⁾	28
Figura 15:	Relação entre a energia absorvida no ensaio Charpy (273 K) e a quantidade de nitretos de corpos de prova extraídos da ZAC de um AID ⁽⁹³⁾	29
Figura 16:	Diagrama TTT de precipitação de fase sigma no AID UNS S31803 ⁽⁶⁾	31
Figura 17:	Mecanismo de decomposição eutetoide da ferrita. Em (a) crescimento competitivo da estrutura $M_{23}C_6/\mathbf{g}$; em (b) morfologia final da estrutura $M_{23}C_6/\mathbf{g}$; em (c) nucleação e crescimento da estrutura $\mathbf{s}/\mathbf{g}$ ⁽⁶⁴⁾	32
Figura 18:	Variação do teor de cromo na ferrita ao redor de uma partícula de fase sigma, precipitada em um AID UNS S31803 ⁽⁵⁴⁾	36
Figura 19:	Diagrama TTT de precipitação de diversas fases intermetálicas e $\mathbf{a}'$ no AID UNS S31803 ⁽¹³⁶⁾	37
Figura 20:	Ábaco para estimar o tempo de resfriamento de 1200°C a 800°C em função da energia de soldagem e da espessura da chapa ⁽¹⁵⁶⁾	41
Figura 21:	Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID ⁽¹⁰²⁾	43
Figura 22:	Regiões de um ciclo térmico de soldagem da ZACTE ⁽¹⁶²⁾	44

Figura 23:	Regiões mais importantes de um ciclo térmico de soldagem na ZACTB. Em (a) a temperatura máxima acima de $T_{a/g}$ e em (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase.	48
Figura 24:	Efeito da energia de soldagem na precipitação de nitretos de cromo nas diversas regiões da ZAC de um AID e a sua relação com a taxa de corrosão. Em (a) ZACTE, em (b) ZACTB e em (c) o efeito da energia de soldagem na taxa de corrosão ⁽¹⁰¹⁾	49
Figura 25:	Geometria da junta soldada. Em (a) preparação da junta e em (b) a junta já executada.....	54
Figura 26:	Preparação das chapas para a medida de temperatura durante a soldagem.....	56
Figura 27:	Disposição dos termopares na chapa.....	57
Figura 28:	Arranjo experimental usado para medir temperatura durante a soldagem.....	58
Figura 29:	Esquema da linearização dos ciclos térmicos de soldagem.....	62
Figura 30:	Esquema do equipamento usado durante a dissolução.	66
Figura 31:	Sistema de filtração ⁽¹⁷⁹⁾	67
Figura 32:	Ciclos térmicos medidos durante a soldagem.....	74
Figura 33:	Variação da temperatura em função da profundidade do chanfro, para o termopar 1, a 5 mm da linha de centro e o termopar 2, a 10,25 mm da linha de centro do cordão de solda.	78
Figura 34:	Medida da variável “y” à que faz referência o modelo de Rosenthal modificado que desconta a profundidade da poça de fusão.	81
Figura 35:	Variação da eficiência térmica do processo de soldagem com a profundidade do chanfro. Dados calculados usando o MRM.	83
Figura 36:	Comparação entre o ciclos térmicos experimentais e os calculados segundo o modelo de Rosenthal e as modificações propostas.	85
Figura 37:	Ciclos térmicos a serem simulados, calculados com o MRM.	88
Figura 38:	Microestrutura do AID UNS S31803 solubilizado por 30 minutos a 1050°C e resfriado em água. Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30% _{vol} HNO ₃ . Aumento 350X.	92
Figura 39:	Microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado por 30 minutos a 1050°C e resfriado em água. Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30% _{vol} HNO ₃ . Aumento 350X.	92
Figura 40:	Espectro de difração de raios X do AID UNS S31803 no estado solubilizado.....	94
Figura 41:	Espectro de difração de raios X do AISD UNS S32550 no estado solubilizado.....	94
Figura 42:	Negativo dos filmes de difração de raios X das experiências 1 a 5. Material UNS S31803.	99
Figura 43:	Negativo dos filmes de difração de raios X das experiências 6 a 11. Material UNS S32550.	100
Figura 44:	Diagrama esquemático da cinética de precipitação isotérmica do nitreto de cromo e da fase sigma em um AISD. Em (a) uma visão geral da curva de cinética em (b) o detalhe do estágio inicial.	109
Figura 45:	Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 7.....	115
Figura 46:	Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 8.....	116
Figura 47:	Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 9.....	116
Figura 48:	Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 10.....	117

Figura 49: Fração volumétrica de Cr ₂ N precipitada no AISD UNS S32550 em função da energia de soldagem simulada.	118
Figura 50: Fração volumétrica de Cr ₂ N precipitada no AISD UNS S32550 em função do $Dt_{(700-950^{\circ}C)}$	120
Figura 51: Microestrutura dos AIDs solubilizados. Em (a) AID UNS S31803 e em (b) AISD UNS S32550. MEV - Imagem por elétrons secundários. Ataque eletrolítico. Aumento 1200X.	121
Figura 52: Microestrutura do AID UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MEV - Imagem por elétrons secundários. Ataque eletrolítico.	122
Figura 53: Microestrutura do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MEV - Imagem por elétrons secundários. Ataque eletrolítico.	123
Figura 54: Microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado. MET - Imagem em campo claro. Aumento 40000X.	124
Figura 55: Microestrutura do AID UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Aumento 23000X.	125
Figura 56: Partículas de Cr ₂ N precipitadas no contorno de grão a/a do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento 30000X.	126
Figura 57: Partícula de Cr ₂ N precipitadas no contorno de grão a/a do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Aumento 176000X.	127
Figura 58: Partícula de Cr ₂ N precipitadas na interface a/g do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento 176000X.	128
Figura 59: Espectro de energia dispersiva correspondente à micro-análise química por EDS da partícula de Cr ₂ N mostrada na Figura 58.	129
Figura 60: Partícula de fase sigma precipitada na interface a/g do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento 80000X.	130
Figura 61: Espectro de energia dispersiva correspondente à micro-análise química por EDS da partícula de fase sigma mostrada na Figura 60.	131
Figura 62: Microestrutura do AID UNS S31803 solubilizado submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.	133
Figura 63: Microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.	133
Figura 64: Microestrutura do AID UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.	134
Figura 65: Microestrutura do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,4 kJ/mm, submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.	135
Figura 66: Microestrutura do AISD UNS S32550 simulado termicamente com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, submetido ao ensaio de	

	corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.....	136
Figura 67:	Superfície externa dos corpos de prova de dobramento dos AIDs no estado solubilizado. Em (a) o AID UNS S31803 e em (b) o AISD UNS S32550. MEV - Imagem de elétrons secundários e retroespalhados.....	138
Figura 68:	Superfície externa dos corpos de prova de dobramento dos AIDs simulados com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Em (a) o AID UNS S31803 e em (b) o AISD UNS S32550. MEV - Imagem de elétrons secundários e retroespalhados.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex laminados ⁽¹⁹⁻²⁰⁾	12
Tabela 2: Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis.....	17
Tabela 3: Valores típicos de propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex ⁽²⁷⁾	17
Tabela 4: Aplicações industriais dos AIDs (Adaptado das referências 27, -).....	23
Tabela 5: Fases observadas nos AIDs.....	25
Tabela 6: Efeito dos elementos de liga na precipitação da fase sigma.	34
Tabela 7: Composição química dos materiais utilizados (%).	53
Tabela 8: Parâmetros de soldagem a serem simulados.	55
Tabela 9: Parâmetros de soldagem usados nas soldagens reais.....	58
Tabela 10: Valores das propriedades físicas e outros dados referentes ao aço inoxidável austenítico AISI 304 ⁽⁻⁾	59
Tabela 11: Parâmetros usados na difração de raios X com o difratômetro.....	68
Tabela 12: Parâmetros usados na difração de raios X na câmara de Debye-Scherrer.....	69
Tabela 13: Resultados das experiências de medida de temperatura referentes ao primeiro passe.....	74
Tabela 14: Resultados das experiências de medida de temperatura referentes ao segundo passe.....	75
Tabela 15: Resultados das experiências de medida de temperatura referentes ao terceiro passe.....	75
Tabela 16: Variação da temperatura máxima medida na superfície inferior da chapa, em função da profundidade do chanfro.	77
Tabela 17: Adimensional t para as experiências de medida de temperatura.	79
Tabela 18: Eficiência térmica do processo de soldagem determinada a partir das temperaturas máximas medidas experimentalmente.	82
Tabela 19: Dados a serem usados com o MRM para calcular os ciclos térmicos que serão simulados.....	87
Tabela 20: Linearização dos ciclos térmicos a serem simulados.....	90
Tabela 21: Temperaturas máximas e $Dt_{(700-950^{\circ}C)}$, dos ciclos térmicos linearizados a serem simulados.....	90
Tabela 22: Caracterização da microestrutura das chapas dos AIDs.	93
Tabela 23: Resultados de Extração de Precipitados.....	97
Tabela 24: Indexação dos filmes correspondentes as experiências 5 e 11.....	101
Tabela 25: Indexação dos filmes correspondentes às experiências 1 e 6, dos AIDs UNS S31803 (Filme 1) e UNS S32550 (Filme 6) solubilizados.....	102
Tabela 26: Indexação dos filmes correspondentes as experiências 2, 3 e 4, do AID UNS S31803 submetido às simulações térmicas.....	103
Tabela 27: Indexação dos filmes correspondentes às experiências 7, 8, 9 e 10.....	103
Tabela 28: Fases identificadas nos filmes de difração de raios X.	106
Tabela 29: Parâmetros de rede das fases identificadas por difração de raios X. Aproximação por mínimos quadrados usando o método de COHEN apud CULLITY ⁽¹⁸²⁾	111
Tabela 30: Comparação dos parâmetros de rede medidos por difração de raios X, com os dados da literatura.	112
Tabela 31: Fração de Cr_2N no resíduo e no AISD UNS S32550 simulado termicamente.	117
Tabela 32: Estimativa da deformação máxima obtida nos corpos de prova de dobramento.	137

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AID:	Aço inoxidável duplex
AISD:	Aço inoxidável superduplex
a_{sr} :	Parâmetro do super-reticulado
a_{sc} :	Parâmetro da subcélula
ccc:	Cúbica de corpo centrado
CCPD:	Corrente contínua, polaridade direta
cfc:	Cúbica de face centrada
C_p :	Calor específico a pressão constante
C_T :	Comprimento da linha teste
d_i :	Tamanho de grão da fase i
E_a :	Energia efetivamente absorvida pela peça soldada
EDS:	Análise química por energia dispersiva.
ESW:	Soldagem por Eletroescória (<i>Electro-Slag Welding</i>)
E_t :	Energia total fornecida ao conjunto eletrodo-arco
TCST:	Trincamento por corrosão-sob-tensão
FCAW:	Soldagem com Arame Tubular (<i>Flux-Cord Arc Welding</i>)
f_γ :	Fração de γ na microestrutura da liga
f_α :	Fração de α na microestrutura da liga
GTAW:	Soldagem TIG (<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>)
GMAW:	Soldagem MIG/MAG (<i>Gas Metal Arc Welding</i>)
h:	Espessura da chapa
I:	Corrente
I/I_0 :	Intensidade relativa
i:	Denominação genérica de um tipo de fase
j:	Denominação genérica de um tipo de fase
JCPDS:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k:	Condutividade térmica
K_0 :	Função modificada de Bessel de segunda espécie e ordem zero
$K_{M(\alpha/\gamma)}$:	Coeficiente de partição do elemento M entre a ferrita e a austenita

	$K_{Cr(\alpha/\gamma)} = 1,24$
	$K_{Mo(\alpha/\gamma)} = 1,33$
	$K_{Si(\alpha/\gamma)} = 1,13$
L_i :	Espessura das lamelas da fase i
MRM:	Modelo de Rosenthal modificado
MET:	Microscópio(ia) eletrônico(a) de transmissão
MEV:	Microscópio(ia) eletrônico(a) de varredura
N_i :	Número de objetos i
N_{Li} :	Número de objetos i interceptados, por unidade de comprimento da linha teste ($N_{Li} = \frac{N_i}{C_T}$) ($N_{Li} = \frac{2 P_{Li/i} + P_{Li/j}}{2}$)
$N_{i/i}$:	Número de contornos de grão i/i interceptados
$N_{i/j}$:	Número de interfaces i/j interceptadas
p:	Profundidade do chanfro
PAW:	Soldagem com Plasma (<i>Plasma Arc Welding</i>)
P_G :	Número de pontos da grade teste
P_L :	Número de interceptos por unidade de comprimento de linha teste ($P_L = \frac{N}{C_T}$)
P_α :	Número de pontos sobre os grãos de ferrita
PRE:	Índice de resistência à corrosão por pites (<i>Pitting Resistance Equivalent</i>)
q_L :	Energia de soldagem líquida ($q_L = \frac{V \cdot I}{v} \eta$)
q_T :	Energia de soldagem total ($q_T = \frac{V \cdot I}{v}$)
R:	Distância da projeção do centro da fonte de calor na superfície da chapa ao ponto de interesse ($R = \sqrt{\xi^2 + y^2 + z^2}$)
r:	Distância da linha de centro do cordão ao ponto de interesse ($r = \sqrt{\xi^2 + y^2}$)
SAW:	Soldagem com Arco Submerso (<i>Submerged Arc Welding</i>)

SMAW:	Soldagem com Eletrodo Revestido (<i>Shield Metal Arc Welding</i>)
T:	Temperatura
T _c :	Temperatura crítica
T _o :	Temperatura de pré-aquecimento
TM:	Temperatura máxima
T _{α/γ} :	Temperatura em que as frações volumétricas de ferrita e austenita são as de equilíbrio
V:	Tensão
V _i :	Fração volumétrica da fase i
V _γ :	Fração volumétrica de austenita
V _α :	Fração volumétrica de ferrita
X _{Cr(α)} :	% de cromo na ferrita
X _{Mo(α)} :	% de molibdênio na ferrita
X _{Si(α)} :	% de silício na ferrita
X _{M(α)} :	% do elemento M na ferrita ($X_{M(α)} = X_M / [(f_γ / K_{M(α/γ)}) + f_α]$)
X _M :	% do elemento M na liga
X _(α) /X _(γ) :	Coeficiente de partição de um elemento de liga entre a ferrita e a austenita
ZAC:	Zona afetada pelo calor
ZACTB:	Zona afetada pelo calor submetida a temperatura baixa
ZACTE:	Zona afetada pelo calor submetida a temperatura elevada
%:	Porcentagem em peso
% _{atm} :	Porcentagem atômica
% _{vol} :	Porcentagem volumétrica
α:	Ferrita
γ:	Austenita
σ _{eq} :	Sigma Equivalente
η:	Eficiência térmica do processo de soldagem ($\eta = \frac{E_a}{E_t} = \frac{E_a}{V \cdot I}$)
ρ:	Densidade
Δt ₁₂₋₈ :	Tempo transcorrido durante o resfriamento entre 1200°C e 800°C

- $\Delta t_{(700-950^{\circ}\text{C})}$: Tempo de residência na faixa de temperatura entre 700 e 950 °C
- ξ : Coordenada na direção X com origem na fonte de calor ($\xi = x - vt$)
- λ : Difusividade térmica ($2\lambda = \frac{\rho \cdot C_p}{k}$)
- λ : Comprimento de onda
- v : Velocidade da fonte de calor
- $\Delta a/\Delta c$: Variação do parâmetro de rede de uma fase com a concentração de um elemento de liga nesta

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são materiais com um excelente desempenho, devido às suas sobressalentes propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão. Uma composição química adequada e microestrutura balanceada são as responsáveis por esta combinação de propriedades. No entanto, são estes mesmos fatores que os fazem especialmente susceptíveis à precipitação de fases intermetálicas, com efeitos maléficos no seu desempenho. Durante os ciclos térmicos de uma soldagem multipasse, a precipitação de intermetálicos é crítica.

Foi desenvolvido um método para simular os ciclos térmicos de uma solda multipasse. Usando este método, foi estudada a precipitação de nitreto de cromo e fase sigma na zona afetada pelo calor submetida a temperaturas abaixo de 950°C dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e S32550. Foram estudadas energias de soldagem na faixa de 0,4 a 1,0 kJ/mm.

Foi determinada mediante extração de precipitados, seguida de difração de raios X na câmara de Debye-Scherrer e microscopia eletrônica de transmissão, a precipitação de nitreto de cromo para energias de soldagem de 0,4 a 1,0 kJ/mm e de fase sigma para energias de soldagem de 0,6-1,0 KJ/mm, no UNS S32550. Já o UNS S31803 não apresentou precipitação alguma para as energias de soldagem estudadas.

Baseando-se nos resultados verifica-se que durante uma soldagem multipasse o UNS S31803 é menos propenso que o UNS S32550 à precipitação de intermetálicos na zona afetada pelo calor submetida a temperaturas abaixo de 950°C.

ABSTRACT

Duplex stainless steels belong to a group of high performance stainless steels regarding to corrosion and mechanical properties. These achievements are related to a suitable chemical composition and a balanced microstructure. During welding thermal cycles the microstructure changes and, consequently, corrosion and mechanical properties might be impaired due to a precipitation of intermetallic phases. This precipitation is an issue to be addressed for multipass welding.

It was developed a method for simulate the multipass welding thermal cycles. Using this method chromium nitride and sigma phase precipitation was studied in a simulated heat affected zone of multipass welding (three passes) of UNS S31803 and UNS S32550 duplex stainless steels with different heat inputs (0,4 to 1,0 kJ/mm). The HAZ simulated region was below 950°C maximum temperature.

Microstructural characterization of simulated samples showed discontinuous films of a precipitated phase at ferrite/ferrite grain boundaries and ferrite/austenite interfaces were observed only in a UNS S32550 duplex grade for all heat inputs simulated. This suggests that sigma phase and chromium nitride precipitation took place during sample thermocycling. X-ray diffraction in a Debye-Scherrer chamber of extracted precipitates and electron diffraction by TEM confirmed the presence of chromium nitrides for all range of heat input studied and sigma phase for heat input above 0,6 kJ/mm. On the other hand, microstructural analysis of UNS S31803 simulated samples did not present precipitation of intermetallic phases in the tested temperature range of HAZ. Based on these results, UNS S31803 is more resistant than UNS S32550 to intermetallic phases precipitation in multipass welding.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) surgiram na década de 30 e adquiriram uma certa importância comercial na década de 40. Dessas datas até os nossos dias estas ligas têm sofrido inúmeras modificações, que vão desde a sua composição química, até as tecnologias usadas na sua produção. Os AIDs modernos possuem uma excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, combinação que têm impulsionado o seu uso cada vez mais em ambientes altamente agressivos. Com o interesse de melhorar a resistência à corrosão, as ligas mais recentemente introduzidas no mercado, chamadas de aços inoxidáveis superduplex (AISDs), possuem uma maior quantidade de elementos de liga.

Uma grande parcela das aplicações dos AIDs está em equipamentos para a indústria de base, cuja fabricação envolve operações de soldagem. Se esta não for executada com os devidos cuidados, as vantagens dos AIDs sobre os aços inoxidáveis convencionais podem ser perdidas. Portanto, uma grande importância tem sido dada a este tema pela comunidade científica e pelos produtores destes aços. Os AIDs modernos têm sido desenvolvidos pensando-se na sua soldabilidade.

Diversos pesquisadores têm verificado a precipitação de nitretos de cromo na zona afetada pelo calor submetida a temperatura elevada (ZACTE) e tem estudado o seu efeito no desempenho da junta soldada. Por outro lado, a precipitação de nitretos de cromo e outras fases intermetálicas na zona afetada pelo calor submetida a temperatura baixa (ZACTB) de uma solda multipasse tem sido pouco estudada.

Portanto, este trabalho visa estudar a precipitação de nitretos de cromo e outras fases intermetálicas, principalmente fase sigma, na ZACTB de uma solda multipasse de um AID e um AISD.

O estudo da precipitação será realizado a partir de microestruturas simuladas. Para realizar esta simulação é necessário ter duas ferramentas básicas. A primeira delas é um modelo que permita a determinação dos ciclos térmicos de soldagem. A segunda é um equipamento que permita submeter os corpos de prova aos ciclos térmicos anteriormente determinados.

Como não existe na literatura um modelo simples para o cálculo dos ciclos térmicos de interesse neste trabalho, optou-se por fazer algumas modificações ao modelo analítico de Rosenthal de fluxo de calor na soldagem. Este modelo tem sido amplamente usado pela comunidade científica internacional, por ser bastante simples e dar uma aproximação razoável das condições reais.

Os ciclos térmicos de soldagem serão simulados com o uso do forno controlado por computador de um dilatômetro. Este procedimento de simulação permite obter corpos de prova com microestruturas homogêneas de regiões específicas da ZAC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FLUXO DE CALOR NA SOLDAGEM

Na soldagem a arco elétrico, o calor necessário para fundir os metais de base e de adição é gerado pelo arco elétrico. Esta energia determina não só o volume da poça de fusão como também o seu tempo de solidificação e as velocidades de resfriamento e temperaturas na junta soldada.

2.1.1 Eficiência Térmica do Processo de Soldagem

Nem toda a energia gerada pelo arco elétrico atinge o metal de base. Uma parte é dissipada para o meio circundante. Por este motivo define-se a eficiência térmica do processo de soldagem (η). Ela é a relação entre a energia efetivamente absorvida pelo metal de base (E_a) e a energia gerada pelo arco elétrico (E_t).

A eficiência térmica para o processo GTAW está entre 0,4 e 0,8⁽¹⁻⁶⁾. Esta dispersão de valores pode ser devido às diferenças nos arranjos experimentais. Alguns autores reportam que η diminui com o aumento da corrente de soldagem^(2, 4). Este efeito pode ser explicado por uma perda maior de energia pela superfície da peça soldada. Por outro lado, uma diminuição no comprimento do arco acarreta em um aumento de η ⁽¹⁾. De qualquer maneira, a influência dos parâmetros de soldagem em η do processo GTAW levam a variações sempre ao redor de 0,6.

2.1.2 História Térmica

A história térmica de uma junta soldada é composta pela repartição térmica e infinitos ciclos térmicos de soldagem. Esta é determinada pelas propriedades físicas do material, a temperatura inicial do metal de base, a geometria da junta, a energia de soldagem líquida e o formato da fonte de calor.

O ciclo térmico representa a variação da temperatura com o tempo, para um dado ponto da junta soldada. Ele está relacionado com a microestrutura nas diferentes regiões da junta soldada. A Figura 1 apresenta esquematicamente diversos ciclos térmicos e a linha tracejada une as temperaturas máximas de cada um dos ciclos. Percebe-se que, o ciclo térmico experimentado por um determinado ponto da junta soldada, depende entre outras coisas da sua posição relativa à fonte de calor.

Figura 1: Ciclos térmicos de soldagem experimentados por diferentes pontos da junta soldada⁽⁷⁾.

Por repartição térmica entende-se a variação da temperatura máxima dos ciclos térmicos em função da distância ao centro do cordão de solda. Ela determina a extensão da zona afetada pelo calor (ZAC). A Figura 2 apresenta esquematicamente a repartição térmica em uma junta topo-a-topo.

No caso de uma solda multipasse, a região da ZAC do passe de raiz (A) está sujeita a ciclos térmicos, conforme mostrado na Figura 3. Analisando-se a figura, percebe-se uma diminuição na temperatura máxima do primeiro para o

terceiro passe. Da mesma maneira, ocorre um aquecimento da chapa com a sequência de soldagem.

Figura 2: Repartição térmica em uma junta soldada⁽⁷⁾.

Figura 3: Exemplo dos ciclos térmicos experimentados por um ponto da ZAC perto da raiz de uma solda multipasse topo-a-topo⁽⁷⁾.

2.1.3 Fluxo de Massa e Calor na Poça de Fusão

Do ponto de vista de fluxo de calor, a região crítica de uma junta soldada é a poça de fusão. O fluxo de massa presente nesta região é suficiente para que fluxo de calor por convecção seja estabelecido. Se este fluxo de massa fosse isotrópico, como é no caso ideal de fluxo toroidal, o gradiente de temperatura na poça cairia, mas a distribuição de calor fora dela seria a mesma que na

condução pura. No entanto, o fluxo mássico na poça é anisotrópico e, portanto, o formato da poça é modificado.

Figura 4: Efeito do padrão de fluxo mássico no formato da poça de fusão numa solda realizada com o processo GTAW. Efeito do gradiente de tensão superficial (γ) no padrão de fluxo. Em (a) $d\gamma/dT$ positivo e em (b) $d\gamma/dT$ negativo⁽⁸⁾.

A movimentação do metal líquido na poça de fusão deve-se principalmente às forças tangenciais geradas pelo gradiente de tensão superficial (efeito Marangoni) e às forças eletromagnéticas que levam a um fluxo convergente instável, que tende a se transformar em toroidal. O sentido do fluxo gerado pelo efeito Marangoni depende da composição química do metal líquido. Geralmente nos aços este efeito leva a um fluxo divergente, mas a adição de elementos tensoativos, como S, Se ou O, pode inverter o sentido do fluxo. Outros fatores de menor peso que levam à movimentação da poça de fusão são a convecção devido às diferenças de temperatura, o arraste devido ao fluxo de gases e a pressão do arco elétrico. O resultado da interação das forças mencionadas pode levar a um fluxo convergente, divergente ou combinado. Devido ao fluxo de calor por convecção na poça de fusão, o padrão de fluxo mássico tem uma grande influência na transferência de calor. Da mesma maneira, o formato da poça de fusão é influenciado por ele, como mostrado na Figura 4⁽⁸⁻⁹⁾. Outro fator que tem uma influência importante na transferência de calor do arco para a poça de fusão é a distribuição da energia no arco elétrico. No caso do processo GTAW, esta

distribuição depende principalmente do ângulo de afiação do eletrodo de W e das propriedades termo-físicas do gás de proteção^(1, 10-11).

2.1.4 Modelos de Fluxo de Calor na Soldagem

Uma grande parte da energia do arco elétrico que atinge a peça que está sendo soldada é dissipada por condução através da mesma⁽¹²⁾. Contudo, uma pequena parte é perdida através da(s) superfície(s) da peça em forma de radiação e por convecção para a atmosfera que a circunda. A dissipação de energia por convecção só tem alguma importância no caso em que as chapas soldadas sejam muito finas⁽¹³⁾.

Devido a complexidade dos fenômenos envolvidos no fluxo de calor na poça de fusão, os modelos que visam descrevê-los são bastante elaborados. Já para o estudo da ZAC, são usados modelos analíticos simples de transferência de calor ou métodos numéricos.

A grande maioria dos modelos físicos de soldagem consistem em uma fonte de calor que se desloca em linha reta com velocidade constante, como mostrado na Figura 5. No começo e no final da soldagem tem-se um regime térmico transiente. Em algum momento após o começo do processo e antes do final, a distribuição de temperaturas é estacionária, ou em equilíbrio térmico, em relação às coordenadas móveis com origem no centro da fonte de calor⁽¹⁴⁾.

Para desenvolver um modelo analítico simples de fluxo de calor devido a uma fonte móvel, é preciso fazer as seguintes simplificações:

- Admitir a não existência de fontes e sumidouros de calor no interior do material (o calor latente de fusão não é levado em conta).
- Assumir que as propriedades físicas do material, isto é k e λ são independentes da temperatura.
- Assumir que a velocidade e potência da fonte de calor são constantes.

- Desprezar o aquecimento da peça por efeito Joule, a dissipação viscosa de energia na poça de fusão e a convecção na poça de fusão.

Figura 5: Coordenadas adotadas para o modelo de fluxo de calor na soldagem.

Com isso, a equação diferencial de fluxo de calor, em regime quase-estacionário, expressa em coordenadas cartesianas com origem no centro da fonte móvel é dada por:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -2\lambda v \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad \text{Equação 1}$$

ROSENTHAL⁽¹⁵⁾ propôs diversas soluções para esta equação. Entre elas, destacam-se as dadas para o fluxo bidimensional e tridimensional de calor, onde são desprezadas as perdas de energia por convecção e radiação através da superfície da chapa. Estas soluções permitem obter com uma boa aproximação as condições de fluxo de calor na soldagem de uma chapa fina ou grossa. No caso de fluxo bidimensional, assume-se que a fonte de calor é linear. Já para fluxo tridimensional ela é assumida como um ponto.

A resolução da Equação 1 para a soldagem topo-a-topo de chapas finas é feita assumindo-se que a temperatura é constante através da espessura da chapa. No regime quase-estacionário, a temperatura de um ponto que se encontra a uma distância r ($r = \sqrt{\xi^2 + y^2}$) da fonte de calor considerada linear, pode ser aproximada pela Equação 2.

$$T - T_o = \frac{q_L}{2\pi kh} e^{-\lambda v \xi} K_0(\lambda v r) \quad \text{Equação 2}$$

Dado que $K_0(\lambda v r)$ tende a $\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda v r}} e^{-\lambda v r}$ quando r tende a infinito, então a Equação 2 se transforma na Equação 3.

$$T - T_o = \frac{q_L}{2\pi kh} \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda v r}} e^{-\lambda v(\xi-r)} \quad \text{Equação 3}$$

Quando a soldagem é realizada em uma chapa grossa, que neste caso é considerada de espessura infinita, a temperatura de um ponto que se encontra a uma distância R ($R = \sqrt{\xi^2 + y^2 + z^2}$) da fonte de calor assumida pontual, pode ser aproximada pela solução da Equação diferencial 1 representada pela Equação 4.

$$T - T_o = \frac{q_L}{2\pi k} e^{-\lambda v \xi} \frac{e^{-\lambda v R}}{R} \quad \text{Equação 4}$$

2.1.5 Espessura da Chapa

A diferenciação entre chapa fina e grossa se faz em razão do fluxo de calor ser preponderantemente bidimensional ou tridimensional, respectivamente. No caso de soldagem de aços, LANCASTER⁽⁸⁾ propôs que, para chapas com espessura menor de 12 mm a fonte de calor deve ser tratada como linear e para espessuras maiores de 25 mm, como pontual. Para espessuras intermediárias a distribuição de temperaturas é similar à produzida pela combinação de fontes pontual e linear. Todavia, critérios deste tipo são muito vagos e não levam em conta outros fatores que determinam o tipo preponderante de fluxo de calor. Por esta razão foi definido o termo adimensional (τ) para uma chapa de espessura (h)⁽²⁾:

$$\tau = h \sqrt{\frac{\rho \cdot C_p (T_c - T_o)}{q_L}} \quad \text{Equação 5}$$

A chapa é considerada grossa quando $\tau > 0,9$ e fina para $\tau < 0,6$. Na condição intermediária de $0,9 > \tau > 0,6$ o fluxo de calor muda de preponderantemente

tridimensional em temperaturas elevadas, para bidimensional em temperaturas mais baixas. Uma divisão arbitrária entre chapa fina e grossa em $\tau=0,75$ não leva a erros superiores ao 15% no cálculo das velocidades de resfriamento. Na Figura 6 são mostrados os formatos das isothermas para estas três condições.

Figura 6: Formato das isothermas através da espessura da chapa durante a soldagem. Em (a) com fluxo de calor predominantemente bidimensional, em (b) na condição intermediária e em (c) na condição tridimensional⁽⁷⁾.

Como foi exposto, as condições de fluxo de calor na soldagem determinam os ciclos térmicos experimentados pelas diferentes regiões da junta soldada. Dependendo do material e do seu estado inicial, estes ciclos térmicos podem acarretar diversas mudanças microestruturais. Nos itens seguintes serão descritas as características gerais dos materiais usados neste trabalho e algumas das alterações na microestrutura que o processo de soldagem pode ocasionar neles.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX LAMINADOS

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são materiais baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Sua composição química e o processamento termo-mecânico conferem-lhes uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita. Estes aços são tipicamente ligas Fe - Cr (de 20 a 30%) - Ni (de 5 a

10%)⁽¹⁶⁾, com teores muito baixos de carbono (menores de 0,03%) e podem ter adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre⁽¹⁷⁾.

Os AIDs apresentam numerosas vantagens sobre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais. A resistência mecânica dos AIDs é aproximadamente o dobro da dos aços inoxidáveis austeníticos, isto combinado com uma boa tenacidade. Apresentam uma elevada resistência ao trincamento por corrosão-sob-tensão em cloretos, ao igual que à corrosão localizada. A sua soldabilidade é superior à dos aços inoxidáveis ferríticos^(16,18-19).

A origem destes aços se remonta a 1933 na França. No preparo de uma liga 18% Cr - 9% Ni - 2,5% Mo, estes teores foram levados a 20% Cr - 8% Ni - 2,5% Mo. O resultado foi um aço de matriz austenítica com uma elevada fração de ferrita. Posteriormente, esta liga foi objeto de estudo no Laboratório de Pesquisa “Unieux”, onde foi determinada a resistência desta liga bifásica ao ataque intergranular em diversos meios corrosivos. Já em 1940 tinha surgido uma nova família de aços inoxidáveis, com diversas ligas sendo estudadas, patenteadas e comercializadas na França, Suíça e USA⁽²⁰⁾.

A introdução de novas tecnologias de refino de aço nos anos setenta e o seu contínuo aprimoramento, tem permitido a redução dos elementos residuais e o controle das composições, incluindo o nitrogênio. Isto permitiu também um domínio bastante preciso das frações de ferrita e austenita na chapa, além do melhoramento da resistência à corrosão e da trabalhabilidade a quente. Assim, estes aços tomaram verdadeiro impulso nas duas últimas décadas⁽²⁰⁾.

Atualmente, a família dos AIDs conta no mercado com uma gama bastante ampla de ligas, tanto fundidas como laminadas. Na Tabela 1 são apresentados alguns dos AIDs laminados mais comuns.

NOBLE⁽¹⁶⁾ classifica os AIDs em quatro grupos:

- Fe-23Cr-4Ni-0,1N: AIDs de baixo custo, livres de Mo. São uma alternativa para os aços inoxidáveis AISI 304 e 316.

- Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N: Resistência à corrosão intermediária entre os aços AISI 316 e os superausteníticos do tipo 6%Mo + N.
- Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu: Também pode ter algumas adições de W. PRE na faixa de 30 a 39.
- Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu: Chamados de aços inoxidáveis superduplex (AIDs). Tem a mais elevada resistência à corrosão entre os AIDs e apresentam um PRE superior a 40.

Tabela 1: Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex laminados⁽¹⁹⁻²⁰⁾.

Designação Padrão		Designação do Fabricante	Composição Química Típica							PRE ^(a)
UNS	DIN		Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Outros	
S 31500	1.4417	3 RE 60, DP 1, VEW A903	18,5	5	2,7	0,07	-	-	1,5 Si	23
S 32404	-	UR 50	21	7	2,5	0,07	1,5	-	-	31
S 32304	1.4362	SAF 2304, UR 35 N	23	4	0,2	0,1	-	-	-	25
S 31803	1.4462	UR 45 N, SAF 2205, DP 8 UR 45 N ⁺	22	5	2,8	0,15	-	-	-	33
			22,8	6	3,3	0,18	-	-	-	36
S 31260	-	DP 3	25	7	3	0,16	0,5	0,3	-	37
S 32550	1.4507	UR 52 N, Ferralium 255 UR 47 N	25	6,5	3	0,22	1,5	-	-	38
			25	6,5	3	0,22	-	-	-	38
S 32550	1.4507	UR 52 N ⁺	25	7	3,5	0,25	1,5	-	-	41
S 32750	1.4410	UR 47 N ⁺ , SAF 2507 DP 3 W	25	7	3,8	0,28	-	-	-	41
			25	7	3	0,27	-	2	-	39
S 32760	1.4501	Zéron 100	25	7	3,5	0,24	0,7	0,7	-	40
		DTS 25.7NW	27	7,5	3,8	0,27	0,7	0,7	-	44
		DTS 25.7NWCu	25	7,5	4,0	0,27	1,7	1	-	42,5

Nota: a: PRE= Cr + 3.3 Mo + 16 N (Índice de resistência à corrosão por pites).

2.2.1 Microestrutura

A microestrutura típica de um AID laminado é formada por lamelas alternadas de ferrita (α) e austenita (γ), as quais são policristalinas. As suas fases em equilíbrio podem ser aproximadas usando uma seção vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A Figura 7 mostra esquematicamente em um diagrama pseudo binário 70%Fe-Cr-Ni, que a solidificação de um AID é completamente ferrítica. Na medida que avança o resfriamento, parte dessa ferrita se transforma, no estado

sólido, em austenita. Deste modo, na temperatura ambiente, tem-se a estrutura bifásica α/γ . Isto, se as condições de resfriamento impedirem a formação de outras fases que serão discutidas adiante.

O mecanismo de decomposição da ferrita em austenita nos AIDs depende da temperatura na qual esta se dá. Em temperaturas elevadas (650-1200°C), que é como acontece nas condições normais de fabricação dos AIDs, a austenita é formada por nucleação e crescimento e segue uma curva de cinética em “C”. Já em temperaturas mais baixas (300-650°C) a transformação é por um processo atérmico martensítico⁽²¹⁾. Durante todo o processo de crescimento e coalescimento a ferrita e a austenita apresentam uma orientação que vai desde a relação de orientação de Nishiyama-Wassermann⁽²²⁾ até a de Kurdjumov-Sachs^(21,23-25). No entanto diversos pesquisadores tem verificado que esta relação de orientação nem sempre é mantida^(24, 26).

Figura 7: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni⁽²⁶⁾.

A laminação a quente dos AIDs é realizada na região bifásica α/γ , na faixa de temperatura de 1000 a 1200°C. No caso dos AISDs, a temperatura de laminação pode ser de até 1300°C, onde eles ainda são bifásicos. O limite inferior da temperatura de trabalho a quente é limitada pela precipitação de fases

intermetálicas. Finalmente é efetuado um tratamento térmico de solubilização em temperatura variando de 1050 a 1150°C, seguido de um resfriamento rápido até a temperatura ambiente^(17, 20, 27). Com este processamento obtém-se uma microestrutura duplex α/γ nos AIDs modernos, onde a fração volumétrica típica de ferrita é de 40 a 45%. Esta fração é explicada pelo incremento dos teores dos elementos estabilizadores da austenita, visando um melhor controle da microestrutura da zona afetada pelo calor (ZAC) nas soldas^(19, 27).

A previsão da microestrutura dos AIDs é bastante difícil devido à grande quantidade de elementos de liga presentes, já que estes modificam o diagrama de fase do sistema básico Fe-Cr-Ni. Portanto, diversos pesquisadores desenvolveram trabalhos de formulação empírica que tentam prever as frações de austenita e ferrita presentes. Para isto os elementos de liga foram classificados como estabilizadores da ferrita (Cr, Mo, Si.....) ou da austenita (Ni, N, C, Cu....). Cada um destes elementos possui um fator de potência, que é proporcional ao seu efeito no balanço das respectivas fases. Desta forma, são determinados o Cromo e Níquel equivalentes (Cr_{eq} , Ni_{eq}).

No caso de estruturas brutas de fusão resfriadas rapidamente, como é o caso do metal de solda, é possível se ter uma aproximação da fração volumétrica de ferrita através de diagramas como os de SCHAEFFLER⁽²⁸⁾, DELONG^(29, 30), WRC-1992⁽³¹⁾ e SCHOEFER⁽³²⁾. Estes diagramas não são os mais adequados para serem usados com os AIDs laminados. Dessa maneira, foi desenvolvido por PRYCE; ANDREWS apud SOLOMON; DEVINE⁽¹⁷⁾ um diagrama do tipo “Schaeffler” para os aços inoxidáveis laminados a 1150°C.

Com o aumento dos teores de nitrogênio nos AIDs modernos, novos trabalhos para prever as frações de ferrita e austenita estão sendo desenvolvidos. Estes trabalhos são baseados em cálculos termodinâmicos e são verificados com resultados experimentais^(26, 33-34). Na Figura 8 pode ser visto o resultado dos cálculos termodinâmicos realizados por ATAMERT; KING⁽²⁶⁾ para determinar a

fração volumétrica de austenita em um AID (Fe-23,1%Cr-6,1%Ni-3,1%Mo-1,73%Mn-0,41%Si-0,017%C-0,165%N) em função da temperatura, para diferentes teores de nitrogênio.

Figura 8: Determinação da fração volumétrica de austenita em um AID em função da temperatura, para diferentes teores de N⁽²⁶⁾.

Como pode ser notado na Figura 7, a composição química da ferrita e da austenita em um AID são diferentes, isto é, tem-se uma partição diferente dos elementos de liga entre as duas fases. Coeficientes de partição típicos dos elementos de liga dos AIDs podem ser vistos na Figura 9. Por sua vez, esta partição depende da temperatura, como mostrado na Figura 10, onde os valores foram determinados por micro-análise química para duas ligas comerciais.

Figura 9: Coeficiente de partição ($[x]_{\alpha}/[x]_{\gamma}$) típico dos elementos de liga para um AID solubilizado (1040-1090°C) e resfriado em água⁽¹⁹⁾.

Conforme o exposto neste item, tanto a microestrutura como a composição química da ferrita e da austenita são função da temperatura e da velocidade de resfriamento.

Figura 10: Variação do coeficiente de partição ($[x]_{\alpha}/[x]_{\gamma}$) dos elementos de liga com a temperatura, para os AIDs UR 45 e UR 52 N⁺ ⁽¹⁹⁾.

2.2.2 Propriedades Físicas

A Tabela 2 apresenta as propriedades físicas dos AIDs comparadas com as dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. As características mais relevantes dos AIDs são o baixo coeficiente de expansão térmica, similar ao dos aços inoxidáveis ferríticos e a condutividade térmica maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 2: Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis.

Tipo	Grau UNS	Temp. [°C]	Módulo Young [GPa]	Calor Específico [J/kg.K]	Condutividade Térmica [W/m.K]	Coeficiente de Expansão Térmica Linear	
						Temp. [°C]	10 ⁻⁶ /K
Ferrítico	S 43000 ⁽¹⁹⁾	20	205	480	22	20-100	10
	S 44700 ⁽¹⁹⁾	20	205	480	21	20-100	10
Austenítico	S 30400 ⁽¹⁹⁾	20	205	520	16	20-100	16
	S 08904 ⁽¹⁹⁾	20	205	544	15	20-100	16
Duplex	S 31803 ⁽³⁵⁾	20	200	450	17	20-100	13,5
		100	190	450	18		
		200	180	500	19		
		300	170	550	20		
	S 32550 ⁽³⁶⁾	20	200	450	17	20-200	13,5
		100	190	450	18	20-300	14
		200	180	530	19	20-500	14,5
	S 32750 ⁽¹⁶⁾	20	200	470	16	20-100	13
		100	190	-	17		
		200	180	-	19	20-200	13,5
		300	170	-	20	20-300	14
		400	160	-	21	20-400	14,5

2.2.3 Propriedades Mecânicas

Conforme apresentado anteriormente os AIDs possuem uma excelente combinação de propriedades mecânicas, como pode ser visto na Tabela 3. O seu limite de escoamento é quase o dobro do valor para os aços inoxidáveis austeníticos, além de possuírem tenacidades comparáveis.

Tabela 3: Valores típicos de propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex⁽²⁷⁾.

Tipo	Grau UNS	Limite de Escoamento [MN/m ²]	Limite de Resistência [MN/m ²]	Alongamento [%]	Energia Absorvida no Ensaio Charpy V ^(a) [J]	Resistência à Fadiga ^(b) [MN/m ²]
Austeníticos	S 30400	210	515-690	45	>300	120 ± 120
Ferríticos	S 43000	205	450	20	-	-
Duplex	S 32304	400	600-820	25	300	245 ± 245
	S 31803	450	680-880	25	250	285 ± 285
	S 32750	550	800-1000	25	230	300 ± 300

Notas: a: Temperatura ambiente.

b: Tração cíclica.

Esta combinação de propriedades mecânicas só é mantida se a microestrutura do aço estiver balanceada. Dependendo da velocidade de resfriamento, e do tempo de residência em determinadas faixas de temperatura, pode ocorrer a precipitação de outras fases, além da ferrita e da austenita, levando à fragilização destes aços. Segundo a temperatura na qual acontece, a fragilização dos AIDs pode ser dividida em dois grupos:

- Fragilização de baixa temperatura: Normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300 a 500 °C, onde ocorre a chamada fragilização de 475 °C. Geralmente está associada à utilização do equipamento em serviço e desta forma limita a temperatura máxima de aplicação dos AIDs^(17, 19-20, 37).
- Fragilização de alta temperatura: Ocorre na faixa de temperatura de 600 a 1000°C, onde precipitam diversas fases intermetálicas (σ , χ , τ , R, Cr_2N ...). Este tipo de fragilização pode ocorrer durante a soldagem ou o tratamento térmico pós-soldagem.

2.2.4 Resistência à Corrosão

A ampla utilização que os AIDs vem tendo nas últimas décadas deve-se principalmente a sua excelente resistência à corrosão localizada (pites e frestas) e à corrosão-sob-tensão, aliada às propriedades mecânicas. No entanto, eles também são usados em aplicações onde a resistência à corrosão generalizada é necessária. Entre a grande variedade de AIDs disponíveis hoje no mercado, tem-se ligas com resistência à corrosão similar a alguns materiais como, os aços inoxidáveis austeníticos tradicionais, as ligas com teor de Mo elevado e mesmo algumas ligas à base de Ni⁽³⁸⁾.

A seguir são apresentados os aspectos mais relevantes da resistência à corrosão dos AIDs tratados por SOLOMON; DEVINE⁽¹⁷⁾, NILSSON⁽²⁷⁾, BERNHARSSON⁽³⁹⁾ e NICHOLLS⁽⁴⁰⁾ nas suas revisões bibliográficas sobre o tema.

A grande maioria das fases que precipitam nos AIDs são ricas em cromo e/ou molibdênio. Esta precipitação pode causar a diminuição dos teores destes elementos na matriz, e o que é mais sério ainda, a formação a sua volta de regiões estreitas, altamente empobrecidas nestes elementos. Assim, estas transformações de fase têm uma grande influência nos processos de corrosão e trincamento por corrosão-sob-tensão (TCST) dos AIDs.

Os AIDs são suscetíveis à corrosão por pites, similar aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A nucleação dos pites ocorre em locais preferenciais, como as interfaces α/γ . Nestes locais, podem estar presentes sulfetos ou ocorrer a precipitação de fases que produzem regiões empobrecidas em cromo. A presença de sulfetos pode ser controlada pelo processo de fusão e refino do aço. Já a precipitação de fases dependerá da história térmica do material durante o seu processamento ou durante a fabricação de equipamentos.

A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis depende fortemente da composição química da liga, principalmente dos teores de Cr, Mo e N. Foram desenvolvidas diversas relações empíricas, definidas como índice de resistência à corrosão por pites (PRE ou PREW). Estas relações são apresentadas a seguir⁽⁴⁰⁾:

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

Equação 6

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 30\% \text{N}$$

Equação 7

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

Equação 8

A Equação 6 é normalmente usada nos aços inoxidáveis austeníticos, mas pode ser usada com cautela nos AIDs. Como a austenita é a fase menos resistente à corrosão por pites nos AIDs, a Equação 7 foi formulada levando-se em conta o efeito benéfico do N nesta propriedade e a pronunciada partição deste elemento para a austenita. Da mesma maneira a Equação 8 é utilizada nos AIDs ligados

ao W, graças ao efeito marcante deste elemento na resistência à corrosão por pites. Devido a partição dos elementos de liga entre as duas fases nos AIDs, é necessário considerar separadamente o PRE da austenita e a ferrita.

A Figura 11 apresenta a relação linear que existe entre o PRE e a temperatura crítica de corrosão por pites (CPT), para diferentes aços duplex e austeníticos. Verifica-se também nesta figura que a resistência à corrosão por pites depende, basicamente, da composição química da liga e não da relação ferrita/austenita de equilíbrio.

Os AIDs apresentam uma resistência à corrosão-sob-tensão superior aos aços inoxidáveis austeníticos⁽⁴¹⁻⁴²⁾. Tanto a composição química como a microestrutura destas ligas tem uma influência marcada na sua resistência ao TCST. Este aumento na resistência ao TCST é devido à presença da ferrita. Esta interage eletroquímica e mecanicamente com a austenita, reduzindo a suscetibilidade ao trincamento⁽¹⁷⁾.

Nos aços inoxidáveis, a corrosão intergranular ocorre pelo empobrecimento de cromo na região adjacente a os precipitados ricos neste elemento. Estes são geralmente carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou nitretos.

Figura 11: Relação entre o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) e a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT) de alguns aços inoxidáveis duplex e austeníticos⁽²⁷⁾.

A excelente resistência à corrosão intergranular dos AIDs modernos, causada pela precipitação de carbonetos e nitretos, é devido a:

- As modernas tecnologias de refino, usadas na produção dos AIDs, que permitem a obtenção de ligas com teores extremamente baixos de carbono. Desta maneira, a precipitação de carbonetos é praticamente suprimida⁽²⁷⁾.
- O teor elevado de cromo nestas ligas. Para que a região empobrecida em cromo adjacente ao precipitado apresente uma velocidade de corrosão acentuada, o teor de cromo nesta deve estar abaixo de, aproximadamente, 12 %. Este fenômeno é chamado de sensitização. A região empobrecida em cromo em volta de um carboneto ou nitreto precipitado numa interface α/γ é diferente para a ferrita e a austenita, conforme mostra a Figura 12. Isto é consequência da partição diferenciada do cromo, carbono e nitrogênio entre a ferrita e a austenita, associada aos diferentes coeficientes de difusão destes elementos nestas duas fases. Do lado da austenita, devido ao menor coeficiente de difusão do cromo, a região empobrecida é mais estreita e com um teor mínimo de cromo menor que do lado da ferrita. Assim, este é o lado mais sensível à corrosão. Dependendo do teor de cromo do aço, das

condições de resfriamento e do tratamento térmico posterior, esta concentração mínima de cromo pode estar acima de 12 %. Desta maneira, o aço pode apresentar fases precipitadas nas interfaces α/γ e não estar sensitizado, conforme apresenta a Figura 12.b.

Figura 12: Esquema da concentração de cromo na interface ferrita/austenita que contem um carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ou um nitreto. Em (a) região sensitizada e em (b) não sensitizada.

2.2.5 Aplicações dos AIDs

Os AIDs tem sido utilizados principalmente nas indústrias de base, por exemplo, química, petroquímica, papel, celulose, geração de energia e plataformas oceânicas para prospeção de petróleo. No entanto, recentemente começaram a ser usados em outras áreas, como a de alimentos e farmacêutica. A Tabela 4 apresenta as principais aplicações industriais dos AIDs, sejam laminados ou fundidos.

Novas ligas para aplicações específicas vem sendo desenvolvidas. Entre estas pode-se mencionar, os AIDs de usinabilidade melhorada e as ligas endurecíveis por precipitação contendo Si, Ti e Al⁽¹⁹⁾.

Tabela 4: Aplicações industriais dos AIDs (Adaptado das referências 27, 43-48).

Setor Industrial	23Cr-4Ni-0,1Mo PRE = 25	22Cr-5Ni-3Mo PRE = 30-36	25Cr AID PRE = 32-40	25Cr AISD PRE > 40
Químico	Tubulações, instrumentação	Bombas, ventiladores, centrífugas, serpentinas para fusão de enxofre, tanques, trocadores de calor, reatores	Separadores de uréia, agitadores-reatores, trocadores de calor, vasos de pressão	Tubulações para evaporação de sal, bombas, sistemas de resfriamento com água do mar
Petro-químico	Reatores onde a carcaça é de aço carbono	Unidades de dessalinização, dessulfuração e destilação	Equipamentos de dessulfuração, carcaças de bombas	tubulações para ambientes contendo Cl ⁻ e HCl
Pape e Celulose	Pré-aquecedores dos digestores	Digestores em plantas de sulfato e sulfito, cilindros de pressão	Digestores, pré-aquecedores de digestores	Equipamentos de branqueamento
Geração de energia (nuclear e fóssil)	Aquecedores de água de alimentação, reaquecedores	Tubulações de injeção em fontes geotérmicas	-----	Trocadores de calor, sistemas em fontes geotérmicas, salinas marinhas
Petróleo e gás	Resfriadores, tubulações, sistemas de tensão, instrumentação	Estruturas, cabos de arame, tubulações de fluxo de gás natural, vasos de pressão	Campanas de mergulho, bombas, tubulações de gás, injeção de água do mar	Sistemas de resfriamento com água do mar, sistemas de tubulações contra incêndio, vasos de pressão, corpos de válvulas, equipamentos de perfuração marinha, bombas

2.3 PRECIPITAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Como já foi mencionado, além da ferrita e a austenita, outras fases podem precipitar nos AIDs numa faixa de temperatura de 300 a 1000°C. A exposição do material n estas temperaturas pode acontecer como resultado de condições de serviço, de ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos inadequados. Como é mostrado no diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) esquemático, apresentado na Figura 13, estas fases podem ser: fases intermetálicas (sigma, chi, nitretos, carbonetos etc.), austenita secundária (γ_2) e α' .

Com algumas poucas exceções, como é o caso de alguns AIDs endurecíveis por precipitação atualmente em desenvolvimento, a precipitação das mencionadas fases é indesejável.

Tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase precipitada.

Figura 13: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AIDs⁽²⁰⁾.

De todas as fases apresentadas na Figura 13, as que apresentam uma cinética favorável e/ou um efeito fragilizante mais acentuado, são:

- Os nitretos de cromo, que são normalmente encontrados nas soldas dos AIDs.
- A fase sigma, a qual causa grandes reduções na tenacidade dos materiais.
- A fase α' (fragilização de 475 °C), que por ser detectada após longos períodos de tempo em temperaturas tão baixas como 300°C, limita a máxima temperatura de aplicação dos AIDs.

A Tabela 5 resume as principais características de algumas das fases mais comuns que podem de precipitar nos AIDs.

Este trabalho é enfocado basicamente no estudo da precipitação em temperaturas relativamente elevadas e, por isto, as fases que precipitam nesta faixa de temperatura serão estudadas com mais detalhe a seguir.

Tabela 5: Fases observadas nos AIDs.

Fase (Fórmula química)	Est. Cristalina [Grupo espacial]	Parâmetro de rede [Å]	Faixa de temperatur a [°C]	Composição Química [%]					Ref.
				Fe	Cr	Ni	Mo	Outros	
Ferrita ^(a)	ccc [Im3m (229)]	a=2,86-2,88	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,05 N	27, 49
Austenita ^(a)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,58-3,62	-	55,5	27,0	10,0	3,6	0,54 N	27, 49
Austenita Secundária ^(a)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,539	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19 N	49, 50, 51, 52, 53
Nitreto ^(b) (Cr ₂ N)	hexagonal [P31m (162)]	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4,6	85,5	-	4,8	5,1 V N	54, 55
Nitreto ^(b) (CrN)	cfc [Fm3m (225)]	a=4,140	550-1000	5,8	83,1	-	9,3	1,8 Mn N	56, 57
π ^(b) (Mo ₁₃ Fe ₇ N ₄)	cúbica prim. [P4 ₃ 2 (213)]	a=6,47	500-600	28,4	34,9	2,8	33,9	N	58, 59
Carboneto ^(b) (M ₂₃ C ₆)	cfc [Fm3m (225)]	a=10,56-10,68	550-900	35	60	2	3	C	60, 61, 62, 63, 64, 65
Carboneto (M ₇ C ₃)	ortorrômbica [Pnma (62)]	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100	-	-	-	-	-	58
χ (Fe ₁₈ Cr ₆ Mo ₅)	ccc [I43m (217)]	a=8,920 a=8,862-8,878	400-950	48,2	26,7	3,3	21,8	-	58, 60, 66, 67, 68, 69
σ (FeCr)	tetragonal [P4 ₂ /mm (136)]	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-	60, 70, 71
ϵ (rica em Cu)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,615	400-650	-	-	-	-	Cu	72, 73, 74
G ^(c)	cúbica [Fm3m (225)]	a=10,9-11,6	300-500	16	25	26	16	14 Si	75, 76, 77
α' (α rica em Cr)	ccc [I4/m32/m]	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3 Si	23, 58, 75, 78
R (Fe ₂₈ Cr ₁₃ Mo ₁₂)	trigonal romboédrica	a=9,01 $\alpha=74^{\circ}30'$	550-800	44,8	25,6	-	27,8	1,8 Co	53, 79, 80, 81
	hexagonal [R3 (146:H)]	a=10,937 c=19,346							
τ (Fe-Cr-Mo)	ortorrômbica [Fmmm (69)]	a=4,054 b=3,436 c=2,867	550-650	43,4	23,9	5,9	22,8	3,6 Mn	82
Laves (Fe ₂ Mo)	hexagonal	a=4,73 c=7,72	650-815	-	-	-	-	-	60, 83

Notas: a: As composições da ferrita, austenita e austenita secundária são ilustrativas para a liga 25,66%Cr-9,24%Ni-3,8%Mo-0,26%N.
b: Medidos só os elementos metálicos
c: % atômica

2.3.1 Nitretos de Cromo - Cr₂N - CrN

Nos aços inoxidáveis que não tem na sua composição química elementos com uma elevada capacidade de formação de nitretos (Ti, Nb ou V), o limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o Cr₂N. Portanto, quando o teor de nitrogênio supera esse limite, a liga se torna termodinamicamente instável e nitretos podem precipitar entre 600 e 1050°C⁽⁸⁴⁾.

O Cr₂N foi reportado pela primeira vez por UHRLAUB e UFER apud SERVI; FORGENG⁽⁸⁵⁾ em 1859, sintetizado a partir de amônia e sais de cromo. Apresenta uma estrutura cristalina hexagonal ($a=4,760 \text{ \AA}$, $c=4,438 \text{ \AA}$), na qual os átomos metálicos adotam uma estrutura hexagonal compacta e os átomos não metálicos (N, C) ocupam a metade dos interstícios octaédricos. A minimização da energia de deformação proveniente do preenchimento destes interstícios leva à formação de um super-reticulado ($a_{\text{sr}}=a_{\text{sc}}\sqrt{3}$). A solubilidade do Fe e do Ni no Cr₂N são muito baixas. A sua dureza está próxima dos 1300 Vickers⁽⁸⁶⁾.

As relações de orientação adotadas entre o Cr₂N, a ferrita⁽⁸⁷⁾ e a austenita⁽⁸⁸⁾ são:

$$\begin{aligned} (0001)_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel (\bar{1}10)_{\alpha}, \quad [0\bar{1}10]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [001]_{\alpha}, \quad [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [110]_{\alpha} \\ \{0001\}_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel \{111\}_{\gamma}, \quad \langle 1100 \rangle_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma} \end{aligned}$$

A direção de crescimento do Cr₂N na ferrita depende da relação entre os parâmetros de rede do precipitado e da matriz, que muda com a temperatura. Em temperaturas elevadas (ao redor de 827 °C) a direção de crescimento é $\langle 113 \rangle_{\alpha}$ e em temperaturas mais baixas (ao redor de 527 °C) na direção $\langle 100 \rangle_{\alpha}$ ⁽⁸⁷⁾.

Os nitretos de cromo precipitam por nucleação e crescimento, seguindo uma curva de cinética em “C”. A nucleação se dá nas discordâncias, inclusões, contornos de grão (α/α e γ/γ) e interfaces (α/γ). A cinética de precipitação é

altamente dependente da temperatura, da composição química da liga e da sua história térmica.

O nitreto de cromo pode precipitar a partir da ferrita ou da austenita. Nos AIDs, bastonetes de Cr_2N , ou plaquetas de CrN precipitam a partir da ferrita⁽⁸⁹⁾. Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Se a quantidade de austenita formada for próxima do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará dissolvido nela. Como consequência, a quantidade de nitreto de cromo precipitado na ferrita é praticamente nula. Por outro lado, se a precipitação da austenita for retardada ou impedida, a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio, precipitando nitreto de cromo. No AID UNS S31803, ainda que as condições de resfriamento permitissem a formação da austenita, o Cr_2N é termodinamicamente estável a temperaturas abaixo de 900°C ⁽⁴⁹⁾.

Quanto à influência dos elementos de liga na cinética de precipitação dos nitretos nos AIDs, o Cr, Mo e W aceleram a sua cinética de precipitação. Da mesma maneira, o Mo e o W estendem o campo de precipitação destas fases para temperaturas mais elevadas⁽⁴³⁾. O Ni aumenta a fração de austenita, e portanto diminui e retarda a precipitação de nitretos. Já o efeito do N deve ser visto com maior cuidado. Como é um elemento fortemente austenitizante, pode retardar e diminuir a precipitação de nitretos^(90, 91). Mas, por um outro lado, este elemento faz parte do nitreto, e portanto pode ter o efeito contrário^(27, 92). A Figura 14 mostra a quantidade de nitreto extraído da ZAC de um AID (Fe-27,5%Cr-3,8%Mo-Ni-N) em função do teor de nitrogênio e da fração volumétrica de ferrita na liga⁽⁹³⁾. Observando a Figura 14 nota-se que, para uma dada fração volumétrica de ferrita, a quantidade de nitretos precipitados na ZAC aumenta com o teor de nitrogênio no aço.

A grande maioria dos autores reporta a precipitação do Cr_2N nos AIDs na faixa de temperatura de 700 a 900°C ^(27, 94). No entanto, a sua precipitação a 400°C

foi verificada na liga fundida CF8M (Fe-20%Cr-10%Ni-2%Mo-0,15%N) nas interfaces α/γ , após tempos de 30.000 horas. Esta precipitação converte-se em um outro tipo de fragilização a baixas temperaturas⁽⁹⁵⁾.

O CrN foi reportado por primeira vez em 1901 por FÉRÉE apud SERVI; FORGENG⁽⁸⁵⁾. Apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a=4,140 \text{ \AA}$ ⁽⁵⁶⁾. Ao contrário do Cr_2N , o CrN dissolve alguma quantidade de Fe⁽⁹⁶⁾.

Figura 14: Efeito do teor de nitrogênio e da fração de ferrita na quantidade de Cr_2N precipitado na ZAC de um AID⁽⁹³⁾.

Segundo CROSS apud HERTZMAN et al.⁽⁵⁷⁾, provavelmente condicionada pelo pequeno desarranjo nas direções $\langle 110 \rangle_\alpha$ e $\langle 100 \rangle_{\text{CrN}}$, plaquetas de CrN precipitam nos planos cúbicos da ferrita, com a seguinte relação de orientação:

$$(001)_\alpha \parallel (001)_{\text{CrN}}, \quad [100]_\alpha \parallel [001]_{\text{CrN}}$$

No caso do AID UNS S31803, a qualquer temperatura o CrN é termodinamicamente menos estável que o Cr_2N e menos estável que a austenita em temperaturas abaixo de 820°C . Porém, a precipitação de placas de CrN foi verificada no interior da ferrita na ZAC de soldas desta liga^(57, 89) e em uma outra liga contendo Si (Fe-23%Cr-6%Ni-4%Si-0,1%N)⁽⁹⁷⁾. Segundo HERTZMAN et al.⁽⁵⁷⁾, a precipitação do CrN nestes AIDs pode ser explicada pela baixa energia

de ativação para a sua nucleação na ferrita, devido à relação de orientação favorável entre as duas fases.

A precipitação de nitretos de cromo pode levar à diminuição da resistência à corrosão dos AIDs, sendo que, ao redor destes precipitados pode-se iniciar corrosão localizada⁽⁹⁷⁻¹⁰¹⁾. O teor de cromo da matriz ferrítica adjacente aos nitretos é aproximadamente 3% menor que no restante da matriz⁽¹⁰¹⁾. Como a difusão do cromo na ferrita é facilitada, esta diferença tende a diminuir para velocidades de resfriamento menores durante a soldagem. Este pequeno empobrecimento em Cr não parece justificar totalmente a corrosão localizada gerada nestas regiões. Portanto, outros fenômenos como a corrosão galvânica entre a zona empobrecida e a matriz, o desarranjo interfacial nitreto-matriz ou os esforços internos, podem contribuir para que a corrosão localizada aconteça⁽¹⁰²⁾.

Figura 15: Relação entre a energia absorvida no ensaio Charpy (273 K) e a quantidade de nitretos de corpos de prova extraídos da ZAC de um AID⁽⁹³⁾.

As propriedades mecânicas dos AIDs também podem ser afetadas pela precipitação dos nitretos. Esta precipitação pode levar a uma redução significativa da tenacidade^(84, 93, 103-105). A Figura 15 apresenta a energia absorvida no ensaio Charpy de um AID (Fe-27,5%Cr-3,8%Mo-Ni-N) em função da massa de nitreto extraída da ZAC, para frações volumétricas de ferrita maiores que 70%_{vol}. Em corpos de prova Charpy de AIDs testados a baixas

temperaturas (-200, -20 °C), fraturas por clivagem tem sido observadas na presença de Cr_2N ⁽¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾. O trabalho de SIMMONS et al.⁽⁸⁸⁾ com um aço inoxidável austenítico mostrou que é necessária uma certa cobertura dos contornos de grão com Cr_2N para que a tenacidade seja sensivelmente afetada.

De uma maneira geral, devido as frações volumétricas menores, a presença dos nitretos de cromo nos AIDs é menos prejudicial que a de outras fases intermetálicas, como a fase sigma⁽¹⁰⁶⁾.

2.3.2 Fase σ (Sigma)

Em 1907 TREISCHKE; TAMMANN apud BLENKINSOP; NUTTING⁽¹⁰⁷⁾ sugeriram a formação de um composto no sistema Fe-Cr, cuja cinética de precipitação era bastante lenta. Em 1927, a partir de um estudo com ligas Fe-Cr-Ni, BAIN; GRIFFITHS⁽¹⁰⁸⁾ estabeleceram a existência de uma fase muito frágil, chamada de “constituente B” (*brittleness*). Posteriormente, em 1936 JETTE; FOOTE⁽¹⁰⁹⁾ denominaram este composto de fase sigma (σ).

A fase sigma não é exclusiva do sistema Fe-Cr. A sua existência tem sido verificada em inúmeros sistemas binários e ternários que contêm metais de transição^(70, 110). Possui uma estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial D_{4h}^{14} - $P4_2/mnm$ (No. 136), com 30 átomos por célula⁽⁷⁰⁾. Apresenta uma certa ordem, isto é, lugares cristalográficos específicos são preferidos por átomos de determinados componentes⁽¹¹¹⁾. Isto explica a sua dureza elevada (900-1000 Vickers)⁽¹¹²⁾ e a fragilidade na temperatura ambiente, devido à dificuldade para gerar discordâncias móveis⁽¹¹³⁾. É uma fase não magnética na temperatura ambiente, mas apresenta ferromagnetismo em temperaturas muito baixas⁽⁷⁰⁾.

A fase sigma que precipita nos AIDs baseia-se no sistema Fe-Cr. No entanto, dependendo da liga, também pode conter outros elementos como Mo, Ni, Si, Mn e W. Os parâmetros de rede da fase sigma $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$, estabilizada a 790 °C, são $a=8,7961 \text{ \AA}$ e $c=4,5605 \text{ \AA}$ ⁽¹¹¹⁾. Estes parâmetros podem variar em função da sua

composição química^(54, 110) e das condições de tempo e temperatura de precipitação⁽¹¹⁴⁾. Como exemplo, teores crescentes de Mo alteram os parâmetros de rede da fase sigma. Para um AID UNS S31803 a fase sigma precipitada apresenta parâmetros de rede, $a=8,879 \text{ \AA}$ e $c=4,588 \text{ \AA}$ ⁽⁵⁴⁾.

A faixa de temperatura de precipitação de fase sigma depende da composição química da liga. Geralmente encontra-se na faixa de temperatura de 600 a 1000 °C. Nos AIDs, a ferrita é termodinamicamente metaestável na faixa de temperatura de precipitação da fase sigma^(49, 115). A ferrita também possui um teor mais elevado dos elementos formadores de fase sigma (Cr e Mo). Dessa maneira, a precipitação da fase sigma dá-se principalmente pela decomposição da ferrita. Essa decomposição pode ocorrer através de uma reação eutetóide, formando sigma e austenita, esta última com teores mais baixos dos elementos Cr e Mo. A reação ocorre por nucleação e crescimento, apresentando uma curva de transformação em “C”. A Figura 16 mostra o diagrama TTT de precipitação de fase sigma no AID UNS S31803.

Figura 16: Diagrama TTT de precipitação de fase sigma no AID UNS S31803⁽⁶⁾.

Não é a difusão o fator principal no controle da precipitação da fase sigma, mas sim o rearranjo atômico em pequena escala para formar a complexa estrutura desta fase⁽¹¹⁶⁾. A nucleação da fase sigma tem sido objeto de inúmeras teorias.

SINGHAL; MARTIN⁽¹¹⁷⁾ sugeriram que a sua nucleação só ocorre em interfaces de alta energia. Já GOLDSCHMITH⁽¹¹⁸⁾ propôs uma transformação topológica do $M_{23}C_6$ em σ , onde haveria um rearranjo atômico para transformar o carboneto em sigma. Posteriormente foi verificado que dependendo do teor de C na liga, pode existir uma relação entre a precipitação do $M_{23}C_6$ e da σ , mas não da forma sugerida anteriormente. BLENKINSOP; NUTTING⁽¹⁰⁷⁾ verificaram que o $M_{23}C_6$ precipita primeiro que a σ , podendo retardar a sua nucleação. A Figura 17 apresenta esquematicamente um mecanismo de decomposição eutetóide da ferrita em uma interface α/γ . Na Figura 17(a) está representado o crescimento competitivo entre o $M_{23}C_6$ e a austenita, formados pela decomposição da ferrita. Também estão mostrados os caminhos de difusão dos elementos C, Cr, Mo e Ni. A Figura 17(b) mostra a morfologia final após a reação eutetóide $\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma$. A Figura 17(c) mostra uma reação eutetóide de decomposição da ferrita, formando sigma e austenita, a partir da nova interface α/γ ^(61, 64).

Figura 17: Mecanismo de decomposição eutetóide da ferrita. Em (a) crescimento competitivo da estrutura $M_{23}C_6/\gamma$; em (b) morfologia final da estrutura $M_{23}C_6/\gamma$; em (c) nucleação e crescimento da estrutura σ/γ ⁽⁶⁴⁾.

REDJAIMIA et al.⁽⁵³⁾ sugeriram que, após a precipitação de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão α/α , a fase sigma pode nuclear nas interfaces $\alpha/M_{23}C_6$. Porém, a maioria dos trabalhos que estudam a precipitação de sigma nos AIDs apresentam as interfaces α/γ como o local preferencial para a nucleação desta fase.

A relação de orientação adotada entre a sigma e a austenita é do tipo^(24, 61, 119):

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma, \quad [\bar{1} 10]_\gamma \parallel [\bar{1} 10]_\sigma$$

Devido ao pequeno desarranjo atômico que gera esta relação de orientação, a fase sigma nucleia epitaxialmente na austenita. Ela cresce para a ferrita sem adotar uma relação de orientação de baixa energia com esta fase^(24, 64).

A morfologia da fase sigma precipitada é resultante de uma reação eutetóide. Para temperaturas de transformação mais baixas, a morfologia é lamelar, decorrente do crescimento competitivo. Para temperaturas mais elevadas, a morfologia é não lamelar, produto de uma reação eutetóide divorciada⁽¹²⁰⁻¹²²⁾. Essa mudança de morfologia está associada ao potencial termodinâmico disponível para criar interfaces σ/γ . Em temperaturas mais elevadas o potencial termodinâmico é menor, devido a uma diminuição da supersaturação da ferrita com relação à precipitação de sigma⁽¹¹⁴⁾.

Os principais fatores que afetam a cinética de precipitação da fase sigma são:

- Composição química da liga.
- Frações volumétricas de ferrita e austenita.
- Deformação a frio ou a quente.
- Temperatura do tratamento térmico de solubilização.

A influência dos elementos de liga na cinética de precipitação da fase sigma nos AIDs tem sido bastante pesquisada. Na Tabela 6 são apresentados, resumidamente, o efeito dos principais elementos de liga na precipitação da fase sigma.

Para comparar qualitativamente a susceptibilidade dos AIDs quanto à precipitação fase sigma, NORSTRÖM et al.⁽¹²³⁾ propuseram a determinação do sigma equivalente (σ_{eq}).

$$\sigma_{eq} = X_{Cr(\alpha)} + 4,5 \cdot X_{Mo(\alpha)} + 1,5 \cdot X_{Si(\alpha)} + \dots$$

Equação 9

Como pode ser visto na Equação 9, o cálculo do σ_{eq} é baseado na composição química da ferrita de um AID contendo Mo. Quanto maior o valor do σ_{eq} , maior a susceptibilidade da liga à precipitação da fase sigma.

Tabela 6: Efeito dos elementos de liga na precipitação da fase sigma.

Elemento	Efeito na cinética de precipitação	Efeito na quantidade e precipitada	Efeito na faixa de temperatura de precipitação ^a	Mecanismo de influência na cinética	Ref.
Cromo	acelera	aumenta	-	-	124
Molibdênio	acelera	aumenta	temp. maiores	-	70, 123-125
Níquel	acelera	diminui	-	Diminui a fração de α , com o que esta fase fica mais rica em Cr e Mo.	124, 126
Silício	acelera	-	temp. menores	-	70, 123, 125
Tungstênio	acelera	-	temp. menores e maiores	-	125
Vanádio	acelera	-	-	-	125
Titânio	acelera	-	-	-	125
Nióbio	acelera	-	temp. menores e maiores	-	125
Manganês	acelera	-	-	-	23, 127
Cobre	retarda	-	-	-	125
Nitrogênio	acelera retarda	diminui	-	Diminui a fração de α , com o que esta fase fica mais rica em Cr e Mo. Mas, para uma fração constante de α , ao aumentar o N, o Ni pode ser reduzido. Com isto a precipitação da σ é retardada.	93
Carbono	retarda	-	-	A precipitação de carbonetos ricos em Cr nas interfaces α/γ , pode retardar a precipitação da σ . Mas por um outro lado estes carbonetos podem ir a participar na nucleação da σ .	64, 70, 107

Nota: a: Os diversos elementos ampliam a faixa de precipitação da fase sigma para temperaturas maiores e/ou menores, segundo indicado.

A deformação plástica pode retardar^(107, 117) ou acelerar⁽¹²⁸⁻¹³⁰⁾ a precipitação da fase sigma. Somente a deformação plástica pode retardar a precipitação. O favorecimento da precipitação ocorre quando a deformação plástica é seguida de recristalização. A grande movimentação atômica produzida por este fenômeno promove a formação de núcleos de sigma.

O aumento da temperatura do tratamento térmico de solubilização faz com que cresça a fração volumétrica de ferrita. Com isto, a ferrita fica empobrecida em Cr e Mo, e a quantidade de interfaces α/γ é diminuída. Estes efeitos combinados retardam a precipitação da fase sigma^(23, 64, 93, 119, 128).

Resumindo, a cinética favorável de precipitação de fase sigma a partir da ferrita dos AIDs, deve-se a:

- Potencial termodinâmico elevado disponível na ferrita, devido ao seu enriquecimento nos elementos formadores da fase sigma;
- Grande quantidade de sítios para nucleação (interfaces α/γ);
- Crescimento favorecido da fase sigma na ferrita, onde a difusão é mais rápida que na austenita.

A precipitação da fase sigma reduz a resistência à corrosão dos AIDs. A presença desta fase pode aumentar a velocidade de corrosão de um AID em até oito vezes⁽¹²¹⁾. Quando submetido a ambientes ácidos (HNO_3 , H_2SO_4), o ataque preferencial da matriz empobrecida em Cr e Mo perto das partículas de fase sigma, tem sido uma das explicações mais comuns para este comportamento^(131, 132). Na Figura 18 é apresentada a variação da quantidade de Cr na ferrita, perto de uma partícula de fase sigma. Estas medidas foram feitas em um corpo de prova de um AID UNS S31803, solubilizado a 1030 °C, resfriado em água e envelhecido a 850 °C por 10 minutos. Devido ao baixo teor de Cr e Mo da austenita precipitada junto com a fase sigma, esta pode sofrer corrosão preferencial⁽¹⁷⁾. A resistência ao TCST também é reduzida pela precipitação de fase sigma⁽¹³³⁾. HOLT; NICHOLSON⁽¹³⁴⁾ sugeriram que a precipitação de pequenas partículas de fase sigma nas interfaces α/γ , geram elevadas energias de deformação nestes locais, favorecendo a corrosão.

As propriedades mecânicas dos AIDs também são seriamente prejudicadas com a precipitação da fase sigma. A precipitação de 25 a 30%_{vol} de fase sigma eleva a dureza de 250 para 450 Vickers⁽¹¹²⁾. O limite de escoamento e o limite

de resistência à tração aumentam ligeiramente, mas o alongamento pode cair de 40% para 7%, com a precipitação de sigma^(115, 135). A tenacidade também é bastante afetada pela precipitação da fase sigma. A precipitação de 1% de fase sigma, leva a energia absorvida no ensaio Charpy a cair a 50% do valor inicial⁽¹²³⁾.

Figura 18: Variação do teor de cromo na ferrita ao redor de uma partícula de fase sigma, precipitada em um AID UNS S31803⁽⁵⁴⁾.

Nos AIDs a fase sigma e o Cr_2N geralmente precipitam a partir da ferrita. Ambas são fases ricas em cromo e podem precipitar em lugares comuns, desta maneira, pode existir algum tipo de competição entre elas⁽¹⁰⁶⁾. Na Figura 19 é apresentado o diagrama TTT de precipitação de diversas fases no AID UNS S31803 solubilizado a 1050 °C por 2 horas e resfriado em água⁽¹³⁶⁾. Como mostra esta figura, a precipitação do Cr_2N começa bem antes que a da fase sigma.

Figura 19: Diagrama TTT de precipitação de diversas fases intermetálicas e α' no AID UNS S31803⁽¹³⁶⁾.

2.4 SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Grande parte das aplicações atuais dos AIDs envolve algum processo de soldagem. Por este motivo, a soldabilidade dos AIDs tem sido objeto de ampla investigação. Os AIDs modernos têm sido desenvolvidos para terem uma excelente soldabilidade. No entanto, existem alguns cuidados que devem ser tomados durante a soldagem, para preservar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão que estes materiais possuem.

2.4.1 Técnica de Soldagem

As práticas de soldagem usadas com os aços inoxidáveis austeníticos, como limpeza, uso de gás de purga, evitar a contaminação com aço carbono etc., devem ser usadas também com os AIDs. Além disso, a técnica de soldagem é voltada para manter a microestrutura balanceada na junta soldada e conseqüentemente, manter as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão o menos alteradas possível. Isso envolve tanto as mudanças de composição química na poça de fusão, como o controle da história térmica da junta.

2.4.1.1 Processos de Soldagem

Praticamente todos os processos de soldagem a arco convencionais podem ser usados na soldagem dos AIDs⁽⁴⁶⁾. O uso de processos com uma fonte de calor de alta densidade, como o feixe de elétrons ou o laser, tem a sua aplicação limitada. Nestes casos a formação da austenita é impedida devido as elevadas velocidades de resfriamento da junta^(6, 137). O mesmo acontece na soldagem por resistência e por atrito.

SAW com eletrodo em fita, ESW e soldagem por explosão têm sido utilizados para fazer revestimentos com AIDs^(16, 138, 139).

2.4.1.2 Metal de Adição

As velocidades de resfriamento registradas durante a soldagem podem ser tais, que a fração de ferrita na zona fundida (ZF) pode ser bastante elevada. Como consequência, ocorre uma diminuição da tenacidade e da resistência à corrosão. Portanto, o uso de adições com composição química igual ao metal de base é limitado à soldagem de alguns AISDs e a juntas que serão submetidas a tratamento térmico pós-soldagem^(16, 140).

Com o intuito de facilitar a formação de austenita na ZF, geralmente são usados metais de adição com um teor de Ni de 2,5 a 3,5% acima do metal de base. Por exemplo, para soldar o aço UNS S31803 (Fe-22%Cr-5,5%Ni-3%Mo) é utilizada uma adição do tipo Fe-22%Cr-9%Ni-3%Mo. Com o uso destas adições e o controle da diluição, os teores de ferrita podem ser mantidos ao redor de 50%. Caso ocorra um aumento exagerado de Ni na adição, este pode levar à precipitação de fases intermetálicas na ZF^(126, 141-143). O teor de austenita da ZF também pode ser controlado pela introdução de N na poça de fusão através do metal de adição. Além disso, com uma poça de fusão rica em N, evita-se que este elemento migre da ZAC para a poça de fusão. Portanto, o N da ZAC pode ser mantido no seu teor original, facilitando a formação de austenita^(89, 139, 144-145).

Ligas de Ni têm sido usadas para soldar AIDs, mas podem facilitar a precipitação de fases intermetálicas e a perda de nitrogênio da ZAC^(16, 145).

As adições devem garantir teores de C, P e S no metal de solda menores ou iguais aos do metal de base.

2.4.1.3 Gases de Proteção

O gás básico usado com os processos que precisam de proteção gasosa é o argônio. Para melhorar as condições da solda, este gás pode ser misturado com outros gases como He, N₂ ou CO₂. O He permite o aumento da velocidade de soldagem e a redução das emissões de O₃, mas o seu custo pode ser proibitivo, dependendo da aplicação^(146, 147). A adição de 1-10% em volume de N₂ ao gás tem como fim aumentar o teor de nitrogênio na ZF e manter o seu teor original na ZAC. Como o nitrogênio é um elemento de liga gamagênico, o seu aumento acarreta em uma fração volumétrica maior de austenita na ZF^(46, 148, 149). Além disto, o nitrogênio aumenta o potencial de ionização da mistura gasosa, estabilizando o arco elétrico^(150, 151). No caso de GMAW, a adição de CO₂ ao gás de proteção melhora a molhabilidade do metal líquido e estabiliza o arco. Porém, devido ao problema da introdução de carbono na ZF, misturas com mais de 5% em volume de CO₂ não devem ser utilizadas⁽¹⁴⁶⁾. O hidrogênio no gás de proteção melhora a penetração do cordão de solda, mas pode levar ao trincamento por hidrogênio e, portanto, não deve ser adicionado ao gás de proteção^(89, 146).

WIKTOROWICZ; CROUNCH⁽¹⁴⁷⁾ propuseram as misturas Ar-20%He-1,1%N e Ar-20%He-2,25%N para a soldagem GTAW de AIDs e AISDs, respectivamente. Já para soldagem GMAW, GEIPL⁽¹⁴⁶⁾ propõe a mistura Ar-2,5%CO₂.

Para a proteção da raiz é usado como gás de purga Ar, N₂ ou misturas destes gases.

2.4.1.4 Energia de Soldagem

Uma energia de soldagem elevada tende a produzir uma velocidade de resfriamento menor da junta. Como consequência, favorece a precipitação de austenita, equilibrando a microestrutura. Da mesma maneira pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas e o crescimento de grão, dependendo da temperatura máxima atingida. Uma energia de soldagem baixa acarreta em uma velocidade de resfriamento elevada. Assim, a precipitação de austenita é dificultada, produzindo uma fração elevada de ferrita. Neste caso ocorre a precipitação de nitretos de cromo na ferrita. Em ambos os casos tem-se uma severa diminuição na tenacidade e na resistência à corrosão do material. Portanto, tem sido propostas por diversos autores janelas operacionais baseadas na energia de soldagem. Porém, como a energia de soldagem não é o único fator que influi na microestrutura obtida, encontra-se na literatura uma grande dispersão entre os dados reportados^(142, 152-155). Em geral são sugeridos valores menores de energia de soldagem para os AISDs que para os AIDs.

A Figura 20 apresenta um ábaco para calcular o tempo de resfriamento entre 1200 e 800 °C (Δt_{12-8}) em função da espessura da chapa e da energia de soldagem⁽¹⁵⁶⁾. Nesta faixa de temperatura ocorre principalmente a precipitação da austenita, entre outras fases. Ele apresenta duas linhas tracejadas definindo tempos de resfriamento mínimos para o AID UNS S31803. O Δt_{12-8} menor foi proposto por HONEYCOMBE; GOOCH⁽¹⁵⁷⁾. A outra linha representa o tempo mínimo de resfriamento para produzir na ZF e na ZAC um teor de austenita superior a 20%, levando-se em conta as variações químicas normais neste material⁽¹⁵⁶⁾. Um outro estudo apresenta como recomendação geral para obter uma microestrutura balanceada na junta soldada de um AID, o uso de Δt_{12-8} na faixa de 4 a 15 s⁽¹⁵⁸⁾.

Figura 20: Ábaco para estimar o tempo de resfriamento de 1200°C a 800°C em função da energia de soldagem e da espessura da chapa⁽¹⁵⁶⁾.

2.4.1.5 Outras Variáveis

Geralmente o pré-aquecimento não é recomendado, mas algumas vezes é usado quando chapas grossas de um AID de baixo nitrogênio são soldadas com uma energia de soldagem baixa. No caso dos AIDs com alta liga, o pré-aquecimento pode prejudicar as propriedades da junta⁽¹⁶⁾. Quando for requisitado, a temperatura máxima recomendada é de 150°C⁽⁹¹⁾.

A temperatura entre passes deve ser a mais baixa possível a fim de evitar a precipitação de fases intermetálicas. A faixa de temperatura recomendada é de 60 a 150 °C quando se estiverem soldando AISD e de 150 a 200 °C no caso de AID^(16, 46, 91, 99, 159).

O tratamento térmico pós-soldagem não é muito comum, exceto quando soldadas chapas grossas com metal de adição de baixa liga ou sem ele⁽¹⁶⁰⁾. O aquecimento até a temperatura de tratamento deve ser bastante rápido. As

temperaturas recomendadas são de 1050-1100°C para os AIDs e de 1070-1120°C para os AISDs. Um tempo de 5-30 minutos são suficientes para dissolver os nitretos, carbonetos e demais fases intermetálicas que possam existir e para obter as frações adequadas de ferrita a austenita. O resfriamento posterior deve ser rápido para evitar a reprecipitação de fases intermetálicas⁽⁹¹⁾.

2.4.2 Evolução Microestrutural dos AIDs Durante a Soldagem

A estrutura obtida na ZF e na ZAC dependem entre outros fatores da história térmica a que é submetida cada uma destas regiões. Durante o processo de soldagem de um AID, no decorrer do aquecimento e do resfriamento, ocorrem mudanças microestruturais no material. Estas mudanças devem ser controladas de modo que as propriedades da junta soldada sejam as melhores possíveis. Conforme discutido anteriormente, este controle pode ser exercido através da composição química e da história térmica. A composição química da ZF pode ser mudada através do metal de adição e/ou da composição do gás de proteção. A história térmica determinará basicamente a microestrutura na ZAC dos AIDs e eventualmente, na ZF.

A Figura 21 apresenta algumas das modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID. Observando-se esta figura, notam-se 5 regiões na junta soldada: Zona fundida, zona parcialmente fundida, zona de crescimento de grão de ferrita, zona bifásica parcialmente transformada e zona bifásica similar ao metal de base. Não foi representada a precipitação de outras fases além da ferrita e a austenita.

Figura 21: Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID⁽¹⁰²⁾.

2.4.2.1 Zona Afetada Pelo Calor (ZAC)

O controle da microestrutura da ZAC dos AIDs é determinada pela repartição térmica e pelos ciclos térmicos nesta região. A repartição térmica determina as temperaturas máximas nos diversos locais da ZAC e também a extensão da ZAC. Os ciclos térmicos de soldagem estão associados às temperaturas máximas e às velocidades de resfriamento.

A ZAC dos AIDs pode ser dividida em duas sub-regiões^(102, 158): a submetida a temperaturas elevadas (ZACTE) e a submetida a temperaturas baixas (ZACTB). A primeira é delimitada pelas temperaturas solvus da ferrita e a temperatura solidus da liga, onde o aço duplex está completamente ferritizado. A segunda apresenta como limite superior a temperatura solvus da ferrita. Nesta região da ZAC o AID permanece no campo bifásico, porém, com diferentes frações volumétricas finais de austenita.

2.4.2.1.1 Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Elevada (ZACTE)

A largura da ZACTE é determinada pelos parâmetros de soldagem, a geometria da junta e a composição química do AID. Pela definição de ZACTE, a sua extensão está relacionada com a do campo monofásico no diagrama de

fases⁽¹⁶¹⁻¹⁶²⁾. Conforme apresentado na Figura 22 o ciclo térmico genérico na ZACTE pode ser dividido em três regiões. A região I descreve o aquecimento até a temperatura solvus. A região II representa a região do ciclo dentro do campo ferrítico. A região III consiste no resfriamento desde a temperatura solvus até a temperatura ambiente. Dentro de cada uma destas regiões acontecem transformações de fase diferentes e portanto, esta divisão facilita a sua apresentação.

Figura 22: Regiões de um ciclo térmico de soldagem da ZACTE⁽¹⁶²⁾.

Na região I a austenita transforma-se em ferrita, assistida pela difusão de elementos intersticiais e substitucionais. A cinética da dissolução da austenita depende da taxa de aquecimento. Se a velocidade de aquecimento for muito elevada, a dissolução da austenita é impedida, inclusive em temperaturas acima da solvus da ferrita^(102, 162). Alguns precipitados como nitretos, carbonetos, ou intermetálicos também podem dissolver durante o aquecimento, dependendo da taxa de aquecimento.

Na região II os precipitados e a austenita continuam dissolvendo, porém com a cinética acelerada pela temperatura mais elevada. No caso de que a velocidade de aquecimento não seja muito elevada, estas transformações se completariam, restando somente a ferrita. A partir deste momento os grãos de ferrita começam a crescer e coalescer. O tamanho de grão é proporcional ao tempo e a

temperatura que o material permaneça acima da temperatura solvus. Este tempo depende da energia de soldagem, da geometria da junta e da composição química da liga, que determina a temperatura solvus. Diversos modelos para prever o tamanho de grão na ZAC dos AIDs a partir do tempo acima da temperatura solvus ou do Δt_{12-8} , tem sido propostos^(102, 162-164). Este crescimento de grão pode levar a uma severa queda na tenacidade do material.

Durante o resfriamento na região III tem-se a precipitação da austenita, a partir da ferrita. Com altas velocidades de resfriamento a austenita precipitada nos contornos de grão da ferrita pode ser descontínua. À medida que a velocidade de resfriamento diminui, a austenita nos contornos torna-se cada vez mais contínua. A partir da saturação dos sítios para nucleação nos contornos de grão, a austenita cresce em direção ao centro do grão de ferrita, como austenita de Widmanstätten. Para velocidades de resfriamento menores pode precipitar austenita intragranular com morfologia de placas. Estas partículas podem ser nucleadas nas discordâncias ou nos contornos de subgrão da ferrita. Para temperaturas máximas maiores, a quantidade de austenita intragranular é menor⁽¹⁶²⁾. Devido as velocidades de resfriamento obtidas durante a soldagem, a precipitação da austenita é controlada principalmente pela difusão do N⁽⁵⁷⁾.

A quantidade e morfologia da austenita precipitada depende não só da velocidade de resfriamento, mas também da composição química da liga e do tamanho do grão. O teor de nitrogênio altera a posição da temperatura solvus da ferrita. Aumentando-se o teor de nitrogênio, aumenta-se a temperatura solvus⁽¹⁹⁾. Neste caso a precipitação da austenita começa em temperaturas mais elevadas, acarretando em uma maior quantidade de austenita de Widmanstätten. Por outro lado, diminuindo-se os teores de nitrogênio na liga, tem-se uma fração volumétrica maior de austenita intragranular⁽¹⁶⁵⁾.

O crescimento de grão acontecido na região II pode levar à diminuição da austenita formada durante o resfriamento. Isto, porque para grandes tamanhos

de grão ferrítico, será menor a área de contornos de grão para a nucleação da austenita, para um dado volume de material^(57, 152, 162). Esta relação de área de contorno de grão por volume é proporcional ao potencial químico para a nucleação da austenita.

Outras fases podem precipitar durante o resfriamento, como os nitretos, carbonetos e carbonitretos. A precipitação mais comum é a de Cr_2N ^(89, 90, 101), mas esta pode ser acompanhada de M_{23}C_6 e $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{N})_6$ ^(20, 83). Estas partículas precipitam nas interfaces γ/α , nos contornos de grão α/α ou nas discordâncias na ferrita. A cinética de precipitação destas fases depende basicamente da composição química da liga e do ciclo térmico experimentado.

A precipitação destas fases depende também da fração volumétrica de austenita formada. Como a solubilidade do nitrogênio e do carbono é muito maior na austenita, ela retira uma grande quantidade destes elementos da matriz ferrítica. Assim a ferrita torna-se menos supersaturada nestes elementos e a quantidade precipitada de nitretos é menor.

A soldagem com uma energia muito elevada, pode produzir uma ZAC com tamanho de grão ferrítico bastante grande, podendo comprometer a tenacidade desta região. No caso contrário, tem-se uma fração volumétrica de ferrita muito elevada e, conseqüentemente, uma extensiva precipitação de nitretos. Assim, são comprometidas tanto a tenacidade como a resistência à corrosão da ZACTE^(44, 101, 152, 162, 166).

2.4.2.1.2 Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB)

Da mesma maneira que na ZACTE, para facilitar a apresentação das transformações de fase que ocorrem na ZACTB, pode-se delimitar algumas regiões no ciclo térmico. Entre a temperatura solvus da ferrita e a temperatura ambiente, que são as que delimitam a ZACTB, acrescenta-se a temperatura onde as frações volumétricas de ferrita e austenita são as de equilíbrio ($T_{\alpha/\gamma}$) e a

faixa de temperatura de precipitação de alguma fase de interesse. Dependendo da temperatura máxima atingida pelo ciclo térmico, podem ser delimitadas até duas regiões principais.

Na região I tem-se a dissolução parcial da austenita e, dependendo da velocidade de resfriamento, a sua posterior precipitação. Os grãos de austenita não dissolvidos inibem o crescimento de grão ferrítico⁽¹⁰²⁾. Durante o resfriamento, a austenita cresce continuamente, a partir das ilhas intergranulares de austenita que não foram dissolvidas⁽¹³⁷⁾. A fração de austenita nesta zona é maior que na ZACTE. Portanto, a precipitação intragranular de nitretos é significativamente reduzida. No entanto, quando a velocidade de resfriamento supera um certo valor crítico, a resistência à corrosão localizada desta região pode ser afetada. Neste caso, o ataque inicia-se principalmente nos contornos $\alpha/\alpha^{(101)}$.

A região II é delimitada pelas temperaturas máxima e mínima de precipitação de alguma fase de interesse. A precipitação desta fase depende da cinética da transformação e do tempo de permanência nesta faixa de temperatura.

A Figura 23 apresenta um exemplo dos ciclos térmicos em duas zonas na ZACTB. Na primeira zona a temperatura máxima foi acima da $T_{\alpha/\gamma}$. Neste caso pode-se distinguir as duas regiões do ciclo térmico. Já o segundo ciclo térmico representa uma zona da ZACTB onde a temperatura máxima está compreendida dentro do intervalo de precipitação da fase de interesse. Neste caso tem-se somente a região II do ciclo térmico.

Figura 23: Regiões mais importantes de um ciclo térmico de soldagem na ZACTB. Em (a) a temperatura máxima acima de $T_{\alpha/\gamma}$ e em (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase.

Baseando-se no que foi apresentado na Figura 23, a ZACTB pode ser dividida em uma zona onde ocorre a variação das frações volumétricas da ferrita e a austenita e uma outra onde estas frações permanecem constantes. Nesta última zona pode ocorrer a precipitação de nitretos e/ou outras fases intermetálicas. Isto, no caso em que a velocidade de resfriamento da junta soldada seja muito baixa ou que esta seja submetida a reaquecimento, por exemplo em uma soldagem multipasse. A precipitação destas fases ocorre nas interfaces α/γ ou nos contornos de grão α/α , conforme discutido anteriormente^(101, 145, 153, 158).

2.4.2.1.3 Precipitação de Cr_2N

Devido às diferenças microestruturais entre as diversas regiões da ZAC dos AIDs, a cinética de precipitação do nitreto de cromo muda de uma região para a outra. Para explicar este comportamento, UME et al.⁽¹⁰¹⁾ propuseram o modelo mostrado na Figura 24. A solubilidade do N e o C na ferrita é extremamente baixa quando comparada com a austenita. Portanto, a precipitação dos nitretos de cromo é altamente dependente da fração de austenita na microestrutura. Para energias de soldagem baixas, a ZACTE apresenta elevadas frações de ferrita, que se encontra supersaturada em N. Com isto, a curva em “C” de precipitação de nitretos é deslocada para tempos bastante curtos, o que leva a uma extensa precipitação nos contornos de grão α/α e no interior da ferrita. No caso de energias de soldagem muito altas, a formação da austenita na ZACTE é

facilitada, reduzindo drasticamente a quantidade de nitretos precipitados. Por outro lado, devido a elevada fração volumétrica de austenita na ZACTB, a curva em “C” de precipitação de nitreto encontra-se deslocada para tempos maiores. Porém, as velocidades de resfriamento baixas neste local permitem que a precipitação ocorra também nas interfaces α/γ , levando à sensitização desta outra região.

Figura 24: Efeito da energia de soldagem na precipitação de nitretos de cromo nas diversas regiões da ZAC de um AID e a sua relação com a taxa de corrosão. Em (a) ZACTE, em (b) ZACTB e em (c) o efeito da energia de soldagem na taxa de corrosão⁽¹⁰¹⁾.

Os efeitos da precipitação de nitretos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão já foram discutidos. Contudo, deve-se mencionar que um aumento na energia de soldagem pode levar a uma diminuição da quantidade de nitretos de cromo precipitados na ZACTE, mas não à sua completa eliminação. Neste caso ocorre uma sensível melhora na resistência à corrosão. Segundo diversos pesquisadores, esta melhora deve-se principalmente não à diminuição na quantidade de precipitados, mas à redistribuição de cromo nas proximidades destes precipitados^(101, 167, 168). A Figura 24.c apresenta, esquematicamente, o efeito da energia de soldagem na taxa de corrosão.

Observando-se a Figura 24.c nota-se uma região (A) onde a sensitização é mais pronunciada. Esta região corresponde à sensitização da ZACTE de uma junta soldada executada com uma energia de soldagem baixa, como é mostrado na Figura 24.a. À medida que a energia de soldagem é aumentada, a resistência à corrosão intergranular da ZACTE é melhorada (B) devido à redistribuição do cromo e à redução da precipitação de nitretos. Para energias de soldagem muito elevadas ocorre a deterioração da resistência à corrosão intergranular (C) devido à precipitação de nitretos nas interfaces α/γ da ZACTB, como é apresentado na Figura 24.c. O efeito da energia de soldagem na sensitização de regiões da ZAC está também relacionado com outros tipos de corrosão, como a corrosão por pites e a corrosão-sob-tensão.

2.4.2.2 Zona Fundida (ZF)

Durante a solidificação da poça de fusão, o crescimento epitaxial a partir dos grãos de ferrita da zona parcialmente fundida, produzem uma estrutura colunar grosseira de grãos de ferrita na ZF. Assim, o tamanho de grão da ZACTE tem uma influência direta na microestrutura da ZF. Posteriormente, durante o resfriamento, similar ao que acontece na ZACTE, ocorre a precipitação da austenita e das demais fases possíveis. Os mecanismos das transformações em estado sólido dentro da ZF são basicamente os mesmos que na ZAC⁽¹³⁷⁾.

A ZF apresenta uma maior quantidade de austenita intragranular. Este fato pode ser explicado pela maior quantidade de inclusões na ZF, facilitando a nucleação deste tipo de austenita⁽⁵²⁾.

Conforme foi apresentado anteriormente, a composição química da ZF pode ser ajustada através do metal de adição e do gás de proteção, junto com a diluição. Isto permite o controle da fração da austenita e, portanto, da precipitação de nitretos de cromo. Além disso, o controle do ciclo térmico não deve ser esquecido, principalmente quando são realizadas soldas autógenas ou com metal de adição com a mesma composição química do metal de base.

2.4.3 Soldagem Multipasse dos AIDs

Durante a soldagem multipasse, tanto a ZF como a ZAC são reaquecidas. Isto leva a mudanças microestruturais nestas duas regiões, que dependem da microestrutura gerada em cada região, pelos ciclos térmicos precedentes.

O aquecimento repetido da ZF e da ZAC pode levar à precipitação fases intermetálicas, como os nitretos, a fase sigma e a fase R^(103, 125, 152, 169-170). Por outro lado, diversos autores tem reportado o aumento da fração de austenita da ZAC quando a junta é reaquecida pelos passes sucessivos^(103, 145, 152, 171). O reaquecimento da ZACTE em temperaturas elevadas, pode levar ao crescimento da austenita intergranular e à precipitação de austenita intragranular. Da mesma maneira, os nitretos são parcial ou totalmente dissolvidos, gerando um aumento no teor de nitrogênio na matriz. Como resultado, a precipitação da austenita é favorecida. Já no reaquecimento em temperaturas mais baixas, ao redor de 900 °C, pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo tanto na ZACTE como na ZACTB^(52, 101-102, 162, 172).

O aumento do número de passes pode levar a uma melhora da resistência à corrosão da junta soldada quando usada uma energia de soldagem baixa. No caso da energia de soldagem ser elevada, a resistência à corrosão não muda com o número de passes^(101, 162).

Para obter uma resistência à corrosão ótima no passe de raiz de uma solda multipasse, recomenda-se o uso da técnica do passe frio. Esta técnica consiste no emprego de uma energia de soldagem alta no passe de raiz e uma baixa no segundo passe. Com isto, se obtém uma fração volumétrica elevada de austenita e pouca precipitação de nitretos, tanto na ZF como na ZAC do passe de raiz. Durante o reaquecimento do segundo passe, a precipitação de austenita intragranular, ou de outras fases, na ZF e ZAC do passe de raiz será diminuída^(145, 148, 173).

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Propor uma modificação ao modelo analítico de fluxo bidimensional de calor na soldagem, proposto por Rosenthal, de modo que este modelo possa ser utilizado no estudo da zona afetada pelo calor (ZAC) de uma solda multipasse.
- Verificar experimentalmente as modificações do modelo.
- Utilizar o modelo para simular a ZAC de uma solda multipasse dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32550, com diferentes energias de soldagem.
- Estudar a precipitação de fases intermetálicas (nitreto de cromo e fase sigma) na ZAC simulada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foi proposta e verificada experimentalmente uma alteração no modelo de fluxo de calor bidimensional, elaborado por Rosenthal, de forma que este possa ser utilizado no caso de soldas multipasse. O modelo modificado foi usado para determinar os ciclos térmicos de soldagem ocorridos na ZAC de uma solda multipasse de um AID. Posteriormente, empregando os ciclos térmicos anteriormente determinados, dois AIDs com composição química diferente foram submetidos a simulação térmica. A microestrutura dos corpos de prova simulados foi caracterizada.

4.1 MATERIAIS

As ligas utilizadas para fabricar os corpos de prova foram:

- AIDs de baixa liga, o UNS S31803 (*SAF 2205*) em forma de chapa de 2,0 mm de espessura.
- AIDs de alta liga, superduplex (AIDs), UNS S32550 (*Uranus 52N⁺*) em forma de chapa de 9 mm de espessura.

Tabela 7: Composição química dos materiais utilizados (%).

Designação UNS	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr	%Mo	%N	%Cu	%Ti	%Nb
S 31803	0,024	0,42	1,75	0,024	0,004	5,55	22,19	2,82	0,14	0,12	0,01	0,016
S 32550	0,018	0,25	1,18	0,018	0,001	6,37	25,19	3,63	0,25	1,55	-	-

A composição química destes materiais é apresentada na Tabela 7. As ligas utilizadas foram solubilizadas a 1050°C por 30 minutos e posteriormente resfriadas em água. Na caracterização foram usadas diversas técnicas de análise microestrutural e ensaios mecânicos e de corrosão, que serão descritos nos itens 4.5 e 4.6.

4.2 PARÂMETROS DE SOLDAGEM

Todo o trabalho experimental é baseado na simulação de microestruturas da zona afetada pelo calor de uma solda multipasse. Portanto, nesta seção serão definidas as condições de soldagem que foram simuladas.

A junta é topo-a-topo, com preparação de chanfro em V com raiz, em uma chapa de 6 mm de espessura. A geometria da junta simulada é mostrada na Figura 25. A solda é completada por três passes executados com o processo GTAW com adição. Durante a execução da junta soldada, nenhum dos parâmetros de soldagem, mostrados na Tabela 8, é mudado de um passe para o outro. Entretanto, com a finalidade de estudar a influência da energia de soldagem na precipitação, foram usadas quatro correntes diferentes.

Figura 25: Geometria da junta soldada. Em (a) preparação da junta e em (b) a junta já executada.

A altura dos passes foi calculada considerando-se que a área transversal dos três passes é igual. O que é lógico, já que a energia de soldagem se mantém constante. Além disso, o leve incremento na temperatura inicial da chapa de um passe para o seguinte, é compensado pela diminuição na eficiência térmica do processo, à medida que o chanfro fica menos profundo. Este fato foi verificado experimentalmente durante o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 8: Parâmetros de soldagem a serem simulados.

Processo	GTAW
Tensão	10 V
Tipo de corrente	CCPD
Intensidade de corrente	85 - 135 - 170 - 211 A
Velocidade de soldagem	2,11 mm/s
Energia de soldagem	0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,0 kJ/mm
Gás de proteção	Ar - 10 l/min
Temp. pré-aquecimento	25 °C
Temp. Interpasse (1º - 2º)	75 °C
Temp. Interpasse (2º - 3º)	100 °C

4.3 DETERMINAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM

Neste trabalho pretende-se estudar a ZACTB na superfície da chapa correspondente ao passe de raiz de uma solda multipasse. Esta região foi escolhida por ser crítica no que diz respeito ao reaquecimento. Além disso, por ficar na superfície da chapa, esta região é exposta ao ambiente de trabalho do componente, que no caso dos AIDs, geralmente é agressivo. Portanto, é o ciclo térmico desta região que se pretende determinar.

Conforme foi apresentado na introdução teórica, existe uma diversidade de modelos para o fluxo de calor na soldagem. A complexidade destes modelos aumenta à medida que estes representam melhor a realidade. No entanto, o modelo analítico exposto por ROSENTHAL⁽¹⁵⁾ é relativamente simples, e a sua aproximação da realidade em regiões fora da poça de fusão é boa. Portanto, este é o modelo que será adotado neste trabalho para a determinação dos ciclos térmicos de soldagem.

Para os parâmetros de soldagem e a geometria de junta utilizados, a solução mais adequada é a de fluxo de calor bidimensional. Mas, se este modelo fosse aplicado desta forma, o ciclo térmico experimentado por um determinado ponto da chapa dependeria somente de sua distância da linha de centro do cordão de solda. Com isto, os ciclos térmicos neste ponto durante a aplicação dos três

passes seriam basicamente iguais, pois só a temperatura inicial da chapa mudaria. Contudo, dadas as condições usadas, não é bem esse o caso. Isto é, o fluxo de calor tem uma pequena componente na direção normal à superfície da chapa.

Para verificar as condições do fluxo de calor no arranjo proposto, foram feitas medidas de temperatura durante soldagens reais. Com estes dados foi feita uma correção sistemática ao modelo escolhido, para as condições de interesse. A metodologia usada para isto é apresentada a continuação.

4.3.1 Medidas de Temperatura em Condições Reais de Soldagem

Foram utilizadas chapas do aço AISI 304 para fazer as medidas de temperatura durante a soldagem. Um trabalho recente de TERASAKI; GOOCH⁽¹⁷⁴⁾ mostrou que é adequado o uso deste material para o estudo do fluxo de calor durante a soldagem dos AIDs.

Assim, foram realizados cordões de solda sobre chapas de AISI 304 de 5,8 mm de espessura. Como é mostrado na Figura 26, nas chapas a serem soldadas foram usinados chanfros retangulares de 10 mm de largura e profundidade variável. Isto, para tentar reproduzir a mudança da profundidade do chanfro à medida que a junta é preenchida pelos diversos passes de soldagem. As chapas foram dimensionadas (150 x 150 mm) para garantir condições de regime quase-estacionário no centro da chapa e condições de chapa infinita durante o tempo de duração da experiência.

Figura 26: Preparação das chapas para a medida de temperatura durante a soldagem.

Para a medida da temperatura foram dispostos seis (6) termopares tipo K de 0,2 mm de diâmetro. Os termopares foram soldados por resistência à superfície da chapa e isolados com lã de alumina. A posição dos termopares na chapa é mostrada na Figura 27. A distância do termopar ao centro do cordão de solda foi medida com paquímetro para cada uma das experiências. Os termopares 2 e 3 foram posicionados dessa maneira para verificar se o regime de fluxo de calor na chapa é bidimensional.

Nota: Os termopares 1a, 2a, 1b e 2b são soldados na superfície inferior da chapa e os 3a e 3b na superfície superior da chapa.

Figura 27: Disposição dos termopares na chapa.

Para o registro da temperaturas foi usado o sistema para aquisição de dados por computador INTERDAT[®], desenvolvido na Universidade Federal de Santa Catarina.

Tabela 9: Parâmetros de soldagem usados nas soldagens reais.

Processo	GTAW
Tensão	10 V
Corrente	135 A - CCPD
Velocidade de soldagem	2,00 - 2,20 mm/s *
Energia de soldagem	0,613 - 0,675 kJ/mm *
Gás de proteção	Ar - 10 l/min
Temperatura de pré-aquecimento	19 - 34 °C *
Eletrodo (tipo - diâmetro)	EWTh-2 - 3,2 mm
Ângulo de afiação do eletrodo	60°
Diâmetro interno do bocal	12,8 mm (Número 4)

Nota: *: Determinada ou medida para cada ensaio.

Os parâmetros de soldagem utilizados são apresentados na Tabela 9. O equipamento de soldagem empregado é da marca HOBART, modelo VP-300-S. Para o controle automático da tensão do arco foi usado um AVC (*Automatic Voltage Control*) da JETLINE, modelo ALC 201. A chapa a ser soldada foi fixada e a tocha de soldagem foi montada em um sistema de deslocamento com velocidade regulável. A chapa foi isolada termicamente. Na Figura 28 é apresentado o arranjo experimental.

Figura 28: Arranjo experimental usado para medir temperatura durante a soldagem.

4.3.2 Correção Sistemática ao Modelo de Rosenthal

Como já foi exposto, devido a que o fluxo de calor não é puramente bidimensional, pensou-se em determinar a distância “y” a que faz referência a Equação 3 de uma outra forma. Além disto, foi levado em conta a mudança na eficiência térmica do processo de soldagem com o preenchimento do chanfro. Dessa maneira, foi determinado o modelo de Rosenthal modificado (MRM). No próximo capítulo serão discutidos os detalhes da modificação proposta.

4.3.3 Determinação da Eficiência Térmica do Processo de Soldagem

A partir da temperatura máxima medida em um determinado ponto da ZAC, aplicando o MRM, é possível determinar, indiretamente, qual seria a eficiência térmica do processo, de modo que as temperaturas máximas medida e calculada sejam a mesma⁽⁶⁾. Na Tabela 10 são apresentados os valores das propriedades físicas do aço AISI 304 utilizadas nestes cálculos.

Tabela 10: Valores das propriedades físicas e outros dados referentes ao aço inoxidável austenítico AISI 304^(175- 176).

Densidade [g/mm ³]	0,008
Condutividade térmica [J/mm.s.K]	0,0146
Calor específico a pressão constante (Determinado a 100 °C) [J/g.K]	0,5
Temperatura liquidus [°C]	1400

4.3.4 Cálculo dos Ciclos Térmicos a Serem Simulados

Após o estudo dos ciclos térmicos sofridos em diversas posições da ZAC do passe de raiz, foi selecionada a região que atinge uma temperatura máxima ao redor de 950°C no primeiro passe. O MRM mostrou que esta região é submetida por tempos consideráveis na faixa de temperaturas de 700 a 950°C, que é a faixa de temperatura de precipitação da fase sigma e do nitreto de cromo.

Usando o MRM foi determinada a região ZAC do passe de raiz que atinge a temperatura máxima mencionada, para cada uma das energias de soldagem

utilizadas. Uma vez determinada a região, são calculados os ciclos térmicos sofridos por esta durante os três passes. Deve-se notar que a eficiência térmica do processo usada no modelo foi determinada a partir dos dados experimentais. Foram usados os valores das propriedades físicas do AID UNS S31803 a 100 °C, que são as mesmas do AISD UNS S32550, apresentados na Tabela 2.

4.4 SIMULAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM

A simulação dos ciclos térmicos de soldagem foi feita em um dilatômetro. Os detalhes sobre o funcionamento do forno, que de aqui para frente será chamado de simulador, serão apresentados a seguir.

4.4.1 Descrição do Simulador

O simulador corresponde ao dilatômetro ADAMEL LOMARGY DT1000. Um computador controla o ciclo térmico que o forno realiza. O sistema de aquecimento por radiação alcança velocidades de aquecimento de até 200°C/s. A câmara do forno mantém um vácuo de 10^{-1} mbar durante o aquecimento. No resfriamento uma servo-válvula proporcional controla um jato de hélio que atinge diretamente o corpo de prova. Assim, são conseguidas velocidades de resfriamento de até 500°C/s.

O controle de temperatura do forno é feito através de um termopar tipo K com 0,06 mm de diâmetro, soldado por resistência na superfície do corpo de prova.

4.4.2 Corpos de Prova

Os corpos de prova utilizados no simulador são cilindros de 2 mm de diâmetro, por 13 mm de comprimento. Após a usinagem, eles foram encapsulados em tubos de quartzo e submetidos ao tratamento térmico de solubilização a 1050°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água. Posteriormente, os corpos de prova foram decapados para retirar as camadas mais grossas de óxido.

4.4.3 Linearização dos Ciclos Térmicos

Os ciclos térmicos calculados precisaram ser linearizados para poderem ser programados no simulador. Os critérios adotados para isto foram:

- A velocidade de aquecimento foi considerada constante até 627 °C (900 K).
- Desta temperatura para cima e durante todo o resfriamento o ciclo será aproximado por uma linha reta, em intervalos de 100 °C. Estes intervalos de velocidade de aquecimento ou resfriamento constante terão o seu começo e final em temperaturas múltiplo de 100 K. Isto com exceção do intervalo no qual se encontra a temperatura máxima (TM).
- A velocidade de resfriamento, ou aquecimento, dentro de cada um destes intervalos é definida como 100 dividido pelo tempo de duração do intervalo, em segundos. Isto em °C/s (K/s).
- A TM é definida como a média das temperaturas do ciclo a cada 0,05 s dentro do intervalo definido segundo o item anterior, no qual a TM se encontre.
- A velocidade de aquecimento de chegada na TM é a mesma do intervalo imediatamente anterior ao intervalo no qual se encontra a TM.
- A velocidade de resfriamento a partir da TM, dentro do intervalo onde se encontra a TM, é a mesma do intervalo imediatamente posterior ao intervalo no qual se encontra a TM.
- O tempo de manutenção na TM é o tempo total de duração desse intervalo, menos os tempos gastos para aquecer desde o limite do intervalo até a TM e para resfriar desde a TM até o limite do intervalo.
- Para economizar tempo durante a simulação, a partir dos 300 °C, o resfriamento é feito a 10 °C/s.

Para um melhor entendimento deste procedimento, um exemplo da linearização é mostrado na Figura 29.

Figura 29: Esquema da linearização dos ciclos térmicos de soldagem.

Como a velocidade de aquecimento máxima programável no simulador é de 200 °C/s, as velocidades superiores a esta foram programadas neste valor. Além disso, como o equipamento só permite a programação de valores inteiros de velocidade, os valores calculados foram arredondados.

4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Todas as técnicas de análise microestrutural empregadas tanto na caracterização dos materiais solubilizados como no estudo das amostras simuladas, são descritas a seguir.

4.5.1 Preparação de Amostras

O corte inicial a partir das chapas, antes do tratamento térmico de solubilização, foi realizado com serra mecânica usando óleo de refrigeração. Posteriores cortes foram realizados com disco de diamante.

4.5.2 Medida da Fração de Ferrita com o Ferritoscópio

Esta técnica foi usada para determinar a fração volumétrica de ferrita nos dois materiais no estado solubilizado. Os corpos de prova foram lixados até lixa grana 400, antes de se realizar a medida.

Foi usado o ferritoscópio FISCHER MP3, com sonda GAB1.3Dfe, calibrado para medida direta de fração volumétrica entre 0 e 100% de ferrita.

4.5.3 Preparação dos Corpos de Prova para Microscopia Ótica

Os corpos de prova para análise metalográfica foram montados a quente em baquelite e lixados até lixa de grana 1000. Em seguida foi realizado o polimento automático com pasta de diamante na seqüência 6, 3 e 1 μm de tamanho médio de partícula. Finalmente, foi realizado um polimento automático usando uma suspensão coloidal de sílica, com tamanho médio de partícula de 0,06 μm . Posteriormente, os corpos de prova foram atacados eletroliticamente em uma solução de 30%_{vol} de HNO_3 e 70%_{vol} água, com uma tensão de 0,5 a 0,75 V durante 4 a 6 minutos.

4.5.4 Metalografia Quantitativa

Toda a caracterização da microestrutura dos AIDs foi feita sobre um corte ao longo da espessura da chapa, paralelo à direção de laminação desta.

4.5.4.1 Fração Volumétrica das Fases

A fração volumétrica das fases foi determinada mediante a contagem de pontos pela superposição de uma grade, com 25 pontos ($P_G=25$), na imagem do microscópio ótico, em 40 campos diferentes. O parâmetro medido foi P_α , isto é o numero de pontos que estão sobre os grãos de ferrita. A fração volumétrica de ferrita (V_α) é dada pela Equação 10. Assumindo que a ferrita e a austenita são as duas únicas fases presentes, a fração de austenita (V_γ) é dada pela Equação 11.

$$V_\alpha = \frac{P_\alpha}{P_G}, \text{ onde } P_G = 25$$

Equação 10

$$V_\gamma = 1 - V_\alpha$$

Equação 11

4.5.4.2 Tamanho de Grão

O tamanho dos grãos de cada uma das fases foi determinado mediante a contagem do número de grãos (N) de cada uma das fases que interceptam uma linha teste de comprimento conhecido (C_T). Neste caso a linha teste foi um círculo. A contagem foi feita em 20 campos diferentes. O tamanho do grão da ferrita (d_α) e da austenita (d_γ) são dados pela Equação 12.

$$d_i = \frac{V_i}{N_{L_i}}$$

Equação 12

4.5.4.3 Espessura das Lamelas

A estrutura dos AIDs é lamelar se observada na direção em que as medidas de metalografia quantitativa foram feitas. A espessura destas lamelas foi determinada mediante a contagem do número de contornos de grão α/α ($N_{\alpha/\alpha}$) e γ/γ ($N_{\gamma/\gamma}$) e de interfaces α/γ ($N_{\alpha/\gamma}$) que interceptam uma linha teste de comprimento conhecido (C_T) colocada perpendicular à direção de laminação da chapa. A contagem foi feita em 30 campos diferentes. A espessura das lamelas de ferrita (L_α) e de austenita (L_γ) é dada pela Equação 13.

$$L_i = \frac{V_i}{N_{L_i}}$$

Equação 13

4.5.5 Extração de Precipitados

A fração volumétrica das fases precipitadas durante a simulação térmica foi bastante reduzida. Portanto, não é factível a sua identificação por difração de raios X, nos corpos de prova como ciclados. Mas, se a matriz for dissolvida, pode-se obter um pó com alta concentração das fases a serem identificadas. Neste caso a identificação destas fases mediante difração de raios X já é possível.

Para a dissolução química da matriz foi usada a técnica descrita por BURKE⁽¹⁷⁷⁾ cuja eficácia na extração de carbonetos, nitretos e outras fases intermetálicas já foi verificada, inclusive com AIDs^(6, 178). O procedimento usado foi:

Preparação das amostras: O material a ser dissolvido, uma massa de 2 a 4 g, é cortado em pequenos pedaços. No caso dos materiais ciclados termicamente, oito (8) corpos de prova simulados no dilatômetro, com aproximadamente 0,3 g cada um, foram usados sem cortar. Cada um destes pedaços de material foi lixado em papel de grana 400 e 600 e posteriormente, lavados com acetona no ultra-som. O procedimento mais comum⁽¹⁷⁸⁾ é fazer uma pre-dissolução usando o mesmo reagente que será usado na dissolução. Com isto são retiradas fases que podem ter sido formadas na superfície deformada. Mas, neste caso, tomou-se bastante cuidado durante o lixamento e a preocupação principal era com a eliminação dos óxidos formados na superfície. Estes óxidos não são dissolvidos pelo reagente utilizado na dissolução. Portanto, foi feita uma pre-dissolução durante 30 minutos, em 50 ml de solução decapante (10%_{vol} HF, 25%_{vol} HNO₃, 65%_{vol} de água destilada), a uma temperatura de 60°C.

Pesagem das amostras: O material seco foi pesado em uma balança com uma resolução de 0,0001 g. Este peso é o considerado como a massa inicial do ensaio.

Dissolução da matriz: Imediatamente após da pesagem, o material foi colocado para dissolver em um bécher de vidro de 400 ml de capacidade junto com 300 ml do reagente Berzelius (320 g CuCl₂+2H₂O, 280 g KCl, 20 g ácido tartárico, 1850 ml água destilada, 150 ml HCl) por 72 horas, a uma temperatura de 90°C. Durante todo o tempo a solução foi agitada simultaneamente por dois sistemas: um agitador por peixe magnético e um outro por vibração de alta frequência. Na Figura 30 pode ser visto um esquema da montagem usada durante a dissolução.

Figura 30: Esquema do equipamento usado durante a dissolução.

Filtragem da solução: Um filtro de membrana de PTFE de 50 mm de diâmetro, com uma abertura de poro de aproximadamente $0,2\ \mu\text{m}$ foi pesado na mesma balança usada para as amostras metálicas. Uma vez montado o sistema mostrado na Figura 31, procedeu-se à filtração da solução. O bécher contendo as partículas não dissolvidas e o sistema de filtração foram repetidamente lavados com uma solução 0,25 molar de HCl e posteriormente, com água destilada. O filtro de PTFE junto com as partículas não dissolvidas foi seco durante 5 horas na estufa a 180°C .

Figura 31: Sistema de filtração⁽¹⁷⁹⁾.

Pesagem do final: Após a secagem o filtro foi pesado na balança já mencionada. A diferença entre os pesos final e inicial do filtro é a massa de partículas extraídas do material.

A maior parte da ferrita não dissolvida foi retirada durante o processo de filtração com o “peixe magnético” do agitador. A quantidade retirada foi muito pequena, no entanto, esta massa foi pesada e levada em conta nos cálculos.

Cabe notar que foram usados tempos maiores para tentar dissolver totalmente as pequenas partículas de matriz que sobraram, mas foi em vão. Esta pequena quantidade de matriz não dissolvida é reportada por diversos autores^(177, 179, 180).

4.5.6 Difração de Raios X

Este ensaio permite a identificação das fases presentes no material. Foram usadas duas técnicas diferentes, a câmara de Debye-Scherrer e o difratômetro. O primeiro foi usado para identificar o pó resultante da extração de precipitados e o segundo para caracterizar os materiais solubilizados.

4.5.6.1 Difratorômetro

Corpos de prova dos materiais solubilizados, com uma área de aproximadamente 1 cm^2 , foram preparados da mesma forma que as amostras para microscopia ótica. Mas, no lugar de serem atacados, foram polidos eletroliticamente durante 15-30 segundos, com o eletrólito 78 ml de ácido perclórico, 100 ml de butilglicol, 120 ml de água destilada e 700 ml de etanol, com uma tensão de 30 V e a uma temperatura de -15°C . Esta preparação permitiu a eliminação da camada deformada da superfície das amostras, formada durante o lixamento e polimento mecânico.

Os ensaios foram realizados no difratômetro PHILIPS-PW1710 com o uso do monocromador. Os parâmetros usados no ensaio são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros usados na difração de raios X com o difratômetro.

Tipo de radiação	Cu
Tensão - Corrente	40 kV - 40 mA
Ângulo (2θ)	20 - 90°
Passo (2θ)	$0,020^\circ$
Tempo por passo	1 s

4.5.6.2 Câmara de Debye-Scherrer

Mediante a extração de precipitados foi obtido o material necessário para a identificação destes precipitados usando difração de raios X na câmara de Debye-Scherrer. Foi escolhida esta técnica devido à quantidade de material disponível para o ensaio, que não era suficiente para ser usado no difratômetro.

A câmara, com um diâmetro de 114,6 mm, foi alinhada usando o método descrito por KLUG; ALEXANDER⁽¹⁸¹⁾. Os parâmetros usados durante os ensaios são apresentados na Tabela 12. Pela montagem do filme na câmara (método Staumanis), não foi necessário calcular o diâmetro exato da câmara e a

contração do filme. Os filmes foram medidos em um negatoscópio dotado de um sistema de medida com uma resolução de 0,05 mm.

Tabela 12: Parâmetros usados na difração de raios X na câmara de Debye-Scherrer.

Diâmetro da câmara	114,6 mm
Tipo de radiação	Cu K α
Tensão - Corrente	40 KV - 30 mA
Filtro	Ni
Colimador	0,45 - 0,45 mm
Montagem do filme	Assimétrico (método Staumanis)
Temperatura	20-21°C
Corpo de prova	Pó dentro de capilar de vidro $\varnothing$ 0,5 mm

Os parâmetros de rede foram determinados por extrapolação usando o método de COHEN apud CULLITY⁽¹⁸²⁾. Estes cálculos foram realizados com o programa de computador, LCLSQ - Least-Squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters, versão 8.4. (Desenvolvido por BURNHAM, C.W. no Dept. of Earth & Planetary Sciences - Harvard University, Cambridge-USA, 1991).

Posteriormente, os filmes de Debye-Scherrer foram submetidos a uma medida de densidade ponto a ponto, de modo que fosse possível determinar a intensidades relativas de cada uma das linhas indexadas do espectro de raios X. Para isto foi utilizado um micro-densitômetro a laser ULTRASCAN XL. O levantamento da densidade do filme foi feita com um feixe laser retangular de 50 por 800 μ m a laser e um detetor que determina a densidade fotográfica do filme. Com o uso do programa de computador GEL-SCAN, versão 2.0 (Desenvolvido pela Pharmacia LKB Biotechnology AB, Sweden, 1989) foram determinadas a radiação de fundo e as áreas sob cada um dos picos. A partir destes dados e usando o método de comparação direta⁽¹⁸²⁾ foram determinadas as frações volumétricas de austenita, ferrita e Cr₂N nos resíduos extraídos por dissolução química.

4.5.7 Microscopia Eletrônica

Devido a pequena fração volumétrica e tamanho das fases precipitadas durante a simulação térmica, foi necessário observar os corpos de prova com grandes aumentos, através da microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Foram analisados os corpos de prova solubilizados e ciclados termicamente.

4.5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi usado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) CAMBRIDGE STEREOSCAN 240, operando a uma tensão de 20 kV para a observação dos corpos de prova de ambos materiais no estado solubilizado e ciclado termicamente. Também foram observados os corpos de prova dos ensaios de dobramento e de corrosão intergranular. Foram utilizadas imagens geradas por elétrons secundários e a combinação destes com elétrons retroespalhados. A preparação das amostras foi a mesma usada para a observação no microscópio ótico.

Uma amostra do pó obtido por extração de precipitados foi recoberta com ouro para poder ser observada no MEV. Foi realizada micro-análise química por análise de difração de raios X, usando um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado ao MEV. Este ensaio foi realizado para verificar a contaminação deste pó com os químicos usados durante a dissolução química da matriz.

4.5.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os estudos de MET foram realizados com uma tensão de aceleração de 200 kV usando os microscópios JEOL 200 C e PHILIPS CM 200. Aumentos de 15000X até 90000X foram obtidos. Um cortador de disco de diamante foi usado para tirar fatias de aproximadamente 0,5 mm de espessura a partir de corpos de prova de dilatômetro (cilindros de 2 mm de diâmetro). Estas fatias foram posteriormente afinadas mecanicamente usando lixa de grana 600 e 1000, até alcançar uma espessura aproximada de 0,2 mm. O afinamento e polimento finais

até uma perfuração no centro da lâmina foram realizados no equipamento de polimento eletrolítico por jato TENUPO-3 da STRUERS. Este polimento foi realizado com uma tensão de 30 V e corrente de 100 mA, com o eletrólito (100 ml ácido perclórico, 200 ml glicerina, 700 ml metanol) a -27°C. Uma vez terminado o polimento, a amostra foi lavada cuidadosamente com água destilada e álcool, e deixada para secar ao ar.

A identificação das partículas e a determinação da sua estrutura cristalina foi realizada mediante padrões de difração de elétrons de área selecionada. Além disso, com o intuito de ajudar a identificar as partículas precipitadas, foi feita micro-análise química qualitativa por análise de difração de raios X, usando um sistema de espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado ao MET PHILIPS CM 200.

Para auxiliar na indexação dos padrões de difração foram usados os seguintes programas de computador: DIFPAT, versão 1.06.01 (Desenvolvido por CARPENTER, G.; BENKINS, L. no Metals Technology Laboratory (CANMET), Ottawa-Canada, 1991); SPACE GROUP EXPLORER, versão 0.5 (Projetado e programado por LARINE, M.; KLIMKOVICH, S. na SoftHard Technology Ltda., Bratislava-Slovakia. Suporte científico, FARRANTS, G.; HOVOMÖLER, S.; ZOU, X. Sweden, 1996).

4.6 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

A avaliação da influência da precipitação de nitretos e outras fases intermetálicas nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da ZAC dos AIDs, não faz parte dos objetivos deste trabalho. No entanto, considerou-se pertinente fazer dois ensaios simples que permitissem ter uma idéia do efeito da precipitação destas fases no desempenho destes materiais. Corpos de prova dos materiais solubilizados e ciclados termicamente foram submetidos ao ensaio de corrosão intergranular segundo a norma ASTM A 262-Prática A e ensaio de dobramento.

Para o ensaio de dobramento, foram preparadas lâminas de 12 mm de comprimento, por 2 mm de largura e aproximadamente 1 mm de espessura. Uma das faces destes corpos de prova foram preparadas para observação no microscópio ótico, com um ataque muito leve. Posteriormente, estas lâminas foram fixadas a uma morsa e dobradas, na temperatura ambiente, com ajuda de um alicate. Os corpos de prova dobrados foram analisados no microscópio eletrônico de varredura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em duas partes. Na primeira delas serão tratados os resultados relacionados com o modelamento dos ciclos térmicos de soldagem. Na segunda parte serão apresentados e discutidos os resultados relativos à precipitação na ZAC dos AIDs.

5.1 MODELAMENTO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados relativos à determinação dos ciclos térmicos reais, o seu modelamento e a sua simulação. Esta etapa é o ponto de partida para o estudo da precipitação de fases na ZAC dos AIDs.

5.1.1 Identificação do Regime de Fluxo de Calor

Para verificar se o modelo de Rosenthal poderia ser utilizado para determinar os ciclos térmicos durante a soldagem multipasse de uma chapa relativamente fina, foram medidos alguns ciclos térmicos de soldagem, para uma energia de soldagem de 0,6 kJ/mm.

A Figura 32 apresenta, a título de exemplo, os ciclos térmicos medidos durante a experiência de medida de temperatura No. 12, de acordo com a metodologia apresentada no capítulo anterior. Estes ciclos correspondem a uma experiência de cordão sobre chapa, sem o uso de chanfro. Como pode ser visto nesta figura, existe uma boa reprodutibilidade dos ciclos térmicos registrados por termopares localizados à mesma distância da linha de centro do cordão. A defasagem na escala de tempo dos ciclos térmicos registrados pelos termopares “a” e “b”, é explicada pelo deslocamento na direção de soldagem existente entre os termopares, uma vez que estes foram localizados dentro da região onde está garantido o regime quase-estacionário de fluxo de calor.

Foram medidos os ciclos térmicos correspondentes ao primeiro, segundo e terceiro passes. Para simplificação, nas Tabelas 13 a 15 são apresentados os parâmetros usados durante as experiências, as temperaturas máximas registradas em cada um dos termopares, a distância de cada um destes à linha de centro do cordão e a largura da poça de fusão.

Figura 32: Ciclos térmicos medidos durante a soldagem.

Tabela 13: Resultados das experiências de medida de temperatura referentes ao primeiro passe.

Experiência No.		1	2	3	4	5	6
Velocidade de soldagem [mm/s]		2,14	2,13	2,05	2,11	2,02	2,11
Temperatura de pré-aquecimento [°C]		22	23	22	28	28	26
Profundidade do chanfro [mm]		2,37	2,37	2,37	2,15	2,15	2,15
Largura do cordão de solda [mm]		6,0	6,3	5,9	6,1	6,5	6,0
Termopar							
1a	Temperatura máxima [°C]	881	964	1023	795	957	955
	Distância* [mm]	5,75	5,25	4,25	6,70	5,00	4,30
2a	Temperatura máxima [°C]	444	488	520	471	603	601
	Distância* [mm]	10,75	10,25	9,25	11,45	9,75	9,05
3a	Temperatura máxima [°C]	461	506	548	445	576	574
	Distância* [mm]	10,50	10,00	9,00	11,20	9,50	8,80
1b	Temperatura máxima [°C]	762**	833**	890**	757	920	930
	Distância* [mm]	5,75	5,25	4,25	6,70	5,00	4,30
2b	Temperatura máxima [°C]	427	462**	505	366	467	465
	Distância* [mm]	10,25	9,75	8,75	11,70	10,00	9,30
3b	Temperatura máxima [°C]	327**	464	509	413	526	524
	Distância* [mm]	11,00	10,50	9,50	11,70	10,00	9,30

Notas: As experiências 1, 2 e 3 foram realizadas sobre a mesma chapa.

As experiências 4, 5 e 6 foram realizadas sobre a mesma chapa.

*: Distância do termopar à linha de centro do cordão.

**: Apresentaram-se problemas de registro de temperatura ou na soldagem do termopar.

Tabela 14: Resultados das experiências de medida de temperatura referentes ao segundo passe.

Experiência No.		7	8	9	10	11
Velocidade de soldagem [mm/s]		2,10	2,08	2,12	2,12	2,11
Temperatura de pré-aquecimento [°C]		33	34	19	23	25
Profundidade do chanfro [mm]		0,98	0,98	1,03	1,03	1,03
Largura do cordão de solda [mm]		6,3	6,0	5,9	5,8	5
Termopar						
1a	Temperatura máxima [°C]	666**	676**	787	859	712
	Distância* [mm]	5,00	5,15	4,75	3,55	5,65
2a	Temperatura máxima [°C]	445	465	496	554	456
	Distância* [mm]	10,25	10,40	10,00	8,80	10,90
3a	Temperatura máxima [°C]	418	439	481	539	440
	Distância* [mm]	10,25	10,40	10,00	8,80	10,90
1b	Temperatura máxima [°C]	740	762	726**	810**	650**
	Distância* [mm]	5,25	5,40	5,00	3,80	5,90
2b	Temperatura máxima [°C]	406	416	436	496	395
	Distância* [mm]	10,50	10,65	10,00	8,80	10,90
3b	Temperatura máxima [°C]	442	463	495	578	442
	Distância* [mm]	10,25	10,40	9,50	8,30	10,40

Notas: As experiências 7 e 8 foram realizadas sobre a mesma chapa.

As experiências 9, 10 e 11 foram realizadas sobre a mesma chapa.

*: Distância do termopar à linha de centro do cordão.

** : Apresentaram-se problemas de registro de temperatura ou na soldagem do termopar na chapa.

Tabela 15: Resultados das experiências de medida de temperatura referentes ao terceiro passe.

Experiência No.		12	13	14	15	16
Velocidade de soldagem [mm/s]		2,20	2,16	2,13	2,13	2,17
Temperatura de pré-aquecimento [°C]		31	29	28	31	34
Profundidade do chanfro [mm]		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Largura do cordão de solda [mm]		5,7	6,7	6,3	6,0	6,6
Termopar						
1a	Temperatura máxima [°C]	596	639	639	674	722
	Distância* [mm]	5,50	5,50	5,00	5,00	5,00
2a	Temperatura máxima [°C]	419	440	395	419	456
	Distância* [mm]	10,25	10,25	10,00	10,00	10,00
3a	Temperatura máxima [°C]	426	446	424	459	506
	Distância* [mm]	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
1b	Temperatura máxima [°C]	623	644	644	703	751
	Distância* [mm]	5,50	5,50	4,75	4,75	4,75
2b	Temperatura máxima [°C]	403	412	401	425	473
	Distância* [mm]	10,50	10,50	10,25	10,25	10,25
3b	Temperatura máxima [°C]	416	437	391	439	475
	Distância* [mm]	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00

Notas: As experiências 12 e 13 foram realizadas sobre a mesma chapa.

As experiências 14, 15 e 16 foram realizadas sobre a mesma chapa.

*: Distância do termopar à linha de centro do cordão.

Os resultados mostraram que as temperaturas máximas para uma determinada posição do termopar apresentam variações consideráveis dentro de um mesmo conjunto de experiências. Esta dispersão deve-se principalmente a algumas dificuldades nas soldas dos termopares na superfície da chapa. Isto pode ser verificado pela diferença regular entre as temperaturas registradas por termopares soldados à mesma distância da linha de centro do cordão, para diversas passadas da fonte de calor pelo mesmo ponto. Por exemplo, no caso do termopar 1b nas experiências 1, 2, e 3, que apresentou problemas de soldagem na superfície da chapa, a temperatura máxima registrada pelo termopar 1a é 15% maior à registrada pelo termopar 1b, para as três experiências. Além disso, existem outros fatores que influem nesta dispersão, como as variações na distância dos termopares à linha de centro do cordão e na velocidade de soldagem. Como pode ser visto na Equação 3, a temperatura é uma função exponencial destas duas variáveis. Deste modo, qualquer pequena mudança em alguma delas leva a uma variação grande na temperatura máxima medida.

O estudo das temperaturas máximas registradas nas duas faces da chapa, pelos termopares 2 e 3, pode ser mais facilmente realizado a partir dos dados apresentados na Tabela 15. Dada a inexistência de chanfro, não se tem descontinuidades na geometria da chapa que possam perturbar o fluxo de calor através desta. Analisando-se somente os termopares 2a e 3a das experiências 14 a 16, que estão soldados à mesma distância da linha de centro do cordão, percebe-se uma variação na temperatura máxima registrada nas duas superfícies da chapa. A temperatura no termopar 3a (face superior da chapa) é em média 9,3% maior que no termopar 2a (face inferior da chapa). Indicando que as isotermas na seção transversal da chapa não são perpendiculares às faces da chapa. Isto evidencia que o regime de escoamento de calor não é puramente bidimensional.

Outra análise que deve ser feita é através da temperatura máxima registrada pelos termopares 1 e 2, localizados na face inferior da chapa. Na Tabela 16 é apresentado um resumo das Tabelas 13 a 15, com as temperaturas máximas registradas pelos termopares soldados à mesma distância da linha de centro do cordão, para as diferentes profundidades de chanfro. Para facilitar a visualização destes resultados, na Figura 33 são apresentados os valores médios das temperaturas máximas do primeiro e segundo conjunto de termopares apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Variação da temperatura máxima medida na superfície inferior da chapa, em função da profundidade do chanfro.

Termopares	Experiências	Distância ^a [mm]	Profundidade do Chanfro [mm]	TM Média ^b [°C]
1a - 1b	14-15-16	5	0	467
	7	5	0,98	740
	5	5	2,15	939
2a - 2b	12-13	10,25	0	430
	7	10,25	0,98	445
	1-2	10,25	2,37	458
2a - 2b	14-16	10	0	424
	9	10	1,03	466
	5	10	2,15	467

Nota: a: Distância do termopar à linha de centro do cordão.
b: Valores médios das temperaturas máximas.

Figura 33: Variação da temperatura em função da profundidade do chanfro, para o termopar 1, a 5 mm da linha de centro e o termopar 2, a 10,25 mm da linha de centro do cordão de solda.

Analisando-se os valores de temperatura apresentados na Tabela 16 e representados na Figura 33, nota-se que, à medida que a profundidade do chanfro aumenta, a temperatura máxima medida pelos termopares na superfície inferior da chapa também aumenta. Isto mostra que a temperatura máxima também é função da profundidade do chanfro, para uma mesma distância da fonte de calor. Mas, à medida que se afasta da linha de centro, a profundidade do chanfro deixa de ter uma influência importante na temperatura máxima. Estes resultados mostram que o fluxo de calor não é tipicamente bidimensional, e sim intermediário entre o bidimensional e o tridimensional. Resta saber, de qual destes dois tipos de fluxo de calor, é mais próximo o fluxo intermediário que se tem neste caso.

Outra maneira de verificar qual é o tipo de fluxo de calor na chapa, é através do cálculo do adimensional τ , segundo a Equação 5. Se o valor de τ for menor que 0,6 o fluxo de calor pode ser considerado bidimensional. Do mesmo modo, se τ for maior que 0,9 o fluxo de calor pode ser considerado como tridimensional. A

Tabela 17 apresenta os valores de τ calculados para cada uma das experiências de medida de temperatura.

Tabela 17: Adimensional τ para as experiências de medida de temperatura.

Experiência	τ
1	0,543
2	0,541
3	0,531
4	0,537
5	0,525
6	0,537
7	0,534
8	0,531
9	0,541
10	0,540
11	0,538
12	0,547
13	0,543
14	0,539
15	0,538
16	0,542
Média	$0,538 \pm 0,001$

Valores usados no cálculo:

Temperatura Crítica: 850 °C

Eficiência Térmica: 0,6

Para o cálculo, assumiu-se uma eficiência térmica de 0,6 e a temperatura crítica foi fixada em 850 °C, já que a cinética mais favorável de precipitação de intermetálicos nos AID usados encontra-se ao redor desta temperatura.

Analisando-se os valores da Tabela 17 nota-se que o fluxo de calor durante as experiências de medida de temperatura é bidimensional, mas se encontra perto da fronteira com o regime intermediário.

Baseando-se nos resultados experimentais e no que foi apresentado, pode-se afirmar que o fluxo de calor para a geometria e condições de soldagem propostas, está dentro do regime intermediário, tendendo ao regime bidimensional. Isto significa que as isoterms na seção transversal da chapa não são perpendiculares à superfície desta. Assim, o ciclo térmico é função da profundidade do chanfro. Desta maneira o modelo de Rosenthal para fluxo de

calor bidimensional precisa ser corrigido para as condições que se desejam simular, uma vez que este não prevê a influência da profundidade do chanfro.

5.1.2 Correção Sistemática ao Modelo de Rosenthal

Como foi mostrado na seção anterior, o modelo de Rosenthal para fluxo de calor em chapa fina não representa de forma adequada as condições que desejam ser simuladas. Portanto, é necessário que se façam algumas modificações neste modelo para que possa ser usado para os fins propostos.

Uma primeira modificação sugerida é a mudança no sistema de coordenadas que define a posição relativa do ponto, no qual a temperatura é determinada, com relação à fonte de calor. De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, nas condições a serem simuladas, as isothermas ao longo da espessura da chapa devem ter um formato intermediário entre uma linha reta e um círculo, conforme mostra a Figura 6b. Deste modo, a definição do vetor de posição usado no caso de fluxo tridimensional é mais adequada para determinar os pontos no caso de fluxo intermediário. Portanto, sugere-se trocar o “r” ($r = \sqrt{\xi^2 + y^2}$), como definido para a Equação 3, pelo “R” ($R = \sqrt{\xi^2 + y^2 + z^2}$), como definido para a Equação 4, na Equação 3. Como a utilização do vetor de posição R é traçado a partir da superfície da poça de fusão, este leva em conta a profundidade do chanfro, tornando os resultados experimentais e o modelo mais próximos, na soldagem multipasse.

Ao traçar o vetor de posição a partir da superfície livre da poça de fusão, as temperaturas máximas calculadas com o modelo ficam menores que as obtidas experimentalmente. Este fato pode ser corrigido com uma pequena alteração na eficiência térmica usada no cálculo, mas isto faz com que as velocidades de resfriamento calculadas com o modelo sejam inferiores às reais. Uma maneira de corrigir este problema é traçar o vetor de posição a partir da zona de ligação do cordão de solda. Esta hipótese é baseada no fato do gradiente térmico na

poça de fusão ser muito menor que no sólido. Daqui para frente, este modelo modificado, será chamado de Modelo de Rosenthal Modificado (MRM).

A largura da poça de fusão pode ser estimada diretamente a partir do modelo de Rosenthal e por uma questão de simplicidade admitiu-se que o corte frontal da poça de fusão, mostrado na Figura 34, tem a forma de um semicírculo com o centro na superfície. Portanto, a profundidade da poça de fusão é a metade da sua largura.

Figura 34: Medida da variável “y” à que faz referência o modelo de Rosenthal modificado que desconta a profundidade da poça de fusão.

Os modelos simples de transferência de calor em soldagem, como o que está sendo usado neste caso, não são muito adequados para determinar o formato da poça de fusão. Porém, a adoção deste modelo para o cálculo é uma aproximação que, para os fins desejados considera-se adequada. Para o cálculo da largura da poça de fusão, se estabeleceu uma temperatura de pré-aquecimento de 25°C e uma eficiência térmica de 0,6 que é um valor normalmente reportado na literatura.

De acordo com o exposto anteriormente, para a aplicação do MRM, a modificação da variável “y”, como definida para a Equação 3, é apresentada na Figura 34.

5.1.3 Determinação da Eficiência Térmica do Processo de Soldagem

A determinação da eficiência térmica do processo de soldagem (η) foi realizada utilizando-se o Modelo de Rosenthal (MR) para chapa fina e o Modelo de Rosenthal Modificado (MRM). Conhecendo-se todas as constantes físicas, os parâmetros de soldagem, a posição dos termopares e as temperaturas máximas por eles registradas, mediante a utilização da Equação 3 é possível determinar η . Na Tabela 18 são apresentados os valores de η determinados para cada um dos passes. Deve-se salientar que as medidas de temperatura que apresentaram algum tipo de problema experimental, não foram usadas nos cálculos.

Tabela 18: Eficiência térmica do processo de soldagem determinada a partir das temperaturas máximas medidas experimentalmente.

	Primeiro Passe		Segundo Passe		Terceiro Passe	
Profundidade do Chanfro [mm]	2,26 $\pm$ 0,02		1,01 $\pm$ 0,01		0,00	
Modelo Utilizado	MR	MRM	MR	MRM	MR	MRM
Eficiência Térmica	0,692 $\pm$ 0,014	0,700 $\pm$ 0,014	0,612 $\pm$ 0,016	0,646 $\pm$ 0,012	0,575 $\pm$ 0,014	0,636 $\pm$ 0,010
Numero de Medidas	24		18		20	

Baseando-se no número de medidas realizadas pode-se dizer que, quando se utiliza o MRM para o cálculo de η , o erro padrão é menor ou igual que quando se utiliza o MR, para as condições deste trabalho. Isto é, tem-se uma menor dispersão dos resultados.

Conforme apresentado na Tabela 18, η diminui do primeiro para o terceiro passe. Para uma melhor visualização, estes resultados são apresentados na Figura 35. Para o segundo e terceiro passes, η está bastante próxima dos valores mais freqüentemente reportados pela literatura⁽³⁻⁶⁾. A determinação da eficiência térmica do processo de soldagem geralmente é realizada em cordão sobre chapa, que seria o caso de profundidade de chanfro zero. Neste caso uma parte importante da energia liberada pelo arco elétrico é transferida por radiação e convecção para o meio circundante e não para a peça que está sendo soldada.

Figura 35: Variação da eficiência térmica do processo de soldagem com a profundidade do chanfro. Dados calculados usando o MRM.

A eficiência térmica referente ao primeiro passe apresenta um valor um pouco maior, mais ainda assim dentro dos valores reportados pela literatura para o processo GTAW. Uma provável explicação está no confinamento do arco no chanfro durante a execução do primeiro passe. Neste caso, uma parte da energia liberada pelo arco é transferida para as bordas do chanfro ao invés de ser dissipada para o meio circundante, aumentando a eficiência térmica do processo de soldagem.

Esta mudança de η com a profundidade do chanfro será levada em conta para a simulação dos ciclos térmicos de soldagem com o MR e o MRM. No entanto, para simplificar admite-se que η não varia com a corrente de soldagem.

5.1.4 Comparação Entre os Resultados Experimentais e os Modelos

Com o fim de verificar se as modificações propostas ao modelo de Rosenthal de fluxo de calor são apropriadas, ciclos térmicos de soldagem foram calculados usando o modelo de Rosenthal (MR) para chapa fina, este mesmo modelo onde o vetor de posição usado para chapa fina "r" é trocado pelo usado para chapa grossa "R" e por último o modelo de Rosenthal modificado (MRM), como definido anteriormente. Para a realização destes cálculos foram utilizados os parâmetros de soldagem empregados na execução das soldas reais, cujos ciclos térmicos foram medidos. Para facilitar a comparação entre os ciclos teóricos e os

medidos experimentalmente, as eficiências térmicas usadas nos cálculos foram ajustadas de modo que as temperaturas máximas calculadas sejam as mesmas medidas. Conseqüentemente, a verificação do modelo que melhor representa a realidade será baseada nas velocidades de resfriamento. Na Figura 36 é apresentada a comparação dos ciclos térmicos dos três passes, para dois pontos diferentes (termopar 1 a 5 mm da linha de centro do cordão; termopar 2 a 10 mm da linha de centro do cordão).

No caso do MRM, onde é preciso calcular a largura da poça de fusão mediante a utilização do MR, esta foi determinada como sendo de 5,0 mm para as condições utilizadas.

Analisando-se a Figura 36 pode-se notar que somente a substituição de r por R no modelo de Rosenthal para chapa fina (ciclos No. 2) não é adequada. Isto é explicado pelo aumento excessivo da eficiência térmica necessário para atingir a mesma temperatura máxima medida. Como já foi mencionado, esta modificação faz com que as velocidades de resfriamento calculadas diminuam bastante, afastando-se dos resultados experimentais.

Temperatura [° C]

1º Passe - Termopar 1

Tempo [s]

Temperatura [° C]

1º Passe - Termopar 2

Tempo [s]

Temperatura [° C]

2º Passe - Termopar 1

Tempo [s]

Temperatura [° C]

2º Passe - Termopar 2

Tempo [s]

Temperatura [° C]

3º Passe - Termopar 1

Tempo [s]

Temperatura [° C]

3º Passe - Termopar 2

Tempo [s]

Notas: 1: Medida experimental.

2: Modelo de Rosenthal com r substituído por R .3: Modelo de Rosenthal Modificado (MRM) com r substituído por R , descontando a profundidade da poça de fusão.

4: Modelo de Rosenthal (MR).

Termopar 1: A 5 mm da linha de centro do cordão de solda. Termopar 2: A 10 mm da linha de centro do cordão de solda.

Figura 36: Comparação entre os ciclos térmicos experimentais e os calculados segundo o modelo de Rosenthal e as modificações propostas.

Com relação ao MRM (ciclos N. 3) e o MR (ciclos N. 4) apresentam-se duas situações diferentes, dependendo se o ponto de interesse está perto ou longe da linha de centro do cordão.

No caso em que o ponto esteja perto da linha de centro do cordão, existe uma diferença apreciável entre o MRM e o MR, sendo que o primeiro permanece mais estável ao redor do ciclo medido experimentalmente, para os diversos passes. Portanto, o MRM representa melhor os ciclos térmicos de uma soldagem multipasse, já que este leva em conta o paulatino deslocamento vertical da fonte de calor em uma junta multipasse, à medida que esta é preenchida.

Já no caso do ponto estar longe da linha de centro do cordão, tanto o MRM como o MR representam de maneira similar e de forma adequada os ciclos térmicos experimentais. A similaridade entre os dois modelos é explicada pelo fato da distância da zona de ligação à superfície inferior da chapa ser muito pequena quando comparada com a distância do ponto de interesse à linha de centro do cordão, com o que a magnitude da variável “y”, segundo a Figura 34, a ser usada no cálculo com os dois modelos é quase a mesma. Assim, o MRM mostra como pode representar, de uma forma adequada, o fluxo de calor no regime intermediário.

Baseando-se no que foi discutido, o modelo de Rosenthal com as modificações introduzidas representa melhor as condições de fluxo de calor medidas, nas regiões estudadas da ZAC de uma solda multipasse. Deste modo, o MRM foi escolhido para simular os ciclos térmicos de uma região específica da ZAC, susceptível à precipitação de nitretos de cromo de fase sigma.

5.1.5 Cálculo dos Ciclos Térmicos a Serem Simulados

Os ciclos térmicos serão calculados para quatro energias de soldagem diferentes, a saber: 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 kJ/mm. Para aplicar o MRM é preciso calcular a largura da poça de fusão para cada uma das energias de soldagem

usadas. Similar ao que foi feito com o aço AISI 304, foi usado o MR para este cálculo e assumiu-se uma eficiência térmica do processo de 0,6 e uma temperatura de pré-aquecimento de 25°C. Foram usados os valores das propriedades físicas do AID UNS S31803, apresentadas na Tabela 2 e a temperatura liquidus determinada por BRANDI⁽⁶⁾ para esta mesma liga.

Usando o MRM determinou-se a localização da região da ZAC que atinge uma temperatura máxima de 950°C no primeiro passe, para cada uma das energias de soldagem. Como mostra a Figura 34, a região de interesse encontra-se na superfície inferior da chapa. A sua distância à linha de centro do cordão é apresentada na Tabela 19. As temperaturas de pré-aquecimento e eficiências térmicas utilizadas no primeiro, segundo e terceiro passes foram 25, 75 e 100 °C e 0,702; 0,660 e 0,629, respectivamente.

É interessante notar que as distâncias “y” apresentadas na Tabela 19 para os três passes representam na realidade um único ponto na ZAC, o qual durante o primeiro passe atingiu uma temperatura máxima de 950 °C. Esta região foi escolhida por duas razões. A primeira, é que durante a realização das simulações de ciclos térmicos com o MRM, esta região permaneceu um bom tempo na faixa de temperatura de precipitação de diversas fases intermetálicas. A segunda, é que esta temperatura está próxima do limite superior de precipitação destas mesmas fases intermetálicas.

Tabela 19: Dados a serem usados com o MRM para calcular os ciclos térmicos que serão simulados.

Simulação No.		1	2	3	4
Energia de soldagem [kJ/mm]		0,403	0,640	0,806	1,000
Largura da poça de fusão [mm]		2,60	4,88	6,52	8,52
Distância da linha de centro do cordão ao ponto de interesse [mm]		2,05	5,06	6,66	8,42
Valor da variável “y” a ser usado no MRM (Ver Figura 34)	1° Passe	2,98	5,16	6,66	8,42
	2° Passe	4,14	5,63	6,86	8,44
	3° Passe	5,13	6,19	7,20	8,60

Com os dados da Tabela 19 aplicados no MRM foram calculados os ciclos térmicos para os três passes, em função da energia de soldagem. Os resultados são apresentados na Figura 37. Deve-se salientar que a escala de tempo é diferente para as quatro simulações apresentadas. Como abaixo de 300 °C não ocorre nenhuma transformação de fase importante nos AIDs, tanto o cálculo dos ciclos térmicos de soldagem, como a simulação, foram feitos só até esta temperatura. Como foi indicado na seção 4.4.3, a partir de 300 °C e com o fim de poupar tempo, foi realizado um resfriamento rápido.

Figura 37: Ciclos térmicos a serem simulados, calculados com o MRM.

Analisando-se os ciclos térmicos percebe-se que, à medida que a energia de soldagem aumenta, a diferença entre as temperaturas máximas dos três passes diminui. Isto é devido ao aumento da profundidade da poça de fusão, com o

aumento da energia de soldagem. Assim, a distância da zona de ligação à superfície inferior da chapa diminui e conseqüentemente, o valor da variável “y” a ser usado no cálculo com o modelo varia muito pouco de um passe para o outro. Dessa maneira, os ciclos térmicos calculados são quase idênticos. Em outras palavras, à medida que a energia de soldagem aumenta, o MRM tende a se comportar como o modelo de Rosenthal para chapa fina. No entanto, o que acontece na realidade é que, com o aumento da energia de soldagem, tende-se à condição de penetração total do cordão. Neste caso, a simplificação feita por Rosenthal de uma fonte de calor linear ao longo da espessura da chapa, está bastante próxima da realidade e portanto, o seu modelo a representa melhor. Isto mostra que o MRM pode ser aplicado tanto para fluxo de calor intermediário como bidimensional.

Uma outra conseqüência mais evidente do aumento da energia de soldagem é a diminuição das velocidades de resfriamento. Assim, além dos ciclos térmicos apresentarem temperaturas máximas cada vez mais próximas, apresentam tempos de resfriamento também maiores no intervalo de temperatura de interesse.

5.1.6 Linearização dos Ciclos Térmicos a Serem Simulados

Para simular os ciclos térmicos no dilatômetro é preciso representar as curvas por diversos segmentos de reta. Para a apresentação dos ciclos linearizados na Tabela 20, os diferentes segmentos são separados por traços. Para cada segmento é dada a temperatura de término deste, e entre parênteses a velocidade de aquecimento ou resfriamento (v), ou o tempo de manutenção (t), no caso de ser a temperatura máxima ou entre passes.

Tabela 20: Linearização dos ciclos térmicos a serem simulados.

Simulação No. (Energia de soldagem)	Ciclo Linearizado
1 (0,403 kJ/mm)	25 - 943 (v=200) - 943 (t=1) - 827 (v=77) - 727 (v=67) - 627 (v=47) - 527 (v=29) - 427 (v=16) - 300 (v=7) - 75 (v=10) - 75 (t=180) - 627 (v=194) - 734 (v=101) - 734 (t=1) - 627 (v=32) - 527 (v=23) - 427 (v=12) - 300 (v=5) - 100 (v=10) - 100 (t=180) - 584 (v=131) - 584 (t=3) - 427 (v=11) - 300 (v=4) - 25 (v=10)
2 (0,640 kJ/mm)	25 - 727 (v=200) - 827 (v=189) - 942 (v=103) - 942 (t=2) - 827 (v=32) - 727 (v=27) - 627 (v=19) - 527 (v=12) - 427 (v=6) - 300 (v=2) - 75 (v=10) - 75 (t=180) - 627 (v=200) - 727 (v=175) - 861 (v=114) - 861 (t=3) - 727 (v=23) - 627 (v=16) - 527 (v=10) - 427 (v=5) - 300 (v=2) - 100 (v=10) - 100 (t=180) - 627 (v=154) - 775 (v=111) - 775 (t=4) - 627 (v=15) - 527 (v=9) - 427 (v=5) - 300 (v=2) - 25 (v=10)
3 (0,806 kJ/mm):	25 - 627 (v=200) - 727 (v=179) - 827 (v=138) - 943 (v=72) - 943 (t=3) - 827 (v=21) - 727 (v=17) - 627 (v=12) - 527 (v=7) - 427 (v=4) - 300 (v=2) - 75 (v=10) - 75 (t=180) - 627 (v=179) - 727 (v=157) - 886 (v=114) - 886 (t=5) - 727 (v=16) - 627 (v=10) - 527 (v=6) - 427 (v=3) - 300 (v=1) - 100 (v=10) - 100 (t=180) - 627 (v=152) - 727 (v=124) - 856 (v=75) - 856 (t=4) - 727 (v=15) - 627 (v=10) - 527 (v=6) - 427 (v=3) - 300 (v=1) - 25 (v=10)
4 (1,000 kJ/mm):	25 - 627 (v=155) - 727 (v=133) - 827 (v=99) - 942 (v=49) - 942 (t=4) - 827 (v=14) - 727 (v=11) - 627 (v=8) - 527 (v=5) - 427 (v=3) - 300 (v=1) - 75 (v=10) - 75 (t=180) - 627 (v=147) - 727 (v=127) - 827 (v=94) - 937 (v=43) - 937 (t=3) - 827 (v=12) - 727 (v=10) - 627 (v=7) - 527 (v=4) - 427 (v=2) - 300 (v=1) - 100 (v=10) - 100 (t=180) - 627 (v=133) - 727 (v=112) - 880 (v=77) - 880 (t=7) - 727 (v=10) - 627 (v=7) - 527 (v=4) - 427 (v=2) - 300 (v=1) - 25 (v=10)

Nota: Temperaturas em [°C]; Velocidade de aquecimento ou resfriamento (v) em [°C/s]; Tempos (t) em [s].

Nos ciclos linearizados, mostrados na Tabela 20, pode ser visto como para uma mesma faixa de temperatura, à medida que aumenta a energia de soldagem, a velocidade de resfriamento diminui.

A Tabela 21 apresenta as temperaturas máximas e o tempo de residência na faixa de temperatura entre 700 e 950 °C ($\Delta t_{(700-950^{\circ}\text{C})}$), para os diversos ciclos de soldagem a serem simulados, já linearizados.

Tabela 21: Temperaturas máximas e $\Delta t_{(700-950^{\circ}\text{C})}$, dos ciclos térmicos linearizados a serem simulados.

Simulação No.		1	2	3	4
Energia de Soldagem [kJ/mm]		0,403	0,640	0,806	1,000
Temperatura Máxima [°C]	1º Passe	943	942	943	942
	2º Passe	734	861	886	937
	3º Passe	584	775	856	880
Tempo entre 950 e 700 °C [s]	1º Passe	5,6	12,5	19,2	28,2
	2º Passe	2,4	11,8	19,2	29,9
	3º Passe	-	9,7	17,2	23,1
Tempo total entre 950 e 700 °C [s]		8,0	34,0	55,6	81,2

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 21 percebe-se o aumento do $\Delta t_{(700-950^{\circ}\text{C})}$ com o incremento da energia de soldagem.

5.1.7 Simulação dos Ciclos Térmicos de Soldagem

Durante a simulação dos ciclos térmicos de soldagem no forno do dilatômetro, a temperatura do corpo de prova foi registrada. A partir destes registros foi determinada a proximidade entre os ciclos programados e os realmente simulados. No que concerne a isto, deve ser salientado que, com exceção da velocidade de aquecimento, os ciclos simulados foram exatamente os programados. Quanto a velocidade de aquecimento, foi verificado que devido a uma leve opacidade do tubo de quartzo do forno, a máxima velocidade de aquecimento possível no equipamento foi reduzida de 200°C/s para aproximadamente 170°C/s . Porém, considera-se desprezível o aumento do tempo de aquecimento devido à deficiência do equipamento, se comparado com os tempos de resfriamento.

5.2 PRECIPITAÇÃO NA ZONA AFETADA PELO CALOR DOS AID

O tema que será tratado nesta seção é o estudo da precipitação de nitretos de cromo e fase sigma na ZACTB dos AIDs. Este estudo é baseado em microestruturas simuladas, conforme o modelo descrito e discutido anteriormente.

5.2.1 Caracterização dos Materiais Solubilizados

Os dois AIDs estudados apresentam no estado solubilizado uma estrutura de lamelas alternadas de ferrita e austenita. Como foi descrito no item 2.2.1, esta é a estrutura característica deste tipo de material. As Figuras 38 e 39 apresentam a microestrutura do AID UNS S31803 e UNS S32550, respectivamente, em três direções ortogonais diferentes. Deve-se notar a microestrutura altamente orientada destes materiais, que é devido ao processamento termo-mecânico.

Figura 38: Microestrutura do AID UNS S31803 solubilizado por 30 minutos a 1050°C e resfriado em água. Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30%_{vol} HNO₃. Aumento 350X.

Figura 39: Microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado por 30 minutos a 1050°C e resfriado em água. Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30%_{vol} HNO₃. Aumento 350X.

A Tabela 22 apresenta os dados que quantificam a microestrutura dos materiais no estado solubilizado. Estas medidas foram feitas com ferritoscópio e metalografia quantitativa. Deve ser ressaltado que as frações de ferrita mais baixas medidas com o ferritoscópio podem ser devido à espessura dos corpos de prova utilizados, que no caso do UNS S31803 foi de só 2 mm e do UNS S32550 de 3 mm.

Os tamanhos de grão da ferrita e da austenita do UNS S32550 são 36% e 30%, respectivamente, maiores que os do UNS S31803. Se estes dois materiais fossem produzidos usando os mesmos procedimentos, o tamanho de grão do UNS S32550 seria menor. Isto, pela menor possibilidade de crescimento de grão, como consequência do menor intervalo dentro do campo ferrítico deste aço. Portanto, o menor tamanho de grão do UNS S31803 deve ser explicado pelas diferenças nos processos de produção das chapas das duas ligas.

Tabela 22: Caracterização da microestrutura das chapas dos AIDs.

Material		N ^a	UNS S 31803	UNS S 32550
Fração volumétrica da ferrita	MQ	40	0,53 ± 0,01	0,52 ± 0,01
	ferritoscópio	10	0,39 ± 0,01	0,45 ± 0,01
Fração volumétrica da austenita ^b	MQ	40	0,47 ± 0,01	0,48 ± 0,01
	ferritoscópio	10	0,61 ± 0,01	0,55 ± 0,01
Tamanho de grão da ferrita	[μm]	20	7,0 ± 0,2	9,5 ± 0,3
Tamanho de grão da austenita	[μm]	20	6,7 ± 0,2	8,7 ± 0,3
Espessura das lamelas de ferrita	[μm]	30	5,0 ± 0,2	6,6 ± 0,2
Espessura das lamelas de austenita	[μm]	30	4,9 ± 0,2	6,2 ± 0,2

Notas: a: Número de medidas realizadas
b: Assume-se que as duas únicas fases presentes são ferrita e austenita. Portanto, a fração de austenita é calculada a partir da fração de ferrita.
MQ: Metalografia quantitativa.

Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os espectros de difração de raios X obtidos no difratômetro, para os AIDs UNS S31803 e UNS S32550, respectivamente, no estado solubilizado.

Figura 40: Espectro de difração de raios X do AID UNS S31803 no estado solubilizado.

Estes espectros de difração mostram que as fases presentes nos AIDs estudados, no estado solubilizado, são a ferrita e a austenita somente. Estudos posteriores de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, além de, extração de precipitados seguida de difração de raios X na câmara de Debye-Scherrer, confirmaram este resultado.

Figura 41: Espectro de difração de raios X do AISD UNS S32550 no estado solubilizado.

Estes resultados mostram que o tratamento de solubilização usado foi adequado para garantir a ausência de carbonetos, nitretos e outras fases intermetálicas, nos materiais utilizados.

5.2.2 Caracterização Microestrutural dos Materiais Submetidos à Simulação Térmica

O AISD UNS S32550 foi submetido às quatro simulações térmicas propostas na seção anterior. O AID UNS S31803 não foi submetido à simulação térmica de menor energia de soldagem. Isto foi devido à não detecção de precipitação de fases intermetálicas para as energias de soldagem maiores.

Analisando-se os tempos de residência na faixa de temperatura de 700 a 950°C, mostrados na Tabela 21, percebe-se que estes tempos, para as quatro simulações são bem menores que o tempo necessário para precipitar isotermicamente 1 % de fase sigma nos aços UNS S 31803 e UNS S 32550. Portanto, é de se esperar que, se houver precipitação de fase sigma, a sua fração volumétrica seja menor que 1 %.

5.2.2.1 Microscopia Ótica

A observação no microscópio ótico dos corpos de prova submetidos à simulação térmica produziu as seguintes informações:

- Para os dois materiais, a microestrutura de uma maneira geral, não tinha mudado. Isto é, as frações de ferrita e austenita eram as mesmas e o tamanho e a morfologia dos grãos de cada uma destas fases era o mesmo que o dos materiais solubilizados. Fato que era de esperar, dada a faixa de temperatura em que a simulação foi realizada.
- Durante a observação do AID UNS 31803, não foi observado indício da precipitação de nenhuma outra fase durante a simulação térmica.
- Já no caso do AISD UNS 32550, foi observado inicialmente um ataque mais pronunciado em alguns dos contornos de grão α/α e interfaces α/γ . Desta forma, foram usados diversos ataques para tentar detectar o que estava acontecendo nestes lugares. Com isto, só foram encontrados indícios de que alguma fase tinha precipitado, mas o seu tamanho era muito pequeno para ser observado no microscópio ótico.

Baseando-se nos tempos de exposição dos materiais na faixa de temperatura de 700 a 950 °C, como foi mostrado na Tabela 21, o tamanho pequeno dos precipitados era esperado. Assim, para identificá-los fez-se necessário a utilização dos microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão. Além disso, foi empregada uma outra técnica que permitiu a identificação destas fases, a extração de precipitados seguida de difração de raios X. Estes resultados serão apresentados nas seções seguintes.

5.2.2.2 Extração de Precipitados

A extração de precipitados seguida de difração de raios X foi uma das técnicas utilizadas para identificar as fases precipitadas nos AIDs submetidos a simulação térmica. Dada a capacidade desta técnica de detectar quantidades muito pequenas de uma fase, ela foi empregada para certificar que o tratamento de solubilização, anterior à simulação, não produziu as fases identificadas, e se estas já existiam, as eliminou. O resultado mostrou que o resíduo da dissolução dos materiais solubilizados apresentou somente ferrita e austenita.

Como foi mostrado na seção 2.3.2, os parâmetros de rede da fase sigma dependem da sua composição química. Portanto, para possibilitar uma identificação adequada desta fase por difração de raios X, foi necessário a preparação de padrões contendo esta fase. Para isto, os dois AIDs estudados foram tratados termicamente por duas horas a 860 °C. Este tratamento térmico garante uma fração volumétrica elevada de fase sigma nas duas ligas estudadas^(6, 114). Como será mostrado na próxima seção, a fase sigma não foi a única fase precipitada durante este tratamento.

Na Tabela 23 são apresentados os resultados da extração de precipitados. Como foi verificado posteriormente durante a difração de raios X, uma pequena parte da matriz não foi dissolvida. Portanto, em relação à fração de resíduo extraído, pode-se dizer que esta é bastante pequena, o que era de esperar, pelos

curtos tempos de exposição na faixa de temperatura de precipitação de fases intermetálicas. Deve-se notar, que a contaminação dos resíduos com pequenas quantidades de matriz é um fato normalmente reportado pelos autores que usam esta técnica.

Tabela 23: Resultados de Extração de Precipitados

Material	Estado	Experiência No.	Massa Dissolvida [g]	Resíduo	
				Massa [g]	%
UNS S31803	Solubilizado	1	3,4576	0,0075	0,217
	Simulação No. 2	2	2,3858	0,0052	0,218
	Simulação No. 3	3	2,3856	0,0078	0,327
	Simulação No. 4	4	2,4123	0,0055	0,228
	Tratado Termicamente ^a	5	3,3748	0,3574	10,612
UNS S32550	Solubilizado	6	3,2353	0,0153	0,473
	Simulação No. 1	7	2,0877	0,0122	0,584
	Simulação No. 2	8	2,4215	0,0074	0,306
	Simulação No. 3	9	2,3813	0,0094	0,395
	Simulação No. 4	10	2,3995	0,0116	0,483
	Tratado Termicamente ^a	11	2,8303	0,2285	8,073

Notas: a: Tratamento térmico para precipitar fase sigma. 2 horas a 860 °C, posterior resfriamento em água.

No caso das experiências de extração de precipitados No. 5 e 11 (corpos de prova submetidos a uma ampla precipitação de fase sigma), deve-se ressaltar que, para o tratamento térmico utilizado, a fração de resíduos esperada era maior. Assim, acredita-se que parte da fase sigma foi dissolvida pelo reagente Berzelius, o que era de esperar dados os longos tempos de dissolução usados nestes ensaios. Porém, estes tempos foram usados com o objetivo de diminuir a quantidade de matriz não dissolvida.

5.2.2.3 Difração de Raios X na Câmara de Debye-Scherrer

Após a realização da extração de precipitados, com o fim de identificar as fases presentes no resíduo extraído, este foi submetido a análise por difração de raios X na câmara de Debye-Scherrer. Nas Figuras 42 e 43 são mostrados os negativos dos filmes de difração de raios X referentes as experiências de

extração de precipitados de 1 a 5 com o material UNS S31803, e de 6 a 11 com o material UNS S32550, respectivamente.

Como pode ser visto nestas Figuras, a radiação de fundo é bastante pronunciada em um dos lados dos filmes. Este lado corresponde à parte traseira da câmara ($2\theta > 90^\circ$). Dado que a radiação usada foi de cobre, o ferro presente na amostra gera uma grande quantidade de radiação fluorescente, que é a fonte da grande maioria da radiação de fundo.

Para facilitar a observação, nas Figuras 42 e 43, dos anéis correspondentes aos diversos planos cristalográficos das fases presentes, a radiação de fundo em um dos setores dos filmes foi minimizada durante o processo fotográfico de cópia.

Na Tabela 24 é apresentada a indexação dos filmes de difração de raios X correspondentes às experiências 5 e 11. Estas amostras correspondem aos padrões de fase sigma. Mas, além da fase sigma uma outra fase foi identificada nestas amostras, o nitreto de cromo (Cr_2N). Segundo mostra o diagrama TTT apresentado na Figura 19, a presença desta outra fase era esperada.

Figura 42: Negativo dos filmes de difração de raios X das experiências 1 a 5. Material UNS S31803.

Figura 43: Negativo dos filmes de difração de raios X das experiências 6 a 11. Material UNS S32550.

Tabela 24: Indexação dos filmes correspondentes as experiências 5 e 11.

Sigma (05-0708)			Cr ₂ N (35-0803)			Filme 5				Filme 11			
Plano	d	I/I ₀	Plano	d	I/I ₀	Anel	Intensidade	λ	d	Anel	Intensidade	λ	d
*(311)	2,3731		(110)	2,4057	15	1	vw	K	2,3607	1	vw	K	2,3538
(002)	2,2610	10	(002)	2,2419	21	2	w	K	2,2719	2	w	K	2,2682
(410)	2,1280	100	(111)	2,1200	100	3	s	K	2,1141	3	s	K	2,1214
(330)	2,0630	80				4	mw	K	2,0546	4	m	K	2,0606
(202)	2,0150	60				5	mw	K	2,0134	5	m	K	2,0191
(420)	1,9640	80	*(102)	1,9745		6	m	K	1,9639	6	s	K	1,9693
(411)	1,9280	100				7	s	K	1,9227	7	vs	K	1,9221
(331)	1,8770	80	*(201)	1,8899		8	m	K	1,8760	8	m	K	1,8791
(222)	1,8300	10				9	vw	K	1,8301	9	vw	K	1,8226
(430)	1,7550	10				10	w	K	1,7593	10	vw	K	1,7572
(322)	1,6640	1				11	vw	K	1,6604				
*(520)	1,6340		(112)	1,6405	19	12	vw	K	1,6346				
(511)	1,6110	1				13	vw	K	1,5994				
(620)	1,3900	1	(300)	1,3892	15	14	vw	K	1,3906				
(540)	1,3743					15	vw	K	1,3700				
(522)	1,3270	1	*(301)	1,3271		16	vw	K	1,3229	11	vw	K	1,3283
(532)	1,2580	10	(113)	1,2696	13	17	m	K	1,2579	12	m	K	1,2584
(413)	1,2360	40				18	m	K	1,2392	13	m	K	1,2389
*(602)	1,2322					19	vw	K	1,2271				
(333)	1,2240	20	*(203)	1,2146		20	vw	K	1,2218	14	vw	K	1,2275
(720)	1,2090	40	*(220)	1,2033		21	m	K	1,2051	15	m	K	1,2080
*(423)	1,2003					22	w	K	1,1969	16	vw	K	1,1973
(622)	1,1860	10	(302)	1,1808	10	23	vw	K	1,1859	17	vw	K	1,1869
(542)	1,1770	10				24	vw	K	1,1751	18	vw	K	1,1755
(721)	1,1690	40	(221)	1,1619	10	25	w	K	1,1652	19	w	K	1,1656
(513)	1,1380	40				26	w	K	1,1439	20	w	K	1,1415
*(224)	1,0671		(222)	1,0600	3	27	mw	K	1,0654	21	w	K	1,0662
*(660)	1,0370					28	mw	K	1,0369	22	w	K	1,0364
*(404)	1,0094					29	mw	K	1,0089	23	w	K	1,0088
*(414)	1,0028					30	vw	K	1,0027	24	vw	K	1,0025
(633)	0,9910	5	*(204)	0,9873		31	vw	K	0,9909	25	vw	K	0,9911
(840)	0,9830	20				32	mw	K 1	0,9839	26	w	K	0,9852
(840)	0,9830	20				33	w	K 2	0,9843				
*(822)	0,9659					34	vw	K	0,9640	27	www	K	0,9648
*(514)	0,9489					35	vw	K	0,9472	28	www	K	0,9456
(761)	0,9340	5	*(321)	0,9352		36	vw	K	0,9337	29	www	K	0,9336
(624)	0,8810	1	*(322)	0,8796		37	vw	K 1	0,8802	30	www	K	0,8811
(624)	0,8810	1	*(322)	0,8796		38	vw	K 2	0,8809				
*(544)	0,8756		(304)	0,8723	6	39	w	K	0,8753	31	www	K	0,8754
*(1011)	0,8598					40	vw	K 1	0,8593	32	www	K	0,8600
*(1011)	0,8598					41	www	K 2	0,8598				
*(1030)	0,8428		(412)	0,8426	4	42	m	K 1	0,8429	33	m	K 1	0,8429
*(1030)	0,8428		(412)	0,8426	4	43	www	K 2	0,8420	34	www	K 2	0,8424
*(714)	0,8390		(115)	0,8403	5	44	www	K 1	0,8383	35	www	K	0,8391
*(714)	0,8390		(115)	0,8403	5	45	www	K 2	0,8383				
*(335)	0,8324					46	ms	K 1	0,8322	36	m	K 1	0,8326
*(335)	0,8324					47	w	K 2	0,8317	37	w	K 2	0,8323
(903)	0,8215	20				48	www	K	0,8226	38	www	K	0,8228
*(913)	0,8179		*(501)	0,8196		49	www	K	0,8190	39	www	K	0,8192
*(871)	0,8144					50	vw	K	0,8145	40	www	K	0,8151
(961)	0,8010	40	*(330)	0,8022		51	w	K 1	0,8014	41	vw	K	0,8028
(961)	0,8010	40	*(330)	0,8022		52	www	K 2	0,8018				
(1110)	0,7970	40				53	w	K 1	0,7973	42	vw	K 1	0,7977
(1110)	0,7970	40				54	www	K 2	0,7971	43	www	K 2	0,7971
(1050)	0,7870	60				55	w	K	0,7885	44	w	K 1	0,7881
(1050)	0,7870	60								45	w	K 2	0,7881
*(1111)	0,7847					56	w	K 1	0,7856				
*(1111)	0,7847					57	www	K 2	0,7856				
			*(502)	0,7814		58	s	K 1	0,7817	46	w	K 1	0,7819
			*(502)	0,7814		59	m	K 2	0,7815	47	w	K 2	0,7817
(1121)	0,7750	40	*(413)	0,777		60	m	K 1	0,7764	48	w	K 1	0,7770
(1121)	0,7750	40	*(413)	0,777		61	vw	K 2	0,7765	49	www	K 2	0,7769

Notas: *: Distância interplanar (d) calculada a partir do parâmetro de rede da tabela JCPDS.

λ: Comprimento de onda.

vs (muito forte) - s (forte) - ms (meio forte) - m (meio) - mw (meio fraco) - w (fraco) - vw (muito fraco)

www (muito muito fraco) - vvvv (extremamente fraco).

A Tabela 25 mostra a indexação dos filmes 1 e 6, que correspondem aos AIDs UNS S31803 e UNS S32550, respectivamente, no estado solubilizado. Como pode ser visto nesta tabela, nos resíduos foram identificadas austenita e ferrita somente. Portanto, não existe a presença de nenhuma outra fase, conforme apresentado anteriormente

Tabela 25: Indexação dos filmes correspondentes às experiências 1 e 6, dos AIDs UNS S31803 (Filme 1) e UNS S32550 (Filme 6) solubilizados.

Austenita (31-0619)			Ferrita (34-0396)			Filme 1				Filme 6			
Plano	d	I/I ₀	Plano	d	I/I ₀	Anel	Intensidade	λ	d	Anel	Intensidade	λ	d
(111)	2,0800	100				1	s	K α	2,0696	1	vs	K α	2,0696
			(110)	2,0350	100					2	w	K α	2,0170
(200)	1,8000	80				2	m	K α	1,7909	3	m	K α	1,7942
(220)	1,2700	50				3	m	K α 1	1,2695	4	m	K α 1	1,2726
(220)	1,2700	50				4	w	K α 2	1,2712	5	vw	K α 2	1,2743
			(211)	1,1743	50					6	vvw	K α	1,1715
(311)	1,0830	80				5	ms	K α 1	1,0844	7	s	K α 1	1,0874
(311)	1,0830	80				6	m	K α 2	1,0843	8	m	K α 2	1,0873
(222)	1,0370	50				7	w	K α 1	1,0388	9	w	K α 1	1,0401
(222)	1,0370	50				8	vw	K α 2	1,0385	10	vw	K α 2	1,0411
(400)	0,9000	30				9	vw	K α 1	0,9001	11	vvw	K α	0,9024
(400)	0,9000	30				10	vw	K α 2	0,9000				
*(331)	0,8260					11	s	K α 1	0,8266	12	s	K α 1	0,8288
*(331)	0,8260					12	m	K α 2	0,8266	13	m	K α 2	0,8283
*(420)	0,8050					13	s	K α 1	0,8056	14	s	K α 1	0,8079
*(420)	0,8050					14	m	K α 2	0,8055	15	m	K α 2	0,8076

Notas: *: Distância interplanar (d) calculada a partir do parâmetro de rede da tabela JCPDS.

λ : Comprimento de onda.

vs (muito forte) - s (forte) - ms (meio forte) - m (meio) - mw (meio fraco) - w (fraco) - vw (muito fraco)

vvw (muito muito fraco) - vvw (extremamente fraco).

Nas Tabelas 26 e 27 são apresentadas as indexações dos filmes correspondentes as experiências de simulação térmica com os AIDs UNS 31803 e UNS S32550, respectivamente.

Tabela 26: Indexação dos filmes correspondentes as experiências 2, 3 e 4, do AID UNS S31803 submetido às simulações térmicas.

Austenita (31-0619)			Ferrita (34-0396)			Filme 2				Filme 3				Filme 4			
Plano	d	I/I ₀	Plano	d	I/I ₀	Anel	Intensidade	λ	d	Anel	Intensidade	λ	d	Anel	Intensidade	λ	d
(111)	2,0800	100				1	s	K α	2,0709	1	vs	K α	2,0670	1	vs	K α	2,0712
			(110)	2,0350	100					2	w	K α	2,0232	2	vww	K α	2,0123
(200)	1,8000	80				2	ms	K α	1,7953	3	ms	K α	1,7910	3	ms	K α	1,7923
(220)	1,2700	50				3	ms	K α	1,2721	4	ms	K α 1	1,2716	4	m	K α 1	1,2712
(220)	1,2700	50								5	w	K α 2	1,2718	5	w	K α 2	1,2708
			(211)	1,1743	50					6	vww	K α	1,1732				
(311)	1,0830	80				4	s	K α 1	1,0846	7	s	K α 1	1,0869	6	ms	K α 1	1,0852
(311)	1,0830	80				5	w	K α 2	1,0859	8	m	K α 2	1,0863	7	m	K α 2	1,0851
(222)	1,0370	50				6	m	K α 1	1,0377	9	mw	K α 1	1,0398	8	w	K α 1	1,0391
(222)	1,0370	50				7	vww	K α 2	1,0395	10	w	K α 2	1,0395	9	vw	K α 2	1,0401
(400)	0,9000	30				8	mw	K α 1	0,9008	11	w	K α 1	0,9011	10	vw	K α 1	0,9009
(400)	0,9000	30				9	w	K α 2	0,9007	12	vw	K α 2	0,9010	11	vww	K α 2	0,9005
*(331)	0,8259					10	s	K α 1	0,8266	13	vs	K α 1	0,8271	12	s	K α 1	0,8271
*(331)	0,8259					11	m	K α 2	0,8267	14	ms	K α 2	0,8270	13	ms	K α 2	0,8271
*(420)	0,8050					12	s	K α 1	0,8059	15	vs	K α 1	0,8062	14	s	K α 1	0,8062
*(420)	0,8050					13	m	K α 2	0,8059	16	ms	K α 2	0,8062	15	ms	K α 2	0,8060

Notas: *: Distância interplanar (d) calculada a partir do parâmetro de rede da tabela JCPDS.

λ : Comprimento de onda.

vs (muito forte) - s (forte) - ms (meio forte) - m (meio) - mw (meio fraco) - w (fraco) - vw (muito fraco) - vww (muito muito fraco)

vww (extremamente fraco).

Tabela 27: Indexação dos filmes correspondentes às experiências 7, 8, 9 e 10.

Austenita (31-0619)			Ferrita (34-0396)			Cr-N (35-0803)			Sigma**			Filme 7				Filme 8			
Plano	d	I/Io	Plano	d	I/Io	Plano	d	I/Io	Plano	d	I/Io	Anel	Intensidade	λ	d	Anel	Intensidade	λ	d
						(110)	2,4057	15	(311)	2,3763						1	vw	K α	2,4109
						(002)	2,2419	21	(400)	2,2033						2	m	K α	2,2329
						(111)	2,1200	100	(410)	2,1375	100	1	vw	K α	2,1032	3	s	K α	2,1226
(111)	2,0800	100							(330)	2,0773	80	2	vs	K α	2,0734	4	vs	K α	2,0876
			(110)	2,0350	100				(202)	2,0207	60	3	ms	K α	2,0271	5	vw	K α	2,0342
									(411)	1,9345	100					6	vvw	K α	1,9318
(200)	1,8000	80							(421)	1,8082		4	s	K α	1,7972	7	s	K α	1,8077
						(112)	1,6405	19								8	m	K α	1,6385
			(200)	1,4380	20							5	vvw	K α	1,4348				
						(300)	1,3892	15	(432)	1,3931		6	vvw	K α	1,3840	9	m	K α	1,3935
(220)	1,2700	50							(113)	1,2696	13	(631)	1,2622			7	s	K α	1,2777
						(302)	1,1808	10	(641)	1,1803						11	m	K α	1,2675
			(211)	1,1743	50							8	vw	K α	1,1752	12	w	K α	1,1838
						(221)	1,1619	10	(721)	1,1699	40					13	w	K α	1,1633
(311)	1,0830	80										9	s	K α 1	1,0885	14	s	K α 1	1,0897
(311)	1,0830	80										10	m	K α 2	1,0898	15	m	K α 2	1,0901
(222)	1,0370	50										11	w	K α 1	1,0407	16	m	K α 1	1,0439
(222)	1,0370	50										12	vw	K α 2	1,0412	17	w	K α 2	1,0440
			(220)	1,0170	18				(543)	1,0190		13	vvw	K α	1,0166				
						(223)	0,9371	4	(832)	0,9394						18	vvw	K α	0,9406
			(310)	0,9095	30							14	vvw	K α	0,9104				
(400)	0,9000	30							(653)	0,9052		15	vvw	K α	0,9038	19	vvw	K α 1	0,9044
(400)	0,9000	30							(653)	0,9052						20	vvw	K α 2	0,9043
						(411)	0,8910	8	(614)	0,8944						21	vvw	K α 1	0,8954
						(411)	0,8910	8	(614)	0,8944						22	vvw	K α 2	0,8951
						(304)	0,8723	6	(225)	0,8731						23	vvw	K α	0,8740
						(412)	0,8426	4								24	vvw	K α	0,8466
						(115)	0,8403	5	(554)	0,8400						25	vvw	K α	0,8402
*(331)	0,8260								(1031)	0,8300	80	16	m	K α 1	0,8294	26	ms	K α 1	0,8303
*(331)	0,8260								(1031)	0,8300	80	17	w	K α 2	0,8297	27	m	K α 2	0,8295
*(420)	0,8050								(763)	0,8086		18	m	K α 1	0,8083	28	ms	K α 1	0,8089
*(420)	0,8050								(763)	0,8086		19	w	K α 2	0,8083	29	m	K α 2	0,8085
						*(215)	0,7794		(880)	0,7790						30	vvw	K α	0,7793

Austenita (31-0619)			Ferrita (34-0396)			Cr-N (35-0803)			Sigma**			Filme 9				Filme 10			
Plano	d	I/Io	Plano	d	I/Io	Plano	d	I/Io	Plano	d	I/Io	Anel	Intensidade	λ	d	Anel	Intensidade	λ	d
						(110)	2,4057	15	(311)	2,3763		1	w	K α	2,3965	1	vw	K α	2,4096
						(002)	2,2419	21	(400)	2,2033		2	mw	K α	2,2180	2	w	K α	2,2371
						(111)	2,1200	100	(410)	2,1375	100	3	vs	K α	2,1116	3	m	K α	2,1169
(111)	2,0800	100							(330)	2,0773	80	4	vs	K α	2,0725	4	s	K α	2,0866
			(110)	2,0350	100				(202)	2,0207	60	5	w	K α	2,0284	5	vw	K α	2,0332
(200)	1,8000	80							(421)	1,8082		6	ms	K α	1,7966	6	ms	K α	1,8037
						(112)	1,6405	19				7	ms	K α	1,6349	7	w	K α	1,6380
						(300)	1,3892	15	(432)	1,3931		8	m	K α	1,3883	8	w	K α	1,3932
(220)	0,2700	49										9	s	K α	1,2764	9	m	K α 1	1,2771
(220)	0,2700	49														10	w	K α 2	1,2796
						(113)	1,2696	13	(631)	1,2622		10	s	K α	1,2655	11	w	K α	1,2702
						(220)	1,2030	1	(711)	1,2021						12	vvw	K α	1,2039
						(302)	1,1808	10	(641)	1,1803		11	ms	K α	1,1822	13	w	K α	1,1836
			(211)	1,1743	50	(221)	1,1619	10	(721)	1,1699	40	12	ms	K α	1,1645	14	w	K α	1,1660
						(004)	1,1209	2	(114)	1,1185		13	vvw	K α	1,1179	15	vvw	K α	1,1181
(311)	1,0830	80										14	s	K α	1,0893	16	ms	K α 1	1,0915
(311)	1,0830	80														17	m	K α 2	1,0909
						(222)	1,0600	3				15	vw	K α	1,0606	18	vvw	K α	1,0617
(222)	1,0370	50										16	w	K α	1,0440	19	w	K α 1	1,0446
(222)	1,0370	50														20	vw	K α 2	1,0447
			(220)	1,0170	18				(543)	1,0190		17	vvw	K α	1,0165				
						(223)	0,9371	4	(832)	0,9394		18	w	K α	0,9386	21	vw	K α	0,9379
			(310)	0,9095	30							19	vvw	K α	0,9134				
(400)	0,9000	30							(653)	0,9052		20	vvw	K α	0,9052	22	w	K α 1	0,9036
(400)	0,9000	30							(653)	1,9052						23	vvw	K α 2	0,9040
						(411)	0,8910	8	(614)	0,8944		21	mw	K α 1	0,8941	24	w	K α 1	0,8937
						(411)	0,8910	8	(614)	0,8944		22	w	K α 2	0,8940	25	vvw	K α 2	0,8937
						(304)	0,8723	6	(225)	0,8731		23	w	K α 1	0,8727	26	vvw	K α 1	0,8726
						(304)	0,8723	6	(225)	0,8731		24	vw	K α 2	0,8730	27	vvw	K α 2	0,8726
						(412)	0,8426	4				25	vw	K α	0,8456	28	vvw	K α	0,8457
						(115)	0,8403	5	(554)	0,8400		26	vw	K α 1	0,8397	29	vvw	K α 1	0,8395
						(115)	0,8403	5	(554)	0,8400		27	vvw	K α 2	0,8401	30	vvw	K α 2	0,8392
*(331)	0,8260								(1031)	0,8300	80	28	s	K α 1	0,8295	31	s	K α 1	0,8296
*(331)	0,8260								(1031)	0,8300	80	29	ms	K α 2	0,8296	32	m	K α 2	0,8296
*(420)	0,8050								(763)	0,8086		30	s	K α 1	0,8086	33	s	K α 1	0,8086
*(420)	0,8050								(763)	0,8086		31	w	K α 2	0,8085	34	m	K α 2	0,8088
						*(323)	0,8055		(1041)	0,8054		32	vvw	K α	0,8056				
						*(215)	0,7794		(880)	0,7790		33	vw	K α	0,7790	35	w	K α	0,7790
						*(413)	0,7770		(1121)	0,7767	40	34	vvw	K α	0,7767	36	vvw	K α	0,7770

Notas: *: Distância interplanar (d) calculada a partir do parâmetro de rede da tabela JCPDS.

**: Distâncias interplanares calculadas a partir dos dados experimentais. Intensidades tomadas da tabela JCPDS 05-0708.

 λ : Comprimento de onda.

vs (muito forte) - s (forte) - ms (meio forte) - m (meio) - mw (meio fraco) - w (fraco) - vw (muito fraco) - vvw (muito muito fraco) - vvvw (extremamente fraco).

Como pode ser visto nestas duas últimas tabelas, em todas as experiências com os materiais submetidos a simulação térmica, o resíduo ficou contaminado com austenita e em alguns casos, também com ferrita. Uma pequena quantidade destas fases não foi dissolvida e sobrou no resíduo. Além disso, devido à técnica usada para separar a ferrita da solução, como descrito na seção 4.5.5, em alguns casos não se conseguiu retirar totalmente esta fase.

Apesar da reduzida quantidade de matriz no resíduo, devido à pouca quantidade de fases precipitadas durante as simulações, a matriz toma uma importância relativa grande no resíduo. A presença destas fases dificultou em muito a identificação das fases intermetálicas precipitadas. Alguns dos picos do Cr_2N e da fase sigma se sobrepõem aos da austenita e da ferrita, como pode ser visto na Tabela 27. Foram feitos testes com tempos maiores de dissolução, mas sempre teve-se a presença da matriz no resíduo.

É importante destacar que durante as indexações dos respectivos filmes, foi levada em conta a possibilidade de que o resíduo estivesse contaminado com os compostos químicos usados na preparação do reagente ou com algum outro composto gerado durante as reações de dissolução. Para esta verificação foram usadas as tabelas do arquivo do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS): Cu (04-0836), CuCl (06-0344), CuCl_2 (34-0198), KCl (04-0587), FeCl_2 (01-1106), CrCl_2 (25-1038), NiCl_2 (01-1134) e MoCl_2 (22-0732).

Quanto ao caso específico, da contaminação provável do resíduo com cobre (Cu), levando em conta a similaridade das estruturas cristalinas deste elemento e da austenita, a diferenciação destas duas fases por difração de raios X é bastante difícil, principalmente por não conhecer com precisão o parâmetro de rede da austenita para estes aços. Portanto, para resolver esta dificuldade, a composição química de uma amostra de resíduo foi estudada com a ajuda do equipamento de micro-análise química por dispersão de energia acoplado ao

MEV. Mediante este ensaio foi verificado que se tratava de austenita e não de cobre.

Para certificar se a decapagem do material a ser dissolvido foi eficiente, foi verificada a presença de óxidos de cromo no resíduo. Para esta verificação foram usadas as tabelas JCPDS: FeCr_2O_4 (Cromita) (24-0511), $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ (34-0412), Cr_3O_4 (12-0559), CrO (06-0532).

No caso da indexação dos filmes de difração correspondentes as experiências 5, 7, 8, 9, 10 e 11, além das fases anteriormente descritas, foi constatada a ausência de outras fases intermetálicas que poderiam estar presentes após a simulação, como apresentado no item 2.3. Para isto foram usadas as seguintes tabelas JCPDS: fase Chi (08-0200, 06-0674), CrN (11-0065), Fe_2Mo (06-0622), Cr_{23}C_6 (35-0783), Cr_7C_3 (11-0550), $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ (05-0720) e $(\text{Cr, Fe, Mo})_7\text{C}_3$ (22-0211).

Para a indexação dos filmes dos padrões de fase sigma, correspondentes as experiências 5 e 11, foram testadas diversas tabelas JCPDS (05-0708; 09-0050; 07-0096; 09-0284; 09-0290) de fases sigma com diversas composições químicas, mas a que melhor se ajustou foi à da fase sigma do sistema Fe-Cr (53,5 %_{atm.} de Fe).

Tabela 28: Fases identificadas nos filmes de difração de raios X.

Material	Estado	Experiência No.	Fases Identificadas
UNS S31803	Solubilizado	1	Austenita
	Simulação No. 2	2	Austenita
	Simulação No. 3	3	Austenita, Ferrita ^a
	Simulação No. 4	4	Austenita, Ferrita ^a
	Padrão de fase sigma	5	Sigma, Cr_2N^a
UNS S32550	Solubilizado	6	Austenita, Ferrita ^a
	Simulação No. 1	7	Austenita, Cr_2N^a , Ferrita, Sigma ^b
	Simulação No. 2	8	Austenita, Cr_2N , Ferrita ^a , Sigma ^a
	Simulação No. 3	9	Austenita, Cr_2N , Ferrita ^a , Sigma ^b
	Simulação No. 4	10	Austenita, Cr_2N , Ferrita ^a , Sigma ^b
	Padrão de fase sigma	11	Sigma, Cr_2N^a

Notas: a: Fases identificadas a partir de poucos picos.

b: Identificação ambígua.

Na Tabela 28 é apresentado o resumo das fases identificadas mediante a indexação dos filmes de difração de raios X. Nesta tabela, algumas das fases foram identificadas inequivocamente, mas outras foram identificadas somente pela presença de alguns poucos picos, que correspondem aos de máxima intensidade para estas fases. Isto pode ser explicado pela pequena fração destas fases na amostra. Já no caso da fase sigma nas experiências 7, 9 e 10, não foi encontrado um só pico correspondente a esta fase que não se encontrasse superposto com os de alguma outra, além de estar em falta um pico de intensidade máxima ($I/I_0=100$) desta fase, portanto a sua identificação é considerada ambígua.

A resposta dos dois materiais frente a simulação térmica foi bastante diferente. De um lado o AID UNS S31803 não apresentou precipitação nenhuma. Por outro lado, o AISD UNS S32550 apresentou a precipitação de Cr_2N e tem-se indícios também da precipitação de fase sigma.

O nitreto de cromo (Cr_2N), foi identificado inequivocamente nas experiências de simulação com energias de soldagem maiores (0,6 - 0,8 - 1,0 kJ/mm). Como é mostrado na Tabela 27, no caso da experiência 7, com uma energia de soldagem de 0,4 kJ/mm, os anéis 1 e 6 podem ser indexados tanto como do nitreto como de fase sigma. Porém, como não foi registrado o anel correspondente ao plano (411) de máxima intensidade da fase sigma, é mais correto indexar estes anéis como do nitreto. O fato de somente o AISD simulado termicamente apresentar precipitação de nitreto de cromo, pode ser explicado pela composição química desta liga. Como foi mostrado na Tabela 7, o teor de nitrogênio do AISD UNS S32550 é 79% maior que o do AID UNS S31803.

Já no caso da fase sigma, devido à presença simultânea de importantes teores de austenita e de Cr_2N nos resíduos das amostras, a identificação inequívoca de baixos teores de fase sigma é bastante dificultada. No entanto, conforme mostra a Tabela 27, foi registrado um anel de baixa intensidade, o número 6 do filme 8,

que corresponde ao plano (411) da fase sigma. Este pico da fase sigma é o único de máxima intensidade ($I/I_0=100$) que não bate com os da austenita ou o Cr_2N . Portanto, é um indício bastante forte de que a fase sigma está presente nesta amostra, porém em quantidade tão pequena que só os picos de alta intensidade puderam ser detectados.

O AISD UNS S32550, tem teores de Cr e Mo maiores que o AID UNS S31803. Como estes elementos são fortes formadores de fase sigma, conforme mostrado na Tabela 6, o AISD é mais propenso à precipitação desta fase. O valor do σ_{eq} , calculado segundo a Equação 9 é de 41,9 e 35,5 para o AISD UNS S32550 e o AID UNS S31803, respectivamente. Estes valores mostram a tendência maior do AISD para precipitar fase sigma. Desta maneira, explica-se que na ZACTB simulada do AISD UNS S32550 pode ter acontecido a precipitação de fase sigma e não no AID UNS S31803.

É interessante notar que a identificação de fase sigma, por esta técnica, ocorreu somente para a simulação da ZACTB com uma energia de soldagem de 0,6 kJ/mm. Era de se esperar a presença da fase sigma também para energias de soldagem maiores, uma vez que o tempo de residência entre 700 e 950 °C aumenta consideravelmente. Uma provável explicação pode ser dada com a ajuda da Figura 44.

Figura 44: Diagrama esquemático da cinética de precipitação isotérmica do nitreto de cromo e da fase sigma em um AISD. Em (a) uma visão geral da curva de cinética em (b) o detalhe do estágio inicial.

Nesta figura é mostrado, esquematicamente, o diagrama da cinética de precipitação do nitreto de cromo e da fase sigma. As curvas foram construídas a partir das informações de frações precipitadas de cada uma destas fases^(6, 114) e do diagrama TTT, mostrado na Figura 19. A precipitação do nitreto de cromo nos contornos de grão é bastante acelerada e em tempos bastante curtos pode-se chegar à cobertura total destes^(88, 105). Devido à dificuldade para formar a complexa estrutura da fase sigma, a sua precipitação é mais lenta⁽¹¹⁶⁾. Assim, o que pode estar acontecendo para uma energia de soldagem de 0,6 kJ/mm, é que a quantidade precipitada de nitreto de cromo não é muito maior que a de fase sigma. Desta forma, as duas fases podem ser identificadas no resíduo, por difração de raios X. Por um outro lado, para as energias de soldagem maiores (0,8 e 1,0 kJ/mm), isto é, para estágios um pouco mais avançados da transformação, a fração de nitreto de cromo cresce muito mais rápido que a de fase sigma. Conseqüentemente, esta última não pode ser identificada por difração de raios X. Já no caso da transformação continuar para tempos maiores, a fração de sigma continua crescendo, enquanto a fração de nitreto de cromo fica praticamente constante. Assim, a fase sigma torna a ser identificável

para tempos suficientemente longos, como foi no caso dos tratamentos para conseguir os padrões de fase sigma.

Cada uma das energias de soldagem simuladas apresentam um tempo de permanência na faixa de temperatura de precipitação destas duas fases, como já foi discutido. Portanto, a cada energia de soldagem corresponde um determinado estágio desta transformação. Desta maneira, para facilitar a visualização do argumento apresentado no parágrafo anterior, na Figura 44.b são mostrados os diferentes estágios das transformações de precipitação que corresponderiam a cada uma das energias de soldagem. Contudo, não se pode perder de vista que o fenômeno que está sendo estudado neste trabalho não é isotérmico. Assim, esta figura só tenta dar uma descrição simplificada do que está acontecendo.

Na realidade, os corpos de prova foram submetidos a uma serie de três ciclos de aquecimento e resfriamento contínuos. Sendo desta maneira, já durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, poderiam ter-se formado os primeiros núcleos destas fases e durante os ciclos restantes, além de se formar novos núcleos, os já existentes só precisariam crescer.

No caso das fases que foram identificadas mediante a indexação de diversos planos, foi possível calcular os parâmetros de rede das suas estruturas cristalinas. Estes resultados são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29: Parâmetros de rede das fases identificadas por difração de raios X. Aproximação por mínimos quadrados usando o método de COHEN apud CULLITY⁽¹⁸²⁾.

Material	Filme No. ^a	Parâmetros de Rede das Fases Identificadas [Å] ^b			
		Austenita	Ferrita	Cr ₂ N	Sigma
UNS S31803	1	$a=3,6035 \pm 0,0003$			
	2	$a=3,6046 \pm 0,0003$			
	3	$a=3,6063 \pm 0,0004$			
	4	$a=3,6060 \pm 0,0003$			
	5				$a=8,8097 \pm 0,0010$ $c=4,5453 \pm 0,0003$
UNS S32550	6	$a=3,6138 \pm 0,0003$			
	7	$a=3,6163 \pm 0,0006$	$a=2,8807 \pm 0,0016$		
	8	$a=3,6174 \pm 0,0005$		$a=4,8361 \pm 0,0025$ $c=4,4775 \pm 0,0013$	$a=8,8148 \pm 0,0033$ $c=4,5499 \pm 0,0009$
	9	$a=3,6179 \pm 0,0016$	$a=2,8811 \pm 0,0204$	$a=4,8228 \pm 0,0026$ $c=4,4773 \pm 0,0028$	$a=8,8127 \pm 0,0028$ $c=4,5487 \pm 0,0007$
	10	$a=3,6167 \pm 0,0004$		$a=4,8221 \pm 0,0018$ $c=4,4774 \pm 0,0018$	$a=8,8131 \pm 0,0026$ $c=4,5456 \pm 0,0007$
	11				$a=8,8132 \pm 0,0014$ $c=4,5478 \pm 0,0004$

Notas: a: O número do filme é o mesmo da experiência.

b: Só foram calculados os parâmetros de rede das fases das que foram indexados mais de dois planos.

Para facilitar a comparação dos parâmetros de rede determinados experimentalmente para as diversas fases, com os dados reportados na literatura, estes são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30: Comparação dos parâmetros de rede medidos por difração de raios X, com os dados da literatura.

Liga	Referência	Parâmetro de rede [Å]			
		Austenita	Ferrita	Cr ₂ N	Sigma
AID UNS S31803	Presente Trabalho	a = 3,6051 ^a			a = 8,8097 c = 4,5453 c/a = 0,5159
AISD UNS S32550	Presente Trabalho	a = 3,6164 ^a	a = 2,8807	a = 4,8270 ^a c = 4,4774 ^a c/a = 0,9276	a = 8,8132 c = 4,5478 c/a = 0,5160
AID UNS S31803	Brandi ⁽⁶⁾	a = 3,602	a = 2,879		a = 8,72 c = 4,61 c/a = 0,5287
AID UNS S31803	Thorvaldsson et al. ⁽⁵⁴⁾			a = 4,820 c = 4,467 c/a = 0,9267	a = 8,811 c = 4,588 c/a = 0,5207
Cr ₂ N	Nat. Bur. Stand. JCPDS 35-0803			a = 4,8113 c = 4,4841 c/a = 0,9320	
Fe-Cr	Bergman JCPDS 05-0708				a = 8,7995 c = 4,5442 c/a = 0,5164
Fe-Cr	Yakel ⁽¹¹¹⁾				a = 8,7961 c = 4,5605 c/a = 0,5185
Aço Inoxidável Austenítico AISI 316 L ^b	Weiss-Stickler ⁽⁶⁰⁾	a = 3,598			a = 8,832 c = 4,599 c/a = 0,5207
Aço Inoxidável Austenítico ^c	Goldschmidt JCPDS 31-0619	a = 3,60			
Aço Inoxidável Ferrítico ^d	Pfoertsch et al. JCPDS 34-0396		a = 2,8760		

Nota: a: Média dos resultados apresentados na Tabela 29

b: Fe - 17,3% Cr - 13,1% Ni - 2,7% Mo

c: Fe - 13% Cr - 12% Ni

d: Fe - 12% Cr - 1,4% Mo

Como pode ser visto na Tabela 29, o parâmetro de rede da austenita do AISD UNS S32550 é maior que o do AID UNS S31803. Isto se deve à diferença de composição química das duas ligas, principalmente ao maior teor de nitrogênio do AISD. Se analisar as duas ligas no estado solubilizado, o coeficiente de partição do nitrogênio entre a ferrita e a austenita ($X_{(\alpha)}/X_{(\gamma)}$) reportado por CHARLES⁽¹⁹⁾, é de 0,087 e 0,105 para o AISD UNS S32550 e AID UNS S31803, respectivamente. Desta forma, é estimado o teor de nitrogênio da austenita do

AISD UNS S32550 em 0,460% e do AID UNS S31803 em 0,253%, o que dá uma diferença entre os dois de 0,207%. KIKUCHI et al⁽¹⁸³⁾ fizeram uma revisão dos dados obtidos por diversos autores em relação ao crescimento linear do parâmetro de rede da austenita com a quantidade de nitrogênio dissolvido por ela ($\Delta a/\Delta c$), estando entre 0,028 e 0,030 Å/%N. Portanto, admitindo-se que a diferença no parâmetro de rede das duas ligas estudadas no estado solubilizado deve-se unicamente à diferença de nitrogênio, pode-se calcular o $\Delta a/\Delta c$, cujo valor é de 0,050 Å/%N. Como este valor é muito maior que os reportados na literatura, a diferença entre os parâmetros de rede da austenita das duas ligas no estado solubilizado, não é somente função do teor de nitrogênio.

Outro fato que merece ser salientado é a tendência ao aumento do parâmetro de rede da austenita, nas duas ligas, à medida que a energia de soldagem simulada aumenta. Como a partição dos elementos de liga entre a ferrita e a austenita depende da temperatura, como foi mostrado na Figura 10, é possível que durante a simulação se dê a difusão de alguns elementos, entre eles o nitrogênio, da ferrita para austenita e vice-versa, de modo que isto leve a esta pequena mudança no parâmetro de rede da austenita.

O parâmetro de rede do nitreto de cromo precipitado no AISD UNS S32550 simulado, apresenta uma pequena variação da simulação 2 para a 3 e 4, onde os valores determinados são praticamente iguais. É sabido que a composição química desta fase pode mudar um pouco ao redor da estequiométrica⁽¹⁸⁴⁾, além de conter pequenas quantidades de outros elementos como o ferro. Portanto, a composição química desta fase poderia mudar levemente do estágio inicial da precipitação, para um mais avançado. Isto é o que parece estar acontecendo neste caso, e que pode ser verificado pela mudança no parâmetro de rede.

Os parâmetros de rede da ferrita, da austenita e do nitreto de cromo determinados neste trabalho, se encontram bastante perto dos reportados pela literatura, como mostrado na Tabela 30.

Com relação aos parâmetros de rede dos padrões de fase sigma (Filmes 5 e 11), estes são um pouco maiores que os da fase sigma do sistema Fe-Cr. Como foi apresentado na seção 2.3.2, o molibdênio tende a aumentar o tamanho da célula unitária desta fase. Portanto, seguindo esta mesma linha de raciocínio, pode ser explicado o motivo para que o parâmetro de rede da fase sigma precipitada no AISD UNS S32550, que apresenta um teor de Mo superior, seja maior que o da mesma fase precipitada no AID UNS S31803.

Uma vez determinados os parâmetros de rede para cada uma das fases identificadas em cada filme, é possível calcular com a ajuda da lei de Bragg⁽¹⁸²⁾ o valor da distância inter-planar (d) para cada plano indexado nos filmes e desta forma comparar este valor com o determinado a partir das medidas de difração. Deste modo é possível verificar se a indexação de um pico do espectro de difração, para um plano específico de uma determinada fase, foi ou não adequada. Esta verificação é mostrada no Anexo 1. Como pode ser visto, as indexações foram, se analisadas por este critério, bastante acertadas.

5.2.2.3.1 Análise Quantitativa

As experiências de extração de precipitados seguidas de difração de raios X apresentaram uma variação irregular na massa extraída e na intensidade dos picos de difração correspondentes às fases da matriz. Portanto, pode-se induzir que a quantidade de matriz no resíduo muda de uma experiência para a outra. Sendo desta maneira, nada pode ser dito em relação a quantidade de fases precipitadas durante a simulação do AISD UNS S32550. Por isto é necessário fazer uma análise quantitativa das fases presentes no resíduo.

Para fazer esta análise quantitativa é necessário ter as intensidades relativas (I/I_0) dos diversos picos do espectro de difração de raios X. Para isto a densidade fotográfica ou enegrecimento dos filmes, correspondentes as experiências 7, 8, 9

e 10, foram medidas ao longo do seu comprimento, com o uso de um micro-densitômetro.

Nas Figuras 45 a 48 são apresentados os resultados obtidos no micro-densitômetro. Deve-se salientar que as unidades da intensidade apresentadas nestas figuras, correspondem à escala total de unidades de absorbância que vai de 0 a 4.

Figura 45: Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 7.

Para cada um destes espectros foi determinada a radiação de fundo e posteriormente, a área sob os picos de maior intensidade. Assim, usando o método de comparação direta foram determinadas as frações volumétricas de austenita, ferrita e nitreto de cromo presentes nos resíduos das experiências de simulação 7 a 10. Devido à baixa intensidade dos picos correspondentes à fase sigma, não foi possível a quantificação da sua fração volumétrica. Desta forma, para os cálculos, assumiu-se que as únicas fases presentes eram a austenita, a ferrita e o nitreto de cromo.

Para simplificar o cálculo dos fatores de estrutura da ferrita e da austenita, assumiu-se que a sua composição química era a mesma da liga. Os fatores de estrutura do Cr_2N foram tomados do trabalho de BYWATER; DYSON⁽⁵⁵⁾. Os fatores de temperatura e de absorção foram desprezados, o que é uma boa aproximação quando se trabalha com o método da câmara de Debye-Scherrer⁽¹⁸²⁾.

Figura 46: Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 8.

Figura 47: Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 9.

Os resultados dos cálculos anteriormente descritos permitem obter a fração volumétrica de cada uma das fases presentes. Mas, dado que a fração do resíduo extraído foi determinada em peso, para o cálculo da fração volumétrica do nitreto de cromo no aço, é necessário conhecer a densidade das fases. No caso da austenita e a ferrita, assumiu-se como a densidade da liga, que é de $7,82 \text{ g/cm}^3$. Para o Cr_2N , ela foi calculada teoricamente a partir dos dados da sua estrutura cristalina. O valor determinado foi de $6,538 \text{ g/cm}^3$.

Figura 48: Espectro de difração de raios X determinado no micro-densitômetro, correspondente à experiência de simulação No. 10.

Os dados da fração volumétrica de Cr_2N no resíduo e no do AISD UNS S32550 simulado termicamente, são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Fração de Cr_2N no resíduo e no AISD UNS S32550 simulado termicamente.

Experiência No.	Energia de Soldagem [kJ/mm]	% _{vol} Cr_2N no Resíduo	% _{vol} Cr_2N no Material
7	0,403	14 ± 1	$0,101 \pm 0,009$
8	0,640	74 ± 2	$0,260 \pm 0,007$
9	0,806	86 ± 1	$0,406 \pm 0,005$
10	1,000	58 ± 2	$0,332 \pm 0,012$

Segundo mostra a Tabela 31, as frações de nitreto de cromo precipitadas na ZACTB do AISD UNS S32550 são bastante pequenas. A quantidade precipitada mostra uma clara tendência de crescimento com a energia de soldagem simulada, como mostrado na Figura 49. Conforme foi apresentado na Tabela 21, o tempo de residência na faixa de temperatura de 700 a 950 °C aumenta com a energia de soldagem. Conseqüentemente, o aumento na quantidade de Cr_2N precipitada, com a energia de soldagem, era esperado.

Figura 49: Fração volumétrica de Cr_2N precipitada no AISD UNS S32550 em função da energia de soldagem simulada.

Na Figura 50 são apresentados os resultados da Tabela 31 de uma outra maneira. Isto é, a fração volumétrica de Cr_2N precipitada no AISD UNS S32550 com o $\Delta t_{(700-950^\circ\text{C})}$ durante a simulação. Também são mostrados os ciclos térmicos simulados, correspondentes a cada um dos resultados apresentados na figura. Nestes ciclos térmicos está marcada a faixa de temperatura entre 700 e 950 °C.

Como mostra a Figura 50, a velocidade de crescimento da fração volumétrica de nitreto de cromo tende a diminuir com o tempo de exposição na faixa de temperatura de 700 a 950 °C. Esta tendência pode ser devida à microestrutura equilibrada que se tem, isto é frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita. É possível que a fração precipitada de nitreto que foi medida nos corpos de prova simulados com as energias de soldagem de 0,8 e 1,0 kJ/mm, já se encontre perto do valor de equilíbrio, como mostrado esquematicamente na Figura 44.b. Desta maneira, a precipitação de pequenas frações volumétricas de nitreto, na faixa de 0,3 a 0,4 %_{vol}, como as medidas nas experiências de simulação 3 e 4, acarretam uma diminuição do teor de nitrogênio na ferrita, tal que este fica perto do seu limite de solubilidade. Assim, o potencial termodinâmico disponível para a precipitação é reduzido e com ele, a cinética da reação. No entanto, para verificar a explicação dada, seria necessário fazer estudos mais aprofundados da precipitação do nitreto de cromo nos AIDs.

Figura 50: Fração volumétrica de Cr_2N precipitada no AISD UNS S32550 em função do $\Delta t_{(700-950^\circ\text{C})}$.

O resultado da quantidade crescente de nitretos de cromo reforça a explicação anteriormente dada para o fato de não ter sido identificada a fase sigma por difração de raios X, nos corpos de prova simulados com energias de soldagem de 0,8 e 1,0 kJ/mm.

O curto tempo de 8 segundos de permanência na faixa de temperatura de 700 a 950 °C, para a experiência de simulação de 0,4 kJ/mm, já produziu a precipitação do nitreto de cromo. Desta maneira, verifica-se a rápida precipitação do nitreto de cromo no AISD UNS S32550, reforçando a curva apresentada na Figura 44.

5.2.2.4 Microscopia Eletrônica

5.2.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo no microscópio eletrônico de varredura dos dois AIDs no estado solubilizado e do UNS S31803 simulado, confirmou o resultado obtido por difração de raios X. Isto é, não foi observada a presença de nenhuma fase, além da austenita e a ferrita. Na Figura 51 são mostradas fotografias dos AIDs no estado solubilizado. Na Figura 52 é apresentado o UNS S301803 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm.

a.

b.

Figura 51: Microestrutura dos AIDs solubilizados. Em (a) AID UNS S31803 e em (b) AISD UNS S32550. MEV - Imagem por elétrons secundários. Ataque eletrolítico. Aumento 1200X.

Já no caso do AISD UNS S32550 simulado, foi observada presença alguns precipitados, muito pequenos, nos contornos de grão α/α e interfaces α/γ .

Também parece que existem algumas pequenas partículas precipitadas ao interior da ferrita. Como pode ser visto na Figura 53 a quantidade de precipitados observada nos contornos α/α é maior que nas interfaces α/γ . No entanto a cobertura dos contornos de grão e das interfaces pelos precipitados está longe de ser completa. Em alguns dos contornos de grão α/α estes precipitados parecem ser filmes contínuos. Contudo, os precipitados observados são tão pequenos que o seu estudo por MEV é bastante difícil.

a. Aumento 2400X.

b. Aumento 6000X.

Figura 52: Microestrutura do AID UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MEV - Imagem por elétrons secundários. Ataque eletrolítico.

As fases precipitadas nos contornos α/α e as possíveis fases precipitadas no interior da ferrita devem ser os nitretos de cromo. A precipitação do nitreto de cromo na ferrita, é favorecida pela baixa solubilidade do nitrogênio nesta fase e pela supersaturação deste elemento na ferrita, causada pelo resfriamento rápido após o tratamento de solubilização. No caso de realmente existirem as partículas de nitreto de cromo precipitadas no interior da ferrita, a nucleação destas deve-se dar nas discordâncias.

a. Aumento 2400X.

b. Aumento 6000X.

Figura 53: Microestrutura do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MEV - Imagem por elétrons secundários. Ataque eletrolítico.

Quanto as interfaces α/γ , este é o lugar preferencial para a precipitação da fase sigma, no entanto, se todas as partículas precipitadas nestas interfaces fossem sigma, pela quantidade observada no MEV, a fração esperada no resíduo da extração seria maior. Assim, acredita-se que algumas destas partículas sejam fase sigma, mas a grande maioria devem ser nitretos de cromo. Estas interfaces são ricas em nitrogênio⁽¹⁹⁾, mas dada a elevada solubilidade deste elemento na austenita, poderia se pensar que a precipitação do nitreto neste sitio é improvável. Contudo, se analisar o que pode estar acontecendo com os átomos de nitrogênio que estão na ferrita, eles podem estar difundindo para a austenita, onde a sua solubilidade é muito maior. No entanto, os átomos de nitrogênio tem que vencer a barreira energética da interface α/γ . Assim, se a difusão do nitrogênio para a austenita não for muito facilitada, é possível que neste lugar ocorra a precipitação do nitreto de cromo.

5.2.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com o intuito de verificar os resultados de difração de raios X, e de identificar os sítios de precipitação da fase sigma e o nitreto de cromo, foi realizado um estudo de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Tanto, no caso do AISD UNS S32550 solubilizado, como no do AISD UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, foram confirmados todos os resultados anteriormente apresentados, no sentido de que nenhuma fase, além ferrita e a austenita foram observadas. Após observar diversos corpos de prova de cada um dos materiais mencionados, nenhum precipitado foi observado ao interior dos grãos, contornos de grão ou interfaces. Assim, qualquer precipitado observado nos corpos de prova do AISD UNS S32550 simulado, se tem a certeza de que sua precipitação aconteceu durante a simulação. Na Figura 54 é mostrada uma fotografia com imagem em campo claro, da microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado.

Figura 54: Microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado. MET - Imagem em campo claro. Aumento 40000X.

Como é mostrado na Figura 55, o AID UNS S31803, não apresentou precipitação alguma, quando simulado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Esta, energia de soldagem é bastante elevada, levando-se em conta a espessura da chapa e o fato de ser três passes.

Figura 55: Microestrutura do AID UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Aumento 23000X.

No caso do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm, o estudo no MET revelou a presença de precipitados, tanto nos contornos de grão α/α , como nas interfaces α/γ . Em relação aos possíveis precipitados no interior da ferrita, estes não foram observados em nenhum dos 10 corpos de prova analisados.

As partículas precipitadas nos contornos de grão α/α e interfaces α/γ foram identificados por difração de elétrons em área selecionada e micro-análise química por energia dispersiva (EDS).

Nitretos de cromo, do tipo Cr_2N , foram identificados em contornos de grão α/α . Na Figura 56 é apresentada uma fotografia de MET com imagem em campo claro com um exemplo destas partículas, junto com os padrões de difração de elétrons das fases presentes.

Figura 56: Partículas de Cr_2N precipitadas no contorno de grão α/α do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento 30000X.

A Figura 57 mostra para grandes aumentos uma partícula de Cr_2N precipitada em um contorno de grão α/α .

Figura 57: Partícula de Cr_2N precipitadas no contorno de grão α/α do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Aumento 176000X

Partículas de nitreto de cromo precipitadas nas interfaces α/γ também foram identificadas. Na Figura 58 é apresentada uma fotografia de MET com imagem em campo claro com um exemplo de uma destas partículas, junto com os padrões de difração de elétrons das fases presentes. A identificação desta partícula foi confirmada mediante micro-análise química por EDS. O espectro de energia dispersiva correspondente à composição química desta partícula é mostrado na Figura 59.

Figura 58: Partícula de Cr_2N precipitada na interface α/γ do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento 176000X.

Figura 59: Espectro de energia dispersiva correspondente à micro-análise química por EDS da partícula de Cr_2N mostrada na Figura 58.

O elevado teor de cromo mostrado pelo espectro de energia dispersiva, apresentado na Figura 59 confirma a identificação feita por difração de elétrons, da partícula mostrada na Figura 58, como sendo de nitreto de cromo. Deve-se salientar que devido ao tamanho da partícula, esta micro-análise química está influenciada pelo menos em parte, pela composição química da matriz. Isto é evidenciado pelo elevado teor de ferro registrado, o que não seria comum em uma partícula de nitreto de cromo.

Como pode ser visto nas figuras anteriores, as partículas de nitreto de cromo precipitadas são bastante pequenas, sendo todas elas menores que 1 μm . Portanto, é compreensível a dificuldade que se tinha ao tentar estudar estes precipitados no MEV. Em nenhum campo foi observado um filme contínuo destas partículas nos contornos ou interfaces. Na grande maioria dos casos foram observadas pequenos precipitados alinhados ao longo dos contornos ou interfaces, como mostrado na Figura 56. Com estes resultados confirma-se, de

maneira inequívoca, a precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ .

Figura 60: Partícula de fase sigma precipitada na interface α/γ do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. MET - Imagem em campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento 80000X.

Figura 61: Espectro de energia dispersiva correspondente à micro-análise química por EDS da partícula de fase sigma mostrada na Figura 60.

A Figura 60 mostra a fotografia uma partícula de fase sigma identificada no corpo de prova do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,8 kJ/mm. Esta partícula também é bastante pequena, sendo menor de 1 μm . Este resultado confirma a presença de fase sigma para energias de soldagem maiores de 0,6 kJ/mm. O espectro de energia dispersiva mostrado na Figura 61, correspondente à micro-análise química desta partícula. Ele confirma que a fase analisada é rica em cromo. No entanto, devido ao tamanho da partícula, este espectro pode ter alguma influência da matriz. Contudo, a identificação do precipitado como sendo de fase sigma fica reforçada.

Dentro de um grande número de precipitados identificados, somente esta partícula foi identificada inequivocamente como sendo de fase sigma. O que era de esperar devido as pequenas frações desta fase identificadas por difração de raios X. A identificação de pelo menos uma partícula de fase sigma, também confirma a explicação dada para o fato de que esta fase só fosse identificada por

difração de raios X na amostra do AISD UNS S32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,6 kJ/mm. Desta forma mostra-se que a fase sigma também está presente nos corpos de prova deste aço simulado com energias de soldagem maiores que 0,6 kJ/mm.

Entre todos os precipitados observados, inclusive contando os que não foi possível identificar, a grande maioria foi observada em contornos de grão α/α , o que confirma a observação feita no MEV.

Devido ao pequeno tamanho de todos os precipitados observados no MET, a sua análise por difração de elétrons não foi simples. Como pode ser visto nos padrões de difração, geralmente estes também apresentam pontos que correspondem à matriz.

Outro aspecto que merece ser salientado, é que eram poucos os contornos ou interfaces que apresentavam partículas precipitadas. Desta forma, foi necessária a observação de inúmeros corpos de prova, de modo que partículas maiores fossem encontradas e a sua identificação facilitada.

5.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

5.3.1 Ensaio de Corrosão Intergranular

O ensaio de corrosão intergranular, além de avaliar o desempenho destes materiais em um ambiente altamente oxidante, também permitiu verificar no decorrer do trabalho a precipitação de partículas ricas em cromo nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ .

Inicialmente foram testados os dois AIDs no estado solubilizado e foi verificada a não sensitização de nenhum destes materiais. Nas Figuras 62 e 63 são mostradas fotografias do AID UNS S31803 e AISD UNS S32550, respectivamente, submetidos ao ensaio de corrosão intergranular. Como poder

ser visto nestas duas figuras, não se apresentou nenhum tipo de ataque preferencial nos contornos de grão ou interfaces.

Figura 62: Microestrutura do AID UNS S31803 solubilizado submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.

Figura 63: Microestrutura do AISD UNS S32550 solubilizado submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.

Portanto, estes dois materiais apresentam no estado solubilizado um bom comportamento no que se refere a resistência à corrosão intergranular.

Dado que o AID UNS S31803 não apresentou precipitação alguma durante a simulação, era de esperar o resultado mostrado na Figura 64, onde esta liga quando submetida a simulação térmica com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, não mostrou nenhum indício de sensitização. Portanto, o AID UNS S31803 pode ser soldado usando as condições simuladas sem que este apresente redução nenhuma na sua resistência à corrosão intergranular.

Figura 64: Microestrutura do AID UNS S31803 simulado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.

Já o AISD UNS S32550 simulado termicamente, apresentou um comportamento completamente diferente, quando submetido ao ensaio de corrosão intergranular. Para as quatro energias de soldagem simuladas, verificou-se a sensitização do material, sendo a precipitação de nitreto de cromo e fase sigma responsáveis por isto. As Figuras 65 e 66 apresentam a microestrutura do AISD UNS S32550 simulado termicamente com energias de soldagem de 0,4 e 1,0 kJ/mm, respectivamente. Como mostram estas duas figuras, o aço apresenta ataque preferencial nos contornos de grão α/α e em algumas interfaces α/γ . É claro que o ataque nos contornos de grão α/α é muito mais comum nestes dois corpos de prova. O que verifica as observações feitas no MEV e no MET, onde se notou uma maior cobertura com precipitados dos contornos de grão α/α que das

interfaces α/γ . Além disso, tem-se uma outra evidência da relação direta entre a presença dos precipitados em determinados lugares e o ataque preferencial destes.

Figura 65: Microestrutura do AISI 32550 simulado com uma energia de soldagem de 0,4 kJ/mm, submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.

Um outro fato que merece ser salientado, é que a extensão do ataque preferencial pelos contornos de grão e interfaces, aumenta com a energia de soldagem simulada. Portanto existe uma relação direta entre a quantidade de precipitados e a extensão do ataque preferencial.

Também pode ser observado nas Figuras 65 e 66 um ataque preferencial, porém leve em algumas regiões no interior dos grãos de ferrita. Isto pode ser devido à precipitação de pequenos nitretos de cromo, como já foi discutido antes. Como nenhuma destas partículas foi observada no MET, inclusive trabalhando em grandes aumentos, nada pode ser dito a respeito dos ataques no interior dos grãos de ferrita.

Figura 66: Microestrutura do AISD UNS S32550 simulado termicamente com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, submetido ao ensaio de corrosão intergranular, segundo a norma ASTM A 262 - Prática A. Microscopia ótica. Aumento 700X.

Assim, devido à composição química do AISD UNS S32550, este possui no estado solubilizado propriedades de resistência à corrosão superiores às do AID UNS S31803. Mas, logo após soldado sob as condições simuladas neste trabalho a situação se inverte, devido à precipitação de nitretos de cromo e fase sigma. Desta forma as vantagens de usar um AISD podem ser perdidas durante a soldagem.

Estes resultados verificaram a possível existência, dependendo das condições de soldagem, de uma região sensitizada na ZACTB de uma solda de um AISD. No entanto, se a energia de soldagem for muito elevada isto pode vir a acontecer também com um AID. Devido ao reaquecimento, esta situação é agravada quando a soldagem é multipasse. Desta forma, inclusive usando uma energia de soldagem baixa, como é o caso da simulação com 0,4 kJ/mm, esta sensitização pode acontecer, dependendo da composição química da liga. Assim, quando se projeta uma junta soldada multipasse em um AID, um dos fatores a considerar

deve ser o tempo de residência das diferentes regiões da junta nas respectivas faixas críticas de temperatura, de forma que se garanta o bom desempenho do material. Portanto, diagramas como o apresentado na Figura 24, ao contrário de levar em conta a energia de soldagem, o devem fazer com o tempo de residência nas faixas críticas de temperatura.

5.3.2 Ensaio de Dobramento

O ensaio de dobramento usado não é padronizado, portanto, os resultados que são apresentados somente podem ser comparados entre si.

A partir da geometria dos copos de prova e usando a teoria de dobramento puramente plástico⁽¹⁸⁵⁾, foi estimada a deformação máxima, a qual é atingida nas fibras externas dos corpos de prova de dobramento. Na Tabela 32 são apresentados estes valores para cada uma das experiências realizadas.

Tabela 32: Estimativa da deformação máxima obtida nos corpos de prova de dobramento.

Material	Estado	Experiência No.	Espessura ^a (h) [mm]	Largura ^b (L) [mm]	L/h	Ri ^c [mm]	Deformação Máxima [%]
UNS S31803	Solubilizado	1	0,9	2,32	2,58	0,20	85
	Simulação No. 4	4	0,9	1,98	2,20	0,21	83
UNS S32550	Solubilizado	6	0,9	3,28	3,64	0,30	69
	Simulação No. 1	7	0,9	1,96	2,18	0,23	80
	Simulação No. 4	10	0,9	2,00	2,22	0,27	73

Notas: a: Espessura do corpo de prova.

b: Largura do corpo de prova.

c: Raio interior do corpo de prova já dobrado

Devido aos valores pequenos de L/h mostrados na Tabela 32, a bi-axilidade é diminuída, de modo que a deformação é praticamente à tração. Desta forma, aumenta-se a ductilidade do material. Como pode ser visto nesta tabela, as deformações induzidas nas fibras mais externas destes materiais é bastante severa.

Uma vez dobrados, os corpos de prova foram observados no MEV. De todos os corpos de prova testados, somente o do AISD UNS S32550 apresentou desgarramento dos contornos de grão, levado à formação e propagação de trincas. Já no restante dos corpos de prova simplesmente foi observada uma severa deformação, evidenciada pelas linhas de escorregamento.

Na Figura 67 são mostradas as fotografias da superfície externa dos corpos de prova dobrados do AID UNS S31803 e AISD UNS S32550, solubilizados. Já na Figura 68 são apresentadas as fotografias das superfícies externas dos corpos de prova dobrados dos dois AIDs simulados com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.

a. Aumento 3000X.

b. Aumento 1550X.

Figura 67: Superfície externa dos corpos de prova de dobramento dos AIDs no estado solubilizado. Em (a) o AID UNS S31803 e em (b) o AISD UNS S32550. MEV - Imagem de elétrons secundários e retroespalhados.

a. Aumento 3000X.

b. Aumento 1150X.

Figura 68: Superfície externa dos corpos de prova de dobramento dos AIDs simulados com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Em (a) o AID UNS S31803 e em (b) o AISD UNS S32550. MEV - Imagem de elétrons secundários e retroespalhados.

Este resultado mostra que a ductilidade do AISD UNS S32550 é reduzida pela precipitação do nitreto de cromo e fase sigma. Mas, este material apresentou uma redução sensível na ductilidade somente quando simulado com uma energia de soldagem maior. Como já foi discutido, esta energia de soldagem maior leva a uma cobertura maior dos contornos de grão com os precipitados. Desta forma, verifica-se a necessidade de uma certa cobertura destes contornos com os precipitados frágeis, antes de que o material apresente uma redução sensível na sua ductilidade. Um resultado análogo a este foi obtido por SIMMONS et al.⁽⁸⁸⁾ também com a precipitação de nitretos de cromo em um aço inoxidável austenítico com alto nitrogênio.

No entanto, este ensaio não permite afirmar se o desempenho do AISD UNS S32550 em serviço é comprometido com a precipitação ocorrida durante a simulação da soldagem realizada. Para isto é necessário fazer estudos mais detalhados.

Este resultado junto com o do ensaio de corrosão intergranular mostram que as vantagens da seleção do AISD UNS S32550 para uma determinada aplicação, podem ser perdidas durante a operação de soldagem. Durante a soldagem

pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo e fase sigma, com uma conseqüente redução nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão. Este fato tem uma probabilidade menor de acontecer com o AID UNS S31803, devido à cinética mais lenta de precipitação destas fases.

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os materiais e as técnicas experimentais utilizadas é possível concluir que:

1. Para a geometria e as condições de soldagem propostas, o fluxo de calor é no regime intermediário entre tridimensional e bidimensional, tendendo mais para o bidimensional.
2. Para os fins propostos neste trabalho, o modelo de Rosenthal modificado (MRM) representa de maneira adequada o fluxo de calor no regime intermediário, em uma soldagem multipasse.
3. A eficiência térmica do processo de soldagem GTAW aumenta com a profundidade do chanfro.
4. Durante a soldagem multipasse sob condições propostas neste trabalho, o AID UNS S31803 não apresentou nenhuma mudança microestrutural apreciável na ZACTB. Nenhuma fase intermetálica precipitou. Já o AISD UNS S32550 apresentou precipitação nos contornos de grão α/α e interfaces α/γ na região da ZACTB.
5. As partículas precipitadas no AISD UNS S32550 durante a simulação foram identificadas como nitreto de cromo (Cr_2N) e fase sigma. O nitreto de cromo precipitou para energias de soldagem entre 0,4 e 1,0 kJ/mm. Para energias de soldagem superiores a 0,6 kJ/mm, precipitou uma quantidade muito pequena de fase sigma.
6. Os locais de precipitação dos nitretos de cromo na ZACTB do AISD UNS S32550 foram os contornos de grão α/α e as interfaces α/γ .

7. A fração volumétrica de nitreto de cromo precipitada durante a soldagem multipasse do AISD UNS S32550 tende a aumentar com a energia de soldagem, até uma fração volumétrica de equilíbrio.
8. No AISD UNS S32550, a cinética de precipitação da fase sigma é mais lenta que a do nitreto de cromo.
9. A precipitação de nitreto de cromo e fase sigma na ZACTB durante a soldagem do AISD UNS S32550 causou a sensitização desta região do material, para todas as energias de soldagem.
10. A ZACTB do AID UNS S31803 não apresentou nenhum tipo de ataque localizado nos contornos de grão e/ou interfaces, de maneira que conservou a resistência à corrosão intergranular similar à do material no estado solubilizado.
11. A quantidade de fases intermetálicas precipitadas na ZACTB do AISD UNS S32550 soldado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm foi suficiente para causar uma diminuição na ductilidade do material.
12. Na soldagem dos AIDs em geral deve-se ter um controle rígido do tempo de permanência das regiões da junta nas faixas críticas de temperatura, para obter uma microestrutura balanceada e evitar a precipitação de fases não desejadas.
13. Durante a soldagem multipasse dos AISD, a junta soldada pode sofrer a perda de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão na ZACTB.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a aplicabilidade do MRM em outras regiões da ZAC, para a configuração proposta neste trabalho e em outras configurações de soldas multipasse onde o fluxo de calor esteja dentro do regime intermediário.
- Ampliar o estudo da precipitação de fases intermetálicas na soldagem de um AID, para outras regiões da ZAC e para espessuras de chapa maiores.
- Estudar as possíveis relações de interferência e/ou interdependência entre as reações de precipitação do nitreto de cromo e da fase sigma nos AIDs.
- Estudar a precipitação dos nitretos de cromo nas interfaces α/γ dos AISD.
- Analisar com maior profundidade a influência dos precipitados encontrados neste trabalho, na resistência à corrosão e na tenacidade destes materiais.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ TSAI, N.S.; EAGAR, T.W. Distribution of the heat and current fluxes in gas tungsten arcs. **Metallurgical Transactions B**. v. 16B, n. 4, p. 841-846, 1985.
- ² GLICKSTEIN, S.S. et al. Heat flow in welding. In: AMERICAN WELDING SOCIETY. **The Welding Handbook**. v. 1, 8ª Ed., USA, 1987. Cap. 3, p. 65-87.
- ³ GLICKSTEIN, S.S.; FRIEDMAN, E. Weld modeling applications. **Welding Journal**. v. 63, n. 9, p. 38-42, 1984.
- ⁴ GHENT, H.W. et al. Arc Efficiencies in TIG welds. In: Conference Arc Physics and Weld Pool Behavior, London, 1979. **Proceedings**. London, The Welding Institute, 1980, p. 17-23.
- ⁵ DuPONT, J.N.; MARDER, A.R. Thermal efficiency of arc welding processes. **Welding Journal**. v. 74, n. 12, p. 406s-416s, 1995.
- ⁶ BRANDI, S. **Estudo da soldabilidade do Aço Inoxidável Duplex DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803)**. São Paulo, 1992, 265p. Tese (Doutorado) - Departamento de Eng. Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ⁷ GRANJON, H. **Fundamentals of Welding Metallurgy**. Abinton Publishing, England, 1991.
- ⁸ LANCASTER, J.F. **Metallurgy of Welding**. Ed. Chapman & Hall, London, fifth ed., p. 389, 1993.
- ⁹ KUO, S.; SUN, D.K. Fluid flow and weld penetration in stationary arc welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 16A, n. 2, p. 203-213, 1985.
- ¹⁰ GLICKSTEIN, S.S.; FRIEDMAN, E.; YENISCAVICH, W. Investigation of alloy 600 welding parameters. **Welding Journal**. v. 54, n. 4, p. 113s-122s, 1975.
- ¹¹ KEY, J.F. Anode/cathode geometry and shielding gas interrelationship in GTAW. **Welding Journal**. v. 59, n. 12, p. 364s-370s, 1980.
- ¹² WELLS, A.A. Heat flow in welding. **Welding Journal**. v. 31, n. 5, p. 263s-267s, 1952.
- ¹³ EASTERLING, K. **Introduction to the Physical Metallurgy of Welding**. Ed. Butterworths, London, p. 231, 1983.
- ¹⁴ TSAI, C.L.; TSO, C.M. Heat flow in fusion welding. In: Welding, Brazing and soldering, **ASM Handbook**, v. 6, 10ª ed, ASM International, USA, p. 7-18, 1993.
- ¹⁵ ROSENTHAL, D. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatments. **Transactions of the ASME**. v. 68, November, p. 849-866, 1946.
- ¹⁶ NOBLE, D.L. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10ª Ed., v. 6, ASM International, USA, p. 471-481, 1993.
- ¹⁷ SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M. A tale of two phases. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings**. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 693-756.
- ¹⁸ WOOLLIN, P. Developments in fusion welding of stainless steels. **Welding and Metal Fabrication**. January, p. 18-26, 1994.

- ¹⁹ CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. In Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper K1.
- ²⁰ CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 3-48.
- ²¹ SOUTHWICK, P.D.; HONEYCOMBE, W.K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metal Science**. v. 14, n. 7, p. 253-261, 1980.
- ²² PARAYIL, T.R.; HOWELL, P.R. Decomposition of deformed ferrite in a duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**. v. 2, n. 11, p. 1131-1139, 1986.
- ²³ ROSCOE, C.V.; GRADWELL, K.J.; LORIMER, G.W. Structure/property relationships in a series of duplex stainless steels. In: Conference Stainless steels'84, Göteborg, 1984. **Proceedings**. London, The Institute of Metals, 1985, p. 563-577.
- ²⁴ KOKAWA, H.; KUWANA, T.; YAMAMOTO, A. Crystallographic characteristics of delta-ferrite transformations in a 304L weld metal at elevated temperatures. **Welding Journal**. v. 68, n. 3, p. 92s-101s, 1989.
- ²⁵ BECKITT, F.R. The formation of sigma-phase from delta-ferrite in a stainless steel. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 207, n. 5, p. 632-638, 1969.
- ²⁶ ATAMERT, S.; KING, J.E. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. **Acta Metall. Mater**. v.39, n. 3, p. 273-285, 1991.
- ²⁷ NILSSON, J.O. Superduplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- ²⁸ SCHAEFFLER, A.L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**. v. 56, November, p. 680-680.B, 1949.
- ²⁹ DELONG, W.T. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. **Metal Progress**. v. 77, February, p. 98-100.B, 1960.
- ³⁰ LONG, C.J.; DELONG, W.T. The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. **Welding Journal**. v. 52, n. 7, p. 281s-297s, 1973.
- ³¹ KOTECKI, D.J.; SIEWERT, T.A. WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 diagram. **Welding Journal**. v. 71, n. 5, p. 171s-178s, 1992.
- ³² SCHOEFLER, E.A. Appendix. In: Mössbauer - effect examination of ferrite in stainless steel welds and castings. **Welding Journal**. v. 53, n. 1, p. 10s-12s.
- ³³ LONGBOTTOM, R.D.; HAYES, F.H. Effects of variations in alloying element content and temperature on the austenite-ferrite phase balance in duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper 124.
- ³⁴ HAYES, F.H.; HETHERINGTON, M.G.; LONGBOTTOM, R.D. Thermodynamics of duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 6, n. 3, p. 263-272, 1990.
- ³⁵ CREUSOT-LOIRE INDUSTRIE. **Uranusâ 45N**. France, 20-11-95, 1995.

- ³⁶ CREUSOT-LOIRE INDUSTRIE. **Uranusâ 52N⁺**. France, 20-11-95, 1995.
- ³⁷ NORBERG, P. Applicability of duplex stainless steels above 300°C. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 298-302.
- ³⁸ BAVAY, J.C.; BOULET, J.M.; CASTEL, J. Laboratory tests showing the high corrosion resistance of new cold rolled duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 407-415.
- ³⁹ BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 185-210.
- ⁴⁰ NICHOLLS, J.M. Corrosion properties of duplex stainless steels: General corrosion, pitting and crevice corrosion. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper K111.
- ⁴¹ GUSTAFSSON, P.; ERIKSSON, H. Duplex stainless steels in chloride, CO₂ and H₂S containing media, corrosion properties. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 381-387.
- ⁴² TSUGE, H.; TARUTANI, Y. Corrosion resistance of 22%Cr duplex stainless steels in Cl⁻ - H₂S environment. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 399-406.
- ⁴³ CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 151-168.
- ⁴⁴ OLSSON, J.; NORDIN, S. Applications and uses of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 219-225.
- ⁴⁵ STILL, J.R. The use of duplex stainless steel in the offshore oil and gas industry - part 1. **Welding & Metal Fabrication**. July, p. 293-298, 1994.
- ⁴⁶ STILL, J.R. The use of duplex stainless steel in the offshore oil and gas industry - part 2. **Welding & Metal Fabrication**. Aug-Sept., p. 331-339, 1994.
- ⁴⁷ OLSSON, J.; LILJAS, M. 60 anni di applicazioni dell'acciaio inossidabile duplex. **L' acciaio Inossidabile**. n. 1, p. 8-16, 1995.
- ⁴⁸ FRUYTIER, D.J.A. Industrial experiences with duplex stainless steel related to their specific properties. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 497-509.
- ⁴⁹ NILSSON, J.O.; JONSSON, P.; WILSON, A. Formation of secondary austenite in superduplex stainless steel weld metal and its dependence on chemical composition. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper 39.

- ⁵⁰ NILSSON, J.O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.O. Formazione ed effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex. **L' acciaio Inossidabile**. n. 1, p. 18-22, 1994.
- ⁵¹ SOLOMON, H.D. Age hardening in a duplex stainless steel. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings**. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 41-69.
- ⁵² ATAMERT, S.; KING, J.E. Intragranular nucleation of austenite. **Z. Metallkunde**. v. 82, n. 3, p. 230-239, 1991.
- ⁵³ REDJAIMIA, A.; METAEUR, G.; GANTOIS, M. Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0.03C duplex stainless steel. A morphological and structural study. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourgogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 119-126.
- ⁵⁴ THORVALDSSON, T. et al. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. In: Conference Stainless steels'84, Göteborg, 1984. **Proceedings**. London, The Institute of Metals, 1985, p. 101-105.
- ⁵⁵ BYWATER, K.A.; DYSON, D.J. The precipitation of Cr₂N in 17% Cr steel. **Metal Science**. v. 9, p. 155-162, 1975.
- ⁵⁶ TURKDOGAN, E.T.; IGNATOWICZ, S. The solubility of nitrogen in iron-chromium alloys. **Journal Iron Steel Institute**. v. 188, n. 3, p. 242-247, 1958.
- ⁵⁷ HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.; LINDENMO, M. Microstructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steel after welding treatments. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 257-267.
- ⁵⁸ NILSSON, J.O.; LIU, P. Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. **Materials Science and Technology**. v. 7, n. 9, p. 853-862, 1991.
- ⁵⁹ KUO, K. New Intermediate phase in burnt tungsten steels. **Journal of Metals**. v. 8, n. 2, p. 97, 1956.
- ⁶⁰ WEISS, B.; STICKLER, R. Phase Instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions**. v. 3, n. 4, p. 851-866, 1972.
- ⁶¹ BECKITT, F.R. The formation of sigma-phase from delta-ferrite in a stainless steel. **Journal of the Iron Steel Institute**. v. 207, n. 5, p. 632-638. 1969.
- ⁶² BECKITT, F.R.; CLARK, B.R. The shape and mechanism of formation of M₂₃C₆ carbide in austenite. **Acta Metallurgica**. v. 15, n. 1, p. 113-120.
- ⁶³ LEWIS, H.; HATTERSLEY, B. Precipitation of M₂₃C₆ in austenitic steels. **Acta Metallurgica**. v. 13, n. 11, p. 1159-1168.
- ⁶⁴ OHMORI, Y.; MAEHARA, Y. Precipitation of M₂₃C₆ and σ-phase in δ/γ duplex stainless steels. **Transactions ISIJ**. v. 24, p. 60-68, 1984.
- ⁶⁵ SOUTHWICK, P.D.; HONEYCOMBE W.K. Precipitation of M₂₃C₆ at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel. **Metal Science**. v. 16, n. 10, p. 475-481, 1982.

- ⁶⁶ KASPER, J.S. The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system. **Acta Metallurgica**. v. 2, p. 456-461, 1954.
- ⁶⁷ LU SHIYING, L. Investigation of Cr-Ni duplex stainless steel. In: Conference Stainless steels'84, Göteborg, 1984. **Proceedings**. London, The Institute of Metals, 1985, p. 106-113.
- ⁶⁸ KARLSSON, L.; RYEN, L.; PAK, S. Precipitation of intermetallic phases in 22%Cr duplex stainless weld metals. **Welding Journal**. v. 74, n. 1, p. 28s-40s, 1995.
- ⁶⁹ RITTER, A.M.; CIESLAK, M.J.; SAVAGE, F. Precipitation in CF-8M duplex stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 14A, n. 1, p. 37-44, 1983.
- ⁷⁰ HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. **Metallurgical Reviews**. v. 11, p. 61-88, 1966.
- ⁷¹ BERGMAN, B.G.; SHOEMAKER, D.P. The space group of the σ -FeCr crystal structure. **Journal of the Chemical Physics**. v. 19, n. 4, p. 515, 1951.
- ⁷² SWANSON; TATGE. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1, 15. In: **JCPDS 04-0836**. 1953.
- ⁷³ HEUZE, J. et al. Ambient and low temperature ductility control in duplex steel forgings. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 765-778.
- ⁷⁴ SOYLU, B.; HONEYCOMBE, W.K. Microstructural refinement of duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 7, n. 2, p. 137-145, 1991.
- ⁷⁵ VRINAT, M.; COZAR, R.; MEYZAUD, Y. Precipitated phases in the ferrite of aged cast duplex stainless steels. **Scripta Metallurgica**. v. 20, n. 8, p. 1101-1106, 1986.
- ⁷⁶ MILLER, M.K.; BENTLEY, J. APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels. **Materials Science and Technology**. v. 6, n. 3, p. 285-292, 1990.
- ⁷⁷ VITEK, J.M. G-Phase formation in aged type 308 Stainless steel. **Metallurgical Transactions A**. v. 18A, n. 1, p. 154-156, 1987.
- ⁷⁸ REDJAIMIA, A.; METAEUR, G.; GANTOIS, M. Morphologie et structure de la phase α' formée dans un acier duplex Z 3 CND- 22-05. **Scripta Metallurgica**. v. 25, n. 8, p. 1879-1882, 1991.
- ⁷⁹ HUGHES, H.; KEOWN, S.R. Precipitation of a transition intermetallic compound (R-phase) in steels. **Journal of the Iron Steel Institute**. March, p. 275-277, 1968.
- ⁸⁰ DONNADIEU, P.; REDJAIMIA, A. Approximate and Frank-Kasper phases. **Philosophical Magazine B**. v. 67, n. 4, p. 569-585, 1993.
- ⁸¹ KOMURA, Y.; SLY, W.; SHOEMAKER, D.P. The crystal structure of the R phase, Mo-Co-Cr. **Acta Crystallographica**. v. 13, n. 8, p. 575-585.
- ⁸² REDJAIMIA, A. et al. Identification and characterization of a novel intermetallic compound in a Fe-22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,3%C duplex stainless steel. **Philosophical Magazine A**. v. 67, n. 5, p. 1277-1286, 1993.
- ⁸³ HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. In: Conference

- Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings.** The Netherlands, Nederlands Institut Voor Lastechniek, 1986, p. 15-40.
- ⁸⁴ SIMMONS, J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering A.** v. A207, p. 159-169, 1996.
- ⁸⁵ SERVI, I.S.; FORGENG, W.D. Metallurgical observations of nitrides in chromium. **Journal of the Institute of Metals.** v. 88, n. 4, p. 164-167, 1959.
- ⁸⁶ KIKUCHI, M.; KAJIHARA, M.; FRISK, K. Solubility of nitrogen in austenitic stainless steels. In: Conference high nitrogen steels'88, Lille-France, 1988. **Proceedings.** Ed. J. Foct - A. Hendry, France, 1989, p. 63-74.
- ⁸⁷ KOKAWA, H.; TSORY, E.; NORTH, T.H. Nitride precipitation in duplex stainless steels weld metal. **ISIJ International.** v. 35, n. 10, p. 1277-1283, 1995.
- ⁸⁸ SIMMONS, J.W. et al. Effect of nitride (Cr_2N) precipitation on the mechanical, corrosion and wear properties of austenitic stainless steel. **ISIJ International.** v. 36, n. 7, p. 846-854, 1996.
- ⁸⁹ RADEMAKERS, P.L.F.; VUIK, J. Factors influencing microstructure and properties of weldments in duplex stainless steels. In: Conference Joining/Welding 2000, The Hauge-The Netherlands, 1991. **Proceedings.** London, IIW, 1991, p. 253-270.
- ⁹⁰ LILJAS, M.; QVARFORT, R. Influence of nitrogen on weldments in UNS S 31803. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings.** The Netherlands, Nederlands Institut Voor Lastechniek, 1986, p. 244-256.
- ⁹¹ VAN-NASSAU, L.; MEELKER, H.; HILKES, J. Welding duplex and superduplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings.** France, 1991, p. 303-323.
- ⁹² FOCT, J.; MAGNIN, T.; PERROT, P.; VOGT, J.B. Nitrogen alloying of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings.** France, 1991, p. 49-65.
- ⁹³ KOMIZO, Y.; OGAWA, K.; AZUMA, S. HAZ embrittlement in high Cr-Mo duplex stainless steel and the effects of Ni and N. **Welding International.** v. 5, n. 4, p. 277-282, 1991.
- ⁹⁴ JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.O.; WILSON, A. Phase transformations in duplex steels and the relation between continuous cooling and the isothermal heat treatment. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings.** France, 1991, p. 67-78.
- ⁹⁵ CHUNG, H.M.; LEAX, T.R. Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steels. **Materials Science and Technology.** v. 6, n. 3, p. 249-262, 1990.
- ⁹⁶ FRISK, K.; HILLERT, M. Thermodynamics of the Fe-Cr-Ni-N system. In: Conference high nitrogen steels'88, Lille-France, 1988. **Proceedings.** Ed. J. Foct - A. Hendry, France, 1989, p. 1-9.
- ⁹⁷ KAJIMURA, H.; OGAWA, K.; NAGANO, H. Effects of α/γ phase ratio and N addition on the corrosion resistance of Si-bearing duplex stainless steel in nitric acid. **ISIJ International.** v. 31, n. 2, p. 216-222, 1991.

- ⁹⁸ HOFFMEISTER, H.; LOTHONGKUM, G. Quantitative effects of nitrogen contents and cooling cycles on δ - γ transformation, chromium nitride precipitation and pitting corrosion after weld simulation of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper 55.
- ⁹⁹ LUNDGVIST, B.; NORBERG, P.; OLSSON, K. Influence of different welding conditions on mechanical properties and corrosion resistance of Sandvik SAF 2205 (UNS S31803). In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 16-29.
- ¹⁰⁰ HOCHOERTLER, G.; KRISZT, K. Effect of sensitization on pitting corrosion of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 114-120.
- ¹⁰¹ UME, K. et al. Influence of thermal history on the corrosion resistance of duplex stainless steel linepipe. **Materials Performance**. v. 26, n. 8, p. 25-31, 1987.
- ¹⁰² ATAMERT, S.; KING, J.E. Super duplex stainless steels - part 1 heat affected zone microstructures. **Materials Science and Technology**. v. 8, n. 10, p. 896-911, 1992.
- ¹⁰³ CAO, H.L.; HERTZMAN, S. The relationship between impact properties and welding simulated microstructures in three duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 363-372.
- ¹⁰⁴ LIPPOLD, J.C.; VAROL, I.; BAESLACK III, A. The influence of composition and microstructure on the HAZ toughness of duplex stainless steels at -20°C. **Welding Journal**. v. 73, n. 4, p. 75s-79s, 1994.
- ¹⁰⁵ ENJO, T.; KURODA, T.; IMANISHI, R. Microstructure and toughness in weld heat-affected zone of duplex stainless steel. **Transactions of JWRI**. v. 17, n. 2, p. 105-111, 1988.
- ¹⁰⁶ MERINO, C. et al. Kinetic study of eutectoid transformation to 24%Cr/7%Ni duplex stainless steel. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper 41.
- ¹⁰⁷ BLENKINSOP, P.A.; NUTTING, J. Precipitation of the sigma phase in a austenitic steel. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 205, n. 9, p. 953-958, 1967.
- ¹⁰⁸ BAIN, E.C.; GRIFFITHS, W.E. An introduction to the iron-chromium-nickel alloys. **Transactions, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**. v. 75, p. 166-213, 1927.
- ¹⁰⁹ JETTE, E.R.; FOOTE, F. The Fe-Cr alloy system - the brittle, non-magnetic phase. **Metals and Alloys**. v. 7, p. 207-210, 1936.
- ¹¹⁰ DUWEZ, P.; BAEN, S.R. X-Ray study of the sigma phase in various alloy systems. **ASTM - Special Technical Publication 110**. ASTM, USA, 1951.
- ¹¹¹ YAKEL, H.L. Atoms distributions in sigma phases. **Acta Crystallographica**. v. B39, p. 20-33, 1983.
- ¹¹² MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. Precipitation of σ phase in 25Cr-7Ni-3Mo duplex phase stainless steel. **Transactions ISIJ**. v. 23, p. 240-246, 1983.

- ¹¹³ MARCINKOWSKI, M.J.; MILLER, D.S. A study of defect sub-structures in the Fe-Cr sigma phase by means of transmission electron microscopy. **Philosophical Magazine**. v. 7, June, p. 1025-1059, 1962.
- ¹¹⁴ LI, J.; WU, T.; RIQUIER, Y. σ Phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**. v. A174, p. 149-156, 1994.
- ¹¹⁵ ATAMERT, S; KING, J.E. Sigma phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science Letters**. v. 12, p. 1144-1147, 1993.
- ¹¹⁶ VITEK, J.M.; DAVID, S.A. The sigma phase transformation in austenitic stainless steels. **Welding Journal**. v. 65, n. 4, p. 106s-111s, 1986.
- ¹¹⁷ SINGHAL, L.K.; MARTIN, J.W. Sigma phase precipitation in austenitic steels. **Journal of the Iron Steel Institute**. v. 207, n. 10, p. 1382, 1969.
- ¹¹⁸ GOLDSCHMIDT, H.J. Carbide systems based on the Mn, Fe, Co, Ni group metals. In: **Interstitial Alloys**. Ed. Butterworths, London, p. 167-187, 1967
- ¹¹⁹ SRUTT, A.J.; LORIMER, G.W. Structure property relationships of Zeron 100. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechiek, 1986, p. 310-318.
- ¹²⁰ BARBOSA, C.A. et al. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. **Metalurgia (ABM)**. v. 32, p. 669-663, 1976.
- ¹²¹ BRANDI, S.; PADILHA, A.F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: II Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - Inox-90, Brasil, 1990. **Proceedings**. Brasil, 1990, p. 135-152.
- ¹²² WANG, X.G.; DUMORTIER, D.; RIQUIER, Y. Structural evolution of Zeron 100 duplex stainless steel between 550 and 1100°C. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourgogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 127-134.
- ¹²³ NORSTRÖM, L.A.; PETTERSSON, S.; NORDIN, S. σ -Phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. **Z. Werkstofftech**. v. 12, p. 229-234, 1981.
- ¹²⁴ MAEHARA, Y. et al. Effects of the alloying elements on the σ phase precipitation in δ - γ duplex phase stainless steels. **Metal Science**. v. 17, n. 11, p. 541-547, 1983.
- ¹²⁵ WĘGRZYN, J.; KLIMPEL, A. The effect of alloying elements on the sigma phase formation in 18-8 weld metals. **Welding Journal**. v. 60, n. 8, p. 146s-154s, 1981.
- ¹²⁶ MIURA, M. et al. Effect of chemical composition on microstructure, mechanical and corrosion properties of duplex stainless steel weldment. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechiek, 1986, p. 319-325.
- ¹²⁷ CHANCE, J.; COOP, W.; GRADWELL, K.J. Structure property relationships in a 25Cr-7Ni-2Mo duplex stainless steel casting alloy. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings**. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 371-398.
- ¹²⁸ MAEHARA, Y.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. Effects of plastic deformation and thermal history on the σ phase precipitation in duplex stainless steels. **Transactions ISIJ**. v. 23, p. 247-255, 1983.

- ¹²⁹ JOLLY, P.; HOCHMANN, J. Evolution structurale d'un acier inoxydable austéno-ferritique par maintien entre 600 et 1150 °C. **Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.** v. 70, n. 2, p. 117-124, 1973.
- ¹³⁰ CHANDRA, T.; KUCHLMAYR, R. Effect of strain rate on sigma formation in ferrite-austenite stainless steel at high temperatures. **Journal of Materials Science.** v. 23, n. 2, p. 723-728, 1988.
- ¹³¹ SHIRLEY, H.T. Microstructural characteristics of acid corrosion in 18%Cr, 8-14%Ni, 3%Mo steels. **Journal of the Iron steel Institute.** v. 174, n. 3, p. 242-249, 1953.
- ¹³² TRUMAN, J.E.; PIRT, K.R. Properties of a duplex stainless steel and effects of thermal history. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings.** Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 113-141.
- ¹³³ KOLTS, J. Properties of ferralium alloy 255 duplex austenitic-ferritic stainless steel for sour gas well applications. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings.** Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 233-246.
- ¹³⁴ HOLT, R.M.; NICHOLSON, O.P. A study of σ -phase formation and metastability in stabilized austenitic stainless steel. **Journal of the Iron steel Institute.** v. 200, n. 9, p. 715-722, 1962.
- ¹³⁵ HAGEN, V.; KELLER, M. Interrelation between fabrication processes and mechanical properties of AF 22 duplex stainless steel tubes. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings.** Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 325-353.
- ¹³⁶ WISCHNOWSKI, F. **Einfluß mikrostruktureller gefügeveränderungen auf die korrosionsresistenz von nichtrostenden ferritisch-austenitischen duplex-stählen.** Bochum, 1995. 264p. Dissertation (Doktor-Ingenieur) - Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum.
- ¹³⁷ VAROL, I.; LIPPOLD, J.C.; BAESLACK III, W.A. Welding of duplex stainless steels. **Key Engineering Materials.** v. 69-70, p. 217-252, 1992.
- ¹³⁸ OLSSON, K. Weld surfacing with duplex stainless steel strip electrodes. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings.** The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 331-339.
- ¹³⁹ BEMST, A.V.; MAAT, P.V.; NISSET, M. Sumerged arc and electroslog strip cladding with duplex stainless steel. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings.** The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 340-345.
- ¹⁴⁰ VILPAS, M.; RUUSILA, R. Welding of super duplex stainless steels. **Stainless Today.** March, p. 14-18, 1994.
- ¹⁴¹ KOTECKI, D.J. Ferrite control in duplex stainless steel weld metal. **Welding Journal.** v. 65, n. 10, p. 273s-278s, 1986.
- ¹⁴² KARLSSON, L.; PAK, S. Welding of duplex stainless steels-properties of SMAW, FCAW and SAW welded joints. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings.** France, 1991, p. 413-420.

- ¹⁴³ CIESLAK, M.J.; RITTER, A.M.; SAVAGE, W.F. Chi-phase formation during solidification and cooling of CF-8M weld metal. **Welding Journal**. v. 63, n. 4, p. 133s-140s, 1984.
- ¹⁴⁴ ATAMERT, S.; STEKLY, J.J.K.; PEASE, C. Development of flux-cored super duplex stainless steel consumables. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper 81.
- ¹⁴⁵ GOOCH, T.G. Corrosion resistance of welds in duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 325-346.
- ¹⁴⁶ GEIPL, H. Gas mixture MAG (GMA) welding corrosion-resistant duplex steels - Effect of shielding gas and process variations. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 236-243.
- ¹⁴⁷ WIKTOROWICZ, R.; CROUNCH, J. Shielding gas developments for TIG welding of duplex and super duplex stainless steels. **Welding & Metal Fabrication**. October, p. 379-382, 1994.
- ¹⁴⁸ BRADSHAW, R.; COTTIS, R.A. Development and control of welding procedures for duplex stainless steels. **Welding & Metal Fabrication**. April. P. 129-136, 1993.
- ¹⁴⁹ JONSSON, O.; LILJAS, M.; STENVALL, P. The role of nitrogen in longitudinal welding of tubing in duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 461-468.
- ¹⁵⁰ RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J.; BRANDI, S.D. Estudo da adição de nitrogênio no gás de proteção na soldagem de aço inoxidável duplex UNS S31803. In: XXII Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem, Blumenau-Brasil, 1996. **Proceedings**. São Paulo-Brasil, Associação Brasileira de Soldagem, 1996, p. 277-287.
- ¹⁵¹ BONNEFOIS, B.; SOULIGNAC, P.; CHARLES, J. Some aspects of nitrogen introduction in duplex weld pool. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 469-478.
- ¹⁵² GOOCH, T.G. Weldability of duplex ferritic-austenitic stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings**. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 573-602.
- ¹⁵³ KITADA, T. et al. Duplex stainless steel linepipe for service in CO₂-Cl⁻ environments. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 69-82.
- ¹⁵⁴ BONNEFOIS, B.; BLONDEAU, R.; CATELIN, D. Control of the ferrite level in duplex stainless steel welds. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 155-158.
- ¹⁵⁵ LUNDQVIST, B.; NORBERG, P. Weldability aspects and weld joint properties of duplex stainless steels. **Welding Journal**. v. 67, n. 7, p. 45-51, 1988.
- ¹⁵⁶ NOBLE, D.N.; GOOCH, T.G. **Factors Controlling the Ferrite/Austenite Balance in Arc Welded 22Cr/5Ni/2.5Mo/N Duplex stainless Steel**. The Welding Institute Research Report 321/1986, 1986.

- ¹⁵⁷ HONEYCOMBE, J.; GOCH, T.G. **Arc Welding Ferritic-Austenitic Stainless steels: Prediction of weld Area Microstructures**. The Welding Institute Research Report 286/1985, 1985.
- ¹⁵⁸ LILJAS, M. The welding metallurgy of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper KV.
- ¹⁵⁹ WALKER, R.A. Duplex and high alloy stainless steels - corrosion resistance and weldability. **Materials Science and Technology**. v. 4, n. 1, p. 78-84, 1988.
- ¹⁶⁰ CLARK, C.A.; GUHA, P. Welding characteristics of duplex steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings**. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 631-648.
- ¹⁶¹ LIPPOLD, J.C.; VAROL, I.; BAESLACK III, W.A. Microstructural evolution in duplex stainless steel weldments. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 383-391.
- ¹⁶² VAROL, I. **Microstructure/Property Relationships in the Weld Heat Affected Zone of Duplex stainless Steels**. Columbus-Ohio, 1992, p. 261. Dissertation (Doctorate) - Department of Welding Engineering, The Ohio State University.
- ¹⁶³ LINDBLOM, B.E.S.; LUNDQVIST, V.; HANNERZ, N.E. Grain growth in HAZ of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 373-381.
- ¹⁶⁴ KIVINEA, E.I.; HANNERZ, N.E. The properties of Gleeble simulated heat affected zone of SAF 2205 and SAF 2507 duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper 7.
- ¹⁶⁵ SVENSSON, L.E.; GRETOFT, B. Properties-microstructure relationship for duplex stainless steel weld metals. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p. 288-294.
- ¹⁶⁶ HYODO, T.; UME, K.; KITADA, T. Influence of heat treatment on corrosion resistance of duplex stainless steel. **Transactions ISIJ**. v. 26, n. 1, p. B-27, 1986.
- ¹⁶⁷ SRIDHAR, N.; KOLTS, J.; FLASCHE, L.H. A duplex stainless steel for chloride environments. **Journal of Metals**. v. 37, n. 3, p. 31-35, 1985.
- ¹⁶⁸ TAMAKI, K. et al. Optimizing welding condition for excellent corrosion resistance, in duplex stainless steel linepipe. **Kawasaki Steel Technical Report**. n. 19, November, p. 10-16, 1988.
- ¹⁶⁹ ROBERTI, R. et al. Effeito di cicli termici in zone termicamente alterate sulla tenacità alla frattura di acciai inossidabili bifasici. **L' acciaio Inossidabile**. n. 3, p. 4-9, 1991.
- ¹⁷⁰ ATAMERT, S.; KING, J.E.; REED, R.C. Reheated regions in duplex stainless weldments. In: Conference International Trends in welding Science and Technology, Gatlinburg-Tennessee-USA, 1992. **Proceedings**. USA, ASM, 1992, p. 241-245.
- ¹⁷¹ FLASCHE, L.H. Weldability of Ferralium alloy 255. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings**. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 553-572.

- ¹⁷² ATAMERT, S.; REED, R.C.; KING, J.E. Modeling of multipass duplex stainless steel weld deposit microstructure. In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, 1991, p. 393-402.
- ¹⁷³ VAN NASSAU, L. et al. Welding duplex and super-duplex stainless steel piping and components. In: Conference Joining/Welding 2000, The Hague-The Netherlands, 1991. **Proceedings**. London, IIW, 1991, p. 271-284.
- ¹⁷⁴ TERASAKI, T.; GOOCH, T.G. Prediction of cooling time for ferrite-austenite transformation in duplex stainless steel. **ISI International**. v. 35, n. 10, p. 1272-1276, 1995.
- ¹⁷⁵ DAVIS, J.R. Physical properties. In: ASM Specialty Handbook, **Stainless Steels**. USA, ASM International, p. 489-494, 1994.
- ¹⁷⁶ WASHKO, S.D. et al. Wrought stainless steels. In: Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys. **ASM Handbook**, v. 1, 10^a ed. USA, ASM International, p. 871, 1990.
- ¹⁷⁷ BURKE, K. Chemical extraction of refractory inclusions from iron- and nickel-base alloys. **Metallography**. v. 8, p. 473-488, 1975.
- ¹⁷⁸ PADILHA, A.F. Utilização da extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. In: 38^o Congresso Anual da ABM, São Paulo-Brasil, 1983. **Proceedings**. ABM, São Paulo, 1983, p. 299-318.
- ¹⁷⁹ KNY, E. On the methodology of phase extraction in Ni-Base superalloys. **Praktische Metallographie**. v. 13, p. 549-565, 1976.
- ¹⁸⁰ KRIEGE, O.H. Phase separation as a technique for the characterization of superalloys. In: **Metallography - A Practical Tool for Correlating the Structure and Properties of Materials, ASTM STP 557**. ASTM, p. 220-234, 1974.
- ¹⁸¹ KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures**. 2^a ed., USA, John Wiley & Sons Inc., 1974.
- ¹⁸² CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2^a ed. USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- ¹⁸³ KIKUCHI, M. et al. Lattice dilation of 25Cr-28Ni and 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels by dissolved nitrogen. **Metallurgical Transactions A**. v. 7A, n. 6, p. 906-908, 1976.
- ¹⁸⁴ HILLERT, M.; JARL, M. A regular-solution model for interstitial solutions in HCP metals. **Acta Metallurgica**. v. 25, p. 1-9, 1977.
- ¹⁸⁵ DADRAS, P. Stress-strain relationships in bending. In: Mechanical Testing. **Metals Handbook**. v. , 9^a Ed., USA, ASM International, p. 118-131, 1985.