AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Avaliação das propriedades estruturais e térmicas de soldas realizadas em aço inoxidável duplex para aplicação em embalado para o transporte de substâncias radioativas

EVANDRO GIUSEPPE BETINI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Avaliação das propriedades estruturais e térmicas de soldas realizadas em aço inoxidável duplex para aplicação em embalado para o transporte de substâncias radioativas

EVANDRO GIUSEPPE BETINI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

BETINI, E. G. ***Avaliação das propriedades estruturais e térmicas de soldas realizadas em aço inoxidável duplex para aplicação em embalado para o transporte de substâncias radioativas***. 2019. 128 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Betini, Evandro Giuseppe
Avaliação das propriedades estruturais e térmicas de soldas realizadas em aço inoxidável duplex para aplicação em embalado para o transporte de substâncias radioativas / Evandro Giuseppe Betini; orientador Jesualdo Luiz Rossi. -- São Paulo, 2019.
128 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. aço inoxidável duplex. 2. soldagem GTAW. 3. ciclo térmico. 4. difusividade térmica. 5. transporte de radiofármacos. I. Rossi, Jesualdo Luiz, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi, pela amizade, paciência, cada ensinamento e experiência científica. Por sua presença marcante no meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal; deixo a minha mais profunda gratidão.

Agradeço à Profa. Dra. Marie-Noëlle Avettand-Fènoel, pela co-orientação deste trabalho que com muita atenção e seriedade contribuiu de maneira especial para os resultados desta tese e para minha formação acadêmica. Serei sempre grato.

Aos amigos professores, Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo, Dr. Cristiano Stefano Mucsi, Prof. Dr. Temístocles Sousa Luz e Dr. Armando Cirilo de Souza, por auxiliar, incentivar e colaborar na realização deste estudo, sempre com muita dedicação estiveram continuamente ajudando, propondo novas idéias, esclarecendo dúvidas e contribuindo para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

À minha querida família: aos meus pais, Genecir e Paula por todo amor e sacrifícios para que eu alcançasse meus objetivos e sonhos. À minha esposa Priscila França por todo o amor e carinho de sempre. Pela paciência e incentivos diários durante essa jornada, sou eternamente grato. Aos meus irmãos Alam e João, pelo companheirismo e amizade de todas as horas. Aos meus queridos avós, Darcio e Idalete, Osiris e Glorinha (*in memorian*) por todo amor e ensinamentos que me deram. À todos meus tios e tias, primos e primas que sempre me ajudaram nessa caminhada.

Aos dedicados amigos e professores do IPEN/CECTM; Dra. Isolda Costa, Dra. Lusinete Pereira Barbosa, Dr. Luis Gallego Martinez, Dr. Hidetoshi Takiishi, Dr.

Rodolfo Politano, Dr. Xabier Turrillas, Dr. Eguiberto Galego e Dra. Marilene M. Serna por terem colaborado durante todo o processo de ensaios experimentais, disponibilizar equipamentos, laboratórios, instruções e literatura.

Aos amigos que nunca hesitaram em dar atenção e amizade: Francisco Carlos Cione (Chicão), Marcelo de Oliveira (DJow), Luis Augusto Mendes dos Reis (Laugusto), Caio Abreu Palumbo e Maurilio Pereira Gomes.

Aos bons amigos do IPEN: Bárbara, Camila, Larissa, Caru, Mariana, Artur, Caio e João Victor.

Aos bons amigos que fiz em Lille: Caio e Ale, Natália e Jéssica, Karina, Virgilio, Javier, Margarete e Amparo.

Aos amigos de longa data: Wendel, Alan Johnny, Anderson e Juliana, Cassio (Mãozinha), Thierry, Arthur, Tulio e Leandro (Soneca) pelos bons tempos de UFES.

Ao Glauson Machado, Dra. Larissa Otubo e Dr. Isaac Jamil Sayeg por todo auxílio com as medidas e análises de FEG-EDS.

Aos colegas e pesquisadores do laboratório UMET da Universidade de Lille 1; Dr. Alexandre Legris, Damien Creton e Severine Bellayer por todo apoio durante a preparação análise microestrutural nas medidas de microssonda (EPMA). Além claro, da hospitalidade, comum dos *lilloise*, que fizeram da minha estadia muito mais agradável e produtiva.

Ao pessoal do LabSolda: Claiton, Rodrigo (Sorriso) e a todos da engenharia mecânica da UFES que me ajudaram na realização das soldagens.

À Dra. Clarice Terui do Centro Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA) e a todos do Laboratório de Degradação de Materiais (LADEM) pela realização e interpretação dos ensaios de DSC e Cp.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da bolsa de doutorado, por meio do programa CAPES/PROEX.

Ao Programa Erasmus Mundus (EBW+,UE) e a Universidade do Porto pelo financiamento da bolsa de doutorado no exterior e todo apoio de pessoal.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, pela disposição de espaço físico, materiais e conhecimento científico.

O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário.
Albert Einstein

RESUMO

BETINI, E. G. ***Avaliação das propriedades estruturais e térmicas de soldas realizadas em aço inoxidável duplex para aplicação em embalado para transporte de substâncias radioativas***. 2019. 90 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho foram avaliadas propriedades térmicas de soldas em aço inoxidável duplex UNS32304 observando a influência do processo de soldagem GTAW pulsado sobre as características estruturais desse material. Este aço apresenta-se como material candidato a revestimento externo dos receptáculos de contenção para transporte de substâncias que sejam fontes de alta radioatividade, em especial ^{99}Mo, com atividade acima de 0,6 TBq (16,2 Ci). O transporte de radiofármacos é definido pela norma CNEN NE-5.01 que exige um embalado com requisitos de segurança determinados pela resistência mecânica ao impacto, baixa fadiga térmica e resistência à corrosão já conferida pela grade duplex UNS S32304. Chapas de 1,8 mm de aço inoxidável duplex foram soldadas pelo processo GTAW variando os gases de proteção entre Ar puro e Ar + 2%N_2 sem metal de adição. Os ciclos térmicos de soldagem foram estudados por um sistema de termopares tipo K e S fixados próximos à linha de soldagem. A distribuição de temperatura ao longo do cordão de solda foi determinada alcançando valores dentro do intervalo de transformação de fase desse material. Através de uma avaliação quantitativa e semiquantitativa de elementos foi calculada a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} para os grãos de ferrita, austenita e austenita secundária da zona solidificada, ZAC e metal de base. Mapeamentos e perfis transversais de cromo, níquel e nitrogênio foram gerados por microssonda eletrônica mostrando as alterações desse elemento devido os ciclos térmicos de soldagem obtidos. A adição de 2% de N_2 no gás de proteção provocou maior formação de austenita na zona solidificada quando comparada com a soldagem sem adição de N_2, sendo a atmosfera mais adequada para soldagem em aços

inoxidáveis duplex. Além disso, essa mistura de gases provocou leve aumento da dureza na zona solidificada. As propriedades termofísicas foram estudadas por método de flash de laser (MFL) utilizado para a determinação da difusividade térmica do material na direção da espessura e o calor específico da zona solidificada foi obtido via análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foram obtidas medidas de porosidades e massa específica da zona solidificada e comparada com o metal de base e metal como recebido. Com estas informações foi possível avaliar a condutividade térmica do material pós processo de soldagem. O aumento da condutividade térmica foi encontrado para ambas as amostras soldadas e sugerem correlação com aumento da fase ferrítica e a diminuição da porosidade também observadas para zona solidificada.

Palavras-chaves: aço inoxidável duplex, soldagem GTAW, ciclo térmico, difusividade térmica, transporte de radiofarmacos.

ABSTRACT

BETINI, E. G. ***Assessment of the thermal and structural properties of duplex stainless-steel welded plates for application in container for transport of radioactive material***. 2019. 90 p. Thesis (Doctorate in Nuclear Technology - Materials) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

In this work, thermal properties of UNS32304 duplex stainless steel welds were evaluated by observing the influence of the pulsed GTAW welding process on the structural characteristics of this material. This steel is the candidate for external covering material for containment receptors for the transport of substances that are sources of high radioactivity, especially 99Mo, with activity above 0.6 TBq (16.2 Ci). Radiopharmaceutical transport is determined by the standard CNEN NE -5.01, that requires packaging with safety requirements determined by mechanical impact resistance, low thermal fatigue and corrosion resistance already provided by the UNS S32304. 1.8 mm duplex stainless steel sheets were welded by the GTAW process varying the shielding gases between pure Ar and Ar + 2%N_2 without filler metal. The thermal welding cycles were studied by a type K and S thermocouple system fixed close to the welding line. The temperature distribution along the welding line was determined by reaching values within the phase transformation range of this material. Through a quantitative and semiquantitative evaluation of elements the Cr_{eq}/Ni_{eq} ratio was calculated for the ferrite, austenite and secondary austenite grains of the solidified zone, ZAC and base metal. Mappings and cross sections of chromium, nickel and nitrogen were generated by electron probe showing the changes of this element due to the thermal welding cycles obtained. The addition of 2% N_2 in the shielding gas caused an increase of the austenite formation in the solidified zone if compared to welding without N_2 addition, being the most suitable atmosphere for welding in duplex stainless steels. In addition, this gas mixture also leads to a slight increase in hardness in the solidified zone. The thermophysical properties were studied by laser flash

method (MFL) used to determine the thermal diffusivity of the material in the thickness direction and the specific heat of the solidified zone was obtained by the thermal analysis by differential exploratory calorimetry (DSC). Measurements of porosities and specific mass of the solidified zone were obtained and compared with the base metal and metal as received. With this information it was possible to evaluate the thermal conductivity of the material after welding process. Increased thermal conductivity was found for both welded samples and suggest correlation with increased ferritic phase and decreased porosity also observed for solidified zone.

Keywords: duplex stainless steel, GTAW welding, thermal cycle, thermal diffusivity, transport of radiopharmaceuticals.

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS	**xii**
	LISTA DE TABELAS	**xvii**
	LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	**xviii**
1	**INTRODUÇÃO**	**1**
2	**OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA**	**6**
3	**REVISÃO DA LITERATURA**	**7**
3.1	**Transporte de materiais radioativos**	**7**
3.1.1	Regulamentação nacional e internacional	7
3.1.2	Norma CNEN NE-5.01	11
3.1.3	Embalados tipo B	12
3.1.3.1	Requisitos de projeto para embalados tipo B	14
3.1.3.2	Alguns modelos de embalados tipo B	16
3.1.3.3	Recipiente externo	19
3.2	**Aços inoxidáveis duplex (AID)**	**21**
3.2.1	Influência dos elementos de liga	22
3.2.2	Precipitação de fases em soldagem de aços inoxidáveis duplex	25
3.2.3	Propriedades dos aços inoxidáveis duplex	30
3.2.3.1	Propriedades físicas	30
3.2.3.2	Propriedades mecânicas	30
3.2.1.3	Resistência à corrosão	32
3.3	**O processo de soldagem**	**33**
3.3.1	Soldagem a arco com eletrodo de tungstênio	33
3.3.2	Soldagem em aços Inoxidáveis duplex	35
3.3.3	Efeitos dos ciclos térmicos de soldagem	37
3.3.4	Diagrama constitucional de soldagem e percentual de ferrita	39
3.3.5	Efeito do nitrogênio na soldagem de AID	40
3.4	**Propriedades térmicas da matéria**	**42**
3.4.1	Condutividade térmica em metais e ligas	42

3.4.2 Equação da difusão e condução de calor 45
3.4.3 Técnicas empregadas em análises térmicas 48
3.4.4 Difusividade térmica 50
3.4.4.1 Determinação da difusividade térmica 51
3.4.5 Método flash laser (MFL) 52
3.4.5.1 Correções para o método flash laser 57
3.4.5.2 Efeito de tempo finito de pulso 59
4 MATERIAIS E MÉTODOS 61
4.1 Material como recebido 62
4.2 Parâmetros de soldagem 62
4.3 Determinação dos ciclos térmicos de soldagem 65
4.4 Caracterização microestrutural 67
4.4.1 Microscopia óptica 67
4.4.2 Metalografia quantitativa 67
4.4.3 Microscopia eletrônica 67
4.4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura - FEG/EDS 67
4.4.3.2 Microssonda eletrônica - EPMA 68
4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 68
4.6 Ensaios de microdureza 69
4.7 Análise de porosidade e massa específica 70
4.8 Análise térmica por método flash laser (MFL) 70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 72
5.1 **Ciclo térmico de soldagem 72**
5.1.1 Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção 72
5.1.2 Efeito do gás de purga 75
5.2 Caracterização microestrutural 81
5.2.1 Material como recebido 81
5.2.2 Amostras soldadas 83
5.2.2.1 Microestrutura 84
5.2.2.2 Quantificação das fases 91
5.2.2.3 Distribuição de tamanho de grão 96
5.2.3 Composição química 97
5.2.3.1 Mapeamento e perfil de Cr, Ni, Mo e N das amostras soldadas 99

5.2.3.2	Perfil de concentração transversal de Cr, Ni e N	103
5.2.3.3	Estudo do Cr_{eq}/Ni_{eq} e PREN	107
5.3	**Ensaios de microdureza**	**108**
5.4	**Porosidade e massa específica**	**110**
5.4.1	Análise por imersão	110
5.4.2	Radiografia das soldas	110
5.5	**Calor específico (C_p)**	111
5.6	**Difusividade térmica das soldas**	**113**
5.6.1	Condutividade térmica na junta soldada	115
6	**CONCLUSÃO**	**117**
7	**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**	**119**
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	**120**
	ANEXO A - Ensaios para embalados	**1**

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1.1 (a) Embalado atualmente utilizado pelo IPEN fabricado pela empresa MDS Nordion e (b) uma ilustração do projeto de embalado tipo B (U). 3

Figura 3.1 Classificação dos materiais radioativos para fins de transporte. 12

Figura 3.2 Classificação dos tipos de embalados segundo a Norma CNEN-NE-5.01. 13

Figura 3.3 (a) Imagem do embalado F-327/ F-245 da MDS Nordion em (b) esquema ilustrativo do embalado. 17

Figura 3.4 (a) Imagem e (b) vista em corte de embalado tipo B produzido pela empresa Glove-Box GANUK GmbH. O modelo é designado pelo fabricante como GA-01. 18

Figura 3.5 Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex laminado a quente. A fase escura corresponde a ferrita e a clara corresponde a austenita. 22

Figura 3.6 Pela adição de níquel, a estrutura cristalográfica muda de a) cúbicos de corpo centradas (CCC) para b) cúbicos de face centrada (CFC). Aumentando o conteúdo de níquel ocorrem mudanças microestruturais de um aço inoxidável de c) ferrítica para d) duplex. (Fotos cortesia da fabricante Outokumpu, nos quais são apresentadas amostras polidas e após ataque químico, aumentadas com microscópio ótico. No aço inoxidável duplex, a fase escura representa os grãos de ferrita e em amarelo os grãos de austenita). 24

Figura 3.7 O diagrama de precipitação isotérmica para o aço inoxidável duplex 2205 aquecido até 1050 °C (1920 °F). As curvas de fases sigma para o AID 2507 e a curva de precipitação do nitreto para AID 2304 são mostradas para comparação. 27

Figura 3.8 Diagrama de equilíbrio de fases para o UNS S32304, onde a linha tracejada indica o teor de nitrogênio. 28

Figura 3.9 Diferença entre as austenitas primarias (γ_1) e secundárias (γ_2) do aço inoxidável duplex UNS S32205. 28

Figura 3.10 Potencial de pite com relação ao PREN de aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex. 32

Figura 3.11 (a) Processo esquemático da soldagem GTAW (b) Equipamento básico para soldagem. 34

Figura 3.12 Diagrama esquemático da microestrutura de uma junta soldada de aços inoxidáveis duplex. 36

Figura 3.13 Diferentes microconstituintes encontrados na liga UNS S32304. (a) Amostra da liga UNS S32304, setas indicam a formação de austenitas de Widmanstätten, presença de austenitas intragranulares e a presença de austenitas alotriomórficas. Em (b) é indicado a presença de Cr2N por microscopia ótica e em (c) os precipitados de Cr2N na liga UNS S32304 observados por MEV-EC. A imagem (d) mostra a diferença entre γ_1 e γ_2 na liga UNS S32205 após reaquecimento a 1000 °C por 1s MEV-EC. 37
Figura 3.14 As três regiões do ciclo térmico de soldagem com diferentes faixas de temperatura. 38
Figura 3.15 Diagrama constitucional de soldagem WRC- 1992. A região destacada representa a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} para os aços inoxidáveis duplex. 40
Figura 3.16 Solubilidade do nitrogênio em ferrita e em austenita. 41
Figura 3.17 (a) Condutividade térmica do cobre (Berman e Macdonald, 1982) e (b) condutividade eletrônica no cobre (Roberts, 1960). 44
Figura 3.18 Principais técnicas empregadas em análises térmicas. 50
Figura 3.19 Condições de contorno para o desenvolvimento do método flash do pulso de energia. 53
Figura 3.20 Medida de difusividade térmica. 57
Figura 3.21 Pulso triangular. 60
Figura 4.1 Fluxograma da organização da obtenção das amostras e descrição dos métodos utilizados. 61
Figura 4.2 A esquerda a fonte de soldagem DigiPlus A7– IMC Soldagem. A direita temos a Tartílope V2 que conduz a tocha com velocidade controlada. 63
Figura 4.3 Gráfico do pulso corrente/tempo no processo de soldagem GTAW pulsado. 63
Figura 4.4 Esquema da soldagem GTAW pulsada sobre a chapa de aço inoxidável duplex UNS S32304. 64
Figura 4.5 Esquema das posições dos termopares. 65
Figura 4.6 Sequência do processo de soldagem e aquisição de dados de temperatura: a) mesa e arco de soldagem com placa pronta para ser soldada; b) cordão de solda logo após o processo de soldagem; c) posição dos termopares após a soldagem; d) fundo da placa com as posições dos termopares. 66
Figura 4.7 Microscópio eletronico de varredura. 68
Figura 4.8 Microssonda eletrônica (EPMA). Equipamento pertencente ao Laboratório *Unité Matériaux et Transformations* - UMET/ULille 1, França. 69
Figura 4.9 Diagrama de blocos para o método flash laser usado neste trabalho. 71
Figura 5.1 Chapas de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas sem utilizar gás de purga variando apenas o gás de proteção. Em a) a placa soldada #1 com fluxo de argônio puro como gás de proteção de e b) # 8 soldagem com fluxo de Ar+2%N_2 como gás de proteção. 74

Figura 5.2 Distribuição de temperatura para amostras soldadas com (a) Ar puro e (b) Ar + 2%N_2 como gás de proteção sem utilizar gás de purga. 74
Figure 5.3 Chapas de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas utilizando gás de purga com Ar puro e variando apenas o gás de proteção. Em a) a placa soldada com fluxo de argônio puro como gás de proteção e purga e b) soldagem com fluxo de Ar+2%N_2 como gás de proteção e Ar como gás de purga. 76
Figura 5.4 Distribuição de temperatura para amostras soldadas utilizando gás de purga com Ar puro e variando apenas o gás de proteção. Em a) o ciclo térmico para a placa #6 soldada com Ar puro e b) ciclo térmico para placa #7 soldada com Ar+2%N_2. 77
Figure 5.5 Chapas de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas com Ar+2%N_2 como gás de proteção e observando o efeito do uso de Ar puro como gás de purga. Em a) placa soldada #8 com gás de proteção Ar + 2%N_2 sem gás de purga e b) soldagem #7 com fluxo de Ar+2%N_2 e argônio puro como gás de purga. 79
Figura 5.6 Distribuição de temperatura para amostras soldadas variando apenas o gás de proteção com Ar+2%N_2 e observando o efeito do uso de Ar puro como gás de purga. Em a) o ciclo térmico para a placa #8 com gás de proteção Ar + 2%N_2 sem gás de purga e b) ciclo térmico para placa #7 com fluxo de Ar+2%N_2 e argônio puro como gás de purga. 80
Figura 5.7 a) Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS S32304 laminado a quente. A fase azul escura b) corresponde a ferrita e a amarela c) corresponde a austenita. Ataque Behara I modificado. 500X. A separação das fases foi obtida através do aplicativo 3D Builder. 81
Figura 5.8 Micrografia do aço UNS S32304 laminado a quente. Microscopia eletrônica de varredura. elétrons secundários. Ataque Behara I modificado. 82
Figura 5.9 Chapas soldadas com as posições dos termopares e microestrutura da secção transversal para as amostras soldadas no processo GTAW pulsado com a) Ar puro (amostra #6) e b) Ar+2%N_2 (amostras #7) como gás de proteção. 85
Figura 5.10 Micrografias obtidas por MO de amostras de soldas AID UNS S32304 nas três direções ortogonais. Em a) metal de base, b) soldagem com Ar puro e c) soldagem com Ar+2%N_2 como gás de proteção. Microscopia ótica, ataque Behara I modificado. 86
Figura 5.11 Micrografias obtidas por FEG-MEV da austenita intragranular (γ_I) presente na zona solidificada (ZS) do AID UNS S32304. a) amostra #6 soldada com Ar puro e b) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga. Imagens por elétrons secundários. 88
Figura 5.12 Micrografias obtidas por FEG-MEV da austenita alotrimórfica de contorno de grão (γ_A) presente na zona solidificada (ZS) do AID UNS S32304. a) amostra #6 soldada com Ar puro como gás de proteção e b) ampliação da região de contorno. Em c) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga e d) ampliação da austenita de borda de grão. Imagens por

elétrons secundários. 89
Figura 5.13 Micrografias obtidas por FEG-MEV da austenita Widmanstätten (γw) presente na zona solidificada (ZS) do AID UNS S32304. a) amostra #6 soldada com Ar puro como gás de proteção e b) ampliação da região da austenita Widmanstätten. Em c) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga e d) ampliação da austenita Widmanstätten (γw). Imagens por elétrons secundários. 90
Figura 5.14 (a) Micrografia obtida por MO do AID UNS S32304. Em b) exemplo da aplicação da análise de imagens utilizando o software ImageJ. 91
Figura 5.15 Fração de fase austenítica (em %) de para ambas as amostras soldadas de AID UNS S32304. 93
Figura 5.16 a) Microestrutura dual na zona solidificada (ZS) da amostra soldada com Ar puro como gás de proteção utilizando gás de purga. Em b) separação da fase ferritíca e em c) a fase austenítica vista isoladamente. A separação das fases foi obtida pelo aplicativo 3D Builder. 94
Figura 5.17 a) Microestrutura dual na zona solidificada (ZS) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga. Em b) separação da fase ferritíca e em c) a fase austenítica vista isoladamente. A separação das fases foi obtida pelo aplicativo 3D Builder. 95
Figura 5.18 Distribuição de tamanho de grãos a) colunares e b) equiaxiais encontradas na zona fundida de ambas amostras soldadas..... 97
Figura 5.19 Análise semiquantitativa de EDS-FEG realizada pontualmente em austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grão da amostra soldada com Ar puro como gás de proteção utilizando gás de purga. 98
Figura 5.20 Distribuição de elementos Cr, Ni, Mo e N via análise de microssonda eletrônica em a) metal de base e b) zona solidificada da amostra soldada com Ar puro. 100
Figura 5.21 Distribuição de elementos Cr, Ni, Mo e N via análise de microssonda eletrônica em a) metal de base e b) zona solidificada da amostra soldada com Ar+2%N_2. 101
Figura. 5.22 Perfil transversal de concentração de cromo e niquel (% massa) medidos por análise de microsonda eletrônica (EPMA) para ambas as placas soldadas com Ar puro gás de proteção. 104
Figura 5.23 Perfil transversal de concentração de cromo e niquel (% massa) medidos por análise de microsonda eletrônica (EPMA) para ambas as placas soldadas com Ar+2%N_2 como gás de proteção. 105
Figura 5.24 Perfil transversal de concentração de nitrogênio (% massa) medido por análise de microsonda eletrônica (EPMA) para ambas as placas soldadas com a) Ar puro e b) Ar+2%N_2 como gás de proteção. 106
Figura 5.25 Mapa de microdureza Vickers (HV 0.05 - 50 g de carga por 15 s) mostrando a variação de microdureza na área em relação a micrografia para amostras soldada com a) Ar puro e b) Ar+2%N_2 como gás de proteção. 109
Figura 5.26 Avaliação da zona solidificada (ZS) por radiografia digital das

amostras soldadas com a) Ar puro e b) Ar+2%N_2. 111
Figura 5.27 Análise de calor específico C_p das amostras da ZS soldada com Ar puro (2304-#6), Ar+2%N_2 (2304-#7), MB (2304-MB). 112
Figura 5.28 Transiente de temperatura medido com método flash laser na zona fundida. 113
Figura 5.29 Difusividade térmica pós soldagem GTAW pulsado para cada região a partir do centro do cordão de solda. 114

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 3.1 Comparação entre os principais embalados Tipo B(U) que utilizam o aço inoxidável como recipiente externo (Driscoll, 1988). 20
Tabela 3.2 Composição química padrão para AID (Imoa, 2009). 22
Tabela 3.3 Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex (Gunn, 2003) ... 29
Tabela 3.4 Propriedades físicas do aço inoxidável duplex UNS S32304. 30
Tabela 3.5 Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis (Gunn, 2003). 31
Tabela 3.6 Vantagens, limitações da soldagem GTAW. 35
Tabela 3.7 Fatores de correção para a difusividade térmica α para tempo finito de pulso. 60
Tabela 4.1 Composição química (%massa) de aço UNS S32304. 62
Tabela 4.2 - Parâmetros de soldagem utilizados. 64
Tabela 5.1 Relação dos estudos de ciclos térmicos de soldagem realizados comparando os efeitos dos gases de proteção e purga utilizados. 72
Tabela 5.2 Valores de cromo e níquel equivalentes, cálculo de PREN e medidas quantidade de fase ferrítica via diagrama para ligas de UNS S32304 utilizando as composição química segundo Tabela do fornecedor (Tabela 4.1). 83
Tabela 5.3 O numero de ferrita (NF) foram obtidos utilizando o diagrama Schaeffler a partir das medidas de concentração de elementos por analise de microsonda eletronica (EPMA) da Tabela 4.1. O conteúdo de fase ferritica medido por analise de imagens é comparado com os valores pelo diagrama Schaeffler. 96
Tabela 5.4 Composição química utilizando EDS-FEG em % de massa dos grãos de austenita e ferrita da zona solidificada (ZS) e do metal de base (MB) da amostras em diferentes condições de soldagem do AID UNS S32304. 98
Tabela 5.5 Cr_{eq}/Ni_{eq} e o número de resistência ao pite (PREN) obtidos pelo diagrama constitucional WRC 1992 para cada grão da zona soldada sob diferentes condições de soldagem e do metal de base do AID UNS S32304. 107
Tabela 5.6 Medidas de porosidade e densidade da zona solidificada de AID com diferentes condições de soldagem. 111
Tabela 5.7 Massa específica, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica da zona solidificada (ZS), metal de base e como recebida para as amostras avaliadas. 115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AID - aço inoxidável duplex

AILD - aço inoxidável *lean* duplex

AWS – *American Welding Society*

DSC - *differential scanning calorimetry*

EDS - *energy dispersive X-ray spectroscopy*

EPMA - *electron probe micro analyzer*

FEG - *field emission gun*

GTAW - *gas tungsten arc welding*

MB - metal de base

MO - microscopia óptica

RD - *rolling direction* (direção paralela à direção de laminação)

TD - *transversal direction* (direção transversal à direção de laminação0

TIG - *soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa*

UNS - *Unified Numbering System*

ZF - zona fundida

ZS - zona solidificada

ZTA- zona termicamente afetada

ZTATB - zona termicamente afetada em temperaturas baixas

ZTATE - zona termicamente afetada em temperaturas elevadas.

WDS - *wavelength dispersive spectrometer* (espectrometria por dispersão de comprimento de onda)

γ – austenita

γ_A - austenita alotriomórfica de contorno de grão

γ_I - austenita Intragranular

γ_W - austenita Widmanstätten

δ - ferrita

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 40 anos, institutos da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), particularmente o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) são responsáveis pela produção e distribuição dos radiofármacos. Estes produtos são definidos como substratos que contêm um átomo radioativo em sua estrutura. Por sua forma farmacêutica, quantidade e qualidade da radiação emitida, os radiofármacos podem ser utilizados com finalidade diagnóstica ou terapêutica, qualquer que seja a via de administração empregada (Chandra, 1992; Zolle, 2007; Araújo, 2008).

Um dos principais elementos radioativos utilizados na elaboração de radiofármacos é o tecnécio-99m, que está presente na maior parte dos procedimentos diagnósticos de medicina nuclear. O IPEN iniciou os trabalhos experimentais com molibdênio-99 importado do Canadá, na década de 1980, e estabeleceu um programa de desenvolvimento para produção de geradores de molibdênio-tecnécio (99Mo-99mTc). Em 1981, os primeiros geradores começaram a ser distribuídos para os hospitais e clínicas, preparados com tecnologia nacional. Desde então, a demanda só vem aumentando, chegando a atingir em 2006 a marca de 280 geradores distribuídos por semana[1] (Araújo, 2008).

Atualmente, são tratados aproximadamente seis mil pacientes por dia com estes produtos no Brasil, alcançando a marca de mais de dois milhões procedimentos de medicina nuclear por ano[2] (Santos, 2012). Porém, o que se produz não é suficiente para atender a demanda interna. Além disso, em maio de 2009, a empresa canadense MDS Nordion, responsável por aproximadamente 40% do fornecimento mundial de Mo-99, interrompeu suas atividades, após apresentar falhas

---

[1]Não foram encontradas publicações com dados atuais sobre a estimativa de número de geradores produzidos e distribuídos no Brasil.

[2]Estes números podem apresentar alteração já que o mesmo paciente pode receber mais de uma dose de radiofármacos.

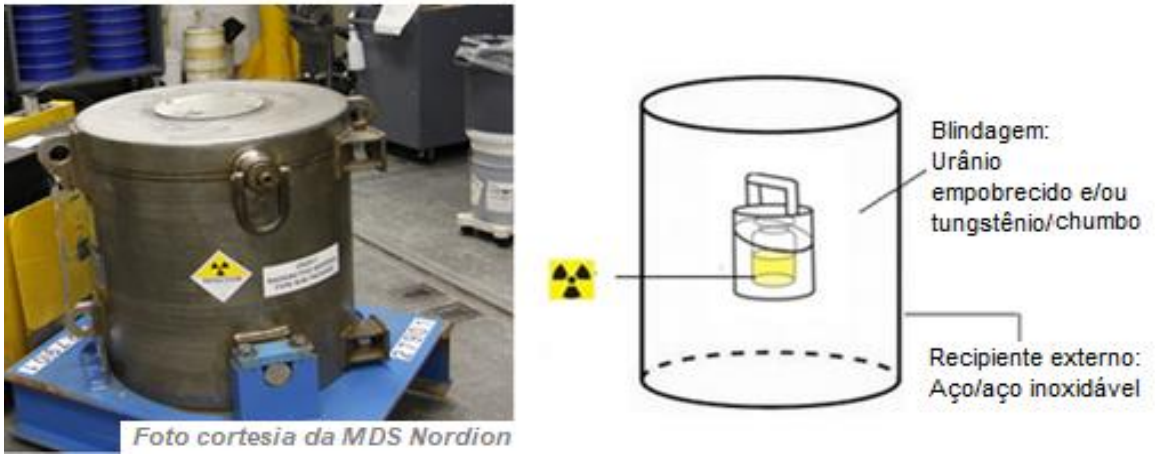
durante a operação do reator nuclear que lhe fornecia o radionuclídeo (Hara, 2015). A interrupção provocou grande crise no mercado de radiofármacos afetando principalmente países com alta demanda para a medicina nuclear e estritamente dependentes da importação desses produtos.

A elevação dos preços e a preocupação com uma nova crise de radiofármacos em 2016, levou a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e a Sociedade Brasileira de Medicina Nuclear (SBMN) propor alternativas para o setor. Para tanto, está sendo desenvolvido um projeto que pretende tornar o país independente na produção deste radionuclídeo: o Reator Multipropósito Brasileiro (RMB). O projeto está sendo feito pela CNEN e sua construção deve ser realizada em um terreno cedido, em parte pelo Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo (CTMSP). O Reator Nuclear RMB será do tipo piscina aberta, terá a potência máxima de 30 MW e visa produzir radioisótopos e radiofármacos como molibdênio-99 gerador do tecnécio-99m para suprir toda a demanda nacional (Santos, 2012; Hara, 2015).

Para o transporte de Mo-99, que configura emissão de radiação acima 0,6 TBq (16,2 Ci), são utilizados equipamentos denominados embalados tipo B(U). Na Figura 1.1 (a) é mostrado um exemplo de embalado atualmente utilizado para o transporte dessas substâncias. No esquema da Figura 1.1 (b), são descritas características dos materiais para blindagem contra a radiação e proteção mecânica externa para a o transporte seguro da substância radioativa no recipiente interno do embalado.

Acompanhado pela crescente demanda por radiofármacos, surgiu a necessidade do desenvolvimento de um embalado com tecnologia nacional para o transporte de substâncias radioativas, em especial o Mo-99. Além disso, os embalados atualmente utilizados pelo IPEN são de propriedade do fabricante, sendo utilizados em regime de comodato, ou seja, transfere-se apenas a posse de um bem, mas não seu domínio. Dessa forma, com a construção e operação do RMB haverá a necessidade de fabricação de um embalado para atender a demanda de transporte dos radionuclídeos produzidos no Brasil, uma vez que os embalados recentemente utilizados não estarão disponíveis para tal finalidade (Hara, 2015).

Figura 1.1. (a) Embalado atualmente utilizado pelo IPEN fabricado pela empresa MDS Nordion e (b) uma ilustração do projeto de embalado tipo B (U).



a) b)

Fonte: Adaptado de Nordion Medical Isotopes.

Embalados para transporte de substâncias que possuem alta emissão de raios gama exigem adequada proteção termomecânica. Para a indústria nuclear, as ligas metálicas com alta estabilidade térmica são mais utilizadas. As séries de aços inoxidáveis duplex (AID) têm melhorado sua estabilidade estrutural, mostrando-se superior à outras ligas e potencialmente aumentando a confiabilidade de equipamentos com alta temperatura de serviço (Alvarez-Armas, 2008).

Deste modo as normas de segurança, segundo a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e a Agência Internacional de Energia Atômica (em inglês IAEA, *International Atomic Energy Agency*), definem parâmetros sobre design, projeto e testes de validação de dispositivos de transporte de material radioativo. As principais regras estabelecidas para o recipiente externo de um embalado tipo B são baseadas em testes térmicos e mecânicos. De forma a obter o melhor material para a proteção externa do embalado para transporte de radiofármacos, um estudo feito por Hara et al. (2015) determinou que as ligas de níquel e os aços inoxidáveis são os mais indicados para a blindagem externa do embalado. No entanto, o aço inoxidável apresenta custo significativamente reduzido em comparação às ligas de níquel.

Segundo a Norma CNEN NE-5.01 e considerando os requisitos de projeto para a seleção de materiais, no que se refere ao recipiente externo do embalado

Tipo B são levados em conta (Hara, 2015):

- *Requisitos essenciais*: alta temperatura de trabalho, alta tensão de ruptura e alto módulo de Young;
- *Requisitos desejáveis*: baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica;
- *Viabilidade de fabricação*: preço e disponibilidade de matéria-prima.

Os modernos aços inoxidáveis duplex, além de cumprirem com os requisitos também possuem uma excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, combinação que tem impulsionado o seu uso em ambientes cada vez mais agressivos. Os AID apresentam basicamente uma microestrutura de cerca de 50% ferrita e 50% de austenita que combina as propriedades de ambas as fases (Nilsson, 1992).

A soldabilidade de AID é satisfatória, embora existam algumas limitações causadas durante o processo. A zona afetada pelo calor (ZAC) e zona fundida (ZF) exibem grande aumento de conteúdo de fase ferrítica com maiores grãos colunares pós-soldagem (Londoño, 2001). Com isso, faz-se necessário estudar os ciclos térmicos destes processos que afetam parâmetros estruturais gerando tensões residuais, deformações e alterações das propriedades mecânicas que podem ser determinantes em equipamentos para transporte de material nuclear. Uma das considerações abordadas neste projeto é com respeito à confiabilidade do metal pós-soldagem, ou seja, quanto das propriedades do material resultante está de acordo com os requisitos exigidos.

Neste trabalho, investigaram-se propriedades estruturais e características térmicas em soldas autógenas em aço inoxidável duplex submetido a diferentes gases de proteção. A liga UNS S32304, apresenta interessante resposta sobre a quantidade de fase austenítica, na zona solidificada e da zona afetada pelo calor, quando adicionados 2 % de nitrogênio ao argônio para a proteção da atmosfera de soldagem do processo GTAW. Destaca-se aqui, a abordagem profunda e detalhada da estrutura soldada de uma liga que é o material selecionado para revestimento

externo de um embalado Tipo B(U) para o transporte de Mo-99, com alta emissão de radiação. São descritos os principais pontos sobre o material, processo de soldagem e métodos utilizados para as análises de microestrutura, composição química e difusividade térmica da região soldada. A avaliação do efeito da soldagem GTAW sobre chapas finas de aço inoxidável duplex UNS S32304 podem contribuir de maneira única para o desenvolvimento da tecnologia de fabricação de materiais soldados para área nuclear.

2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar as propriedades estruturais e térmicas de chapas finas (1,8 mm) de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas de maneira autógena pelo processo GTAW pulsado, variando o gás de proteção com argônio puro (99,9 %) e argônio (98 %) mais 2 % de nitrogênio. Os parâmetros de soldagem, bem como o material estudado, são baseados em trabalhos descritos na literatura, que visam analisar a variação da microestrutura, formação e interação de compostos intermetálicos com as matrizes das ligas, diferentes tamanhos de grão e o comportamento devido à transmissão do calor nas regiões soldadas no processo de soldagem.

Este trabalho visa entender a influência da adição do nitrogênio no gás de proteção do processo de soldagem GTAW sobre microestrutura, composição química e propriedades térmicas do aço inoxidável duplex. Os métodos empregados buscam elucidar questões envolvendo este elemento e sua importância na formação microestrutural após a soldagem, já que as técnicas, como espectrometria de energia dispersiva (EDS), não são capazes de quantificá-lo com precisão e exatidão o que impossibilita uma abordagem mais detalhada sobre a composição química das fases. Portanto, foram utilizadas, as seguintes técnicas: microanalisador de sonda eletrônica com espectrômetro WDS (do inglês *wavelength dispersive spectrometer*) acoplados (EPMA-WDS), aliadas às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e microdureza Vickers. Sendo o estudo das propriedades térmicas, realizados por uma bancada térmicas com método *flash laser* (MFL) e análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a determinação da difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica da zona solidificada das soldas. Estas análises se justificam devido à qualidade exigida em materiais soldados para aplicações em embalado para transporte de materiais radioativos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Transporte de materiais radioativos

Com início na da década de 1950, o desenvolvimento da indústria nuclear brasileira foi impulsionado pela proposta dos Estados Unidos em compor um programa denominado “Átomos para a Paz”. Em 1957, o primeiro reator nuclear para pesquisa brasileiro chegava ao Instituto de Energia Nuclear (IEA), em São Paulo. Chamado de IEA-R1, o reator de pesquisa tipo piscina foi adquirido pelo programa, sendo o primeiro reator nuclear a alcançar criticalidade no hemisfério sul (Costa, 2017).

Como consequência, outros reatores foram instalados, em cidades como Belo Horizonte e Rio de Janeiro, levando a grande movimentação de materiais radioativos no país. Com o crescente desenvolvimento da tecnologia nuclear a movimentação alcançava o transporte entre países, apontando a necessidade de elaboração de normas e a assinatura de acordos internacionais. Assim foram determinados instituições e órgãos reguladores compostos de regras para garantir a segurança no transporte, armazenamento em trânsito e manuseio desses materiais considerados perigosos (Araújo et al., 2008).

3.1.1 Regulamentação nacional e internacional

O Brasil possui tradição no uso pacífico da energia nuclear e segue tratados internacionais nos quais a existência de normas e regulamentações. Na carta magna brasileira, a Constituição da República Federativa de 1988, estão definidas diretrizes sobre energia nuclear. Em seu artigo número 177, constituem monopólio da União:

> “V - a pesquisa, a lavra, o enriquecimento, o reprocessamento, a industrialização e o comércio de minérios e minerais e seus derivados, com exceção dos radioisótopos cuja produção, comercialização e utilização poderão ser autorizadas sob regime de permissão, conforme as alíneas b e c do inciso XXIII do caput do art. 21 desta Constituição Federal” (redação dada pela Emenda Constitucional n. 49, de 2006).

Além disso, determina em seu artigo 21, que compete à União no quesito de segurança, a responsabilidade civil por danos nucleares: “a responsabilidade civil por danos nucleares independentemente da existência de culpa” (incluída pela Emenda Constitucional n° 49, de 2006).

Em geral, a localização dos centros de produção de radioisótopos pode não estar próxima ao centro de fracionamento, ou mesmo do local de uso dos radioisótopos. Por essa razão, é necessário o transporte apropriado entre as instalações mencionadas (Dantas, 2014). Os materiais radioativos devem estar acondicionados em uma embalagem, devidamente projetada e construída, funcionando efetivamente como uma barreira entre a fonte radioativa e o meio ambiente. Logo, o conjunto completo de embalagem, material radioativo acondicionado e seus recipientes é chamado de *embalado* (Aquino e Vieira, 2010; Hara, 2015).

O transporte de materiais radioativos, em todo território brasileiro, deve cumprir as exigências da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) que estabelece normas de controle para as atividades relativas ao transporte destes materiais. As normas da CNEN e o controle também se aplicam ao transporte de substâncias radioativas e aos equipamentos nele utilizados. Editada pela CNEN em 1988, o Termo de referência de Norma 30.1 e a Norma CNEN NE-5.01 passaram a definir os requisitos de segurança e cuidados com o transporte de cargas radioativas. Dessa forma, a Norma CNEN NE-5.01 estabelece os principais requisitos de segurança e proteção radiológica a serem atendidos, desde a origem, até o destino final das remessas.

É assegurado pela Norma CNEN NE-5.01 o adequado nível de controle da eventual exposição de pessoas, bens e meio ambiente aos efeitos nocivos das radiações ionizantes. Além disso, a Resolução CNEN 013/88, publicado no Diário Oficial da União, em 01 de agosto de 1988 recomenda padrões sobre segurança e limite de dose para o trabalhador que seja exposto a estes compostos. Segue a transcrição do trecho da Norma relativo ao controle sobre as fontes radioativas e a atividade do transporte, armazenamento e intervenções decorrentes do manuseio dessas substâncias.

> O limite indicado para transporte de material altamente radioativo, recomenda distância segura como raio de um metro de um dispositivo do modelo embalado, onde o limite de dose é de 2 $mSv.h^{-1}$ (200 $mrem.h^{-1}$). O limite derivado de taxa na

> parte externa de uma blindagem é de 0,025 $mSv.h^{-1}$ ou 2,5 $rem.h^{-1}$ ou 2,5 $mR.h^{-1}$. Esse limite foi imposto para um trabalhador durante 2000 h por ano (40 h/semana durante 50 semanas de trabalho) e define as áreas às quais se podem permitir acesso aos trabalhadores sem restrições quando há monitoração individual (Padilha, 2014; Hara, 2015).

Para o licenciamento de instalações radiativas, foi criada pela Resolução 166, de 16 de abril de 2014, a Norma CNEN 6.02 em que dentre outros itens, dispõe sobre distribuição e armazenamento de fontes de radiação ionizante (Padilha, 2014).

O transporte de materiais radioativos seja por via aérea, marítima, ou terrestre segue as exigências das normativas da CNEN e dos demais regulamentos nacionais para a segurança do transporte de produtos perigosos. Além das normas da CNEN, o transporte de materiais radioativos deve atender aos documentos normativos publicados pelas agências reguladoras do transporte modal, como: a Resolução 420 da ANTT (Agência Nacional de Transportes Terrestres) instrui sobre o transporte de materiais radioativos por vias terrestres, já a resolução RBAC 175 da ANAC (Agência Nacional de Aviação Civil) trata de operações de transporte utilizando aeronaves e aeroportos, normas da autoridade marítima para embarcações empregadas na navegação em mar aberto pela NORMA M-01/DPC da Diretoria de Portos e Costas da Marinha do Brasil e, pôr fim, a Resolução 1765 da ANTA (Agência Nacional de Transportes Aquaviários).

Instruída pela Normativa IBAMA No 5 a Resolução CONAMA 237 do Conselho Nacional do Meio Ambiente e a Lei Complementar 140 também aplica requisito sobre o transporte de material radioativo seguro atendendo ao caráter ambiental e sustentável. Com o objetivo de proporcionar ações conjuntas a CNEN e o IBAMA firmaram, em outubro de 2014, o Acordo de Cooperação Técnica. Neste acordo, que inclui a Nota Técnica IBAMA-CNEN no. 01-2013, são previstas medidas sobre à política nacional de meio ambiente com relação às licenças ambientais e aprovações nas áreas de instalações radiativas, nucleares e na atividade transporte. Além disso, o acordo impõe a aplicação dos regulamentos de transporte e oferece orientação para a elaboração do Plano Geral de Transporte.

Sobre a regulamentação internacional, a Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency* - IAEA), com sede em Viena na

Áustria, institui as normas que são destinadas a todos os governos e organizações internacionais. Chamada de “Regulamentação para o Transporte Seguro de Materiais Radioativos" a norma IAEA - No. SSR-6 em inglês, *“Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material”,* visa orientar aos países o desenvolvimento de normas próprias com as devidas regulamentações para o transporte de produtos perigosos. Além da AIEA, outras organizações internacionais editam normas para manipulação, transporte, armazenamento e o uso de fontes de radiação.

A regulamentação estabelecida pela AIEA determina os níveis de radiação aceitáveis, criticalidade e riscos térmicos ao indivíduo, propriedade e ao ambiente que estão associados com o transporte de material radioativo. Este regulamento baseia-se nos princípios fundamentais de segurança N°. SF-1, 2006, do inglês, *Safety Fundamentals*, patrocinado conjuntamente por instituições como: Comunidade Europeia de Energia Atômica - CEEA (*European Atomic Energy Community - EAEC),* a Organização para a Alimentação e Agricultura das Nações Unidas OAA/NU (*Food and Agriculture Organization of the United Nations* - FAO/UN)*,* a Organização Internacional do Trabalho - OIT *(International Labour Organization - ILO),* a Organização Marítima Internacional - OMI *(International Maritime Organization - IMO),* a Agência de Energia Nuclear da Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico - OCDE *(OECD Nuclear Energy Agency - NEA),* a Organização Pan-Americana da Saúde - OPAS *(Pan American Health Organization - PAHO)* e Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente - PNUMA da Organização Mundial de Saúde *(United Nations Environment Programme - UNEP and the World Health).*

A norma IAEA - No. SSR-6 é indicada pela agência internacional como um complemento editado por uma hierarquia de guias de segurança que incluem: material consultivo para os regulamentos da IAEA para o transporte seguro de material radioativo (IAEA *Safety Standards Series* No. TS-G-1.1,); planejamento e preparação para resposta de emergência a acidentes de transporte envolvendo material radioativo (IAEA *Safety Standards Series* No. TS-G-1.2); garantia de conformidade para o transporte seguro de material radioativos (IAEA *Safety Standards Series* No. TS-G-1.5); Sistema de gerenciamento para o transporte seguro de material radioativo (IAEA Safety Standards Series No. TS-G-1.4) e Programas de Proteção Contra Radiação para o Transporte de Material

Radioativo (IAEA *Safety Standards Series* No. TS-G-1.3).

3.1.2 Norma CNEN NE-5.01

Esta norma tem o objetivo de estabelecer ao *transporte de materiais radioativos*, requisitos de radioproteção e segurança a fim de garantir um nível adequado de controle da eventual exposição de pessoas, bens e meio ambiente à radiação ionizante, compreendendo:

a) especificações sobre materiais radioativos para transporte;

b) seleção do tipo de embalado;

c) especificação dos requisitos de projeto e de ensaios de aceitação de embalados;

d) disposições pertinentes ao transporte propriamente dito;

e) responsabilidades e requisitos administrativos.

Conforme já citado, esta norma foi elaborada com base no padrão de segurança N^{o}. SSR-6 - IAEA, tendo sido estruturada a fim de evitar a dispersão de material radioativo e sua possível ingestão, tanto durante o transporte normal como também em caso de acidente, perigo devido à radiação emitida pelo embalado, assim como no surgimento de uma reação em cadeia e a exposição do embalado a temperaturas elevadas e a consequente degradação do material.

Assim, a Norma CNEN NE-5.01 é fundamentada na premissa de que os embalados contendo material radioativo devem ser tratados com os mesmos cuidados adotados para outros produtos perigosos. Além disso, a segurança depende basicamente do projeto do embalado e não dos procedimentos operacionais e que o expedidor é responsável pela segurança do transporte.

Esta norma sintetiza de maneira objetiva as principais demandas sobre transporte de material radioativo, sendo elas: as especificações sobre materiais radioativos para transporte, seleção do tipo de embalado, especificação dos requisitos de projeto e de ensaios de aceitação de embalados, entre outros (Hara; 2015).

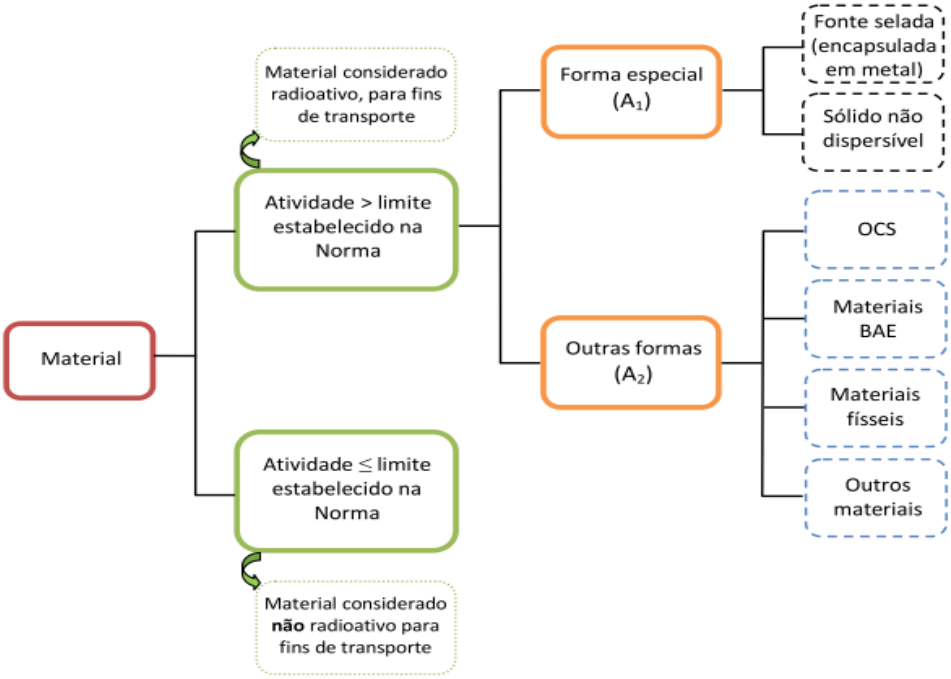
Nesse contexto, devido à grande extensão da norma e sua generalidade com relação aos vários tipos de materiais radioativos que são transportados, concentrar-se-á na descrição apenas no embalado para transporte de Mo-99 (embalado tipo B) e seus requisitos de projeto para o recipiente externo.

3.1.3 Embalados Tipo B

Segundo a Norma CNEN NE 5.01, para fins de transporte, é definido como material radioativo qualquer material que espontaneamente emite radiação ionizante e tem uma atividade específica superior a 70 $kBq.kg^{-1}$ (ou aproximadamente $2x10^{-9}$ $Ci.g^{-1}$). Não são regulados para fins de transporte materiais que apresentam valor inferior ao citado, e em que a atividade essencial é uniformemente distribuída. Na Figura 3.1 é mostrado um esquema da classificação dos materiais radioativos, produzido por Hara (2015), a partir da Norma.

A partir da Figura 3.1, é possível classificar o Mo-99 como A_2 (outros materiais). Este material é importado para Brasil em sua forma líquida, mas pode ser encontrado também na forma sólida não selada.

Figura 3.1. Classificação dos materiais radioativos para fins de transporte.



Fonte: Hara (2015)

Legenda:

A_1 - valor básico da atividade de um radionuclídeo no caso de se tratar de material radioativo sob forma especial.

A_2- valor básico da atividade de um radionuclídeo, no caso de não se tratar

de material radioativo sob forma especial.

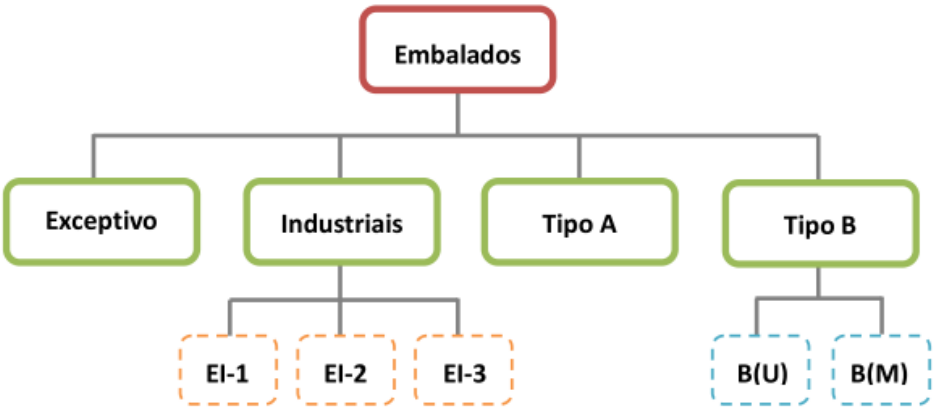
OCS (Objeto contaminado na superfície) - objeto sólido de material não radioativo com contaminação por material radioativo, distribuído na sua superfície.

BAE (Baixa atividade específica) - material radioativo que tem, por natureza, uma atividade específica limitada, ou material radioativo, ao qual se aplicam limites para a sua atividade específica média estimada.

Outros materiais - fontes radioativas líquidas (usadas geralmente na medicina nuclear e em pesquisas) e demais fontes radioativas sólidas e gasosas não seladas, isto é, que não passaram ou não foram submetidas aos testes específicos para fontes seladas.

Um embalado é definido como sendo um volume apresentado para transporte, abrangendo embalagem e o respectivo conteúdo radioativo (Norma CNEN NE 5.01). Conforme é visto na Figura 3.2, o tipo do embalado para transporte de determinado conteúdo radioativo, por determinado meio de transporte, com vistas ao desempenho adequado da respectiva embalagem em termos de sua integridade, deve ser selecionado dentre um dos quatro tipos primários (Hara, 2015).

Figura 3.2. Classificação dos tipos de embalados segundo a Norma CNEN NE-5.01.



Fonte: Hara (2015)

Legenda:

EI - Embalado industrial

B (U) - Embalado do Tipo B com aprovação unilateral

B (M) - Embalado do Tipo B com aprovação multilateral

Com base nas exigências da CNEN NE-5.01 e nos procedimentos usuais para importação do insumo Mo-99 para o Brasil, determinou-se que o embalado a ser utilizado para o transporte deste radionuclídeo é o tipo B.

A seleção é baseada em cálculos do limite de atividade e as características da embalagem. A determinação do limite de atividade do conteúdo radioativo é realizada para selecionar o tipo primário de embalado a ser utilizado em seu transporte. Para o caso específico do Mo-99, tem-se os valores de 0,9 TBq e 0,5 TBq, para A_1 e A_2 respectivamente (Hara, 2015). Sobre as características da embalagem, o tipo B é o único projetado para suportar tanto as condições normais, quanto acidentais de transporte. De forma que os demais tipos, o comercial comum (industrial), industrial reforçada e tipo A são projetados para suportar condições normais de transporte.

Assim, o embalado tipo industrial foi excluído desta seleção, já que este tipo pode conter apenas material BAE ou OCS. Para o embalado exceptivo, o limite de atividade para transporte de Mo-99 no estado líquido equivale a 5.10^{-4} TBq. Para o Tipo A, tem-se que o limite de atividade é do próprio valor de A_2, equivalente a 0,5 TBq. Por fim, o embalado selecionado, Tipo B, não apresenta valores pré-estabelecidos de limite de atividade sendo definidos de acordo com os certificados de aprovação de cada projeto.

O tipo de embalado selecionado visa a contenção de Mo-99 e considera que este deve ser transportado do local em que é produzido ao local em que ocorre seu fracionamento. Da Norma CNEN NE-5.01, os embalados tipos B, em conformidade com o que estiver autorizado e especificado nos certificados de aprovação dos respectivos projetos, não devem conter:

(a) atividades superiores;

(b) radionuclídeos diferentes;

(c) forma diferente;

(d) conteúdo em estado físico ou químico diferente daqueles autorizados.

3.1.3.1 Requisitos de projeto para embalados tipo B

Aqui são apresentados os requisitos básicos considerados na concepção do projeto de um embalado determinado pela Norma CNEN-NE-5.01. Estes devem ser projetados e desenvolvidos de modo que:

a) Sejam fácil e seguramente manuseáveis e transportáveis, levando-

se em consideração a massa, o volume e a forma dos mesmos;

b) Possam ser adequadamente fixados no meio de transporte;

c) A integridade da contenção dos embalados não deve diminuir quando submetida a temperaturas ambientes variando de -40 °C a 55 °C.

Embalado tipo B, sob orientação da Norma CNEN NE-5.01, com conteúdo radioativo em conformidade com o que foi descrito no tópico anterior, deve ser projetado principalmente de modo a:

a) Satisfazer os requisitos para embalados industriais (Tipo EI-3) conforme especificado com detalhes pela Norma;

Manter a blindagem suficiente para assegurar que o nível de radiação a 1 (um) metro da superfície externa do embalado não exceda 10 $mSv.h^{-1}$ (1 $rem.h^{-1}$) com o máximo de conteúdo radioativo que pode comportar, se submetido a:

i) ensaio mecânico de queda (três ensaios de queda livre distintos),

ii) ensaio térmico, e

iii) ensaio de imersão em água prescritos pela norma no item *Ensaios para demonstrar a capacidade de resistência em condições acidentais de transporte* (detalhes no anexo A item A4.3);

b) Continuar capacitado ao cumprimento**,** sem falhas**,** dos requisitos aplicáveis de contenção e blindagem, quando sujeito ao calor gerado internamente pelo seu conteúdo radioativo, em situação normal de transporte e sem ser cuidado por uma semana, sob temperatura ambiente de 38 ºC e sob condições de insolação constantes da Tabela XII do Anexo A. O embalado deve estar livre de falhas conforme comprovado por ensaios de:

i) jato de água;

ii) queda livre;

iii) empilhamento; e

iv) penetração, descritos detalhadamente na Norma acima citada (itens A4.2.1 a A4.2.5 do Anexo A).

c) Levar em conta, com relação aos efeitos do calor já pontuados no item anterior, capazes de: i) alterar o arranjo, a forma geométrica, ou o estado físico do conteúdo radioativo; ii) reduzir a eficiência da embalagem

por dilatação térmica diferencial, ou por fissuramento, ou fusão do material da blindagem contra radiação; iii) em combinação com umidade, acelerar a corrosão.

d) Não apresentar, em temperatura ambiente de 38 ºC, a menos que seja transportado sob uso exclusivo, temperatura das superfícies acessíveis superior a 50 ºC, exceto por via aérea (conferir detalhes na Norma seção 6.1.2, alínea a).

e) Permanecer eficaz a proteção térmica, incluída com o objetivo de satisfazer os requisitos do ensaio térmico prescritos na Norma CNEN-NE-5.01 (item A4.3.2 do anexo A), quando o embalado é submetido aos ensaios em b) e c) descrito com detalhes pela Norma (itens A4.2.1 a A4.2.5, e nos subitens A4.3.1, alíneas a e b) ou subitens A4.3.1, alíneas b e c), do Anexo A);

f) Capacitar a proteção térmica mencionada em f), quando no exterior do embalado, a manter sua eficácia em face de eventos comuns no transporte ou manuseio normais, ou em acidentes, tais como rasgos, cortes, deslizamentos, abrasões, ou manuseio severo, eventos esses não simulados nos ensaios do Anexo A prescritos;

g) Restringir a dispersão ou vazamento do conteúdo radioativo a, no máximo, 10^{-6} $A_2.h^{-1}$ seguindo a aplicação da Norma para as devidas misturas de diferentes radionuclídeos presentes, quando o embalado é submetido aos ensaios referidos em c) (itens A4.2.1 a A4.2.5 do Anexo A).

h) Restringir o vazamento acumulado do conteúdo radioativo durante uma semana, levando em conta as limitações de contaminação não fixada externa prescritas na Tabela III da Norma (Anexo A) e com aplicação das devidas orientações para misturas de diferentes radionuclídeos presentes para o qual pode ser usado um valor efetivo A_2 = 100 TBq (2.000 Ci) quando o embalado é submetido aos ensaios para demonstrar a capacidade de resistência em condições acidentais de transporte especificados no Anexo A (itens A4.3, A4.3.1 b , A4.3.2 e A4.3.3).

3.1.3.2 Alguns modelos de embalados tipo B

Existem diversos modelos de embalados. Estes devem ser capazes de realizar o transporte de substâncias radioativas atendendo a alguns requisitos

estruturais necessários, como: alta resistência ao impacto, baixa (ou nula) inflamabilidade, capacidade de contenção da radiação, entre outros. Independente do fabricante ou modelo, todos devem ser projetados pensando na segurança no manuseio e transporte do conteúdo radioativo em situações rotineiras e, em circunstâncias não esperadas (acidentes). Logo, assegurar a integridade do conteúdo, para que não ocorram vazamentos e contaminações é o maior dos objetivos. A seguir são mostrados alguns exemplos de embalados tipo B certificados para transporte de Mo-99 atualmente utilizados.

A Figura 3.3 mostra o embalado do tipo B, produzido pela empresa MDS Nordion (multinacional com sede no Canadá). Na Figura 3.3, tem-se uma imagem de um embalado utilizado pela MDS e em Figura 3.4 um esquema ilustrativo do projeto do embalado. Este embalado apresenta documentação aprovada para o transporte de I-131 (7.500 GBq), Mo-99/Tc-99m (37 TBq), Co-60 (275 GBq) e Ir-192 (300 TBq). Para cada tipo de radionuclídeo a ser transportado, existe uma montagem diferente das partes que podem compor o embalado final (Driscoll,1988; El-Sibaie, 2010 apud Hara, 2015).

Figura 3.3 - (a) Imagem do embalado F-327/F-245 da MDS Nordion em (b) esquema ilustrativo do embalado.

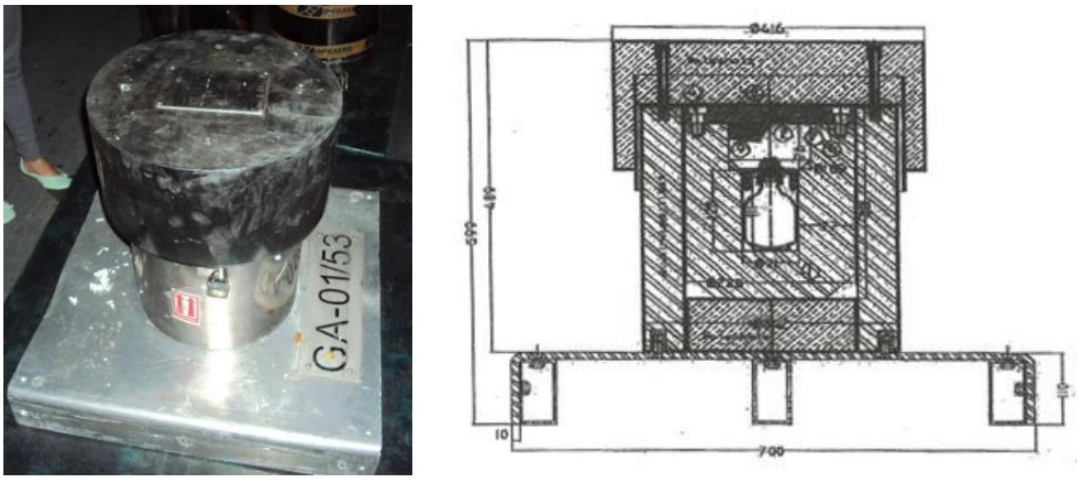
(a) (b)

Fonte: GRAY, 2009 apud HARA, 2015.

O embalado Glove-Box GANUK GmbH (Figura 3.4) é um dos modelos encontrados atualmente no Centro de Radiofarmácia (CR) do IPEN. Este é

fornecido por uma empresa alemã e o modelo é designado pelo fabricante como GA-01, definido como projeto de embalado do Tipo B. Através do trabalho de HARA, 2015, foi obtido acesso a documentação deste embalado, uma vez que, para a importação e transporte do Mo-99 ao Brasil, a empresa fornecedora do insumo deve detalhar tais informações para a empresa receptora.

Figura 3.4. (a) Imagem e (b) vista em corte de embalado tipo B produzido pela empresa Glove-Box GANUK GmbH. O modelo é designado pelo fabricante como GA-01.



(a) b)

Fonte: adaptado de Hara, 2015.

O projeto do embalado de transporte GA-01 cumpre com os requisitos de um embalado de transporte do tipo B(U), de acordo com a Regulamentação para a Segurança no Transporte de Material Radioativo da AIEA (*IAEA Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material*, 2005 Edition, §§650 to 664) e com o certificado de teste do Conselho Federal Alemão de Testes de Materiais e Pesquisa (*German Federal Board of Material Testing and Research, Berlin*) assinado em 2009.

Conteúdo permitido:

I. Molibdênio-99 com produto de decaimento sendo o tecnécio-99m na forma líquida, em solução de Na_2MoO, em solução 0,2 molar, com $NaNO_3$ de aditivo.

II. Volume máximo: 50 mL

III. Atividade máxima: 81,4 TBq

Descrição detalhada do embalado de transporte GA-01 (Figura 3.4): o

recipiente de transporte cilíndrico consiste em um revestimento exterior, que envolve todo o embalado, para a absorção de choque (colisão) e um recipiente blindado que, por sua vez, contém um recipiente interno. Para conteúdo radioativo na forma líquida, é utilizado um frasco de aço inoxidável contido em um recipiente selado de aço inoxidável. Para todos os tipos de conteúdo que necessitem de encapsulamento impermeabilizável (vedada), é utilizado um recipiente blindado, composto por uma liga de tungstênio, uma tampa de vedação de aço inoxidável parafusada e dois anéis de vedação Viton. Para fins de manipulação, uma base (pallet) de alumínio é permanentemente fixada na base do recipiente para segurança de transporte, como parte do embalado (El-Sibaie, 2010).

Dimensões e peso:

I. Altura: 599 mm
II. Diâmetro: 416 mm
III. Largura da palheta: 700 mm
IV. Massa (carregado): 250 kg

3.1.3.3 Recipiente externo

Para a proteção externa do embalados, geralmente são utilizados materiais como aço, aço carbono ou aço inoxidável. Na Tabela 3.1 são mostrados os diversos modelos e de embalados tipo B com respectivos materiais utilizados para blindagem contra radiação, proteção térmica e recipiente externo feitos com aço inoxidável.

As principais regras estabelecidas para o recipiente externo de um embalado tipo B, como descrito no item 3.1.3.1, são baseadas em testes térmicos e mecânicos. O primeiro consiste em mergulhar o embalado, em chama com temperatura média de 800 °C, por 30 minutos sem que haja perda ou dispersão do conteúdo radioativo. Para um recipiente externo, ou seja, um material que responde como primeira blindagem contra as interações externas, este deverá apresentar alta tensão de ruptura e alto módulo de Young. Estas propriedades são altamente requeridas, já que a parte externa do embalado dará o suporte e a proteção final para fins de transporte, empilhamento, manuseio, entre outros. Para o teste das propriedades mecânicas, o estudo de seleção de materiais levou em conta os valores de 345 MPa, sendo o limite inferior da tensão de ruptura do aço baixo carbono, e para o módulo de Young utilizou-se o aço inoxidável, cujos

valores se encontram no intervalo de 189-210 GPa. Além disso, baseado nos testes de alta temperatura e de impacto é proposto uma baixa densidade para o embalado. Novamente, para a seleção de materiais com menor massa específica destacam-se valores do aço inoxidável no intervalo de 7.600-8.100 kg.m^{-3} (Hara, 2015).

Tabela 3.1: Comparação entre os principais embalados Tipo B(U) que utilizam o aço inoxidável como recipiente externo (Driscoll, 1988).

Modelo do embalado tipo B	**Blindagem**	**Proteção térmica / impacto**	**Recipiente externo**
CROFT ASSOCIATES 2835ª	Urânio empobrecido e/ou tungstênio	Espuma fenólica e cortiça	Aço inoxidável
ZA/NNR1005/B(U)-96 (BEATRICE)	Urânio empobrecido	Cortiça	Aço inoxidável
F-431/GC-1000, F-431/GC-3000 e F-431/GAMMATOR M38	Chumbo	Espuma de poliuretano	Aço inoxidável
F-430/GC-40, F-430/GC-1000 e GC-3000, F-430/CIS MODEL IBL 437C, F-430/CIS MODEL IBL 637, F-430/MOLSGAARD MODEL GC-2000, F-430/GAMMATOR M38	Chumbo	Espuma de poliuretano Aço	Aço inoxidável
BEST THERATRONICS F-423 (contendo irradiador GAMMACELL 220)	Chumbo (pode conter urânio e/ou tungstênio)	Espuma de poliuretano e aço	Aço inoxidável
IR-100	Urânio empobrecido	Espuma de poliuretano *	Aço inoxidável
OP-100	Urânio empobrecido	Espuma de poliuretano *	Aço inoxidável
TN-RAM	Chumbo	Aço inoxidável e madeira	Aço inoxidável
SENTRY Modelo: 110, 330 e 867	Urânio empobrecido	Espuma de poliuretano	Aço inoxidável
MIDUS	Liga de W ou aço carbono ou urânio	Espuma de poliuretano	Aço inoxidável

Fonte: adaptado de Driscoll (1988).

Portanto, de maneira a obter o melhor material para a proteção externa do embalado tipo B, foi determinado que as ligas de níquel e os aços inoxidáveis são

as mais indicadas para a blindagem externa do embalado. No entanto, o aço inoxidável apresenta custo significativamente reduzido em comparação às ligas de níquel. Além disso, a escolha do aço inoxidável duplex UNS S32304, dentre os aços inoxidáveis, ultrapassam o fator custo, e se mostra mais indicado principalmente devido à sua soldabilidade, conforme será abordado no próximo item.

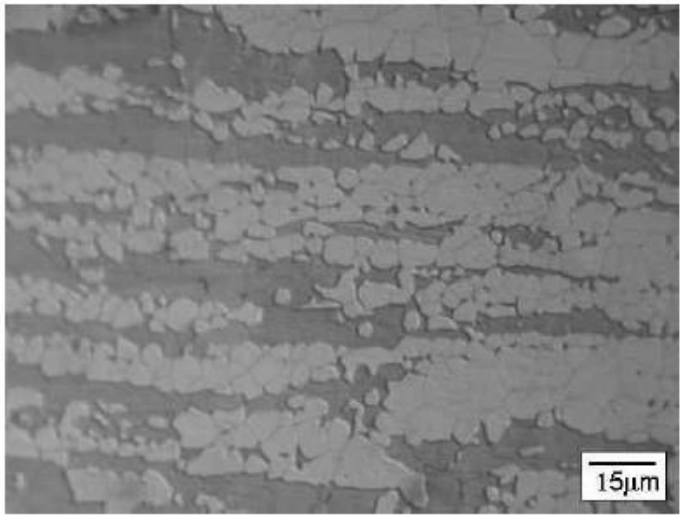
3.2 Aços inoxidáveis duplex (AID)

Os aços inoxidáveis (AI) são de desenvolvimento relativamente recente.No início do século XX, estudos realizados por pesquisadores em diversos países tinham o mesmo intuito: desenvolver um aço resistente a oxidação e corrosão. Em 1913, na Inglaterra, um estudo com aço contendo 13% Cr para o setor bélico, observou uma melhoria na resistência a corrosão, levando esta liga a ser altamente comercializada nos anos seguintes. Assim os AI, são conhecidos por serem ligas ferrosas de alto cromo (maior que 12%), carbono relativamente baixo, e outros elementos de liga como níquel, molibdênio e outros (Modenesi, 2001).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) surgiram um pouco mais tarde, na década de 30, mas somente na década de 1970 que sua produção e aplicação se expandiram (Alvarez-Armas, 2008). Na Figura 3.5, é observado a microestrura do aço inoxidável duplex. Também é possível observar a mistura das fases cinza claro (γ austenítica - cúbica de face centrada CFC) e cinza escuro (α ferrítica - cúbica de corpo centrado CCC) cuja microestrutura é composta de cerca de 50% ferrita e 50% austenita. O desempenho final desta liga combina as propriedades de ambas as fases (Gunn, 2003).

Sabe-se que a ferrita α contribui com uma boa ductilidade e resistência à corrosão em geral, enquanto a austenita γ proporciona uma elevada resistência mecânica e à corrosão sob tensão. A resistência mecânica elevada também contribui para boa resistência à fadiga e condições abrasivas (Martins e Casteletti, 2007). O número de aplicações que exigem a utilização de aços duplex tem crescido constantemente, por este motivo, novas ligas são continuamente desenvolvidas. Uma complementação de nitrogênio, por exemplo, junto ao níquel pode aumentar o teor de austenita na região da solda, sem alterar o seu teor na metal base (Lippold, 2005).

Figura 3.5 - Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex laminado a quente. A fase escura corresponde a ferrita e a clara corresponde a austenita.



Fonte: adaptado de Alvarez-armas (2008).

Entretanto, a liga UNS S32304 têm como característica principal o seu baixo teor de Mo. Esta liga foi desenvolvida para concorrer principalmente com os aços austenítico AISI 316L (Euroinox, 2014). Na Tabela 3.2 são apresentados os dados da IMOA (2009), sendo também mostrado a composição química (% em massa) para a liga UNS S32304 que apresentam o dobro de limite de escoamento e melhor resistência a corrosão sob tensão induzida por cloreto.

Tabela 3.2. Composição química padrão para AID.

Elementos	%Cr	%Ni	%Mn	%Cu	%Mo	N%	C%
Padrão de elementos da liga UNS S32304	21,5-24,5	3-5,5	2,5	0,05-0,6	0,05-0,6	0,05-0,20	0,03

Fonte: IMOA, 2010.

A soldabilidade deste tipo de aço inoxidável duplex apresentam resultados satisfatórios, principalmente quando consumíveis são utilizados. Porém, essa soldabilidade é inferior à dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo que o maior desafio é manter a proporção de ferrita/austenita na junta soldada sem que haja precipitação de fases deletérias (Gunn, 2003; Lippold, 2005).

3.2.1 Influência dos elementos de liga

Nos AID, os elementos de ligas têm um papel importante, pois através deles, é possível modificar algumas características do material. O efeito dos

principais elementos de liga pode ser observado com relação as propriedades mecânicas, físicas e de corrosão nos aços inoxidáveis duplex (IMOA, 2010), conforme descrito a seguir.

Cromo (Cr): pelo menos 10,5% em massa de cromo são necessários para formar um filme de camada passiva de (Cr_2O_3) na superfície do material que é suficiente para proteger um aço contra uma corrosão atmosférica leve. O cromo é um elemento ferritizante, o que significa que a adição de cromo promove a estrutura cúbica de corpo centrado do ferro. O alto teor de cromo também promove a formação de fases intermetálicas. Existe pelo menos 20 % de cromo nas ligas de AID e pelo menos 16% de cromo nos aços austeníticos. O cromo além disso aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas. Este efeito do cromo é importante, principalmente, devido sua influência sobre a formação e remoção de camadas de óxidos, conhecidos como *heat tints,* resultantes a partir de tratamentos térmicos ou de soldagem (Gunn, 2003; IMOA, 2010).

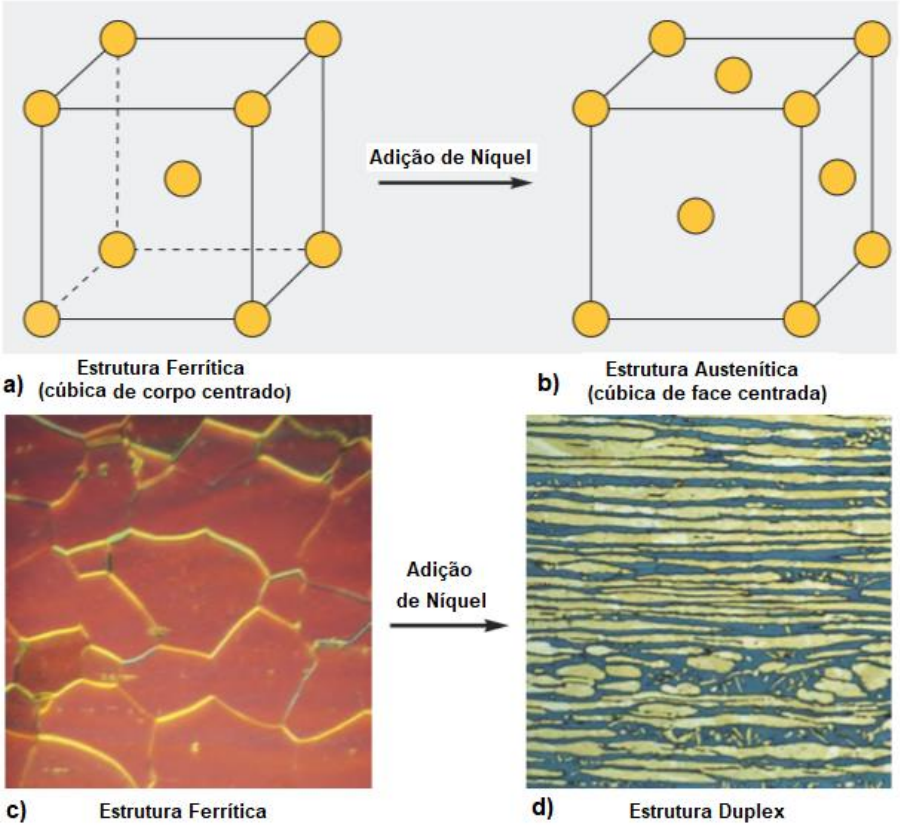
Molibdênio (Mo): molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis. Quando o conteúdo de cromo está próximo de 18% em massa a adição de Mo torna-se três vezes mais efetiva sobre a resistência à corrosão por pites e por fresta, em meios contendo cloretos. O elemento ferritizante, assim como Cr, também favorece a formação de fases intermetálicas. Assim, o uso do Mo é limitado em 4% em massa para os AID (Lippold e Kotecki, 2005; IMOA, 2010).

Nitrogênio (N): o nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e por fresta dos AID. Este elemento é o mais efetivo para o aumento da resistência mecânica, pelo qual é substancialmente percebido com a adição de nitrogênio em solução sólida. Por ser um elemento de liga de baixo custo e ser um poderoso elemento austenitizante (tem alta solubilidade em γ), o nitrogênio pode ser capaz de complementar a ações promovidas pelo níquel para a estabilização da austenita. O aumento da resistência mecânica é devido a sua contribuição na formação de austenita e redução de fases intermetálicas. O nitrogênio não impede a formação de fases intermetálicas, mas retarda a formação dela, consequentemente, reduz-se a distância entre as ilhas de austenita o suficiente para permitir bom processamento e fabricação dos AID (Lippold, 2005; Gunn, 2003).

Níquel (Ni): o níquel é um estabilizador de austenita, pelo qual promove a

mudança da estrutura do cristal em aços inoxidáveis de cúbico de corpo centrado (ferrítico) para cúbico de face centrada (austenítico) (ver Figura 3.6). Aços inoxidáveis duplex contém baixo e intermediária quantidade de níquel entre 1,5% a 7% em massa. Já a excessiva quantidade de Ni, em solução, diminui a quantidade de ferrita na microestrutura, e como consequência, esta ferrita será mais rica em Cr e Mo (Lippold , 2005; Gunn, 2003). Com uma presença de aproximadamente metade de estrutura cúbica de face centrada nos AID, a fase austenítica é responsável pela boa tenacidade quando comparado com aços inoxidáveis ferríticos, por exemplo.

Figura 3.6. Pela adição de níquel, a estrutura cristalográfica muda de: a) cúbico de corpo centrada (CCC) para b) cúbico de face centrada (CFC). Aumentando o conteúdo de níquel ocorrem mudanças microestruturais de um aço inoxidável de c) ferrítica para d) duplex. (Fotos cortesia da fabricante Outokumpu, nos quais são apresentadas amostras polidas e após ataque químico, aumentadas com microscópio óptico. No aço inoxidável duplex, a fase escura representa os grãos de ferrita e em amarelo os grãos de austenita).



Fonte: adaptado de IMOA (2010).

Manganês (Mn): é adicionado praticamente em todos os aços. Este elemento é considerado austenitizante, embora seu grau de influência dependa da quantidade utilizada e do nível de níquel. Nos aços inoxidáveis, adicionando

Mn é possível obter um aumento da resistência ao desgaste e ainda por abrasão. É possível aumentar a solubilidade sólida de N em austenita (γ), sem riscos de aprisionamento de gás na estrutura. A mistura combinada de Mn e N em AID causa uma melhoria na resistência à corrosão por pites (Gunn, 2003).

Cobre (Cu): este não é um bom elemento formador de austenita. Este elemento aumenta a resistência à corrosão em meios redutores para AID, em geral, é limitado o teor de cobre em 2,0% em massa, pois acima deste valor a ductilidade a quente é reduzida levando a um endurecimento por precipitação pela formação da fase ε (Gunn, 2003; Modenesi, 2001).

Silício (Si): o silício também está presente em quase todos os aços inoxidáveis, sendo adicionado para desoxidação durante a formação do *melting*. É observado em ligas com maior resistência ao calor, que quando se utiliza conteúdos entre 1% e 3% de teor de Si em massa aumenta-se a resistência a incrustações de óxidos em elevadas temperaturas. Porém, devido à precipitação da fase σ favorecido pelo elevado teor de Si, prefere-se ter um limite de 1% deste elemento presente na liga (Gunn, 2003).

Carbono (C): sabe-se que em solução o carbono pode promover um efetivo endurecimento, particularmente em altas temperaturas (Lippold, 2005). Em muitas ligas, a combinação de carbono com outros elementos leva a formação de carbonetos e de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$ ou Cr_7C_3). Assim, os AID modernos, geralmente apresentam um baixo teor de C (0,02 - 0,03%) já que estes carbonetos podem funcionar como regiões de iniciação da corrosão por pites e intergranular (Gunn, 2003).

3.2.2 Precipitação de fases em soldagem de aços inoxidáveis duplex

Sabe-se que o processo de solidificação dessa classe de aços ocorre no campo ferrítico. Neste caso, tem-se o resfriamento a partir da temperatura de fusão e em seguida a decomposição parcial da ferrita em austenita, que nucleia e cresce nos contornos de grão encontrando orientações cristalográficas favoráveis no interior dos grãos. As concentrações de Cr, Ni, Mo, C e N levam a formação de soluções sólidas substitucionais e intersticiais (Charles, 2010).

Em geral, para estudar a precipitação de fases intermetálicas nos AID tem se observado os resultados das propriedades do aço após tratamentos isotérmicos para tempos maiores que 100 s, com temperaturas entre 850 °C e

950 °C. O tamanho dos precipitados obtidos como resultado de tratamentos isotérmicos, é maior, enquanto os precipitados resultantes de ciclos de soldagem são mais estreitos e se encontram mais bem distribuídos (Giraldo, 2001). Conforme constatado por Francis (1992), o tamanho de precipitados de fase sigma por tratamento isotérmico é da ordem de 14 µm enquanto a fase sigma resultante de um ciclo de soldagem tem entre 1 µm e 4 µm de tamanho médio. A diferença entre os tamanhos de grãos de fase sigma está no fato de que na soldagem apresentam-se aquecimentos e resfriamentos consecutivos, velocidades e temperaturas de pico que dependem dos parâmetros de soldagem e das propriedades físicas do material (Francis, 1992).

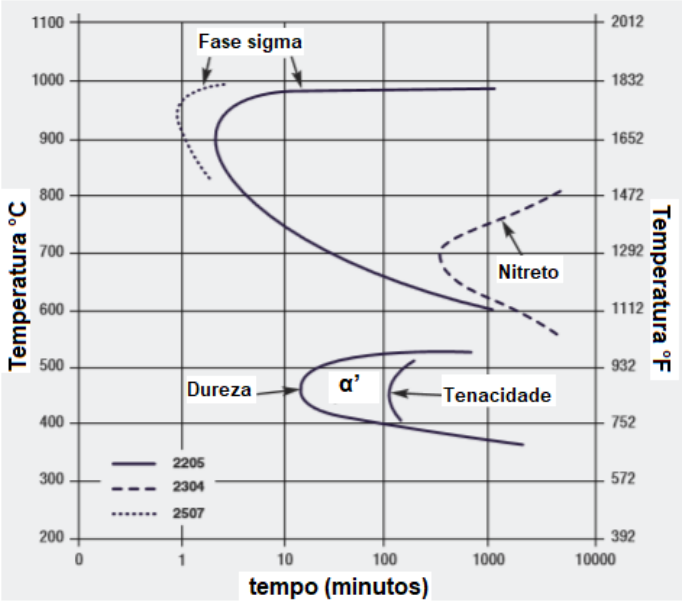
Assim, à medida que a temperatura diminui o teor de ferrita também diminui e fases intermetálicas podem ser formadas. Em AID, durante o resfriamento, juntamente com a precipitação da austenita ocorrem precipitações de outras fases como: γ_2, M_7C_3, $M_{23}C_6$, Cr_2N, CrN, Sigma (σ), épsilon (ε), Chi (X) e α'. A ocorrência desses precipitados depende muitas vezes da temperatura atingida e do tempo de permanência na faixa de precipitação destas fases. As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID ficam comprometidas devido ao crescimento desses precipitados (Gunn, 2003).

Geralmente as precipitações de fases intermetálicas ocorrem por nucleação em pontos triplos de grãos, contornos de grão, inclusões, discordâncias e aglomerações de lacunas sendo sítios de alta energia (Grong, 1994). Por ocorrer uma transformação reversível, o aumento da temperatura leva a um aumento do teor de ferrita e a uma redução no particionamento dos elementos de liga entre as fases. Com o resfriamento rápido, a estrutura, que é estável em altas temperaturas, torna-se metaestável à temperatura ambiente, o que significa que espontaneamente, o material não irá atingir a condição de estabilidade termodinâmica sozinho. Desta forma, a busca termodinâmica por uma condição de equilíbrio mais estável se inicia e, com isso, a precipitação de fases secundárias (Charles e Chemelle, 2010; Modenesi, 2001).

As fases deletérias podem ser formadas em questão de minutos e alcançam uma temperatura crítica. Conforme é visto na Figura 3.7, as curvas TTT com diagrama de precipitação isotérmicas apresentam as regiões de temperaturas e tempo em que ocorrem as precipitações para o AID 2205 comparados com as ligas de aço inoxidável duplex 2507 e 2304. Eles podem

reduzir consideravelmente a resistência a corrosão e significantemente a tenacidade (IMOA, 2010).

Figura 3.7. O diagrama de precipitação isotérmica para o aço inoxidável duplex 2205 aquecido até 1050 °C (1920 °F). As curvas de fases sigma para o AID 2507 e a curva de precipitação do nitreto para AID 2304 são mostradas para comparação.



Fonte: adaptado de IMOA, 2010

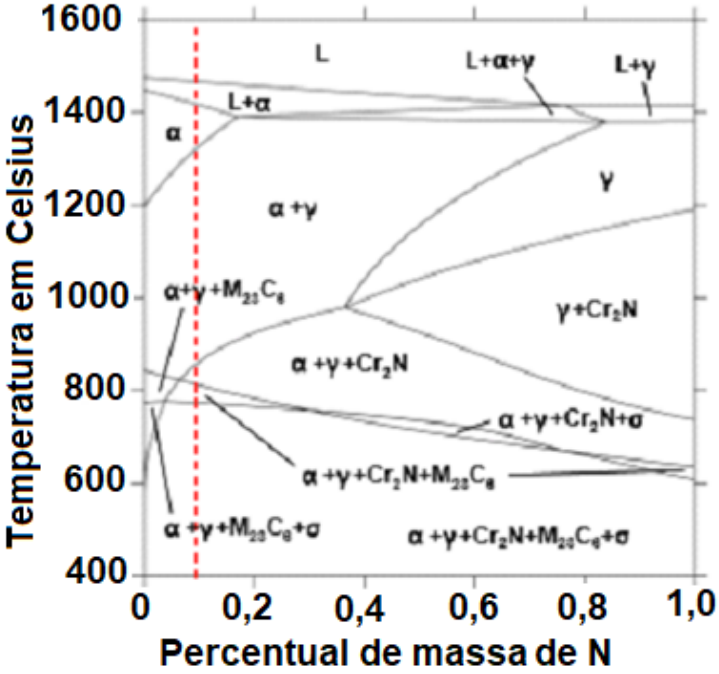
As ligas duplex UNS S32304 são menos propensas à formação de fases intermetálicas, pois exigem a exposição de pelo menos 10 h a 20 h, para iniciar a precipitação à temperaturas inferiores a 900 °C. Também é menos sensível ao endurecimento em temperaturas em torno de 300 ºC a 600 ºC (Martins e Casteletti, 2010).

A precipitação de Cr_2N, conforme se observa na Figura 3.8, é mais frequente e reduz propriedades como resistência à corrosão e tenacidade em temperaturas em torno de 600 ºC a 850 °C (Modenesi, 2001). Além dos nitretos, fases como carbetos ($M_{23}C_6$), fase σ (sigma) também são previstas pelo diagrama da Figura 3.8.

Na Tabela 3.3, são apresentadas as fases secundárias e precipitados intermetálicos observados nos AID. São descritas para cada fase: α', σ (sigma), M_7C_3, $M_{23}C_6$, Cr_2N, R (Fe_2Mo), χ (Chi), γ_2 (austenita secundária), π ($Fe_7Mo_{13}N$), G ($Ti_6Ni_{16}Si_7$), (tau) e ε as temperatura de precipitação, características de formação, efeitos sobre as propriedades do AID, grupo espacial e parâmetros de rede (Gunn, 2003). Na Figura 3.9, é mostrada a diferença entre austenita primária (γ_1)

e austenita secundária (γ_2) na zona fundida de um aço inoxidável duplex UNS S32205.

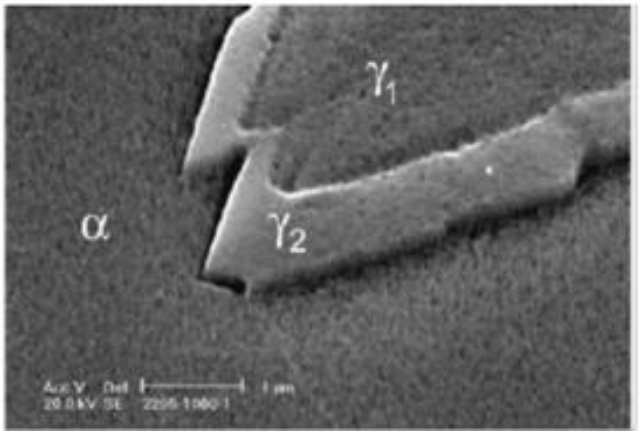
Figura 3.8. Diagrama de equilíbrio de fases para o UNS S32304, onde a linha tracejada indica o teor de nitrogênio.



Fonte: adaptado de Londoño, 2001.

Conforme visto na Tabela 3.3, a fase sigma (σ) surge entre 600 e 1000 °C, com uma estrutura hexagonal compacta, sendo formada pelos elementos Fe-Cr-Mo. Os elementos que estabilizam a ferrita favorecem a formação de fase σ, por exemplo, o cromo e o molibdênio aceleram a sua formação (Londoño, 2001).

Figura 3.9. Diferença entre as austenitas primárias (γ_1) e secundárias (γ_2) do aço inoxidável duplex UNS S32205



Fonte: adaptado de Londoño (2003)

Tabela 3.3 - Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex (Gunn, 2003).

Fase	T_{ppt} (ºC)	Formação	Efeitos	Grupo espacial	Parâmetros de rede
α'	300 - 525	Diferença de miscibilidade no sistema Fe-Cr Decomposição espinodal da ferrita Nos AILD's o tempo deposição é de aproximadamente 10 h	Endurecimento e fragilização a 475 °C	I4/m32/m	a = 2,86 - 2,88
σ	600 - 1000	Decomposição eutetóide: δ→σ+γ Nucleação nos contornos de grão ferrítico e nas interfaces ferrita/austenita, Presença cromo e molibdênio favorecem sua formação	Reduz a resistência à corrosão e tenacidade; apresenta elevada dureza e fragilidade.	P42/mnm (136)	a = 8,79 c = 4,54
M_7C_3	950 -1050	Precipitam-se preferencialmente nas interfaces δ/γ	Endurecimento.	Pnma (62)	a = 4,52 b = 6,99 c = 12,11
$M_{23}C_6$	650 - 950	Precipitam-se na interface δ/γ Também são encontradas nas interfaces δ/ δ; γ/γ Em menor incidência no interior dos grãos	Endurecimento.	Fm3m (225)	a = 10,56 - 10,65
Cr_2N	700 - 900	Supersaturação do nitrogênio na ferrita durante o resfriamento Precipitam-se preferencial nas interfaces δ/δ, γ /γ Pode ocorrer intragranularmente	Empobrecimento em cromo no grão e seus contornos; Diminuição da resistência à corrosão.	$P3_1m$ (162)	a = 4,80 c = 4,47
R (Fe_2Mo)	550 - 650	Fase rica em molibdênio Forma-se tanto intergranularmente quanto intragranularmente	Reduz a resistência à corrosão por pite; diminui a tenacidade	R3 (146:H)	a = 8,92
χ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$)	700 - 900	Rica em cromo e molibdênio Para os *lean* duplex sem molibdênio, para ocorrer a precipitação da fase chi, nesta faixa de temperatura, o tempo de exposição deve ser maior	Efeito adverso sobre a dureza e propriedades de corrosão	143m (217)	a = 3,539
γ_2	700 - 900	Decomposição eutetóide da ferrita: δ→σ+γ Rápida difusão ao longo dos contornos de grão δ/ γ Facilitada pela formação de fases ricas em Cr e precipitação de nitretos e carbonetos	Diminuição da resistência à corrosão	Fm3m (225)	a = 6,47
π ($Fe_7Mo_{13}N$)	550 - 600	Rico em Cr e Mo Identificado em cordões de solda após tratamento térmico a 600 ºC	Diminuição da resistência a corrosão	$P4_132$ (213)	a = 10,9 - 11,6
G ($Ti_6Ni_{16}Si_7$)	300 - 500	Decomposição espinoidal da ferrita por longas exposições (7500-70000 h) Mecanismos de Fragilização a 475 °C Nucleação na interface rica/empobrecida em Cr	Analisado em conjunto com a decomposição espinoidal	Fm3m (225)	a = 4,05 b = 4,84 c = 2,86
τ	550 – 650	Formam-se quando a liga é submetida a longos tempos de tratamento Preferencialmente nos contornos de grão δ/δ Apresenta-se na forma de agulha.	-	Fmmm (69)	a = 4,05 b = 4,84 c = 2,86
ε	~500	Ocorre em ligas contendo cobre e tungstênio e está relacionado a supersaturação; da ferrita, devido à diminuição da solubilidade a baixas temperaturas	-	Fm3m (225)	a= 3,615

Fonte: Milagres (2015) adaptado de Gunn (2003)

3.2.3 Propriedades do aço inoxidável duplex

3.2.3.1 Propriedades físicas

Os AID apresentam baixos coeficientes de expansão térmica, próximo dos aços inoxidáveis ferríticos, sendo a condutividade térmica maior que dos aços inoxidáveis austeníticos. Estas características os tornam bons candidatos à utilização em trocadores de calor (Giraldi, 2001). Na Tabela 3.4 são mostradas algumas propriedades pelas quais tornam a liga AID UNS S32304 altamente recomendada em indústrias de petróleo e gás, exploração mineral, papel e celulose, além de usinas termomecânicas e termonucleares (ASM Handbook, 1994).

Tabela 3.4. Propriedades físicas do aço inoxidável duplex UNS S32304.

Densidade (20 °C)	d	$kg.dm^{-3}$	7,8
Modulo de elasticidade (20 °C)	E	10^3 MPa	200
Coeficiente de expansão térmico	A	$10^{-6}.K^{-1}$	
Entre 0 °C e 100 °C			13,0
Entre 0 °C e 538 °C			14,0
Condutividade térmica (100 °C)	K	$W.m.K^{-1}$	14
Calor específico (20 °C)	C	$J.(kg.K)^{-1}$	450
Resistividade elétrica (20 °C)	P	$\Omega.mm^2.(m)^{-1}$	0,7
Temperatuar de fusão (*Melting*)	-	°C	1465

Fonte: ASM Handbook – Stainless steel,1994.

3.2.1.2 Propriedades mecânicas

A Tabela 3.5 destaca as propriedades mecânicas mínimas requeridas em ensaios de tração e dureza dos aços inoxidáveis duplex, quando comparados com aços ferríticos e austeníticos. Conforme observado, os limites de escoamento e resistência dos aços inoxidáveis duplex são maiores que os limites dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A combinação destas propriedades permite a utilização do AID em seções menores que os aços austeníticos e ferríticos, principalmente para suprir demandas de redução de peso e custo requeridas, por exemplo, no setor automotivo (Inoue e Kikuchi, 2003).

Os resultados destacados pela Tabela 3.5, para os altos valores dos limites

de escoamento e de resistência, são resultados de vários mecanismos estruturais que ocorrem simultaneamente (Gunn, 2003):

I. Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Ni, Mo, etc.).

II. Endurecimento por solução sólida intersticial (N).

III. Possível endurecimento causado pela formação da γ_2.

IV. Grãos finos das duas fases.

V. Aumento da resistência devido a ferrita, desde que esta fase tenha composição química semelhante à fase austenítica.

VI. Deformação induzida pela contração diferencial entre as duas fases no resfriamento a partir de uma temperatura de solubilização.

Tabela 3.5. Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis (Gunn, 2003).

Tipo de AID	Designação UNS	LR - Limite de resistência (MPa)	LE - Limite de escoamento 0.2% (MPa)	Alongamento (%)	Dureza HV
DX2304	S32304	730	550	30	230
DX2205	S32205	800	620	30	250
316L	316/316L	620	300	52	160
409	S40900	380	205	20	-

Fonte: adaptado de Gunn, 2003.

O nitrogênio tem um interessante efeito sobre as propriedades mecânicas. O aumento de sua quantidade provoca acréscimo da resistência mecânica na austenita, que por endurecimento em solução sólida intersticial, torna-se mais resistente que a ferrita (Araújo, 2009).

Um aspecto interessante sobre as propriedades mecânicas de AID é com relação a formação fase sigma. A presença desta fase diminui significativamente a tenacidade, a redução de área, o alongamento, e o limite de escoamento (Folkhard, 1988). Conforme observado, por Wilms et al. (1991) teores de 1% de fase sigma, a energia absorvida durante o ensaio de impacto diminui em 50%. Para 10% de fase sigma precipitada, o valor da energia absorvida diminui para 5% do valor de uma liga sem a presença de sigma.

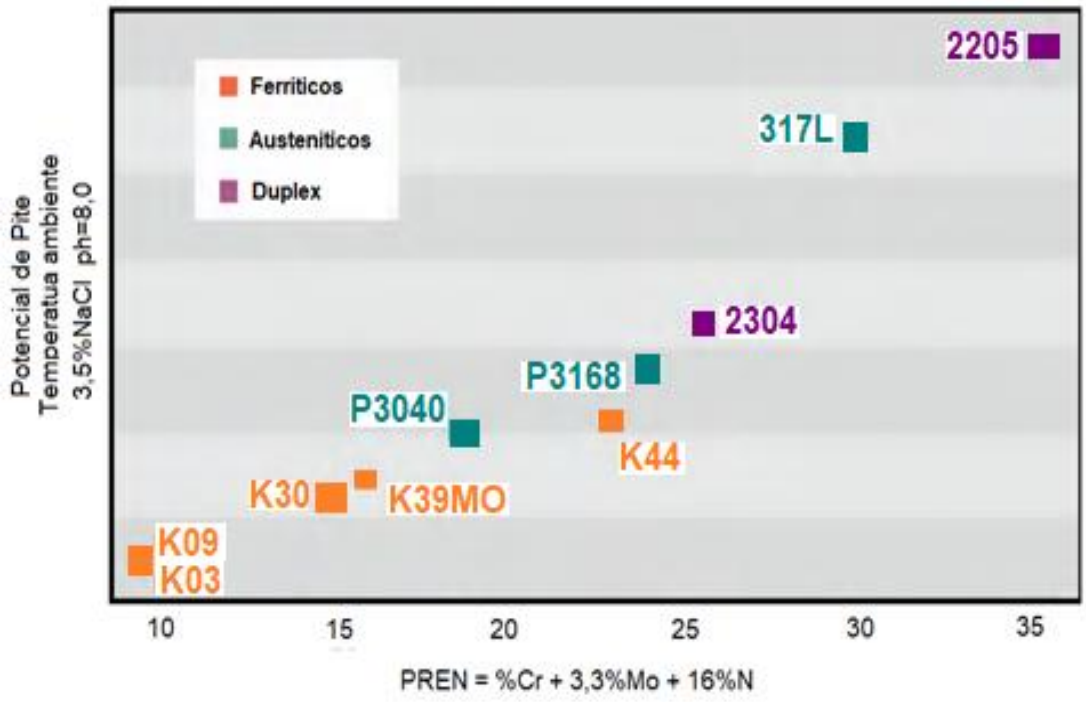
3.2.1.3 Resistência à corrosão

O UNS 32304 apresenta boa resistência geral à corrosão, principalmente devido ao alto teor de cromo, sendo que na corrosão por pites o mesmo apresenta um comportamento melhor que o AISI 316 (Gunn, 2003). Conforme é mostrado no gráfico da Figura 3.10, a liga 2304 apresenta um valor entre 25-30 de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) que pode ser calculado pela fórmula:

$$PREN = \%Cr + 3.3x\%Mo + 16x\%N \qquad (1)$$

Além disso, a liga UNS 32304 possui boa resistência à corrosão sob tensão. Estudos comprovam que ele se destaca dentre os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L em meios contendo cloreto, devido ao alto teor de cromo e baixo teor de níquel (Tan et al., 2011; Chen et al., 2012; Jiang et al., 2013).

Figura 3.10. Potencial de pite com relação ao PREN de aços inoxidáveis ferríticos, austeniticos e duplex.



Fonte: adaptado de APERAM South American, 2019.

3.3 O processo de soldagem

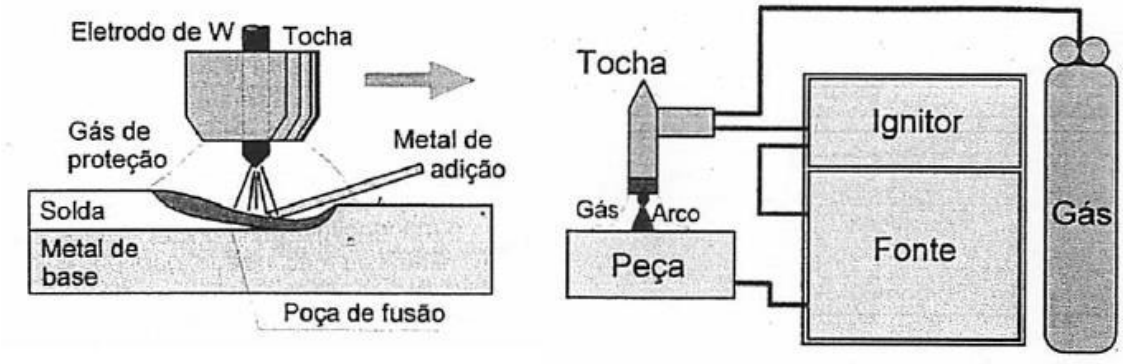
A soldagem baseia-se na união, pela aproximação dos átomos ou moléculas, das partes a serem unidas à distância suficientemente pequenas para a formação de ligações químicas (Okumura, 1982). O processo de soldagem é feito com base nas partes a serem unidas, tanto na geometria da junta, na posição de soldagem, produção, propriedades mecânicas desejadas, grau de automatização, custo e etc.

No caso de aços inoxidáveis duplex, todos os métodos de soldagem por fusão podem ser utilizados, mas os procedimentos devem ser controlados para se evitar grandes variações de propriedades em relação ao metal de base. Com isso, o processo GTAW (do inglês, *gas tungsten arc welding - GTAW)* comumente chamado de TIG (*tungsten inert gas*), torna-se um dos principais processos empregados, pois oferece um elevado grau de controle e um bom perfil de raiz com boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão que se aproximam do metal de base (Marques et al., 2011).

3.3.1 Soldagem a arco com eletrodo de tungstênio

A soldagem a arco com eletrodo não consumível GTAW é um processo de união de peças metálicas, que utilizam arco voltaico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio não consumível e a peça a unir. A proteção do ambiente da poça é feita por gás inerte e podem ser utilizados metais de adição (consumíveis), conforme é mostrado na Figura 3.11 (Marques et al., 2011). Na Figura 3.11 a) é mostrado um esquema da região de abertura do arco, exemplificando o uso do metal de adição e gás de proteção. Já na Figura 3.11 b) são apresentados o conjunto de equipamentos da solda GTAW. Este equipamento consiste em uma fonte de energia elétrica, uma tocha de soldagem apropriada, uma fonte de gás protetor, um dispositivo para a abertura do arco, cabos e mangueiras (Modenesi, 2001).

Figura 3.11 - (a) Processo esquemático da soldagem GTAW (b) Equipamento básico para soldagem.



a) b)
Fonte: Adaptado de Marques et al., 2011.

Para a soldagem GTAW, a obtenção do calor necessário para realizar o processo de união das partes origina-se de um arco elétrico, estabelecido entre um eletrodo permanente de tungstênio e a peça. O arco voltaico se forma em meio gasoso de atmosfera inerte e tem a função principal de proteger da oxidação, tanto o eletrodo de tungstênio, quanto o metal fundido, além de facilitar a criação de um caminho ideal para a passagem da corrente de soldagem (Modenesi, 2001).

Em geral, o processo GTAW pode ser manual ou automatizado, sendo considerado um dos processos a arco mais controláveis. Pelo fato do eletrodo no processo GTAW ser não consumível possibilita realizar procedimentos de soldagem sem metal de adição. Com isso, o processo GTAW é indicado na soldagem de ligas leves de aços inoxidáveis duplex como, por exemplo, UNS S31803 e UNS S32304, para chapas de pequena espessura (processo limitado a espessura de até 2 mm) em ambientes pouco corrosivos. Além disso como não existem reações metal-gás e metal-escória, não há grande geração de fumo e vapores, o que permite ótima visibilidade para o soldador (Marques et al., 2011). Algumas características do processo de soldagem GTAW são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Vantagens, limitações e aplicações da soldagem GTAW.

Vantagens	limitações	Aplicações
Excelente controle da poça de fusão	Produtividade relativamente baixa	Soldagem de precisão ou de elevada qualidade
Permite soldagem sem o uso de metal de adição.	Custo de consumíveis e equipamento é relativamente elevado	Soldagem de peças de pequena espessura e tubulações de pequeno diâmetro
Pode ser usado para soldar a maioria dos metais. Permite a soldagem em qualquer posição.	-	Execução do passe de raiz em tubulações.
Gera pouco ou nenhum respingo. Exige pouca ou nenhuma limpeza após a soldagem.	-	Soldagem de ligas especiais, não ferrosas e materiais exóticos.

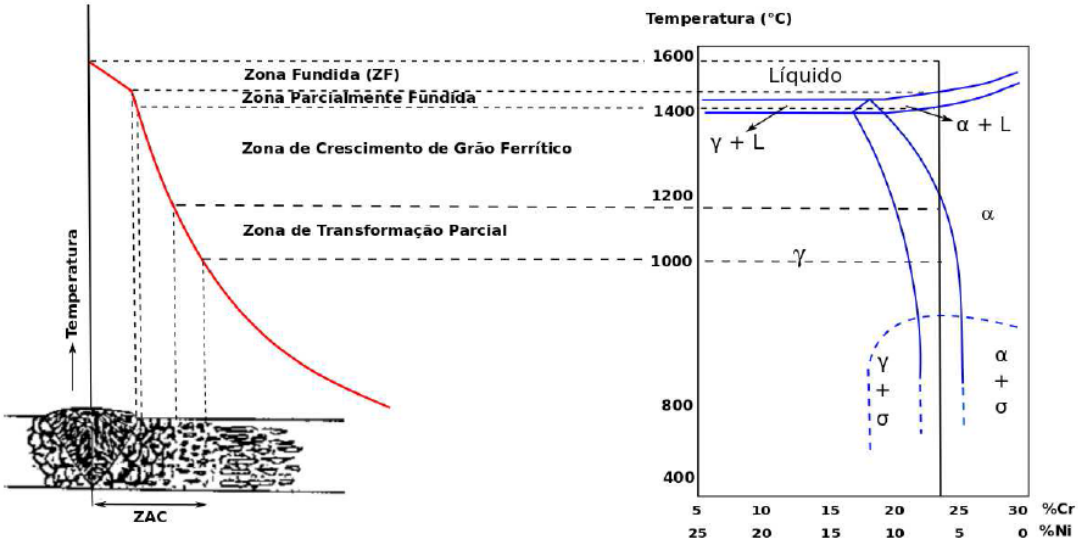
Fonte: Adaptado de Modenesi, 2012.

3.3.2 Soldagem em aços inoxidáveis duplex

O processo de soldagem é um inevitável meio de fabricação para uma larga aplicação industrial do aço inoxidável duplex. A solda por fusão pode ser dividida em três regiões básicas: zona fundida (ZF), zona termicamente afetada (ZTA) e metal base (MB).

Na Figura 3.12, são mostradas as várias regiões afetadas pelo aumento abrupto de temperatura na soldagem, com relação as transformações determinadas, de acordo com o diagrama de fase para AID. Começando MB (metal de base), a região de baixa temperatura do diagrama da Figura 3.12, sendo mais afastada do cordão de solda cuja alta temperatura incidida é insuficiente para provocar alterações nas propriedades do material ou mudanças microestruturais. A zona termicamente afetada (ZTA) dos aços inoxidáveis duplex pode ser dividida em duas regiões. Em baixas temperaturas tem-se a ZTATB (zona termicamente afetada em temperaturas baixas) que atinge temperaturas abaixo da *solvus* da ferrita sendo, portanto, a região onde o equilíbrio de fases é mantido. Próximo da poça líquida, em temperaturas elevadas, tem-se a ZTATE (zona termicamente afetada em temperaturas elevadas) definida como a região ao redor da poça de fusão, que atinge temperaturas entre a linha *liquidus* da liga e a temperatura de *solvus* da ferrita sendo, então, a região que durante o aquecimento torna-se quase completamente ferrítica (Gunn, 2003).

Figura 3.12 - Diagrama esquemático da microestrutura de uma junta soldada de aços inoxidáveis duplex.



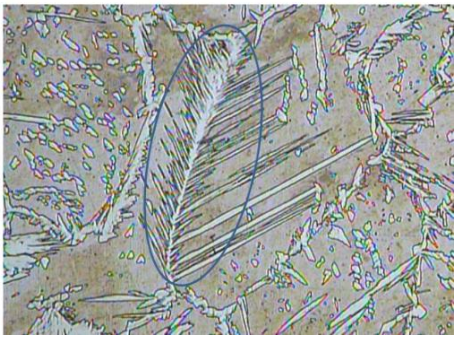
Fonte: Londoño, 2001.

Deste modo a região ZTATE apresenta grãos maiores de ferrita e a austenita que inicialmente se precipitam a partir dos contornos de grãos ferríticos. A austenita alotriomórfica, conforme é mostrado na Figura 3.13 a) se forma crescendo em direção ao centro do grão, como austenita de Widmanstätten. A temperatura máxima atingida e o tempo de exposição no campo 100 % ferrítico controlam a dissolução da austenita e o tamanho de grão ferrítico. Durante o resfriamento fases intermetálicas também podem ser formadas como nitretos Cr_2N e austenitas secundárias (γ_2). Logo a Figura 3.13 b) mostra através de microscopia óptica a região de precipitados de Cr_2N formada no interior do grão de ferrita de AID UNS S32304. Já nas Figuras 3.13 c) e Figura 3.13 d) são identificadas colônias de Cr_2N e austenitas secundárias utilizando imagens de MEV. Em regiões da ZTATB, por atingir temperaturas menores é passível de formação de fases intermetálicas, principalmente em aços inoxidáveis superduplex. No caso de aços com baixo teor de elementos de liga, essas fases podem ser formadas quando o resfriamento é lento (Gunn, 2003).

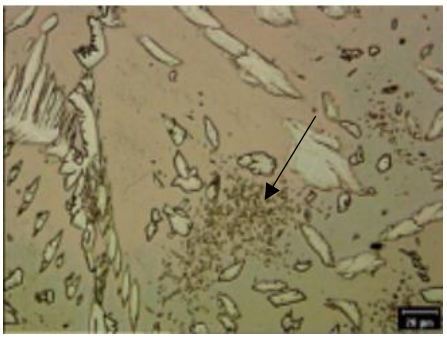
Por fim, durante a solidificação na zona fundida (ZF) como mostrado na Figura 3.12, em temperaturas na faixa de 1550 °C, o crescimento dendrítico inicial é orientado em relação ao gradiente térmico produzindo uma estrutura ferrítica colunar que fornece condições para outras transformações de estado sólido. A austenita inicia sua formação dentro dos grãos ferriticos inicialmente abaixo de

1400 °C (temperatura *solvus* do AID). Em seguida, durante seu resfriamento ocorrem austenitas de Widmanstätten ou placas intragranulares (ver Figura 3.13 a), dependendo do tamanho de grão ferrítico e da taxa de resfriamento (Gunn,2003).

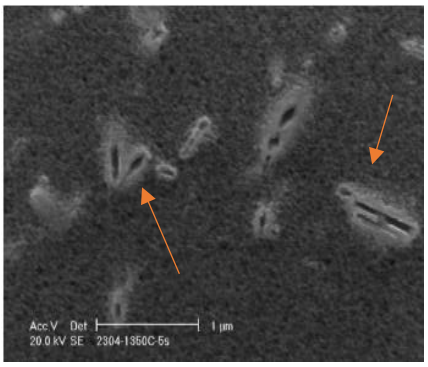
Figura 3.13. Diferentes microconstituintes encontrados na liga UNS S32304. (a) Amostra da liga UNS S32304, setas indicam a formação de austenitas de Widmanstätten, presença de austenitas intragranulares e a presença de austenitas alotriomórficas. Em (b) é indicado a presença de Cr_2N por microscopia óptica e em (c) os precipitados de Cr_2N na liga UNS S32304 observados por MEV-EC. A imagem (d) mostra a diferença entre γ_1 e γ_2 na liga UNS S32205 após reaquecimento a 1000 °C por 1s MEV-EC.



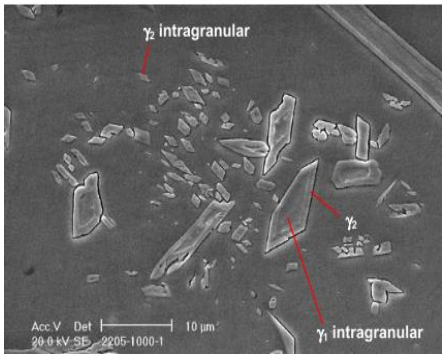
a)



b)



c)



d)

Fonte: (a) Palácio, 2010; (b), (c) e (d) Londoño, 2001.

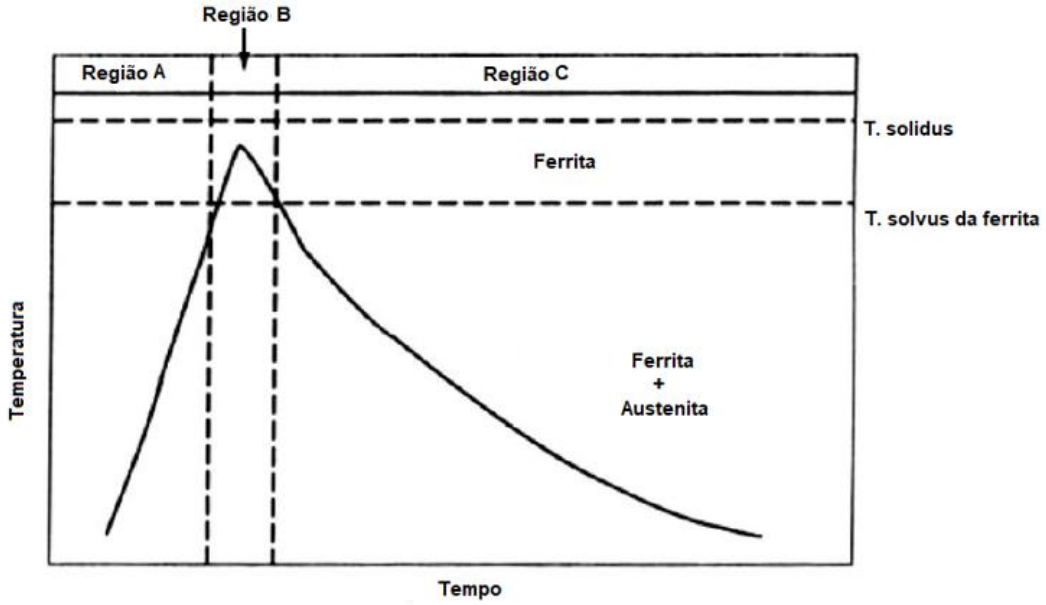
3.3.3 Efeitos dos ciclos térmicos de soldagem

A estrutura resultante do processo de soldagem é fortemente dependente dos ciclos térmicos de soldagem. A microestrutura da ZAC e ZS são regiões que podem apresentar diferentes propriedades dependendo do controle de aquecimento e resfriamento durante o ciclo térmico de soldagem (Londoño, 2001). Afim de proporcionar as melhores propriedades possíveis, faz-se necessário o controle exercido por composição química (metal de adição / gás de proteção) e / ou da história térmica, (conforme observado na Figura 3.12.)

determinando a microestrutura final da ZAC e ZS.

A extensão da ZAC em altas temperaturas é determinada pelos parâmetros de soldagem, pela geometria da junta e pela composição química do aço inoxidável duplex (Londoño, 2001). A ZAC no ciclo térmico, limitado em áreas adjacentes à borda da zona solidificada, pode ser dividida em três regiões distintas, com relação ao ciclo de elevação e diminuição de temperatura. Dessa forma a Figura 3.14 apresenta o ciclo térmico junto à ZAC para um aço inoxidável duplex SAF 2205 com 0,1 % de N que é completamente ferrítico em altas temperaturas (Lippold, 2005). Nesta Figura são apresentadas as regiões A, B e C distintamente durante o processo de soldagem do AID. Na região A, o metal de base é aquecido chegando as temperaturas próximas a linha *solvus* da ferrita, já a parte da austenita formada se transforma em ferrita via processo de crescimento por difusão controlada, até que toda a estrutura se torne ferrítica. Se a velocidade de aquecimento for muito elevada, a dissolução da austenita pode ser impedida, inclusive em temperaturas acima da *solvus* da ferrita (Atamert, 1992; Varol, 1992). Alguns precipitados como nitretos, carbonetos, ou intermetálicos também podem se dissolver durante o aquecimento, dependendo da taxa de aquecimento (Londoño, 2001).

Figura 3.14. As três regiões do ciclo térmico de soldagem com diferentes faixas de temperatura.



Fonte: adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

Na região B, o material encontra-se dentro do campo ferrítico. Acima da

linha *solvus* da ferrita, os precipitados e a austenita continuam dissolvendo, porém com a cinética acelerada pela temperatura mais elevada. O tempo de exposição a esta região, tem efeito significativo sobre o tamanho de grão da região ferrítica, com forte efeito sobre as propriedades de tenacidade e ductilidade (Londoño, 2001).

A região C ocorre no resfriamento desde a temperatura *solvus* da ferrita até a temperatura ambiente. Devido às altas taxas de resfriamento a austenita precipitada pode ser descontínua nos contornos de grão da ferrita. Dessa forma, quanto maior a velocidade de resfriamento, a austenita de contorno de grão torna-se cada vez mais descontínua. Durante a 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 mais baixas pode ocorrer a precipitação de austenita intragranular (Londoño, 2001).

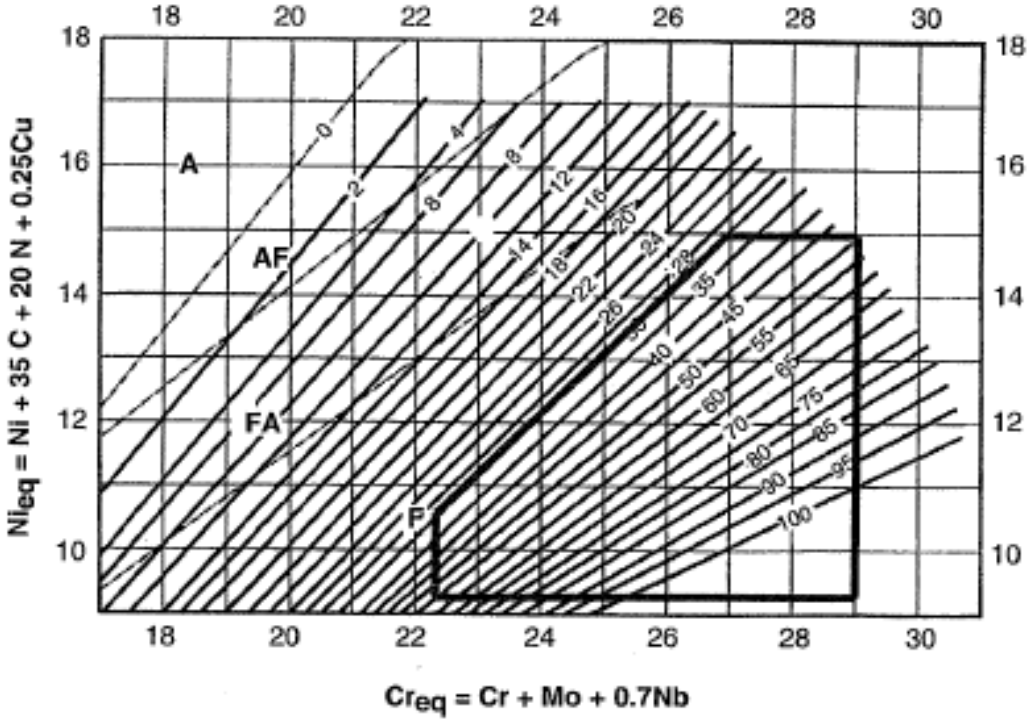
As taxas de resfriamento entre 1200 °C e 800 °C (2190 °F e 1470 °F) denominada por $\Delta t_{8\text{-}5}$, são frequentemente utilizadas para quantificar o efeito das taxas de resfriamento sobre o conteúdo de ferrita. Conforme observado por Poorhaydari et al. (2005), o grau de precipitação é altamente dependente das taxas de resfriamento pelo qual em altas temperaturas promove a retenção de ferrita, levando a maior ocorrência de fases intermetálicas como carbetos e nitretos.

3.3.4 Diagrama constitucional de soldagem e percentual de ferrita

Uma ferramenta bastante utilizada para a prever a quantidade de ferrita em aço inoxidável duplex é o diagrama WRC-1992. Através de esforços do Welding Research Council (WRC) e Instituto Internacional de Soldagem (IIW) o diagrama foi desenvolvido de forma a ser coerente junto aos resultados do processo de soldagem. Dezenas de peças soldadas foram analisadas em laboratórios em todo o mundo, para determinar o número de ferrita que pode chegar até 100 FN dado em função da composição (Lippold, 2005). A Figura 3.15 é mostrado o diagrama WRC-1992 como a região destacada para as ligas duplex. Através da composição química do metal é obtida a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e com isso é determinado o ponto na região do diagrama, determinando-se a quantidade em número de ferrita (FN). A conversão no número de ferrita (FN) para o volume percentual para ligas duplex é de 70%. Por exemplo, 100 FN é considerado aproximadamente 70% em volume

de ferrita. O diagrama WRC-1992 pode ser utilizado para estimar o conteúdo de ferrita (em termos de FN) e o comportamento de solidificação em função da composição. Alguns instrumentos como o Ferritoscópio® ou Inspector Gauge® são frequentemente utilizados para medir experimentalmente o conteúdo de ferrita em termos de número de ferrita (FN) (Lippold, 2005).

Figura 3.15. Diagrama constitucional de soldagem WRC- 1992. A região destacada representa a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} para os aços inoxidáveis duplex.



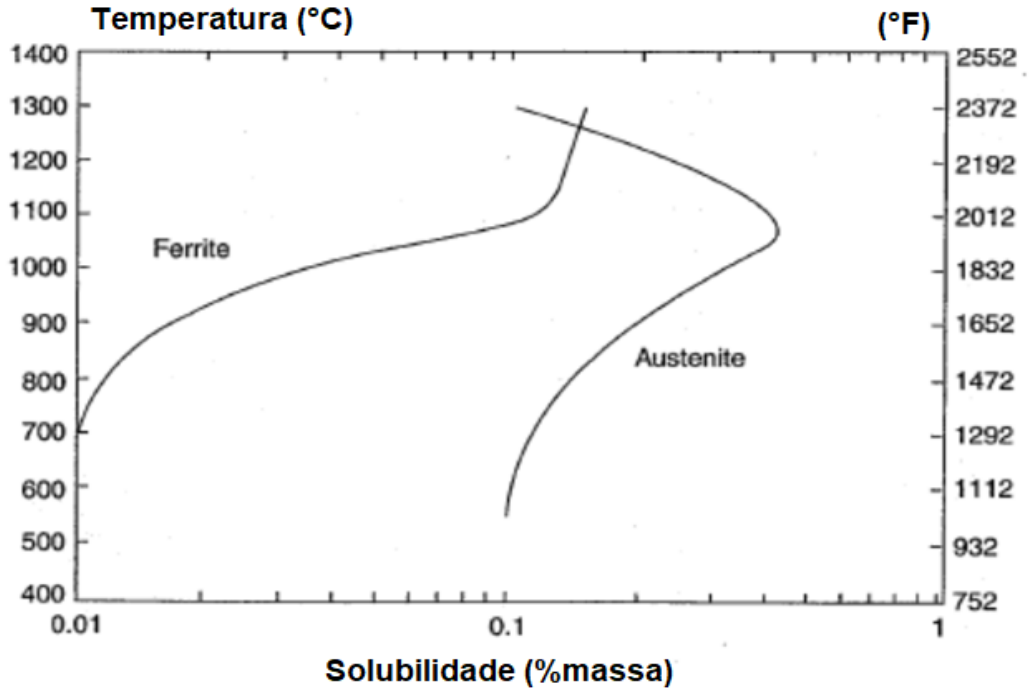
Fonte: Lippold e Kotecki (2005).

3.3.5 Efeito do nitrogênio na soldagem de AID

Em geral a adição de nitrogênio nos modernos aço inoxidáveis duplex tem a intenção de melhorar sua resistência mecânica e resistência em corrosão por pite. A solubilidade do nitrogênio *versus* temperatura em austenita / ferrita pode ser observada na Figura 3.16. Conforme mostrado no gráfico, a solubilidade do N na ferrita só alcança valores próximos de 0,1 % (em massa) para temperaturas acima de 1000 °C. Já para a austenita a solubilidade é muito maior. Este diferencial em solubilidade de nitrogênio tem importantes aplicações com respeito a precipitações de nitretos em ligas duplex (Lippold, 2005). Além disso, o nitrogênio é essencial para o controle das transformações microestruturais na ZAC, visto que sua difusão é mais rápida do que a dos demais elementos

metálicos presentes na liga, sendo este elemento de fundamental importância para o controle do percentual de austenita (Rebello et al., 2006). Nas regiões afetadas pela soldagem, onde o conteúdo de ferrita é alto devido a condição de rápido resfriamento, uma intensa reação de precipitação ocorre logo após o início da diminuição da temperatura e o limite de solubilidade de nitrogênio na ferrita causa uma difusão insuficiente deste elemento para austenita. Com isso os nitretos são formados basicamente de Cr_2N e as consequências dessa intensa precipitação são similares aquelas das ligas ferríticas: baixa ductibilidade, perda de tenacidade e perda de resistência a corrosão (Ramirez et al, 2003).

Figura 3.16. Solubilidade do nitrogênio em ferrita e em austenita.



Fonte: adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

Um procedimento comum é acrescentar nitrogênio na poça de fusão durante o processo de soldagem. Esta adição pode ocorrer através de metal de adição e / ou gás de proteção, onde a principal preocupação é a possibilidade da diminuição de sua concentração na região da solda que pode levar a perdas das propriedades originais do aço (Lin e Chen, 2001; Muthupandi, et al. 2004).

3.4 Propriedades térmicas da matéria

A forma como as ondas de calor percorre uma rede cristalina é predominantemente não harmônica (Ziman, 2003). As imperfeições e contornos externos influenciam diretamente na condução do calor em sólidos. Em geral, o calor (i.e., energia) pode ser transmitido através de um cristal por fônons, fótons, elétrons livres ou vacâncias e pares de elétrons livres-vacâncias. No caso de metais e semimetais, a condutividade térmica, é governada pela condução de elétrons. Não se pode falar apenas sobre os diferentes fatores que influenciam a condutividade térmica, mas o processo pelo qual ele ocorre depende da origem da resistência térmica que podem ser muitos diferentes em várias regiões em um mesmo material (Briiesch,1982).

A condutividade térmica de σ_t de um sólido é mais facilmente definida com respeito ao fluxo de calor, para o estado estacionário, diminuindo ao longo de uma barra com pequenos gradientes de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x}$ (Lei de Fourier):

$$J_q = -\sigma_t \frac{\partial T}{\partial x} \qquad (3.1)$$

J_q é o fluxo de energia térmica (energia transmitida através de uma unidade de área por unidade de tempo). A constante σ_t de condutividade térmica é positiva, desde que a corrente térmica flua em direção oposta à direção do gradiente de temperatura (é frequentemente expressa em unidades de Cal. $(cm.s.°C)^{-1}$ ou $W.(cm.deg)^{-1}$) (Briiesch,1982).

3.4.1 Condutividade térmica em metais e ligas

O primeiro ponto a ser discutido sobre a condutividade em metais e ligas, é sobre qual a importância que o transporte de elétrons ou fônons impõe sobre a corrente térmica. Assim, existem duas contribuições que totalizam a condutividade térmica σ_t, dada pela condutividade devido a rede ou via fônons $\sigma_{t,f}$ e a contribuição eletrônica $\sigma_{t,el}$. Estudos mais detalhados mostram que em um metal puro comum o transporte de elétrons é o quase que totalmente responsável pela corrente de calor ($\sigma_{t,el} >> \sigma_{t,f}$), enquanto que em metais com alto grau de impureza ou ligas desordenadas a contribuição via fônons pode se comparada a contribuição eletrônica ($\sigma_{t,f} \cong \sigma_{t,el}$) (Ziman, 1960).

O aumento da condutividade eletrônica provoca o surgimento de mecanismo de espalhamento de fônons e consequentemente a influência de $\sigma_{t,f}$. No entanto, em temperaturas abaixo da obtida com máxima condutividade térmica, a frequência de colisões de fônons é substancialmente aumentada pelo espalhamento de elétrons na rede. Pode-se então concluir que $\sigma_{t,f}$ é pequeno em baixas temperaturas, possuindo propriedades dinâmicas similares de um isolante (Liang-Fu Lou, 2003).

Conforme descrito por Liang-Fu Lou (2003), a contribuição de elétrons em σ_t é conhecida por

$$\sigma_{t,el} = \frac{1}{3} v_{el}^2 \tau_{el} C_{el} \qquad (3.2)$$

O calor específico eletrônico possui valor inferior comparado com o calor específico da rede, exceto em baixas temperaturas. Para elétrons livres,

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} \frac{{k_B}^2 T}{E_F} n \qquad (3.3)$$

onde E_F é a energia de Fermi e a n densidade eletrônica. No entanto, a velocidade de elétrons, v_{el} é duas ou três ordens de grandeza de magnitude maior que a velocidades de propagação dos fônons, visto que somente os elétrons com vetores de onda próximos da superfície de Fermi é que contribuem para a corrente. Para o gás de Fermi,

$$v_{el}^2 = v_F^2 = \frac{2E_F}{m_{el}} \qquad (3.4)$$

onde m_{el} é a massa do elétron. Substituindo (3.3) e (3.4) em (3.2):

$$\sigma_{t,el} = \frac{\pi^2}{3} \frac{{k_B}^2 T}{m_{el}} n \tau_{el} \qquad (3.5)$$

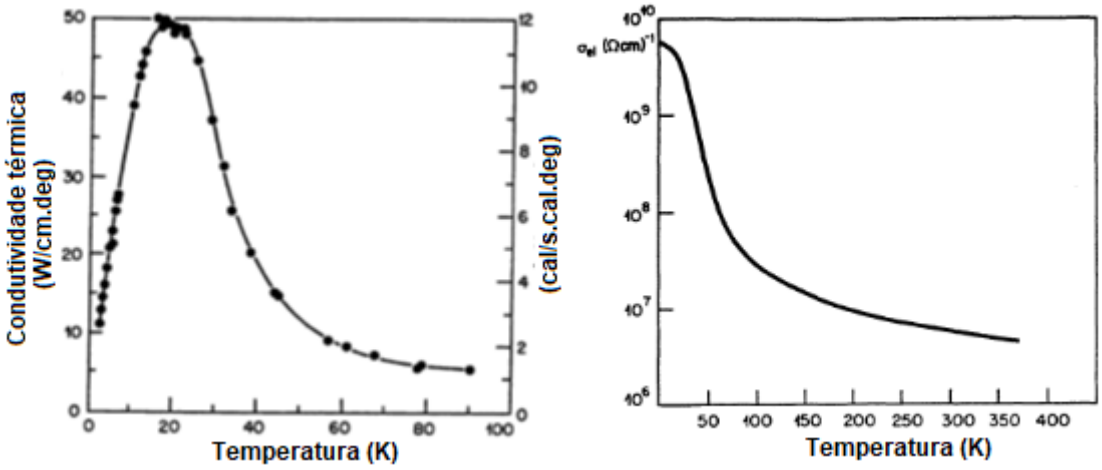
Onde, τ_{el} é o tempo de relaxação para a colisão entre elétrons, o qual é determinado por interação com a borda, com imperfeições e impurezas, com fônons e com outros elétrons. Em geral, os resultados apresentados pela

condutividade térmica $\sigma_{t,el}$ para metais puros, são uma ordem de grandeza maior que $\sigma_{t,f}$ ao longo da todo intervalo de temperatura, tanto que esta última pode ser desprezado e $\sigma_t \cong \sigma_{t,el}$.

Na Figura 3.17, tem-se a condutividade térmica do cobre em função da temperatura onde pode-se observar, que ambas as correntes elétricas e térmicas são transportadas via elétrons (Berman e Macdonald, 1982). Assim a condutividade térmica para o elétron livre em um metal é dada por,

$$\sigma_{el}(T) = \frac{ne^2}{m_{el}}\tau_{el}(T) \qquad (3.6)$$

Figura 3.17. (a) Condutividade térmica do cobre (Berman e Macdonald, 1982) e (b) condutividade eletrônica no cobre (Roberts, 1960).



Fonte: Adaptado de Berman e Macdonald (1982) e Roberts (1960).

Em baixas temperaturas, a frequência das colisões $1/\tau_{el}$ é muito pequena, desde que o número de fônons nas quais podem tomar parte no espalhamento é bastante reduzida, consequentemente σ_{el} é muito grande. Com o aumento de temperatura τ_{el} aumenta, desde que o número de fônons também aumente (Klemens, 1958). Levando em conta a temperatura de Debye θ_D, que é um parâmetro não estrutural que está relacionado com as vibrações da rede, pode-se compreender que esta grandeza nos fornece informações de quão rígida é a rede, ou seja, quanto maior for a temperatura de Debye θ_D mais fortemente os átomos estão ligados e, consequentemente, menor é a vibração térmica dos mesmos. Assim, θ_D infere sobre as propriedades de “bulk”, tais como o calor específico e a densidade de fônons dos materiais. Com isso, para temperaturas $T > \theta_D$, pode-

se esperar que a ocorrência de espalhamento das colisões ser proporcional ao quadrado das flutuações térmicas dos íons, consequentemente a resistividade térmica será proporcional à T sendo $\sigma_{el} \sim T^{-1}$ (Liang-Fu Lou, 2003). Das equações anteriores, da razão entre a condutividade σ_t e a condutividade elétrica σ_{el}, resulta:

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_{el}} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)T = LT \qquad (3.7)$$

Esta é a lei de Wiedemann-Franz. Esta lei afirma que a contribuição eletrônica para a condutividade térmica e condutividade elétrica de um metal é proporcional a temperatura. Pelo qual tem-se que o estado $\frac{\sigma_t}{\sigma_{el}}T$ é constante, L é o número de Lorentz com valor constante de $2{,}45.10^{-8}\ W\Omega/\mathrm{deg}^2$, que depende apenas da constante universal k_B e e. Na alta temperatura $(T > \theta_D)$ os valores experimentais de L estão de acordo com os valores teóricos para muitos metais (GUNN, 2003). Para baixas temperaturas $(T < \theta_D)$, no entanto, um desvio significativo é observado para a Lei de Wiedemann-Franz; e a razão de Lorentz $\frac{\sigma_t}{\sigma_{el}}T$ não é mais constante, mas proporcional a $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$ (Ziman, 1960).

3.4.2 Equação da difusão e condução de calor

Experimentalmente, verifica-se que a maioria dos fenômenos de difusão obedece à lei (empírica) de Fick,

$$j = -D\nabla\rho \qquad (3.8)$$

onde D é uma constante, chamada de coeficiente de difusão, cujo valor é determinado experimentalmente para cada sistema (Incropera, 2011; Callister, 2007).

Segundo Incropera (2011), supondo que a substância difundida não é absorvida nem emitida pelo meio difusor, é levado a concluir que a quantidade de substância será conservada. Neste caso, essa conservação pode ser expressa através da equação da continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla . j = 0 \qquad (3.9)$$

Combinando a lei de Fick com a equação da continuidade, tem-se,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2 \rho \qquad (3.10)$$

sendo que esta equação é conhecida como equação de difusão ou segunda lei de Fick.

Observa-se agora a evolução do fluxo de calor enquanto que o resultado obtido anteriormente será usado em breve. No estudo da condução de calor, torna-se interessante saber a maneira como a temperatura varia em determinado meio, pois uma vez que esta distribuição é conhecida, o fluxo de calor de condução em qualquer ponto no meio ou na sua superfície pode ser calculado a partir de lei de Fourier (Butkov, 1988). Portanto, se o calor é gerado a uma taxa $s(x, y, z)$ por unidade de tempo e unidade de volume, então o calor Q que sai de um volume arbitrário V durante um intervalo de tempo Δt é dado por:

$$Q = \left[-\oint_s (\boldsymbol{J}.d\boldsymbol{S}) + \int_v s dV \right] \Delta t \qquad (3.11)$$

De outra forma, tem-se que esta quantidade de calor é

$$Q = mc\Delta T = \int_v c\rho \Delta T dV \qquad (3.12)$$

onde ρ é a densidade de massa $(g.cm^{-3})$, c a capacidade calorífica $(cal(g.°C)^{-1})$. Igualando essas duas expressões, encontra-se:

$$\int_v \left[c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} \right] dV = -\left[\oint_s (\boldsymbol{J}.d\boldsymbol{S}) + \int_v s dV \right] \qquad (3.13)$$

$$-\oint_s (\boldsymbol{J}.d\boldsymbol{S}) = \int_v \left[c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right] dV \qquad (3.14)$$

Para pequenos intervalos de tempo, pode-se substituir $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ por $\frac{\partial T}{\partial t}$.

Usando o teorema da divergência, reescreve-se a expressão anterior como:

$$-\nabla.\boldsymbol{J} = c\rho\frac{\partial T}{\partial t} - s \qquad (3.15)$$

Unindo com a equação do fluxo de calor $\boldsymbol{J_q} = -\sigma_t\frac{\partial T}{\partial x}$ (Eq. 3.1), tem-se:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\nabla^2 T + bs \qquad (3.16)$$

Onde α e b são constantes definidas como

$$\alpha = \frac{\sigma_t}{c\rho}\left(\frac{cm^2}{s}\right) \qquad b = \frac{1}{c\rho} \qquad (3.17)$$

Sendo condutividade térmica σ_t é definida como

$$\sigma_t = \alpha c\rho \qquad (3.18)$$

A difusividade térmica α, fundamental neste trabalho sendo a principal medida obtida através do *método flash laser* que será descrito a seguir. Assim, tem-se que:

$$\alpha = \frac{capacidade\ do\ material\ de\ conduzir\ a\ energia\ térmica}{capacidade\ de\ armazená - la}$$

Seu movimento orienta-se das zonas de maior temperatura para as de menor temperatura. No caso particular sem fontes ou sumidouros de calor, *s = 0*, logo

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\nabla^2 T \qquad (3.19)$$

conhecida como a *equação da condução do calor*. Note que a equação do calor é

semelhante à equação da difusão:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \,, \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho \qquad (3.20)$$

Esta semelhança permite que se use as mesmas técnicas de determinação de soluções para ambas equações. No próximo tópico são apresentadas as principais análises térmicas empregadas para obtenção das propriedades térmicas dos materiais.

3.4.3 Técnicas empregadas em análises térmicas

A análise térmica engloba um conjunto de técnicas de investigação e controle da qualidade que possibilita a caracterização térmica dos materiais e a simulação em laboratórios de processos térmicos**.** A determinação de parâmetros térmicos tem sido empregada historicamente nas áreas de pesquisa e desenvolvimento, entretanto, recentemente tem sido utilizada também em aplicações práticas, tais como: controle da qualidade de produção, controle de processo e inspeção de materiais de todas as áreas. Com o uso de equipamentos de análise térmica submete-se as amostras à determinadas condições de temperatura, de atmosfera e mecânicas, que fornecem uma vasta quantidade de informações. Estas técnicas aplicam-se principalmente em amostras poliméricas, orgânicas, cerâmicas, de vidro, metálicas e inorgânicas. As técnicas mais largamente empregadas são:

Análise dilatométrica (DIL): A análise dilatométrica é uma técnica de análise, cujo princípio de medição consiste na quantificação das variações dimensionais que sofre um corpo-de-prova quando submetido a um ciclo de aquecimento definido. Suas principais aplicações são: coeficientes de expansão térmica, densidades, diagramas de fase, expansão térmica linear, expansão térmica volumétrica (Sepe, 1994).

Análise mecanodinâmica (DMA do inglês *dynamical mechanical analysis***):** é um método termo-analítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material quando este é submetido a forças dinâmicas (frequência - carga oscilante) a um programa controlador de temperatura. No DMA é possível determinar quantitativamente propriedades

mecânicas de materiais, como módulo de elasticidade, quando submetidos a carga oscilante, em função do tempo, temperatura e frequência (Sepe, 1994). As propriedades viscoelásticas de líquidos, o comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros, transições vítreas, transições de segunda ordem em geral e caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas também podem ser caracterizadas por este método termo-analítico (Netzsch, 1998).

Termogravimetria (TG): é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra é determinada como uma função da temperatura, ou tempo de aquecimento, utilizando um programa controlado de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias. Permite ainda, estabelecer a faixa de temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, adquirem composição química fixa e etc (Canevaloro, 2004).

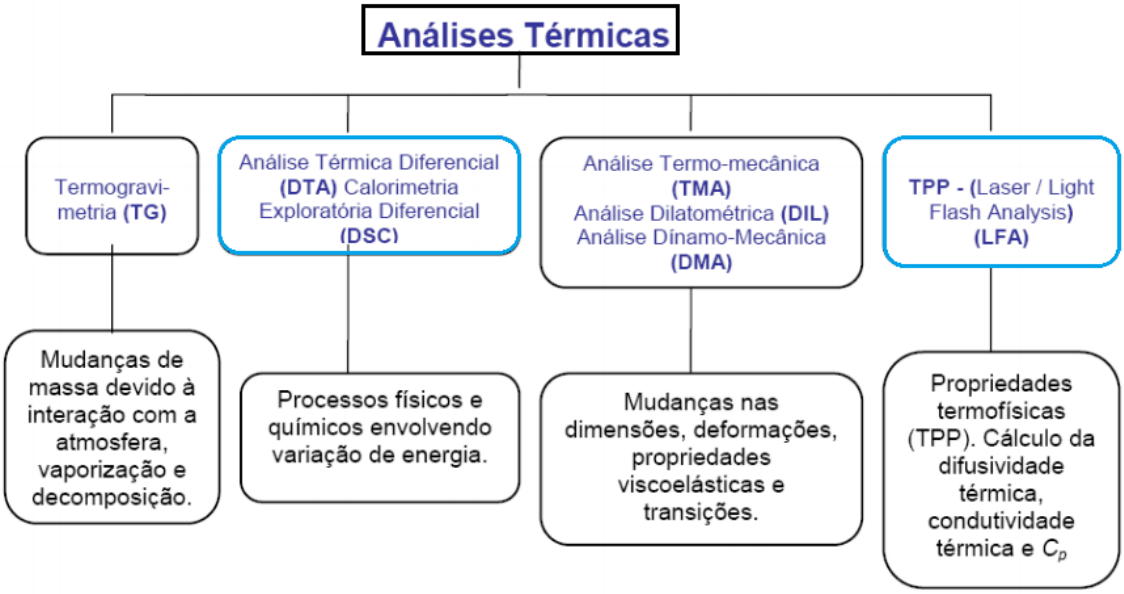
Análise térmica diferencial (DTA do inglês *differential thermal analysis***):** O DTA é uma técnica onde a diferença de temperatura entre a substância de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura da referência (forno), enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta análise é muito empregada na determinação de temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem e etc (Sepe, 1994).

Calorimetria exploratória diferencial (DSC do inglês *differential scanning calorimetry***):** é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento, sob atmosfera controlada. Bastante conhecido em análises térmicas, o DSC é utilizado para determinar a temperatura de fusão e cristalização; entalpias de fusão e de cristalização, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea, permitindo adicionalmente, a determinação de calor específico de materiais (Canevaloro, 2004).

Método flash laser (MFL): este método tem se tornado uma das técnicas mais comuns para medição de difusividade térmica e condutividade térmica de sólidos e líquidos. O MFL é reconhecido pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) como padrão a ser usado no Brasil para medição de

propriedades termofísicas de materiais, tais como metais, compostos de carbono, materiais cerâmicos e materiais nucleares (Faêda, 2010). No capítulo seguinte são apresentados detalhes do método empregado para obtenção da difusividade térmicas. No diagrama da Figura 3.18 são descritos de maneira resumida os principais tipos de análises térmicas e suas aplicações.

Figura 3.18. Principais técnicas empregadas em análises térmicas.



Fonte: adaptado de Denari, 2013.

3.4.4 Difusividade térmica

No desenvolvimento da equação de calor feita na secção 3.1, a difusividade térmica α($cm^2.s^{-1}$) foi definida como:

$$\alpha = \frac{\sigma_t}{c\rho} \qquad (3.21)$$

O nome difusividade térmica vem da semelhança entre a equação de difusão de calor (Equação 3.1) com a 2ª Lei de Fick (Equação 3.8). Nota-se que a difusividade térmica α tem as mesmas dimensões do coeficiente de difusão D, que é $cm^2.s^{-1}$. A difusividade térmica mede a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la, ou seja, materiais de maior difusividade térmica vão responder mais rapidamente a mudanças de temperatura e os materiais de menor difusividade térmica vão

responder mais lentamente.

3.4.4.1 Determinação da difusividade térmica

A difusividade térmica pode ser medida por diversos métodos, que se diferenciam entre si pelo regime de troca de calor utilizado (Turquetti, 1979). Dessa maneira, esse método pode ser classificado em duas categorias:

Método do fluxo de calor periódico: uma fonte de calor faz variar a temperatura periodicamente numa das extremidades da amostra, até que o equilíbrio térmico seja atingido após um determinado tempo. A amostra deve ser uma barra fina, afim de que o gradiente de temperatura na direção radial seja desprezível. A difusividade térmica é determinada a partir de medidas de temperatura em diferentes pontos da amostra.

Uma das desvantagens deste método está na exigência de um longo tempo para atingir as condições de equilíbrio. Outra desvantagem consiste no fato de que a temperatura ambiente precisa ser mantida constante durante a realização do experimento.

Os métodos do fluxo de calor periódico mais utilizados são as técnicas da haste longa, da placa plana, dos sólidos semi-finitos, dos cilindros (Tye, 1969), da onda radial convergente (Joo, et al., 2000), de Angstrom e suas modificações, da onda da tira quente (Gustafsson, 1987) e os métodos termoelétricos.

No método de Angstrom, utiliza-se um fluxo de calor periódico onde utiliza um fluxo de calor periódico incidido, cuja temperatura varia de forma senoidal com o tempo sobre uma barra semi-infinita. Este método, apresenta algumas limitações, como por exemplo, a dificuldade de se obter um bom controle de temperatura. Posteriormente, este método foi aperfeiçoado por alguns pesquisadores, dentre eles Sidles e Danielson (1954).

Método do fluxo de calor transiente: para as técnicas que analisam fluxos de calor em regime transiente encontram-se principalmente a tira quente (Gustafsson, 1987), da haste longa finita, dos cilindros (Tye, 1969), do fluxo de calor radial (Kubicr e Bohm, 1999), da alta intensidade de arco e do flash laser (Parker et al, 1961).

No método flash laser de calor transiente, por exemplo, um pulso de

energia de curta duração é incidido sobre uma das faces da amostra. A difusividade é determinada a partir da variação de temperatura obtida na face oposta da amostra. As principais vantagens deste método são: rápida realização das medidas (minimizando perdas de calor) de amostras com pequenas dimensões.

Dentre as técnicas de fluxo de calor transiente a mais utilizada é o método do pulso de energia introduzido por Parker et al. em 1961. Nos anos seguintes, este método foi aperfeiçoado por Deem e Wood (1962), com a implementação do laser como fonte de energia, sendo denominado então por método flash laser (MFL).

3.4.5 Método flash laser (MFL)

O método flash ou fluxo de energia foi introduzido por Parker et al. (1961) e consiste numa solução analítica da difusão de calor unidimensional. Esta técnica é muito utilizada para a caracterização da difusividade térmica para uma enorme gama de materiais, incluindo materiais líquidos e pastosos.

Parker et al. (1961), aqueceram uma amostra por meio de um pulso de energia radiante, que consistia em uma lâmpada-flash de xenônio. Porém, as lâmpadas de xenônio foram substituídas pelo laser. As primeiras medidas do método flash usando o laser datam de 1962 no trabalho de Deem e Wood (1962). O motivo principal da substituição das lâmpadas xenônio pelo laser foi devido ao feixe de laser ser monocromático, colimado e concentrar considerável energia em uma pequena área (Deem e Wood,1962).

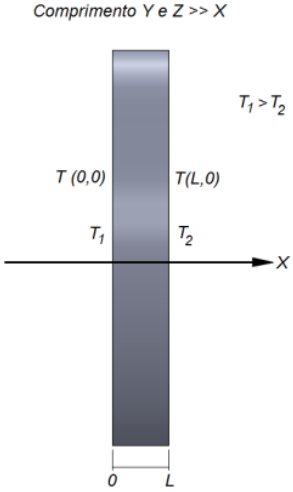
Considere o disco da Figura 3.19, onde a análise de temperatura em suas faces é feita em função do espaço e do tempo (T(x,t)), que após receber um pulso de laser apresenta uma diferença de temperatura entre suas faces:

Conforme desenvolvido por Parker, et al. (1961), há uma diferença de temperatura entre as faces e o sistema é unidimensional, pode-se utilizar a série de Fourier para resolução do problema:

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\frac{n\pi x}{L} + b_n \sin\frac{n\pi x}{L} \right] \qquad (3.22)$$

Figura 3.19. Condições de contorno para o desenvolvimento do método *flash* do pulso de energia.

$$C.I. \rightarrow t = 0 \ \rightarrow T(x,0)$$



Fonte: adaptado de Grossi, 2008.

Supondo $T(x,t)$ arbitrário (não necessariamente par nem ímpar), e se for calculado as “integrais sobre a metade do domínio”, define-se:

$$a_n = \frac{2}{L}\int_0^L T(x,t)\cos\frac{n\pi x}{L} \qquad (3.23)$$

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n \cos\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad (3.24)$$

Então, esta série representa a função:

$$T(x,t)\begin{cases} T(x,t)\ (0\ < x < L) \\ T(-x,t)\ (-L\ < x < 0) \end{cases} \qquad (3.25)$$

que poderá ser chamada de extensão simétrica de $T(x,t)$ no intervalo $(-L,0)$. Assim pode-se desenvolver T(x,t) em uma série de Fourier em cossenos no intervalo de (0,L).

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left[a_n(t)\cos\frac{n\pi x}{L}\right] \qquad (3.26)$$

com

$$a_n = \frac{2}{L}\int_o^L T(x,t)\cos\frac{n\pi x}{L}dx \qquad (3.27)$$

e

$$a_0 = \frac{1}{L}\int_o^L T(x,t)\,dx \qquad (3.28)$$

Utilizando a equação do calor definida anteriormente

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a^2\,\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \qquad (3.29)$$

Substituindo a Eq. 3.26 em cada termo da Eq.3.27, tem-se

$$a\,\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = a\left[\frac{1}{2}\frac{\partial a_0}{\partial x^2} - \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t)\;\frac{n^2\pi^2}{L}\cos\frac{n\pi x}{L}\right] = -a\sum_{n=1}^{\infty} a_n(t)\;\frac{n^2\pi^2}{L}\cos\frac{n\pi x}{L} \qquad (3.30)$$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = -\sum_{n=1}^{\infty}\frac{da_n(t)}{dt}\cos\frac{n\pi x}{L} \qquad (3.31)$$

Integrando e utilizando a regra da ortogonalidade:

$$\frac{2}{L}\int_0^L \cos\frac{m\pi x}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n(t)\,\frac{n^2\pi^2 a}{L^2} + \frac{da_n(t)}{dt}\right)\cos\frac{n\pi x}{L}\,dx = 0 \qquad (3.32)$$

$$\frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n(t)\,\frac{n^2\pi^2 a}{L^2} + \frac{da_n(t)}{dt}\right)\underbrace{\int_0^L \cos\frac{m\pi x}{L}.\cos\frac{n\pi x}{L}\,dx}_{\delta_{mn}\;para\;m=n} = 0 \qquad (3.33)$$

Multiplicando por $\frac{2}{L}$, tem-se:

$$a_n(t)\,\frac{n^2\pi^2 a}{L^2} + \frac{da_n(t)}{dt} = 0 \qquad (3.34)$$

Integrando-se:

$$\int_0^t \frac{1}{a_n(t)}\;da_n(t) = -\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}\int_0^t dt \qquad (3.35)$$

$$ln\;a_n(t) - \ln a_n(0) = -\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}.\,t \qquad (3.36)$$

$$a_n(t) = a_n(0)exp\left(-\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}t\right) \qquad (3.37)$$

Substituindo na Eq. 3.26 e Eq. 3.27, tem-se:

$$\begin{cases} a_n(0) = \frac{2}{L}\int_o^L T(x,o)\cos\frac{n\pi x}{L}dx \\ a_n(0) = \frac{2}{L}\int_o^L T(x,o)\cos\frac{n\pi x}{L}dx = \frac{2}{L}\int_o^L T(x,o) \end{cases} \qquad (3.38)$$

$$T(\,x,t) = \frac{1}{L}\int_0^L T(x,0)dx \;+\; \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left(\frac{-n^2\pi^2 a}{L^2}\right).\cos\frac{n\pi x}{L}\int_0^L T(x,0)\cos\frac{n\pi x}{L}dx \quad (3.39)$$

onde a é a difusividade térmica. Considera-se que um pulso de energia Q é instantaneamente e uniformemente absorvido (largura do pulso nula) em uma camada fina (g) do corpo de prova em $x = 0$, e que as propriedades termofísicas são constantes com o pequeno aumento de temperatura. Além disso, também se assume que a condução de calor no corpo-de-prova é unidimensional, e que as perdas de calor podem ser desprezadas. Sob estas condições, a distribuição inicial de temperatura pode ser dada por:

$$T(x,0) = \begin{cases} \frac{Q}{Dcg}, & 0 < x < g \\ 0, & g < x < L \end{cases} \qquad (3.40)$$

Com esta condição inicial, a temperatura na face oposta $(x = L)$ do sólido para qualquer instante de tempo, pode ser descrita como segue:

$$T(x,t) = \frac{Q}{DcL}\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\cos\frac{n\pi x}{L}\cdot\frac{\sin n\pi g/L}{n\pi g/L}exp\left(-\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}t\right)\right) \qquad (3.41)$$

A série da equação Q converge rapidamente. Assim sendo, poucos termos dessa série são considerados na prática, e desde que g é muito pequena para materiais opacos, a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\sin(n\pi g/L) \approx n\pi g/L \qquad (3.42)$$

Assim:

$$T(L,t) = \frac{Q}{DcL}\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \, exp\left(-\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}t\right)\right) \qquad (3.43)$$

Definindo os parâmetros adimensionais:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t) - T_o}{T_M - T_o} = \frac{\Delta T(L,t)}{\Delta T_m} \qquad (3.44)$$

e

$$\omega = \frac{\pi^2 a t}{L^2} \qquad (3.45)$$

Onde $V = \Delta T(L,t)/\Delta T_m$ é o acréscimo adimensional de temperatura na face posterior da amostra e ω um parâmetro adimensional.

Assim a Eq. 3.44 pode ser escrita como:

$$V(L,t) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp(-n^2\omega) \quad (3.46)$$

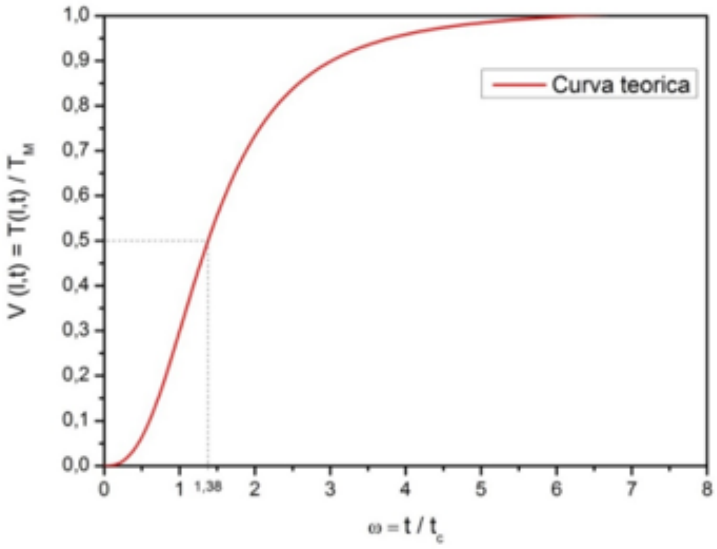
Baseado na Eq. 3.46, Parker plotou o gráfico mostrado na Figura 3.20:

Parker et. al. (1961) sugeriu duas maneiras distintas para determinação da difusividade térmica: tendo-se a Eq. 3.46, quando V é igual a 0,5, ω é igual a 1,37, e assim, da Eq. 3.52 obtêm-se:

$$a = 1{,}37\, L^2/\pi^2 t_{\frac{1}{2}} \qquad (3.54)$$

onde $t_{1/2}$ é o tempo necessário para que o aumento de temperatura na face posterior da amostra atinja a metade do seu valor máximo, ou seja, o tempo para o qual $\Delta T(L,t) = \Delta T_M/2$.

Figura 3.20. Medida de difusividade térmica.



Fonte: Parker et. al. (1961).

A outra relação útil pode ser obtida de acordo com a segunda sugestão dada por Parker. Quando o prolongamento da porção linear da curva do gráfico da Figura 3.20 intercepta o eixo ω tem-se que ω_x é igual a 0,48 e a partir da Eq. 3.50 obtém-se

$$a = 0{,}48\, L^2/\pi^2 t_x \qquad (3.55)$$

onde t_x é o tempo correspondente à interseção do prolongamento da porção linear da curva com o eixo ω.

Portanto, o problema de se obter a difusividade do material é resolvido conhecendo-se as dimensões da amostra também o tempo em que o aumento de temperatura seja metade do valor máximo, sendo assim considerado o fato de que a difusividade térmica não varia com a temperatura. Esta última consideração pode ser feita sem maiores prejuízos desde que o aumento de temperatura causado pela aplicação do laser seja suficientemente pequeno para se considerar a condutividade térmica k constante**.**

3.4.5.1 Correções para o método flash laser

Para obter resultado satisfatório de difusividade térmica através do método flash laser são exigidas algumas considerações visando a simplificação e redução

de erros. A norma ASTM E1461, que padroniza as medidas de difusividade térmica através do método flash laser, descreve de forma completa as correções que devem ser utilizadas para a realização e obtenção de resultados das medidas com laser. Segundo Baba e Ono (2001), estes erros podem alcançar quase 10% para mesmos parâmetros de medidas em equipamentos diferentes. Os principais cuidados as serem seguidos:

• A duração do pulso de energia deve ser muito menor, se comparado ao tempo de difusão de calor. De forma que, as perdas de calor possam ser desprezadas,

• A face frontal da amostra é uniformemente aquecida pelo pulso de energia,

• Ambos os contornos da amostra são termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra são tratadas como adiabáticas,

• A amostra é uniforme e homogênea,

• A amostra é opaca (não transparente e não translúcida) para o pulso de luz e à radiação térmica.

Entre os métodos de obtenção de difusividade térmica e outros parâmetros termodinâmicos, em um curto intervalo de tempo, o MFL se mostra mais vantajoso. Neste método, um flash de energia de luz, coerente, é uniformemente aplicado sobre uma face de uma pequena amostra. Certa quantidade de energia viaja unidirecional e ao encontra-se com a amostra, difunde-se para a face oposta, permitindo a gravação do aumento da temperatura transiente nesta face (Parker et. al.,1961). O princípio da medição difusividade térmica pelo método flash laser está bem estabelecido e a difusividade térmica é dada pela equação:

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \qquad (3.56)$$

onde L é a espessura da amostra, $t_{1/2}$ é o tempo decorrido para que a temperatura da superfície traseira alcance metade do seu aumento máximo de temperatura.

3.4.5.2 Efeito de tempo finito de pulso

Para casos em que a duração do pulso de energia τ é comparável ao tempo característico de difusão t_c (sendo este aproximadamente o tempo necessário para que o calor se propague através da amostra), o pulso não pode ser considerado instantâneo. Nestas situações, a energia Q é entregue mais lentamente, o que faz com que o valor de $t_{1/2}$ também aumente gerando uma variação de temperatura mais lenta através da amostra. Este efeito é chamado de efeito de tempo finito de pulso. Já para um tempo de duração de pulso muito menor do que o tempo característico de difusão, as perdas de calor devido ao efeito de tempo finito de pulso são insignificantes.

Para calcular o efeito de tempo finito de pulso Cape e Lehman (1963) trataram o pulso como uma onda quadrada simples de comprimento τ. O pulso de calor pode ser então aproximado por

$$\begin{cases} Q(t) = Q_0[\frac{\tau - t}{\tau^2}] & \text{para} \quad 0 \leq t \leq \tau \\ Q(t) = 0 & \text{para} \quad t > \tau \end{cases} \qquad (3.57)$$

onde Q_0 representa a amplitude do pulso de calor. Dessa maneira, eles estimaram as correções na relação $t_{1/2}/t_c$ = 1,37 em função da relação τ/t_c.

A norma ASTM E1461-01, define regras para obter a difusividade térmica utilizando o método flash. Segundo a norma, para pulsos triangulares como mostrado na Figura 3.21, a correção do valor da difusividade térmica pode ser obtida através da equação:

$$\alpha = \frac{K_1 L^2}{K_2 t_x - \tau} \qquad (3.58)$$

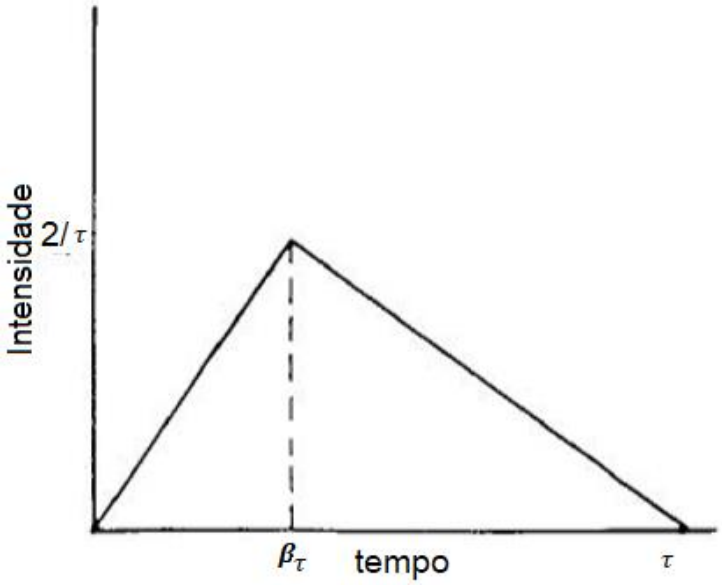
onde t_x é o tempo para um aumento de x% da temperatura. Já K_1 e K_2 são constantes de correção segundo a Tabela 3.7 prevista também pela norma ASTM E1461-01, sendo b=0,15 o coeficiente associado a forma do pulso triangular representado na Figura 3.21.

Tabela 3.7. Fatores de correção para a difusividade térmica α para tempo finito de pulso

b	K_1	K_2
0,15	0,34844	2,5106
0,28	0,3155	2,273
0,29	0,3111	2,2454
0,3	0,30648	2,2375
0,5	0,27057	1,9496

Fonte: norma ASTM E1461-01.

Figura 3.21 - Pulso triangular.

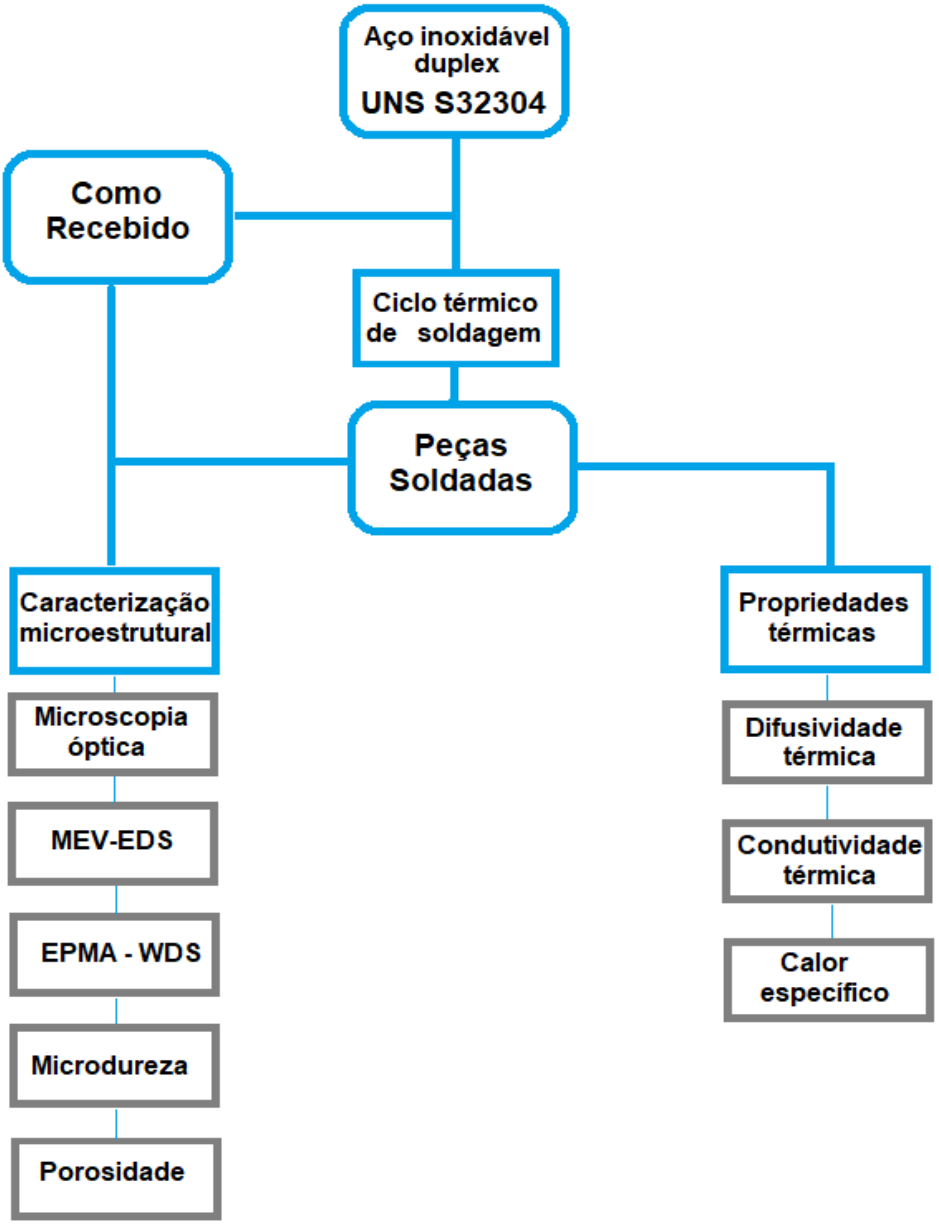


Fonte: adaptado de norma ASTM E 1461 – 01.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão discutidos os detalhes sobre o material utilizado, assim como métodos e ensaios de caraterização empregados no trabalho. Na Figura 4.1 é apresentado um esquema da organização da obtenção das amostras e descrição dos métodos utilizados.

Figura 4.1- Fluxograma da organização da obtenção das amostras e descrição dos métodos utilizados.



Fonte: autor da tese.

4.1 Material como recebido

As chapas de AID foram obtidas com dimensões 72 x 72 x 1,8 mm³ e em seguida foram soldadas. A Tabela 4.1 mostra a composição química da liga duplex UNS S32304, certificada pela fornecedora Aperam Inox América do Sul S/A. No processo de fabricação, o material é laminado a quente e passa por um tratamento térmico posterior a 1050 °C, seguido por um resfriamento ao ar. Segundo o fabricante, este processo tem por finalidade alcançar o balanço microestrutural desejado, reduzir as tensões internas e até mesmo extinguir precipitados formados em processos anteriores (Aperam South America, 2019).

Tabela 4.1 - Composição química (%massa) de aço UNS S32304.

Cr	**Ni**	**Mo**	**Mn**	**Si**	**C**	**P**	**S**	**Ti**	**Cu**	**Co**	**N** ppm
22,2	3,5	0,2	1,4	0,25	0,02	0,02	0,001	0,004	0,41	0,091	1030

Fonte: Aperam South America, 2015.

4.2 Parâmetros de soldagem

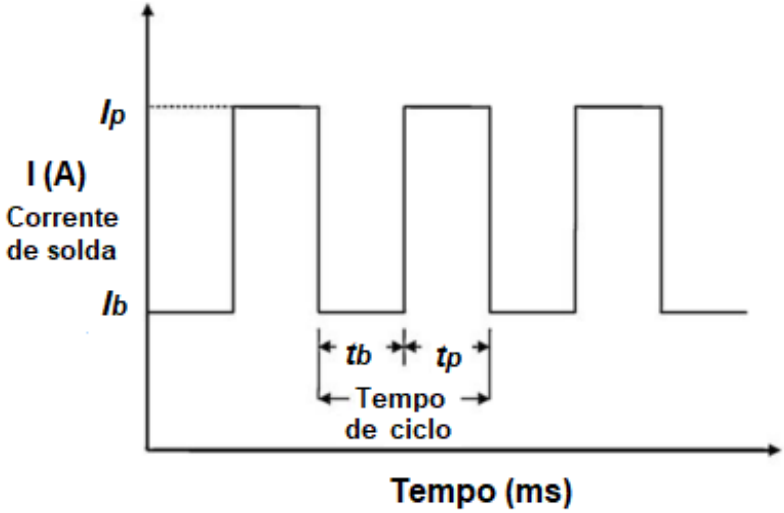
As chapas foram soldadas pelo processo GTAW pulsado, do tipo topo, de forma autógena, sem metal de adição. A escolha do processo e os parâmetros de soldagem utilizados foram baseados nos trabalhos de Machado (2015), Milagres (2015) e Santos (2016), pelo qual discutiram largamente os parâmetros adequados para a soldagem em chapas finas de aço inoxidável duplex. Com isso, foi utilizado um arco de corrente pulsada e de polaridade direta com um sistema de movimentação automática. As soldas foram realizadas no Laboratório de Soldagem da Universidade Federal do Espírito Santo (LabSolda/DEM/UFES). A seguir, é descrito com detalhes o equipamento utilizado, ilustrado na Figura 4.2:

- Tocha de soldagem GTAW corrente pulsada.
- Eletrodo com 3,2 mm de diâmetro, 2% de ThO_2, AWS Class EWTh-2
- Tartílope V2 - IMC Soldagem
- Fonte de soldagem DigiPlus A7 - IMC Soldagem
- Cilindros de gás Ar com pureza 99,99% e Ar 98% mais N_2 2% como gás de proteção
- Cilindro de gás de Ar 99,9% como gás de purga
- Suporte para corpo de prova

Figura 4.2 - A esquerda a fonte de soldagem DigiPlus A7-IMC Soldagem. A direita é mostrado a Tartílope V2 que conduz a tocha com velocidade controlada.

Fonte: IMC Soldagem.

Figura 4.3 - Gráfico do pulso corrente/tempo no processo de soldagem GTAW pulsado.



Fonte: Adaptado de Yousefieh et al., 2011.

O eletrodo AWS Class EWTh-2 ficou com a polaridade negativa e foi posicionado a 2 mm com ângulo de 60° em relação a chapa, caracterizando um processo com eletrodo negativo. Para a corrente pulsada, como é apresentado na Figuras 4.3, os parâmetros de soldagem podem ser impostos no processo, mantendo ondas balanceadas com tempo de base e de pulso iguais a 0,9 s. Através da equação 4.1, é possível calcular a energia de soldagem (em inglês, *heat input*) do processo utilizado. Com estes parâmetros, buscou-se então, alcançar a fusão completa da junta (união) conforme observado nos trabalhos de Machado (2015) e Milagres (2015). Na Tabela 4.2, são apresentados os

parâmetros de soldagem para obtenção dos valores calculados para a energia de soldagem de cada processo. Além da utilização do gás de proteção de Ar puro e Ar+2%N_2, utilizou-se também o gás purga com Ar puro na raiz para a proteção contra oxidação e deterioração do cordão de solda. O esquema do arco GTAW pulsado e a fusão sobre a chapa de AID é representada na Figura 4.4. A equação para energia de soldagem para a corrente pulsada é dada por:

$$H = \frac{60.U.(Ip.tp+Ib.tb)}{(tp+tb).v} \qquad (4.1)$$

onde:

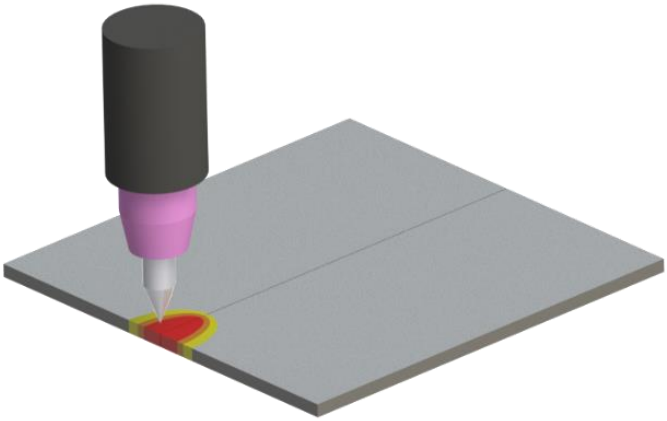
U = tensão; v = velocidade de soldagem; Ip = corrente de pico (A); tp = tempo na corrente de pico (s); Ib = corrente de base (A); tb = tempo na corrente de base (s).

Tabela 4.2 - Parâmetros de soldagem utilizados.

Amostra	Argônio puro	Ar+2%N_2
Voltagem	11 V	11 V
Corrente pulsada (Ip - Ib)	150 A - 80 A	140 A - 70 A
Velocidade	5 mm.s^{-1}	5 mm.s^{-1}
Vazão do gás de proteção	10 L.min^{-1}	10 L.min^{-1}
Vazão do gás de purga	6 L.min^{-1}	6 L.min^{-1}
Eficiência do arco	60 %	60 %
Energia de soldagem	0,20 kJmm^{-1}	0,17 kJmm^{-1}

Fonte: autor da tese.

Figura 4.4- Esquema da soldagem GTAW pulsada sobre a chapa de aço inoxidável duplex UNS S32304.

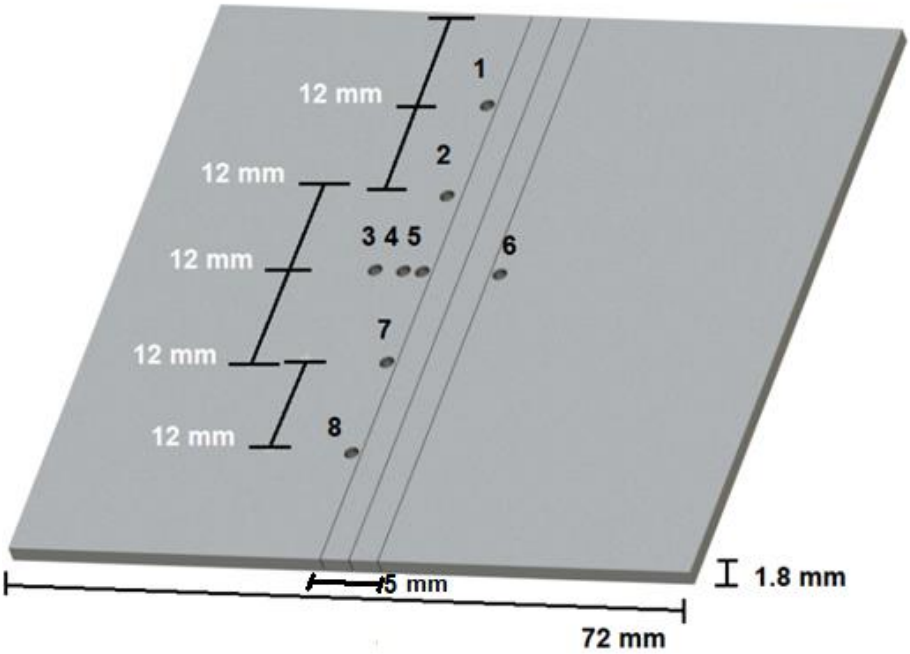


Fonte: autor da tese.

4.3 Determinação dos ciclos térmicos de soldagem

Foram utilizados dois equipamentos para aquisição de dados de temperatura, sendo o primeiro uma placa de oito canais dedicada ao software CatmanEasy- Ap, licenciado pelo CECTM/IPEN e o segundo uma placa com 32 canais dedicada ao software Labview, licenciado para o Laboratório de Soldagem da UFES (LabSolda). Ao todo, nove termopares foram soldados nas chapas, sendo estes termopares tipo K e um termopar tipo S. Assim as posições dos termopares podem ser vistas no esquema da Figura 4.5. Os termopares foram fixados nas chapas por meio de uma descarga capacitiva. Um termopar tipo S foi fixado no centro do cordão de solda e nas posições restantes foram fixados termopares tipo K.

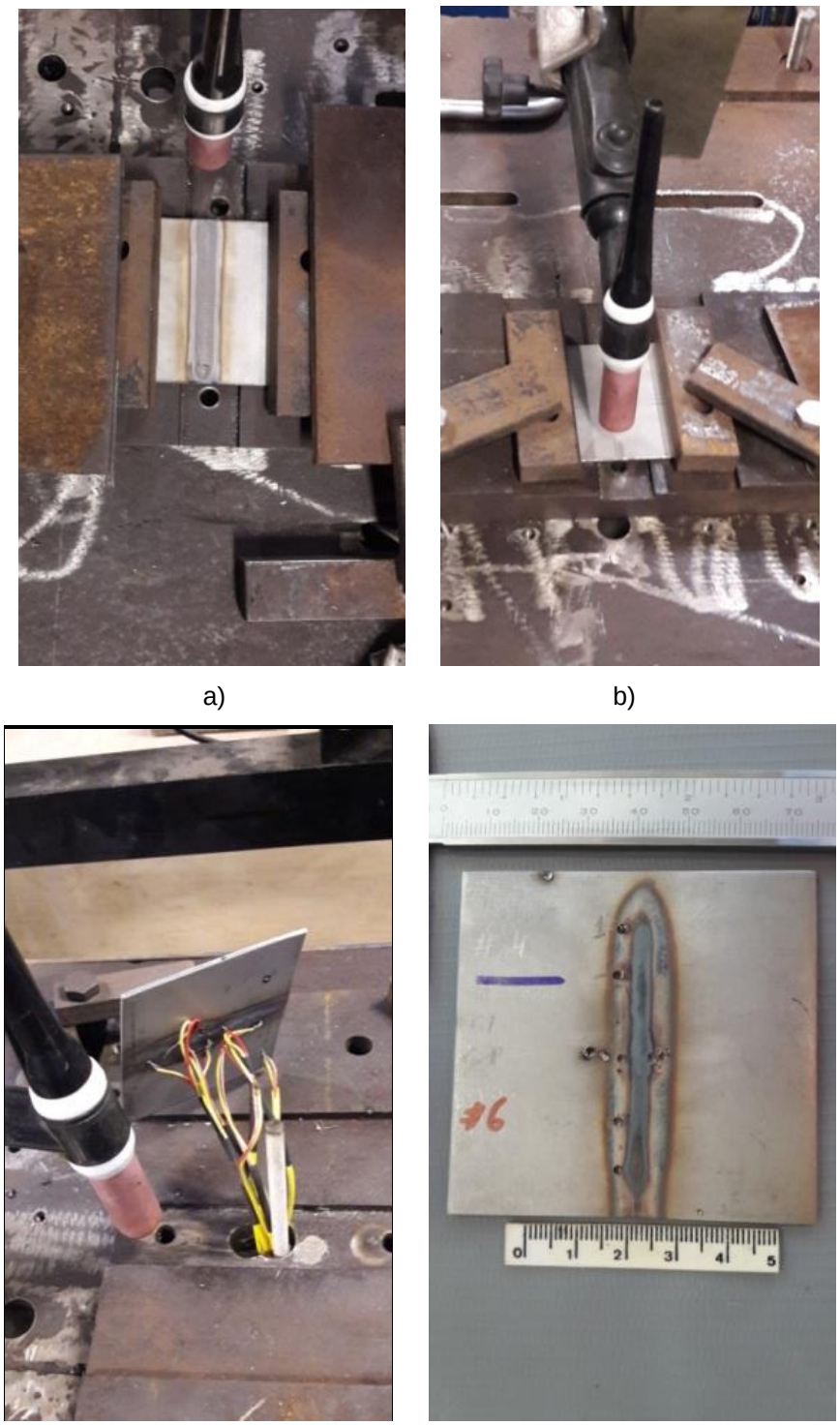
Figura 4.5 - Esquema das posições dos termopares.



Fonte: autor da tese.

A Figura 4.6 representa em sequência como foram realizadas as medidas de ciclo térmico. Na Figura 4.6 (a), a tocha esteve presa ao tartílope com velocidade constante durante a abertura do arco de soldagem. A aquisição de dados de temperatura é então realizada junto com a soldagem tipo topo (Figura 4.6 (b) e Figura 4.6 (c)) nas posições próximas do cordão de solda do lado inferior da placa como é visto na Figura 4.6 (d).

Figura 4.6 - Sequência do processo de soldagem e aquisição de dados de temperatura: a) mesa e arco de soldagem com placa pronta para ser soldada; b) cordão de solda, logo após o processo de soldagem; c) posição dos termopares após a soldagem; d) fundo da placa com as posições dos termopares.



Fonte: autor da tese.

4.4 Caracterização microestrutural

4.4.1 Microscopia óptica

A microestrutura ferrita e austenita foi observada utilizando-se microscópio óptico. As amostras foram submetidas a sucessivos lixamentos em lixa de SiC até grana P2000 e polidas com pasta diamantada de 6 μm, 3 μm e 1 μm. Durante e depois de cada lixamento as amostras eram lavadas com álcool etílico. Após a lavagem, o ataque químico foi realizados para as amostras, utilizando o reagente Behara I modificado (20 mL de HCl, 80 mL de água destilada e 1 g de $K_2S_2O_5$) em imersão de 20 segundos (Zucato et al., 2002; Chen et al., 2012).

4.4.2 Metalografia quantitativa

A evolução do percentual das fases ferrita e austenita foram realizadas com base na investigação das microestruturas usando programas de análise de imagens. As micrografias ópticas do material como recebido, metais de base, das zonas afetadas pelo calor e zonas fundidas foram analisadas através dos aplicativos Image J® e 3D Builder® com o processamento de imagens em tons de cinza para que a medida média da fase de tonalidade escura (ferrita) fosse medida. Foram separadas as cinco melhores imagens para cada zona (MB, ZAC e ZS) e a fração superficial de cada fase foi calculada de acordo com a norma ASTM E1245.

4.4.3 Microscopia eletrônica

4.4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura - FEG/EDS

Para se obter imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado o equipamento, pertencente ao Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMM), do IPEN/CCTM (ver Figura 4.7). Este equipamento possui um canhão de elétrons com emissão por efeito de campo (FEG) de cátodo frio operando em ultra alto vácuo e integrado sistema digital. A tensão de aceleração utilizada para obtenção das imagens foi de 5 e 20 kV. Deste modo, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados e elétrons secundários. Acoplado ao FEG, um espectrômetro de energia dispersiva de raios X foi utilizado para microanálises químicas semiquantitativas elementares. As análises de EDS (*energy dispersive*

spectroscopy) possuem um limite de detecção entre 1500 ppm e 2000 ppm e estimativa de penetração de feixe de 1,2 µm e 2,0 µm de profundidade para ao material estudado.

Figura 4.7 - Microscópio eletrônico (FEG).

Fonte: IPEN/CCTM - Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMM).

4.4.3.2 Microssonda eletrônica - EPMA

Para avaliar quantitativamente os elementos de liga nas regiões soldadas foi utilizado um microanalisador de sonda eletrônica (*EPMA* - do inglês *electron probe micro-analyzer,* ver Figura 4.8). O equipamento pertence ao Laboratório - Unidade de Materiais e Transformação - UMET/ULille 1, situado na França. Esta microcrossonda eletrônica é equipada com 4 espectrômetros WDS (*wavelength dispersive spectrometer*). Para as quantificações pontuais utilizou-se a aceleração de voltagem de 10 kV e corrente de feixe de 100 nA e para o mapeamento de elementos aceleração de voltagem de 20 kV e corrente de feixe de 40 nA. Os cristais de detecção escolhidos foram PC2, LIF e PET para detectar o Kα do N, Ni e Cr e um PET para detectar o Lα do Mo.

4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser definida como a técnica termoanalitica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (Machado e Matos, 2004). Esse método calorimétrico permite medir as liberações

de absorções de energia durante um ciclo térmico, por exemplo, durante a transformação de fase, recuperação e recristalização de uma liga metálica.

Figura 4.8 - Microssonda eletrônica (EPMA). Equipamento pertencente ao Laboratório - *Unité Matériaux et Transformations* - UMET/ULille 1, França.

Fonte: UMET/ULille 1

As medidas de DSC foram realizados em um equipamento TG/DSC, pertecente ao Laboratório de Degradação de Materiais (LADEM) do Centro de Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA) em Iperó/SP. As taxas de aquecimento foram de 10 $K.min^{-1}$ sob atmosfera de Ar puro com fluxo de 20 $mL.min^{-1}$ nas faixas de temperatura entre 323 K e 1423 K.

Os ensaios foram realizados utilizando cadinho de Pt com revestimento de Al_2O_3. As amostras foram preparadas com massa de aproximadamente 0,22 g cada, e limpas em ultrassom com álcool isopropílico. Amostras do metal de base e da zona solidificada para cada uma das soldagens foram cortadas em dimensões de 4 x 3 x 1,8 mm^3. Conforme mostrado no próximo capítulo, foram obtidas curvas de calor específico (C_p) em função da temperatura para cada amostra soldada.

4.6 Ensaios de microdureza

O ensaio de microdureza Vickers $HV_{0,05}$ foi realizado com carga de 50 g por 15 s. Para tanto, o equipamento usado foi um microdurômetro. Mapas de microdureza foram realizados sobre as seções transversais das placas soldadas. Ao todo foram 5 linhas de 140 pontos com passos de 60 µm para cada amostra, passando pelo metal de base, ZAC e ZF.

4.7 Análise de porosidade e massa específica

Escolheu-se o método de Arquimedes para quantificar as porosidades e massa específica das amostras soldadas. O princípio de Arquimedes estabelece que um corpo imerso em um fluído aparentemente perde seu peso, em uma proporção igual ao peso do fluido que é deslocado (Grossi, 2008). Todas as massas foram pesadas com uma precisão de 0,0001 g. Também foi utilizada água destilada a 18 °C com massa específica de 0,9985 $g.mL^{-1}$ para imersão das amostras. Para cada amostra, realizou-se um conjunto de três leituras de medidas.

Para uma análise mais ampla do cordão solda foi utilizado ensaio de solda por radiografias com equipamento de *scanner* por raios X pertencente ao Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN. Foram realizadas três radiografias utilizando uma tensão de 100 kV e corrente de 14 mA. Como resultado, são apresentadas variações de massa específica e porosidade ao longo do cordão de solda devido a variação do gás de proteção.

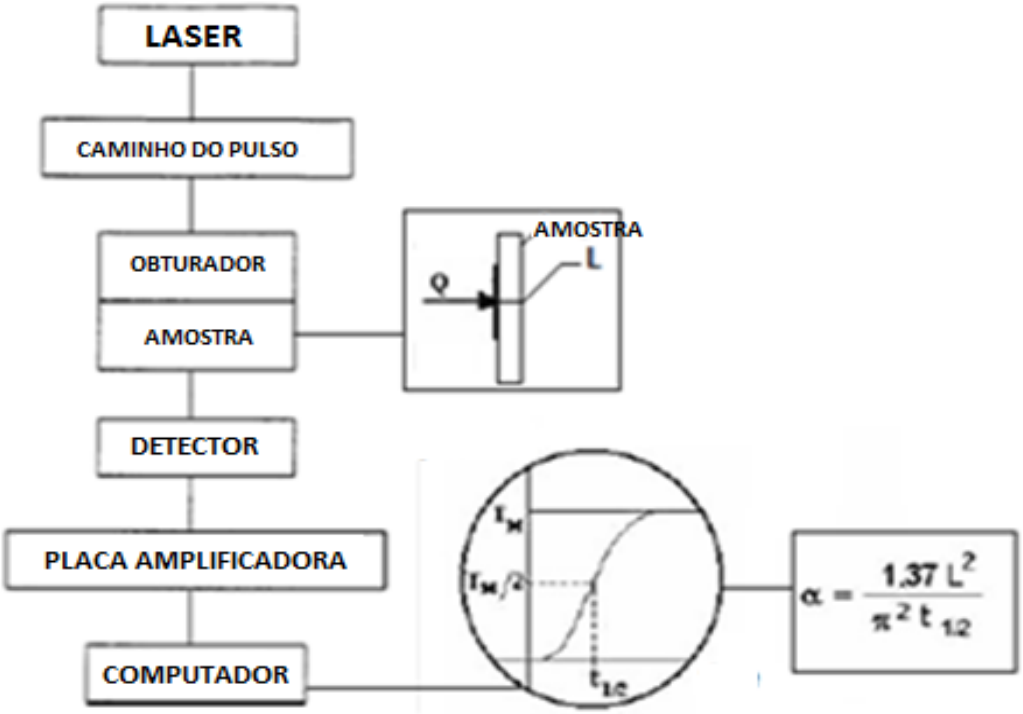
4.8 Análise térmica por método flash laser (MFL)

As medições de difusividade térmica foram feitas utilizando a disposição experimental de blocos mostrado na Figura 4.12. A bancada térmica, pertecente ao Laboratório de Altas Pressões - PRESLAB, da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, é composta por:

- Laser: feito de dióxido de carbono (CO_2) e perfil gaussiano. É responsável pela emissão do pulso de energia sobre a superfície da amostra. Possui frequencia λ = 10^{-6} m, potência de intensidade $10\sqrt{2}\ \mathrm{w/m^2}$ e ⦰ = 1 mm. O pulso é de formato triangular e o parâmetro b é 0,15.
- Termopar: responsável por realizar a análise da variação de temperatura, é do tipo J, com detecções de 0 °C a 480 °C.
- Placa amplificadora: responsável por amplificar o sinal vindo do termopar e enviá-lo ao computador. Possui relação de amplificação 1/1000. O sinal é convertido por um conversor modelo AD de 8 bits que trabalha com uma variação de tensão de ± 5 V.
- Computador: é responsável pela aquisição dos dados e plotagem do

gráfico: diferença de potencial x tempo. O programa utilizado é o DIFU 3ª.

Figura 4.9 - Diagrama de blocos para o método flash laser usado no presente trabalho.



Fonte: adaptado de ASTM E146 -01.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ciclo térmico de soldagem

Os resultados dos ciclos térmicos para as chapas soldadas são mostrados a seguir. A Tabela 5.1 contém os detalhes das amostras soldadas estudando os efeitos das variações dos gases de proteção e purga no processo.

Tabela 5.1 - Relação dos estudos de ciclos térmicos de soldagem realizados comparando os efeitos dos gases de proteção e purga utilizados.

Ciclo térmico de soldagem	**Identificação da amostra**	**Condições de soldagem**	
		Gás de proteção	Gás de purga (Ar puro - 99,99%)
Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção sem gás de purga	**#1**	Ar puro (99,99%)	Não
	#8	Ar + 2%N_2	Não
Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção com gás de purga	**#6**	Ar puro (99,99%)	Sim
	#7	Ar + 2%N_2	Sim
Efeito do gás de purga em soldagem com Ar + 2%N_2 como gás de proteção	**#8**	Ar + 2%N_2	Não
	#7	Ar + 2%N_2	Sim

Fonte: autor da tese.

5.1.1 Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção

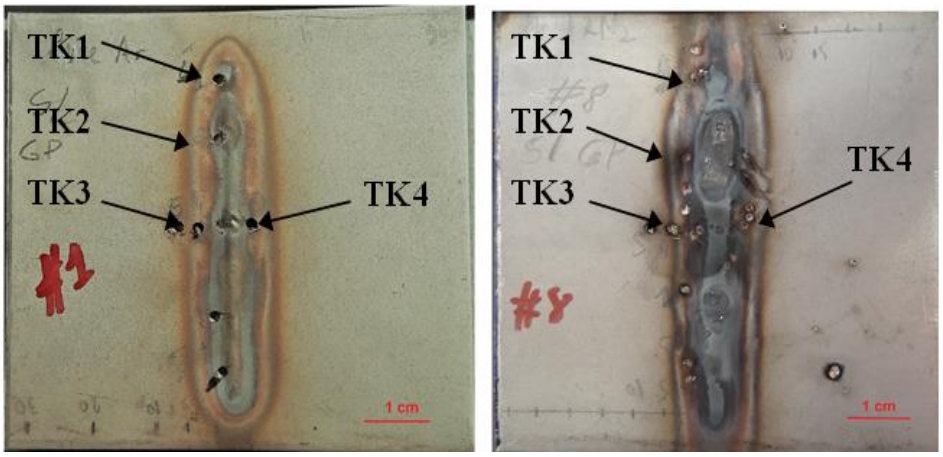
A adição de N_2 no gás de proteção é método mais econômico e relativamente efetivo para ajustar o conteúdo de N_2 na ZF e ZAC de aços inoxidáveis duplex, conservando suas propriedades originais (Westin, 2010; Westin et al. 2013; Zhang et al., 2017). A Figura 5.1 mostra com as posições dos termopares, ao longo do cordão de solda das placas soldadas pelo processo GTAW pulsado sem utilização de gás de purga. Neste experimento variou-se apenas o gás de proteção das placas soldada, sendo: Ar puro (Figura 5.1 (a)) e Ar+2%N_2 (Figura 5.1 (b)). Na Figura (a) é possível observar um cordão de solda mais estreito (em torno de 10 mm) com gás de proteção, com fluxo de Ar puro do

que soldado com adição de 2% de N_2 (12 mm, ver Figura 5.1 (b)). Além disso, é mais visível o dano térmico na zona afetada pelo calor (ZAC) observados na soldagem com Ar+2%N_2 como gás de proteção. Isto se deve a um arco elétrico mais energético para o mesmo conjunto de parâmetros de soldagem.

As distribuições de temperatura determinadas por quatro termopares tipo K foram plotadas na Figura 5.2 para ambas as amostras. Primeiro, na Figura 5.2 a), os termopares TK1 e TK2 (3,0 mm distantes do centro do cordão de solda), estavam próximos à poça líquida de soldagem, identificando uma temperatura de cerca de 711 °C e 622 °C, respectivamente. Através dos termopares TK3 e TK4 observou-se picos de temperaturas em regiões simétricos com relação ao centro do cordão de solda. Estes termopares identificaram valores de temperatura na região de interface da ZAC e o metal de base para a amostra soldada usando Ar puro como gás de proteção.

O ciclo térmico de soldagem para a placa soldada com de Ar+2%N_2 como gás de proteção é apresentado na Figura 5.2 b). Observou-se uma temperatura de pico próxima de 796 °C para o termopar TK1 (3,0 mm da poça de fusão), sendo cerca de 30 °C mais alto que a temperatura obtida para amostra soldada com Ar puro, considerando a mesma região. Lin et al. (2001) também observaram um aumento dos picos de temperatura durante o ciclo térmico de soldagem com a adição de nitrogênio. Neste trabalho, os autores observaram que o aumento do conteúdo de nitrogênio no gás de proteção provoca um aumento da temperatura da zona soldada e da peça de trabalho. Observou-se ainda que mesmo sendo pequena a quantidade de N_2, a adição da mesma aumenta o potencial de ionização, promovendo um aumento na temperatura do arco. Além disso, Tseng e Chou (2002) perceberam que ajustando as amplitudes no processo GTAW pulsado é possível reduzir os efeitos da abrupta diferença de temperatura entre a zona fundida (ZF) e a região do metal de base (não afetada pelo calor) de maneira a reduzir os defeitos e imperfeições comuns ao processo.

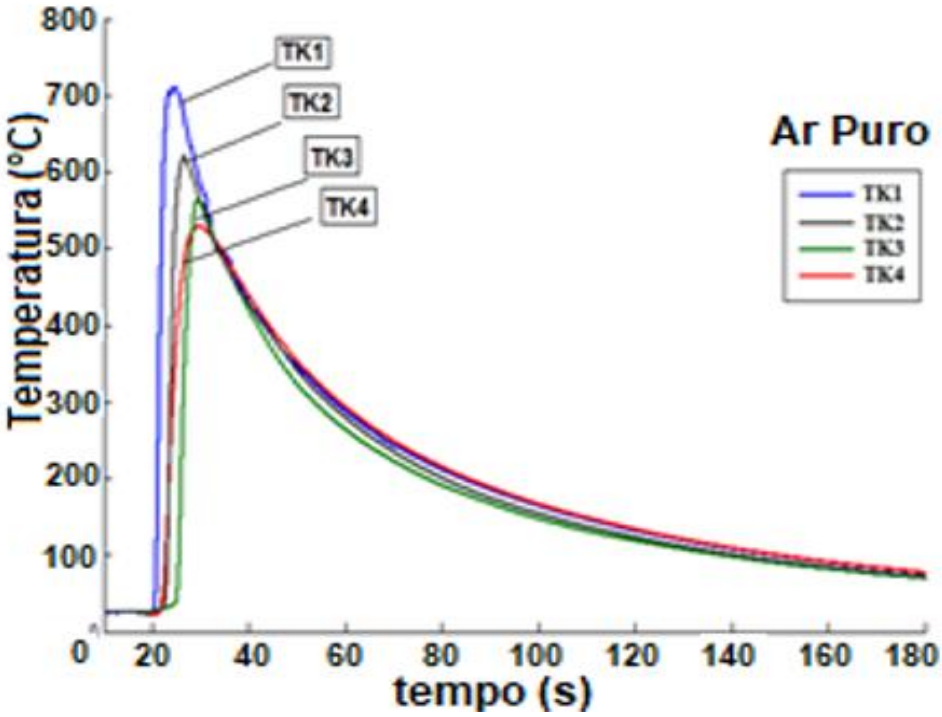
Figura 5.1 - Chapas de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas sem utilizar gás de purga variando apenas o gás de proteção. Em a) a placa soldada #1 com fluxo de Ar puro como gás de proteção de e b) # 8 soldagem com fluxo de Ar+2%N_2 como gás de proteção.



a) b)

Fonte: autor da tese.

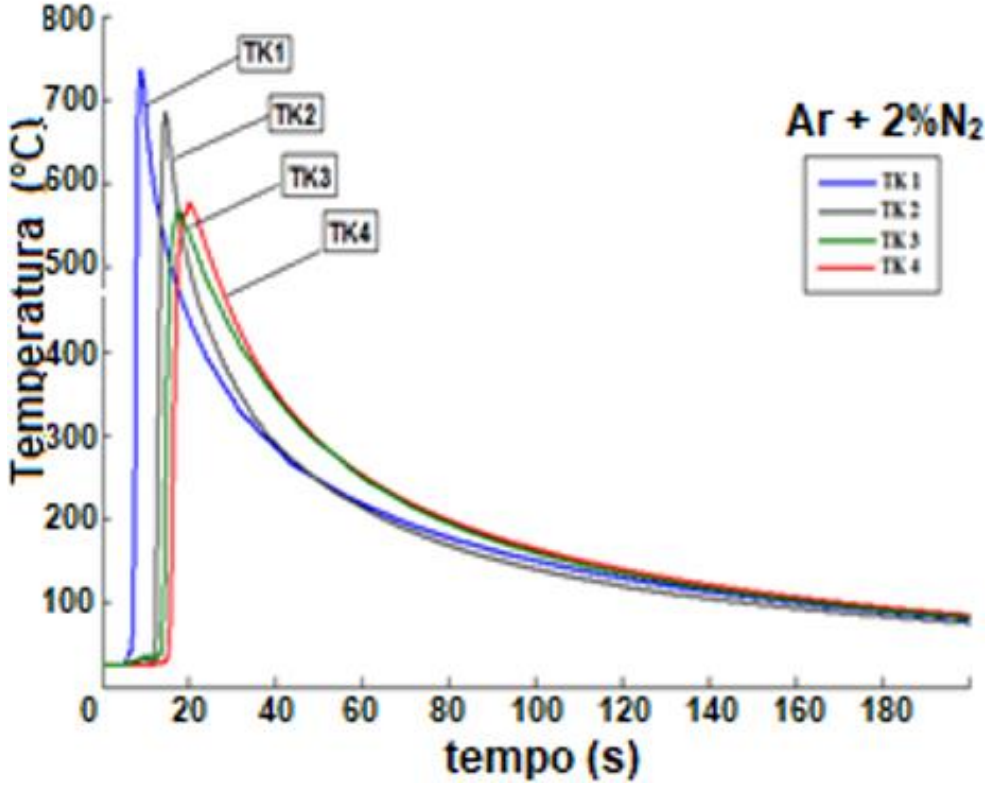
Figura 5.2 - Distribuição de temperatura para amostras soldadas com (a) Ar puro e (b) Ar + 2%N_2 como gás de proteção sem utilizar gás de purga.



a)

Fonte: autor da tese.

Figura 5.2 - Distribuição de temperatura para amostras soldadas com (a) Ar puro e (b) Ar + 2%N_2 como gás de proteção sem utilizar gás de purga. Continuação.



b)

Fonte: autor da tese.

5.1.2 Efeito do gás de purga

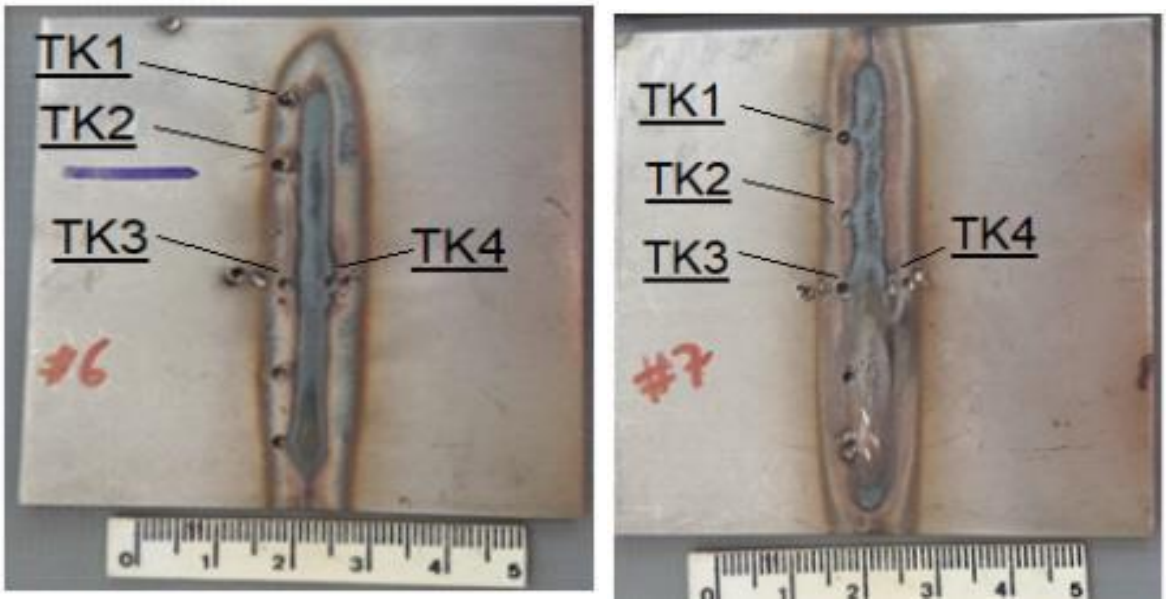
Para adequada utilização do processo GTAW em aços AID são feitas algumas recomendações, que além da adição de 1 a 3% N_2 ao gás de proteção, é a proteção da raiz da solda com gás de purga, para evitar oxidação, principalmente quando ocorre fusão completa da junta soldada (Paiva et al., 2014).

Aqui são mostrados os efeitos do gás de purga na proteção inferior durante a soldagem das placas mantendo as condições do gás de proteção do tópico anterior (ver Figura 5.3 a) e b)). O gás de purga foi mantido fixo com argônio puro sobre as duas placas e variou-se novamente o gás de proteção de maneira a observar o efeito da adição do N_2 sob o ciclo térmico de soldagem.

Na Figura 5.4 (a) são mostrados os ciclos térmicos da placa soldada com

Ar puro. Os dois primeiros termopares, TK1 e TK2, foram fixados na ZTA a aproximadamente 3 mm do centro do cordão de solda posicionados sequencialmente a uma distância de 10 mm ao longo do cordão de solda. As temperaturas máximas obtidas nessa região foram respectivamente 543 °C e 556 °C para TK1 e TK2, respectivamente. Esse resultado implica também sobre a uniformidade da temperatura da tocha ao longo da linha de soldagem, em que a energia de soldagem (*heat input*) se manteve estável durante o percurso. Já para os termopares TK3 e TK4 estes foram fixados de maneira simétrica e mais próximos ao cordão de solda (1,5 mm e 1,0 mm). Para estes termopares as temperaturas máximas obtidas foram exatamente: 759 °C em TK3 e 833 °C para TK4.

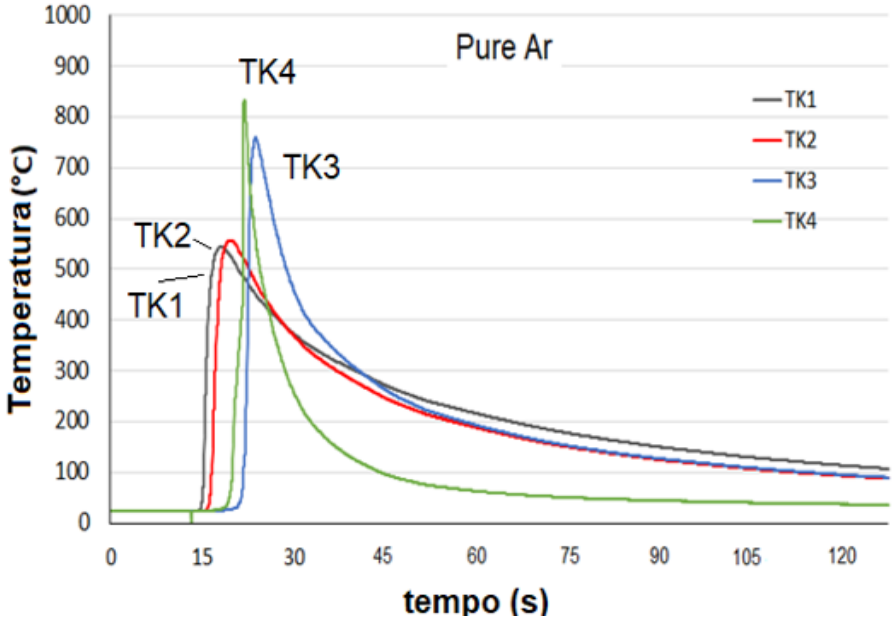
Figura 5.3 - Chapas de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas utilizando gás de purga com Ar puro e variando apenas o gás de proteção. Em a) a placa soldada com fluxo de argônio puro como gás de proteção e purga e b) soldagem com fluxo de Ar+2%N_2 como gás de proteção e Ar como gás de purga.



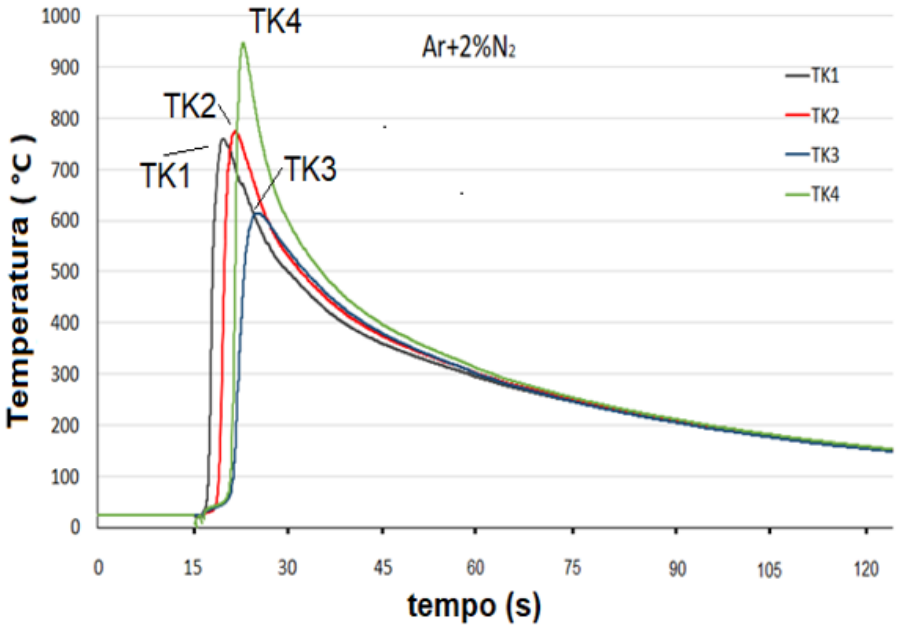
a) b)

Fonte: autor da tese.

Figura 5.4 - Distribuição de temperatura para amostras soldadas utilizando gás de purga com Ar puro e variando apenas o gás de proteção. Em a) o ciclo térmico para a placa #6 soldada com Ar puro e b) ciclo térmico para placa #7 soldada com Ar+2%N_2.



a)



b)

Fonte: autor da tese.

As temperaturas de pico observadas para os termopares posicionados um pouco mais distantes do centro do cordão de solda (TK1 e TK2) e os simetricamente posicionados (TK3 e TK4) mostraram uma repartição térmica coerentes em relação à passagem do arco de soldagem (Giraldi, 2001).

Para amostra soldada com fluxo de Ar+2%N_2, Figura 5.4 (b), foi observado uma maior temperatura de pico em grande parte dos sensores de temperatura utilizados. As temperaturas de pico para os termopares TK1 e TK2 fixados sequencialmente ao longo do cordão de solda, são respectivamente: 759 °C e 773 °C. Novamente foram encontradas temperaturas similares nestes termopares (TK1 e TK2) posicionados de maneira sequencial à passagem do arco de soldagem. Para os termopares TK3 e TK4, dispostos simetricamente, os picos de temperatura e taxas de resfriamentos são dados, respectivamente: 614 °C e 947 °C. Conforme observado, o termopar TK3 esteve fixado a uma maior distância (3,0 mm da linha da solda) alcançando menor temperatura. A simetria da distribuição de calor em torno do cordão da solda é verificada já que a contagem de aumento de temperatura em TK3 e TK4 foram obtidos em segundos muito próximos (t_3 e t_4 = 23 s).

Para maior entendimento do efeito do gás de purga sobre a atmosfera de soldagem na região inferior das placas soldadas com Ar+2%N_2 como gás de proteção (ver Figura 5.5) comparou-se os ciclos térmicos conforme apresentado na Figura 5.6.

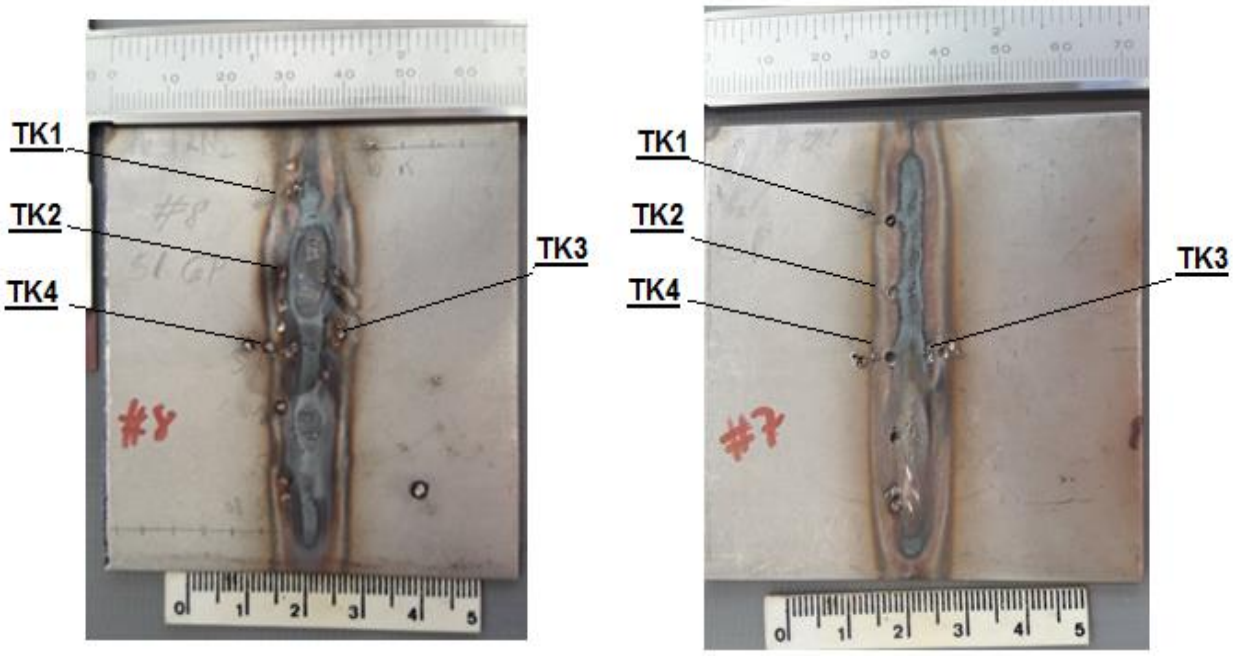
Na Figura 5.5 é mostrada as placas soldadas pelo do processo GTAW pulsado com as posições dos termopares. Note que para a peça soldada #8 sem gás de purga, Figura 5.5(a), conforme já discutido, apresenta maior largura de zona fundida (12 mm) que a amostra soldada com Ar puro, como gás de purga (10 mm) visto na Figura 5.5(b). Taban et al. (2014) observaram também a diferença na largura do cordão de solda variando a utilização com e sem gás de purga para tubos de aço 304H. As soldagens foram muito mais limpas e com menos oxidação no cordão de solda quando comparados com a soldagem sem proteção de gás de purga.

As curvas de distribuição de temperatura foram plotadas para ambas amostras na Figura 5.6. Para a amostras soldada sem gás de purga, conforme é visto na Figura 5.6 (a), os termopares TK1 e TK2 posicionados cerca de 2 mm do cordão de solda alcançaram temperaturas próximas de 796 °C e 1080 °C,

respectivamente. O termopar TK3 e TK4 apresentam picos de temperatura em regiões simétricas ao cordão de solda na interface entre a ZAC e o MB.

Na Figura 5.6 (b), são apresentadas distribuições de temperatura para soldagem realizada com Ar+2%N_2, como gás de proteção, utilizando Ar puro com gás de purga. Um alto pico de temperatura próximo de 950 °C é observado para o termopar TK3 posicionado cerca de 2 mm do cordão de solda. Este valor é cerca de 130 °C menor que observado para amostras #8 soldada sem gás de purga considerando a mesma região. Isto indica a influência do gás de purga sobre a repartição térmica dessa amostra. Os termopares TK1 e TK2, apresentaram valores entre 750 °C e 780 °C, medidos na interface de soldagem entre a ZAC e MB. O comportamento das curvas de ciclo térmico sugere maior investigação sobre o efeito de reações de oxidação devido a utilização do gás de purga. De acordo com Lin et al. (2001) e Mathunpandi et al. (2004), a mistura gasosa Ar-N_2 possui maior potencial de ionização, aumentando a energia de soldagem e consequentemente os picos de temperatura. O sobreaquecimento na zona solidificada causa mudanças sobre as taxas de resfriamento causando efeitos sobre a evolução microestrutural.

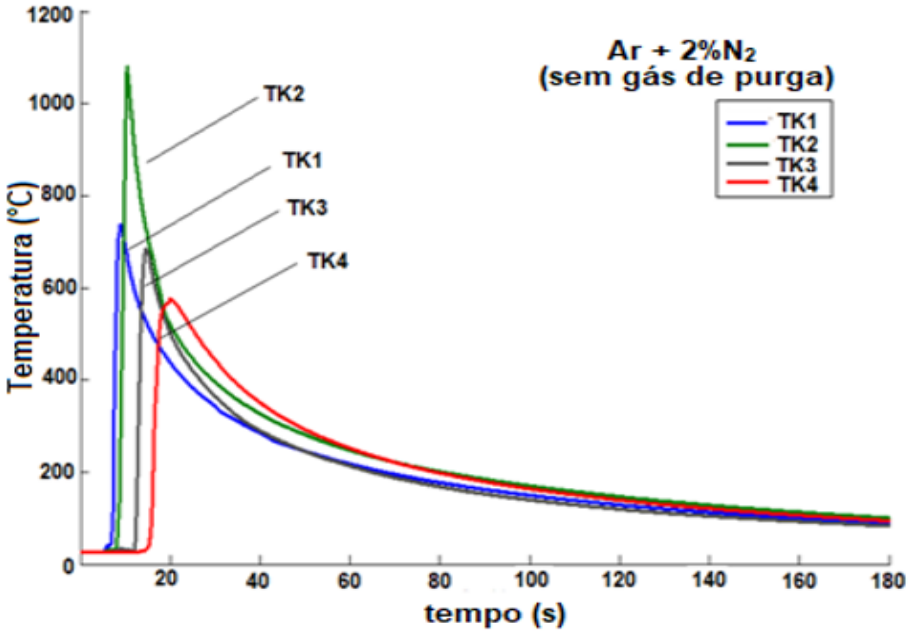
Figura 5.5 - Chapas de aço inoxidável duplex UNS S32304 soldadas com Ar+2%N_2 como gás de proteção e observando o efeito do uso de Ar puro como gás de purga. Em a) placa soldada #8 com gás de proteção Ar + 2%N_2 sem gás de purga e b) soldagem #7 com fluxo de Ar+2%N_2 e argônio puro como gás de purga.



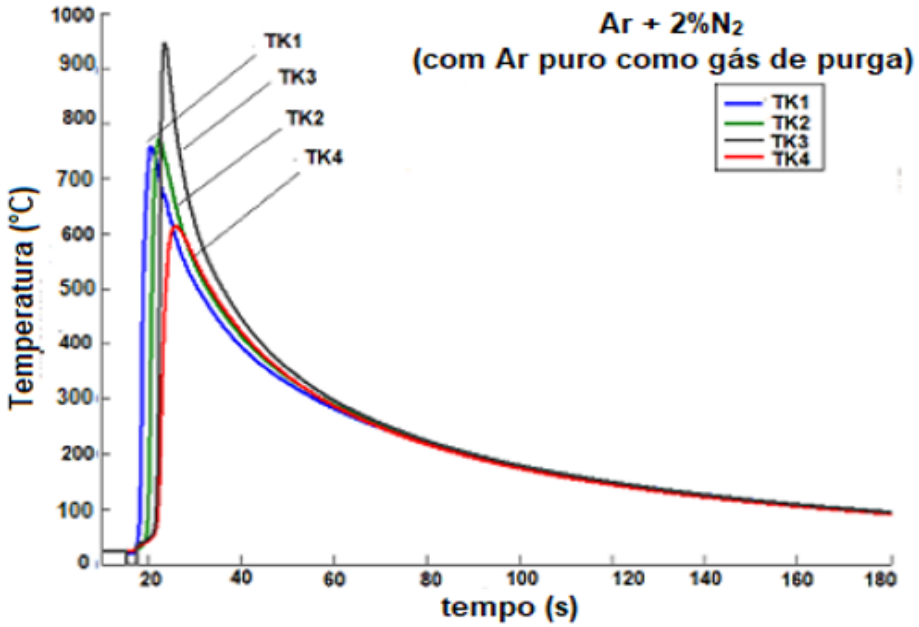
a) b)

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6 - Distribuição de temperatura para amostras soldadas variando apenas o gás de proteção com Ar+2%N_2 e observando o efeito do uso de Ar puro como gás de purga. Em a) o ciclo térmico para a placa #8 com gás de proteção Ar + 2%N_2 sem gás de purga e b) ciclo térmico para placa #7 com fluxo de Ar+2%N_2 e argônio puro como gás de purga.



a)



b)

Fonte: autor da tese.

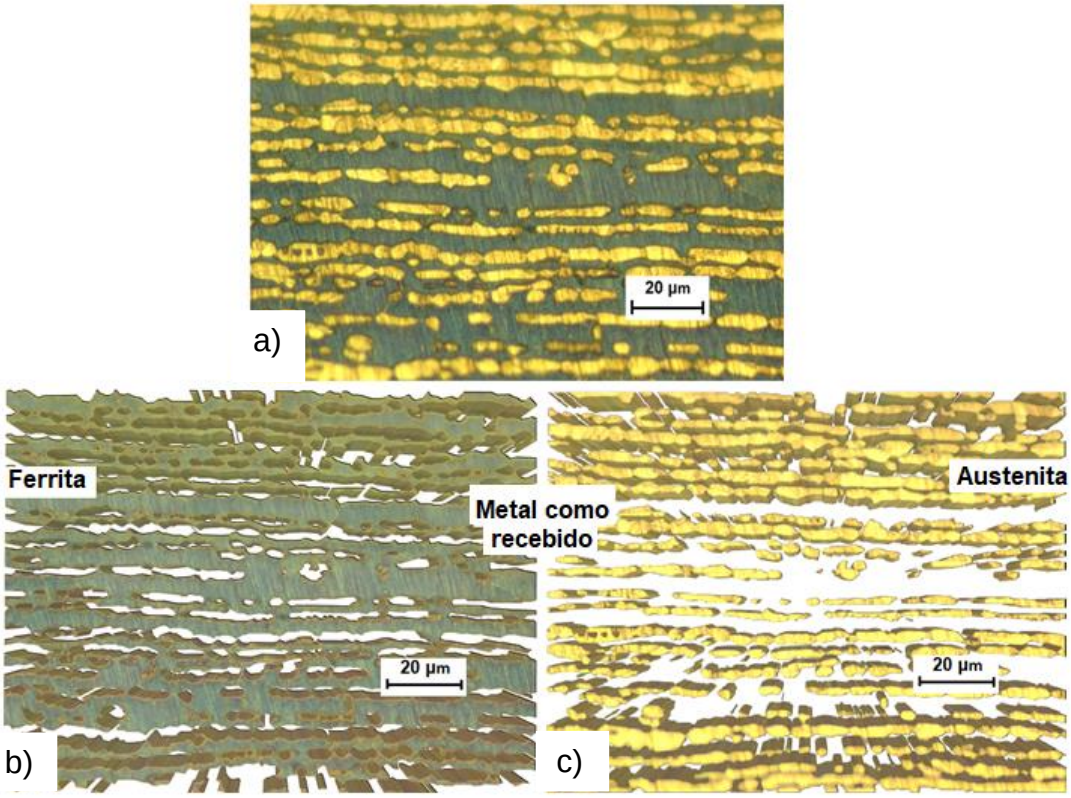
5.2 Caracterização microestrutural

5.2.1 Material como recebido

São apresentadas a seguir as micrografias ópticas dos materiais como recebido (CR). Na Figura 5.7 é apresentado a micrografia utilizando o reagente Behara I, modificado para revelar a microestrutura. O ataque químico resultou em uma coloração azul para ferrita (Figura 5.7 b)) e uma coloração amarela para austenita (Figura 5.7 (c)) conforme observado na literatura (Zucato et al., 2002; Abas e Taieh, 2015; Zhang et al., 2017). Para a separação das fases (Figura 5.7 (b) e (c)), utilizou-se o software de imagem 3D Builder. Com isso é feita a identificação bifásica da estrutura. Como é possível ainda identificar fases intragranulares e contornos de grão das fases presentes.

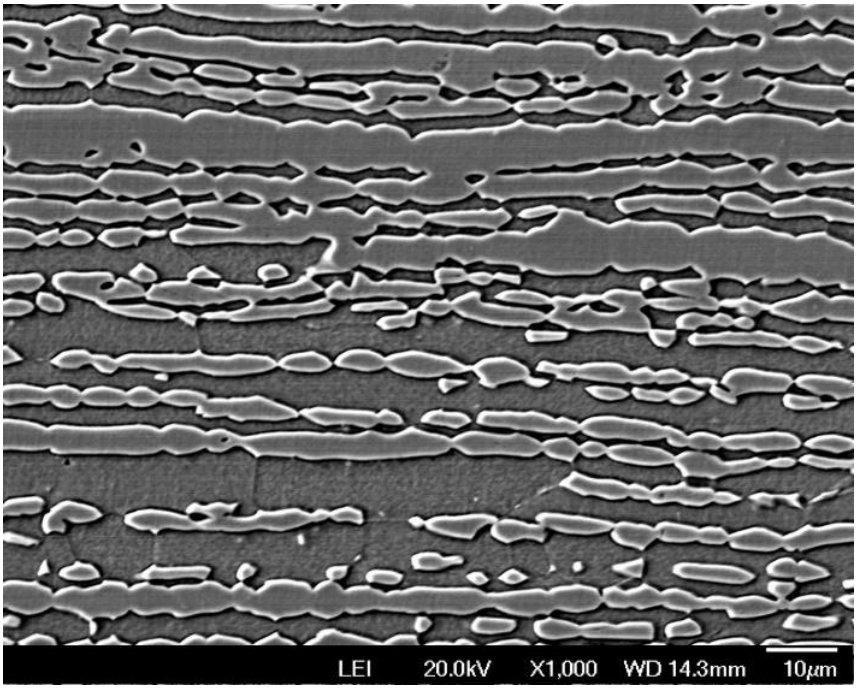
Na Figura 5.8 é mostrado a micrografia do aço utilizando imagens de elétrons secundários obtidos por microscopia eletrônica (MEV-FEG). Conforme verificado por Giraldo (2001), não foi observado qualquer presença de precipitados para o aço UNS S32304.

Figura 5.7 - a) Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS S32304. A fase azul escura b) corresponde a ferrita e a amarela c) corresponde a austenita. Ataque Behara I modificado. A separação das fases foi obtida através do aplicativo 3D Builder.



Fonte: autor da tese.

Figura 5.8 - Micrografia do aço UNS S32304. Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários. Ataque Behara I modificado.



Fonte: autor da tese

A Tabela 5.2 apresenta os valores de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) com base nos principais diagramas constitucionais de soldagens em aços inoxidáveis (Brandi e Schön, 2017). Foram utilizados os dados de composição química conforme informado pelo fornecedor (Tabela 4.1) para o cálculo Cr_{eq} /Ni_{eq} para cada diagrama. Através de uma tabela similar Londoño (2001) e Jiang et al. (2013) compararam os valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} para vários AID, afim obter informações sobre a proporção de fases e sua influência sobre a resistência à corrosão por pite (PREN).

Conforme observado por Londoño (2001), estes diagramas não conseguem representar muito bem os AID, apesar de indicar a tendência da liga para formar a austenita ou ferrita. Para o diagrama de Schaeffler, os campos de fases são dados por linhas que sugerem um sinérgico efeito dos elementos de liga para os aços inoxidáveis que são usados para predizer as quantidades de ferrita no metal soldado. O diagrama de Hull, leva em conta uma grande quantidade de elementos de liga, porém não foi possível predizer a quantidade de ferrita, já que os valores estão fora do espaço do gráfico. Já o diagrama de Espy não leva em conta tantos elementos de liga como Hull, mas avalia muito bem o

efeito do N_2, que é um dos elementos de liga mais importantes nos aços inoxidáveis duplex (Londoño, 2001). Por último, o diagrama de WRC-1992, que é um dos mais conhecidos e utilizados largamente em soldagem contabiliza o efeito de alguns elementos de liga. Através deste, é previsto um valor de número de ferrita (NF) igual a 50%, valor ideal para os AID. É calculado também o PREN, por esta série do duplex UNS S32304. Este índice é utilizado como primeira aproximação da resistência à corrosão localizada do material (Giraldo, 2001; Londoño, 2001).

Tabela 5.2 - Valores de cromo e níquel equivalentes, cálculo de PREN e medidas quantidade de fase ferrítica via diagrama para ligas de UNS S32304 utilizando as composição química segundo tabela do fornecedor (ver Tabela 4.1).

Diagrama	**Schaeffler [1]**			**Hull [2]**			**Espy [3]**			**WRC-1992 [4]**		
UNS	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq} / Ni_{eq}	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_e / Ni_{eq}	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq} / Ni_{eq}	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq} / Ni_{eq}
S 32304	22,8	4,7	4,9	23	6,2	3,7	22,8	7,1	3,2	22,4	6,4	3,5
% Ferrita (50,6)*	85			-			60			50 (FN)		

PREN [5]= 24,69

(*) Dados do fornecedor

1- Schaeffler: Cr_{eq} = %Cr + %Mo + 1,5%Si +0,5%Nb **/** Ni_{eq} = %Ni + 30%C + 0,5%Mn.

2- Hull: Cr_{eq} = %Cr + 0,48%Si+ 1,21%Mo + 2,8%Al + 0,14%Nb + 2,20%Ti + 0,72%W + 2,27%V / Ni_{eq} = %Ni + 0,11%Mn + 24,5%C + 18,4%N + 0,44%Cu + 0,41%Co.

3- Espy: Cr_{eq} = %Cr + %Mo + 1,5%Si + 3%Al + 0,5%Nb + 5%V / Ni_{eq} = %Ni + 0,87%Mn + 30%C + 0,33%Cu + x(%N-0,045). (Onde %N=0,0-0,2, x=30, para %N=0,21-0,25, x=22 e %N=0,26-0,35, x=20).

4- WRC-1992: Cr_{eq} = %Cr + %Mo + 0,7%Nb / Ni_{eq} = %Ni + 35%C + 20%N + 0,25%Cu.

5- PREN = %Cr + 3,3(%Mo + 0,5%W) +16%N.

Fonte: Adaptado de Londoño (2001), (Kotecki e Siewert, 1992).

5.2.2 Amostras soldadas

Na Figura 5.9 são apresentadas as micrografias da seção transversal das placas soldadas. As amostras foram preparadas usando as técnicas de metalografia descritas e as imagens ampliadas em um microscópio óptico. Na Figura 5.9 (a), a placa soldada com Ar puro como gás de proteção (amostra #6), na região onde o termopar TK2 foi fixado a 3 mm do cordão de solda observa-se as formações dos grãos de ferrita na zona solidificada e zona termicamente afetada. Assim, a formação estrutural na região onde TK2 foi fixada não

apresentou grandes alterações. Para a Figura 5.9 (b), o termopar TK2 foi fixado mais próximo do cordão de solda e assim alcançou o pico de temperatura no intervalo de transformação de fase das estruturas estudadas. Neste caso, a temperatura medida e a microestrutura obtida podem ser relacionadas e caracterizadas. Conforme analisado no tópico anterior, TK2 alcançou a temperatura de pico igual 773 °C e uma taxa de resfriamento de 26 °C/s. Nesta temperatura é possível observar a formação de grãos equiaxiais de ferrita e a fase austenítica com grãos alongados e nas bordas dos grãos de ferrita.

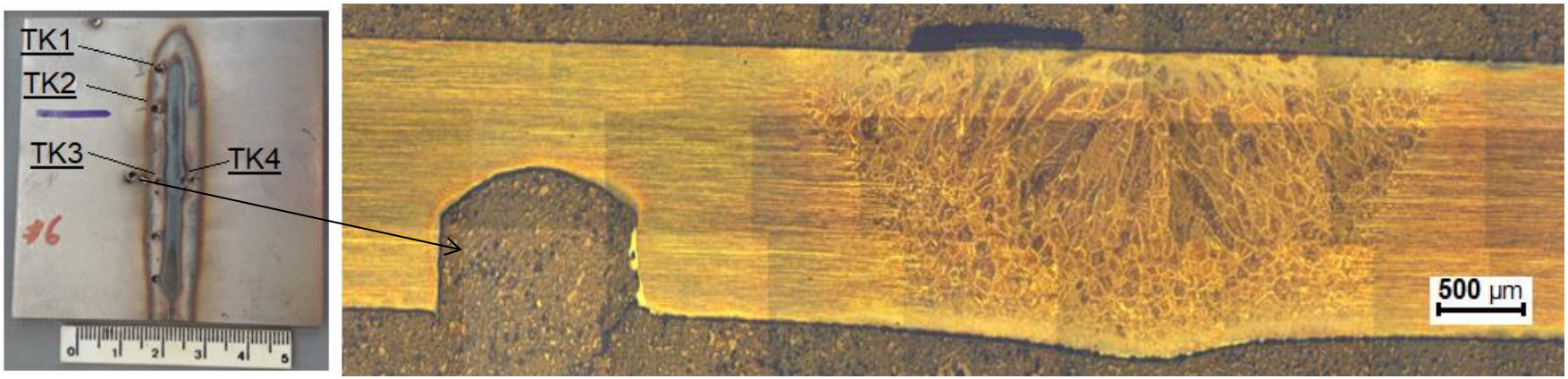
Na zona fundida, para ambas as amostras, observa-se a formação de grãos colunares para região superior central da solda e grãos equiaxiais de ferrita na região inferior e próximos a ZTA da placa. A fase austenítica, como visto na Figura 5.9 (b) e conforme também observado por Zhang et al. (2017) e Muthulpandi et al. (2004), é mais presente quando soldada com Ar+2%N_2. Isto se deve a maior temperatura alcançada pela poça de fusão e a maior solubilidade do nitrogênio nos grãos de austenita (Muthulpandi et al. 2004; Westin et al., 2013; Zhang et al., 2017).

5.2.2.1 Microestrutura

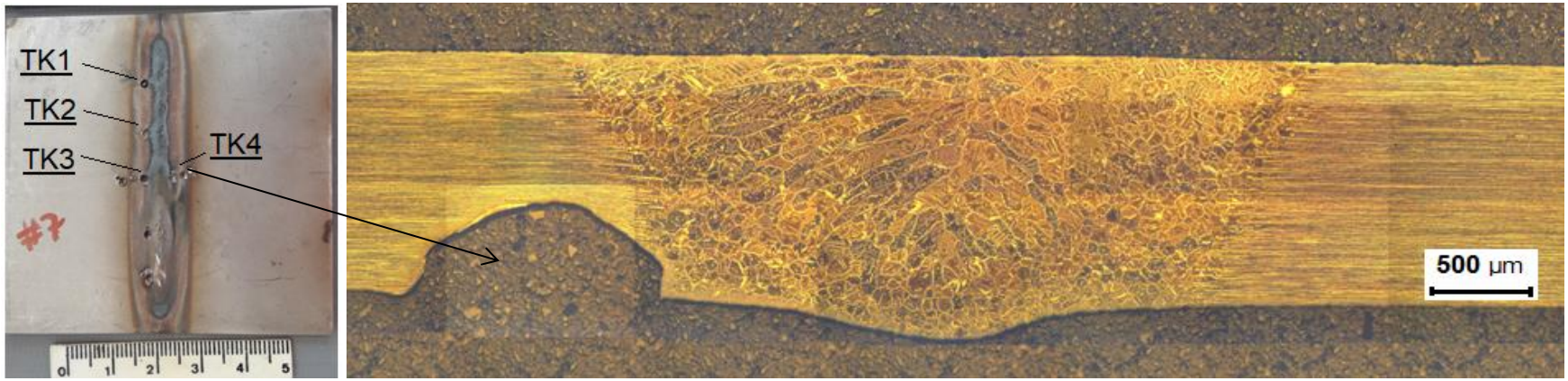
A microestrutura da liga duplex série UNS S32304 é formada por uma matriz de ferrita (fase escura) com ilhas alongadas de austenita (fase clara). Na Figura 5.10, são apresentadas as microestruturas deste material, em três diferentes direções ortogonais. Na primeira imagem, Figura 5.10 (a), é mostrado o metal de base nas três direções com indicação das direções de laminação. Não foi observada nenhuma fase intermetálica, tanto para amostras como recebida como para o metal de base.

A evolução da microestrutura da ZTA e ZS é fortemente dependente da microestrutura do metal de base, do pico de temperatura, tempo de permanência em altas temperaturas e taxas de resfriamento (Muthupandi et al., 2004). Como visto no capítulo 3, AID tipicamente possuem ferrita δ, austenitas primária γ_1, austenita secundária γ_2, σ, χ, carbetos e nitretos. Para a zona solidificada em AID, a fases austenita é geralmente formada a partir de ferrita em diferentes modos: austenitas alotriomorficas nas bordas de grãos de ferrita (γ_A), austenita intragranular (γ_I) e austenita Widmanstätten (γ_W) dentro dos grãos (Badji, et al., 2004; Johnson, et al., 2004).

Figura 5.9 - Chapas soldadas com as posições dos termopares e microestrutura da seção transversal para as amostras soldadas no processo GTAW pulsado com a) Ar puro (amostra #6) e b) Ar+2%N2 (amostras #7) como gás de proteção.



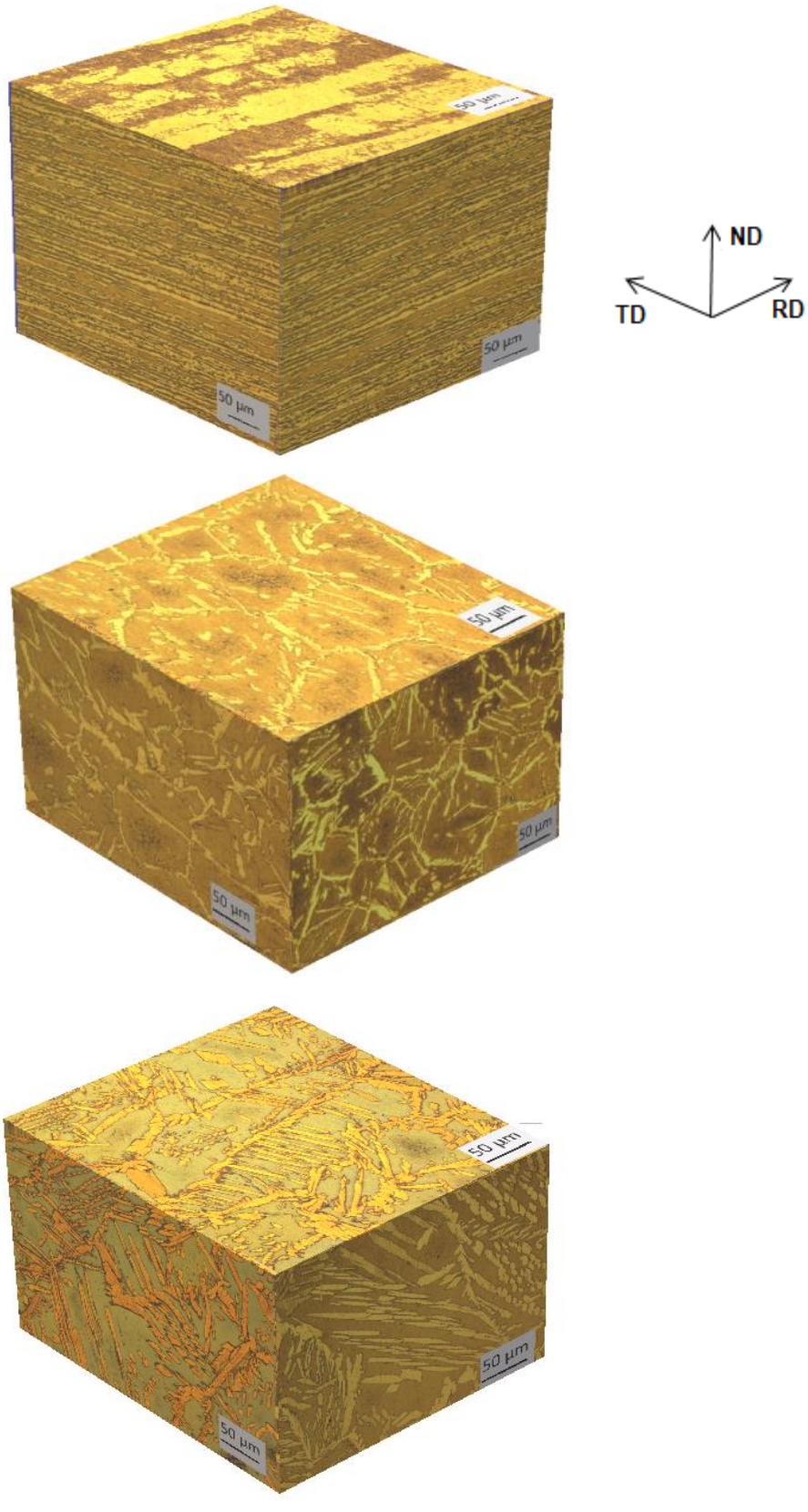
a)



Fonte: autor da tese.

b)

Figura 5.10 - Micrografias obtidas por MO de amostras de soldas AID UNS S32304 nas três direções ortogonais. Em a) metal de base, b) soldagem com Ar puro e c) soldagem com Ar+2%N_2 como gás de proteção. Microscopia óptica, ataque Behara I modificado.



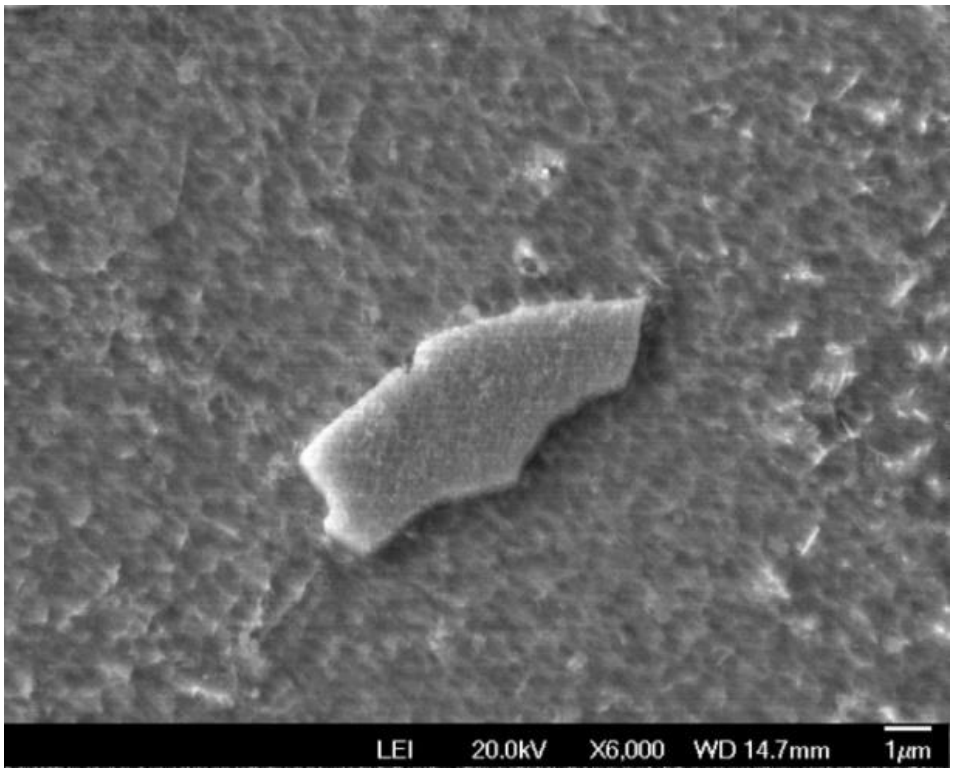
Fonte: autor da tese.

Para as Figuras 5.10 (b) e (c), são apresentados os efeitos da soldagem GTAW pulsado com gás de proteção de 99,9 % de Ar e uma mistura de 98%Ar+2%N_2 em três direções ortogonais. A microestrutura observada em ambas amostras soldadas consiste em grãos largos de ferrita com austenita intragranular, austenita de borda de grãos e austenita Widmanstätten. Para a zona solidificada, com Ar+2%N_2 (Figura 5.10 (c)), grãos alongados e mais espessos de austenita são mais evidentes.

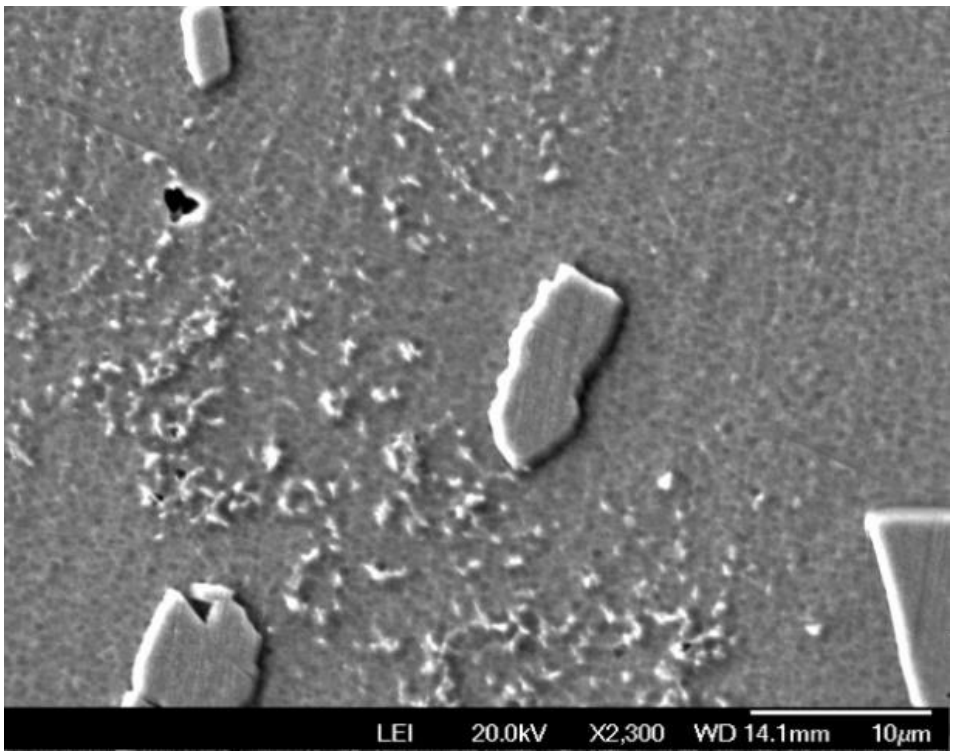
A partir das imagens realizadas por MEV-FEG foram confirmadas as presenças de fases austeníticas: austenita intragranular (γ_I), austenita alotrimórfica de contorno de grão (γ_A) e austenita Widmanstätten (γ_W) nas regiões da ZS e ZAC no aço UNS S32304.

Na Figura 5.11 (a) e (b), identificou-se o grão de austenita intragranular presente na zona fundida da amostra, soldada com Ar puro e Ar+2%N_2 como gás de proteção, utilizando gás de purga. Segundo Nilsson (1992), a nucleação intragranular ocorre nas discordâncias e inclusões com a formação desta austenita, no interior da ferrita, na faixa de temperatura de 800 °C a 1000 °C. Londoño (2001) mostrou que as ligas UNS S32304 dentre cinco tipos de AID são as que apresentam maior tendência à formação de austenita intragranular durante o processo de soldagem. O autor ressalta também a nítida coexistência da austenita intragranular com os Cr_2N no interior da ferrita, devido aos ciclos térmicos.

Figura 5.11 - Micrografias obtidas por FEG-MEV da austenita intragranular (γ_I) presente na zona solidificada (ZS) do AID UNS S32304. a) amostra #6 soldada com Ar puro e b) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga. Imagens por elétrons secundários.



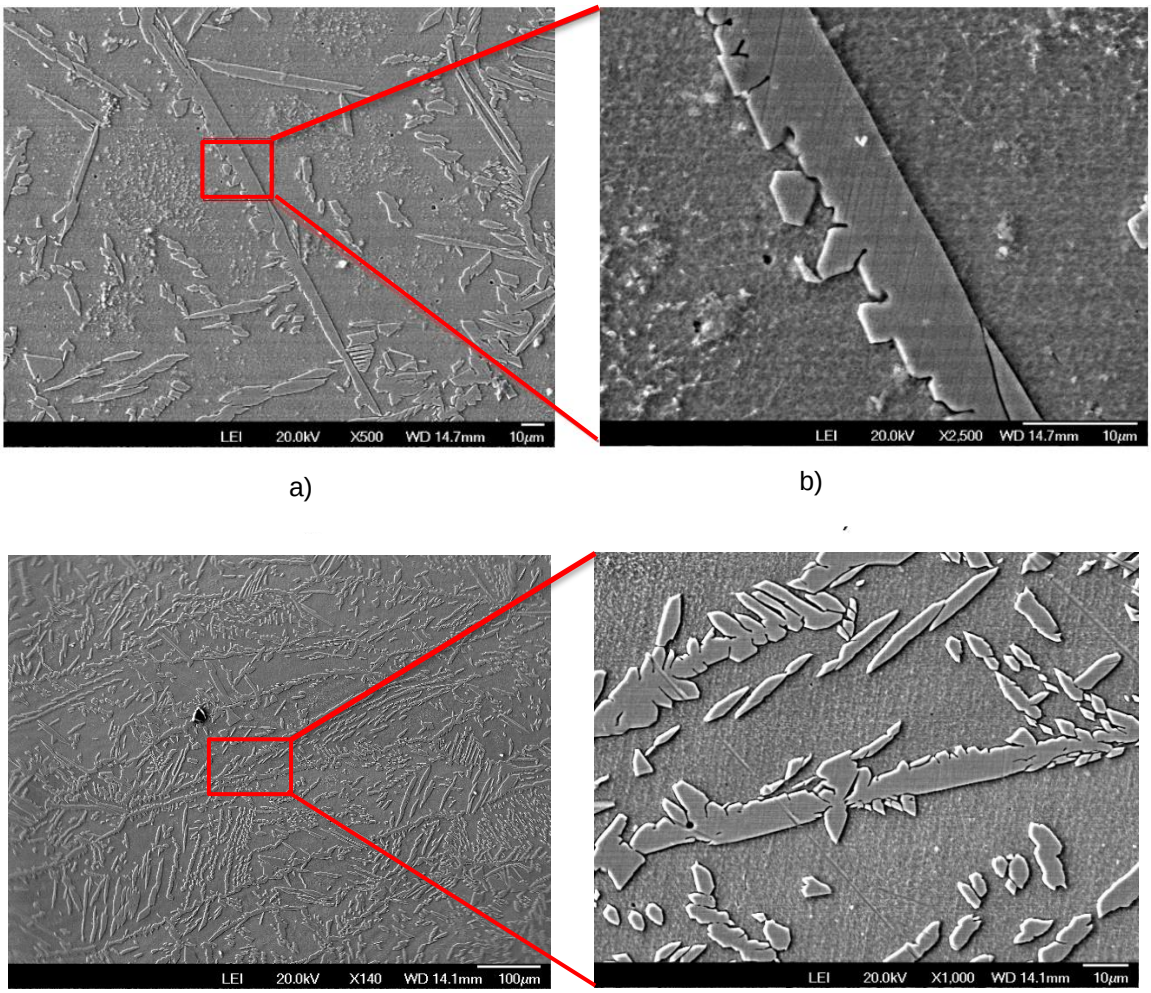
a)



b)

Fonte: autor da tese.

Figura 5.12 - Micrografias obtidas por FEG-MEV da austenita alotrimórfica de contorno de grão (γ_A) presente na zona solidificada (ZS) do AID UNS S32304. a) amostra #6 soldada com Ar puro como gás de proteção e b) ampliação da região de contorno. Em c) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga e d) ampliação da austenita de borda de grão. Imagens por elétrons secundários.

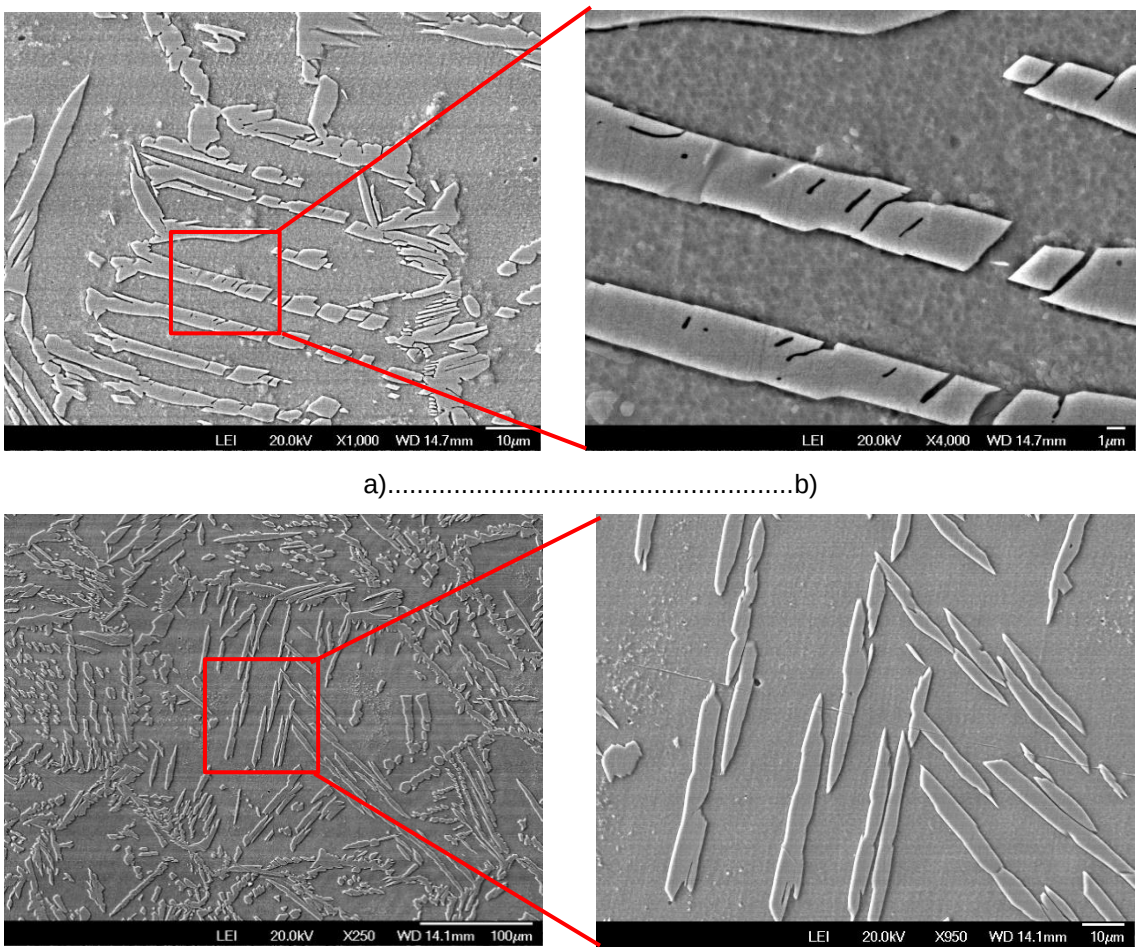


Fonte: autor da tese.

Na Figura 5.12, foi observada com maior ampliação a microestrutura da austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grão das amostras soldadas. Para a Figura 5.12, a) é apresentado os grãos de (γ_A) da amostra soldada com Ar puro, como gás de proteção e gás de purga e na Figura 5.12 b) aparece uma ampliação do grão que cresce, predominantemente, ao longo dos contornos dos grãos de ferrita prévia. Esses grãos apresentaram espessura em torno de 10 µm para ambas condições de soldagem, conforme é observado também nas Figuras 5.12 c) e d), como também na soldagem com Ar+2%N_2 como gás de proteção e Ar

puro com gás de purga. Apesar da soldagem com Ar+2%N_2 proporcionar maior frequência de austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grão do que com Ar puro, a espessura desses grãos não é fortemente alterada.

Figura 5.13 - Micrografias obtidas por FEG-MEV da austenita Widmanstätten (γ_w) presente na zona solidificada (ZS) do AID UNS S32304. a) amostra #6 soldada com Ar puro como gás de proteção e b) ampliação da região da austenita Widmanstätten. Em c) amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga e d) ampliação da austenita Widmanstätten (γ_w). Imagens por elétrons secundários.



Fonte: autor da tese.

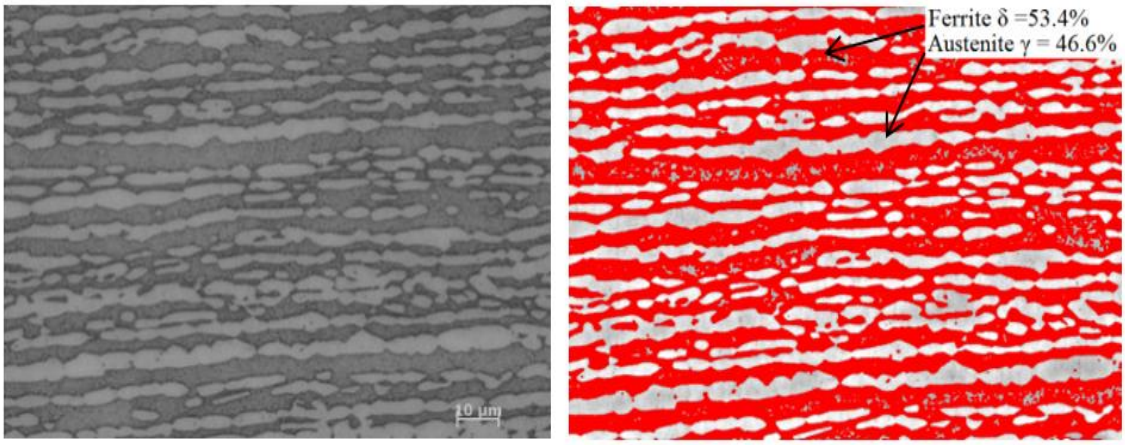
A austenita de Widmanstättten (γ_w), observada na Figura 5.13 cresce tornando-se muito longa e são observadas grandes quantidades de austenita são nucleadas intragranularmente durante a exposição a 700 ºC. Conforme destacado nas Figuras 5.13 a) e b), os grãos de γ_w formados durante a soldagem com Ar puro como gás de proteção e gás de purga apresentam espessura em torno de 3 µm e 8 µm. De maneira um pouco diferente a austenita de Widmanstättten

formada sob atmosfera de Ar+2%N_2 apresenta grãos mais aciculares. Isto pode estar ligado à maior incidência de precipitados de CrN_2 durante a soldagem com a mistura gasosa Ar-N_2 e o crescimento de austenita a partir deles. Segundo Londoño (2001), 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.

5.2.2.2 Quantificação das fases

A Figura 5.14 apresenta a microestrutura constituída por austenita e ferrita do material recebido. A fase de ferrita é mostrada como contraste escuro, enquanto a região clara é a fase de austenita (Figura 5.14 (a)). Na matriz contínua de ferrita está inserida a fase de austenita insular, sem precipitação aparente da fase secundária. Ambos os grãos são alongados ao longo da direção de laminação. A Figura 5.14 b) mostra a avaliação quantitativa do conteúdo das fases ferrita e austenita. Com base em investigações microestruturais e utilizando o software analisador de imagens foram realizadas as quantificações de fases presentes em diferentes regiões soldadas. Cinco micrografias ópticas foram coletadas para cada zona (ZS, ZAC e MB) e, em seguida, foram estudadas com relação ao conteúdo de austenita. As frações superficiais de cada fase foram calculadas de acordo com a norma ASTM E1245.

Figura 5.14 - (a) Micrografia obtida por microscopia óptica - MO do AID UNS S32304. Em b) exemplo da aplicação da análise de imagens utilizando o *software* ImageJ.



a) b)

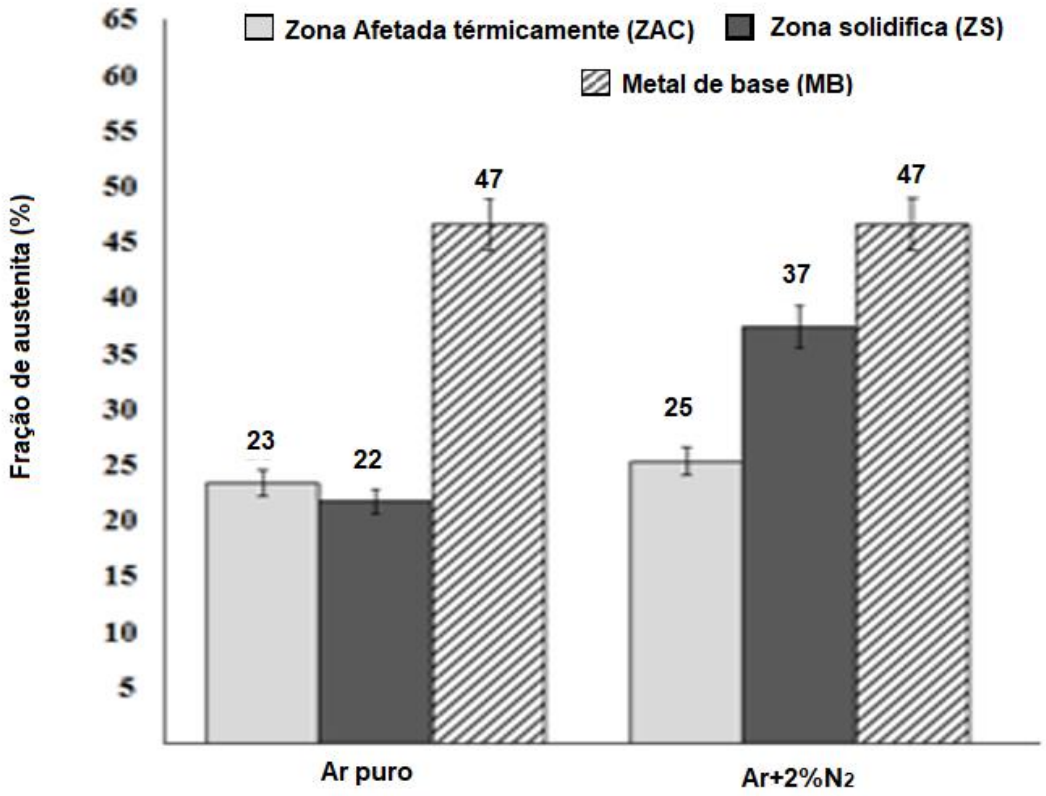
Fonte: autor da tese.

A Figura 5.15 mostra a evolução da fração volumétrica da austenita com relação composição do gás de proteção na zona solidificada, HAZ e BM. As porcentagens de austenita são significativamente afetadas por N_2 adicional no gás de proteção e isso leva a mudanças na austenita total após processo de soldagem. Com relação a adição de N_2 no gás de proteção, foi observado aumento no teor de austenita sendo: para ZS 22% → 37% e HAZ: 23% → 25,3%, estando em acordo com os resultados de Tahaei, et al., (2016) e Zhang et al., (2017).

A adição de N_2 no gás de proteção aumenta significativamente a quantidade de austenita das soldas em AID utilizando a soldagem GTAW. Zhang et al (2017) relataram que o N_2 no gás de proteção promove principalmente a formação de austenita primária, suprimindo a precipitação de Cr_2N na raiz da solda. Segundo Westin et al. (2013), o N_2 pode aumentar a temperatura de transformação da ferrita em austenita. Consequentemente, o maior conteúdo de nitrogênio torna as ligas menos sensíveis às taxas de resfriamento rápido, levando ao processo de reformação da austenita ser mais eficiente, o que retarda ferritização (Westin et al., 2013). Conforme observado, as mudanças microestruturais no AID que ocorrem durante a soldagem podem levar à variação do balanço de fase na SZ e HAZ. Matteis et al. (2008) relataram que a difusividade térmica da austenita sob rápido resfriamento é significativamente menor do que a dos constituintes ferríticos (ou seja, perlita, bainita ou martensita). Assim, o aumento das fases austeníticas (secundárias, alotriomórficas, Widmanstätten e austenita intergranular) podem ter influência direta sobre as propriedades térmicas como a difusividade térmica pós soldagens em AID.

De maneira a detalhar as modificações na microestrutura bifásica e variações nas quantidades de fases devido às condições de soldagem foram obtidas micrografias e a separação das fases ferrita e austenita, com efeito de edição de imagens pelo aplicativo 3D Builder.

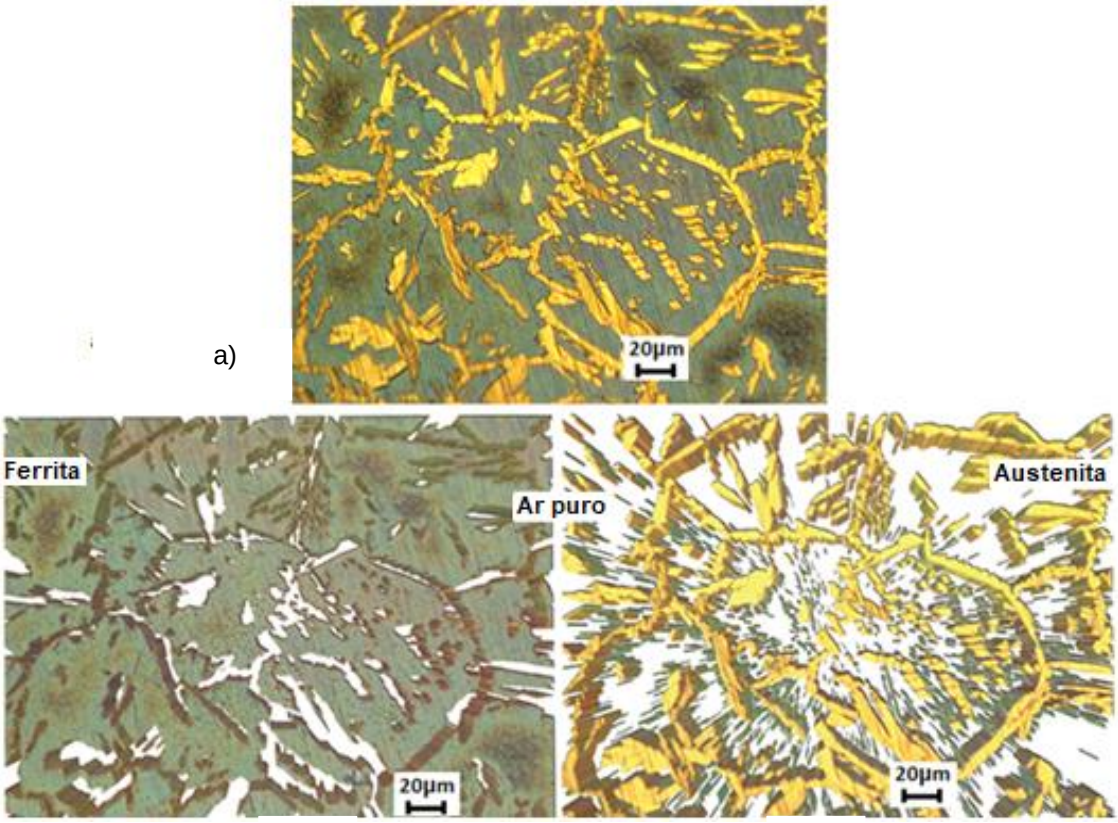
Figura 5.15 - Fração de fase austenítica (em %) de para ambas as amostras soldadas de AID UNS S32304.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 5.16 a), é apresentada a micrografia da zona solidificada (ZS) da amostra soldada com Ar puro como gás de proteção utilizando gás de purga. A amostra foi submetida ao ataque químico Behara I modificado, provocando efeito dual de cores escura (azul) para ferrita e clara (amarelo) para a austenita. Então a partir do ataque químico foi possível gerar as imagens das Figura 5.16 b) e 5. 16 c), em que se observa a característica da ferrita separadamente da austenita, bem como a fração de austenita, resultante do processo de soldagem com Ar puro como gás de proteção. Na Figura 5.16 c), a austenita primária e secundária se mostram bastante dispersas no interior da ferrita.

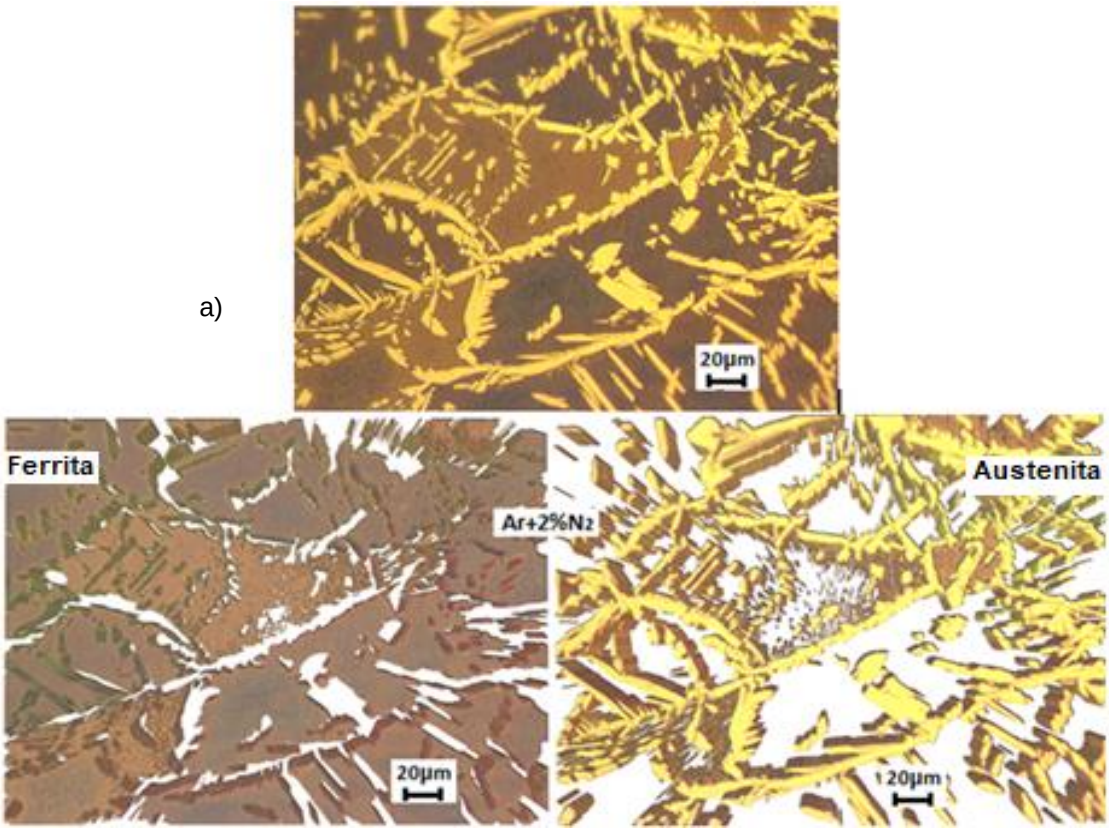
Figura 5.16 - a) Microestrutura dual na zona solidificada (ZS) observada por microscopia óptica da amostra soldada com Ar puro como gás de proteção utilizando gás de purga. Em b) separação da fase ferrítica e em c) a fase austenítica, vista isoladamente. A separação das fases foi obtida pelo aplicativo 3D Builder.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 5.17 a), é apresentada a microestrutura observada por microscopia óptica da zona solidificada (ZS) da amostra soldada com Ar+2%N_2, como gás de proteção, utilizando gás de purga. Para identificação das fases ferrita e austenita utilizou-se o mesmo ataque químico Behara I modificado. A Figura 5.17 b), mostra a região da ferrita em escuro (marrom) e os vazios que são ocupados pela austenita. Na Figura 5.17 c), a austenita é mostrada na cor clara (amarelo), sendo esta fase mais evidente nas regiões do contorno de grão de ferrita e menos dispersa do que a amostra soldada com Ar puro (Figura 5.16 c)). Com isso as separações das fases das Figuras 5.16 e Figura 5.17, mostram a relação com as alterações das frações de austenita descritas na Figura 5.15.

Figura 5.17 - a) Microestrutura dual na zona solidificada (ZS) observada por microscopia óptica da amostra #7 soldada com Ar+2%N_2 como gás de proteção utilizando gás de purga. Em b) separação da fase ferritíca e em c) a fase austenítica vista isoladamente. A separação das fases foi obtida pelo aplicativo 3DBuilder.



Fonte: autor da tese.

Na Tabela 5.3, os valores de ferrita calculados para o processo de soldagem com Ar puro estão em acordo com as medidas de quantidade de fase, obtidas por análise de imagens. Assim como foi observado por Wang et al., (2006), o diagrama de Schaeffler é o que possui melhor aproximação para prever as quantidades de ferrita desde que as taxas de resfriamento não ultrapassem 68 °C.s^{-1}. Para a soldagem realizada com a mistura Ar e N_2 foi apresentada uma grande diferença entre o valor medido e o calculado via diagrama. Embora, o uso do diagrama de Schaeffler seja largamente utilizado por profissionais de soldagem para avaliar a soldabilidade dos aços inoxidáveis, ele não contempla o efeito das quantidades de nitrogênio e tungstênio sobre o metal de solda (Brandi et al., 2017). Portanto, os resultados apresentados sugerem a tendência para a microestrutura final do aço inoxidável duplex e devido grande número de parâmetros relacionados à soldagem a precisão envolvendo os cálculos de quantidade de fases, via diagrama podem ser comprometidos.

Tabela 5.3 - O numero de ferrita (NF) foram obtidos utilizando o diagrama Schaeffler a partir das medidas de concentração de elementos por análise de microsonda eletrônica (EPMA) da Tabela 4.1. O conteúdo de fase ferritica medido por análise de imagens é comparado com os valores pelo diagrama Schaeffler.

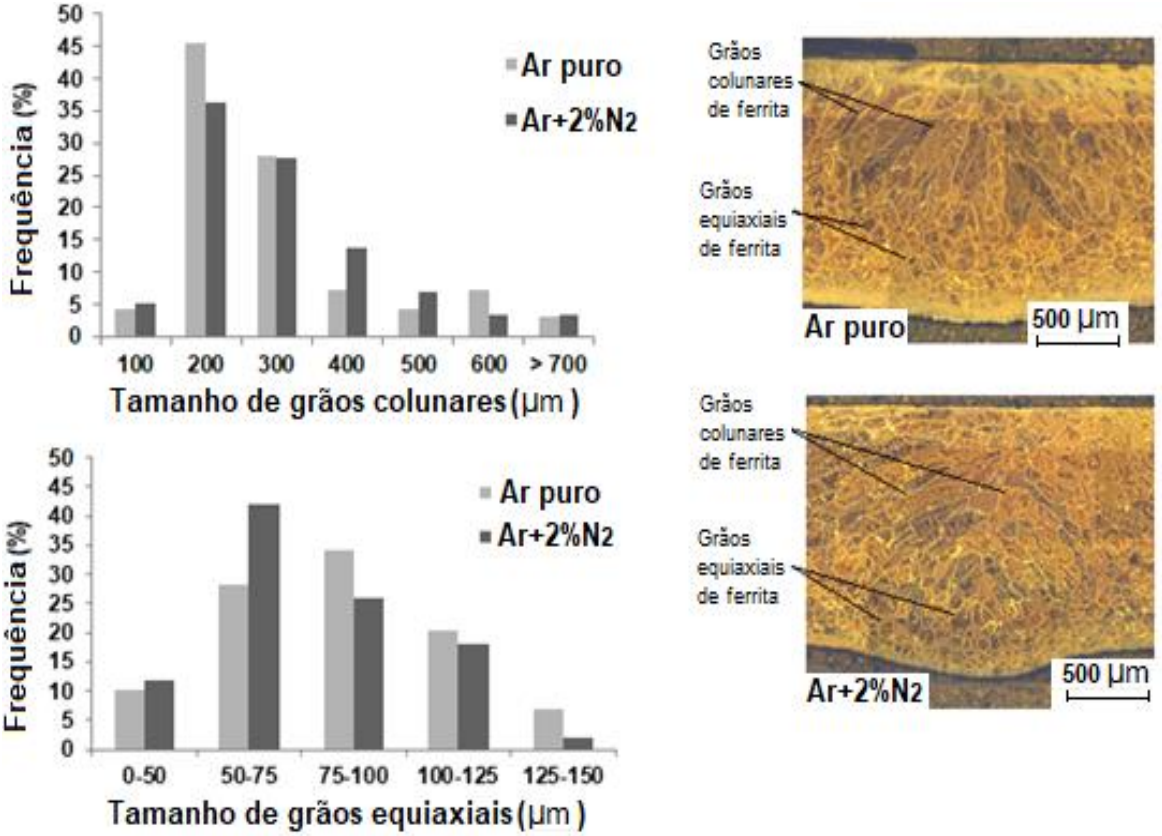
Processo GTAW	**Quantidade de ferrita medida**	
	Calculado NF (%)	**Análise por imagens**
Ar puro	82	78 $\pm$ 1,1
Ar+2%N_2	80	63 $\pm$ 1,3
Metal de base	90	53 $\pm$ 0,9

Fonte: autor da tese.

5.2.2.3 Distribuição dos tamanhos de grãos

Os grãos de ferrita e austenita do material como recebido são basicamente alongados em forma de lamelas, como é observado na Figura 5.18. Tipicamente possuem comprimento de 40 µm a 50 µm e espessura máxima de 20 µm. Na Figura 5.18, é observada que a ferrita solidifica com o perfil dos grãos principalmente colunares. Nas regiões adjacentes à tocha como, a ZTA e o fundo da placa são observados grãos de ferrita equiaxiais. Nestas regiões considera-se a formação equiaxial seja devido a uma maior taxa de resfriamento (Wang et al., 2006). Para amostra soldada com Ar puro foi observado maior frequência de tamanho de grãos de ferrita colunar entre 200 µm - 300 µm e grãos equiaxiais entre 75 µm a 100 µm. Para as amostras soldadas com adição de nitrogênio no gás de proteção houve maior ocorrência de grãos colunares de ferrita com tamanhos entre 200 µm a 400 µm e maior frequência entre 50 µm a 75 µm para grãos equiaxiais. É observado, grãos mais alongados a ferrita colunar e grãos equiaxiais de menor diâmetro para amostra soldada com a mistura gasosa de Ar+2%N_2.

Figura 5.18 - Distribuição de tamanhos de grãos a) colunares e b) equiaxiais encontradas na zona fundida de ambas amostras soldadas.



Fonte: autor da tese.

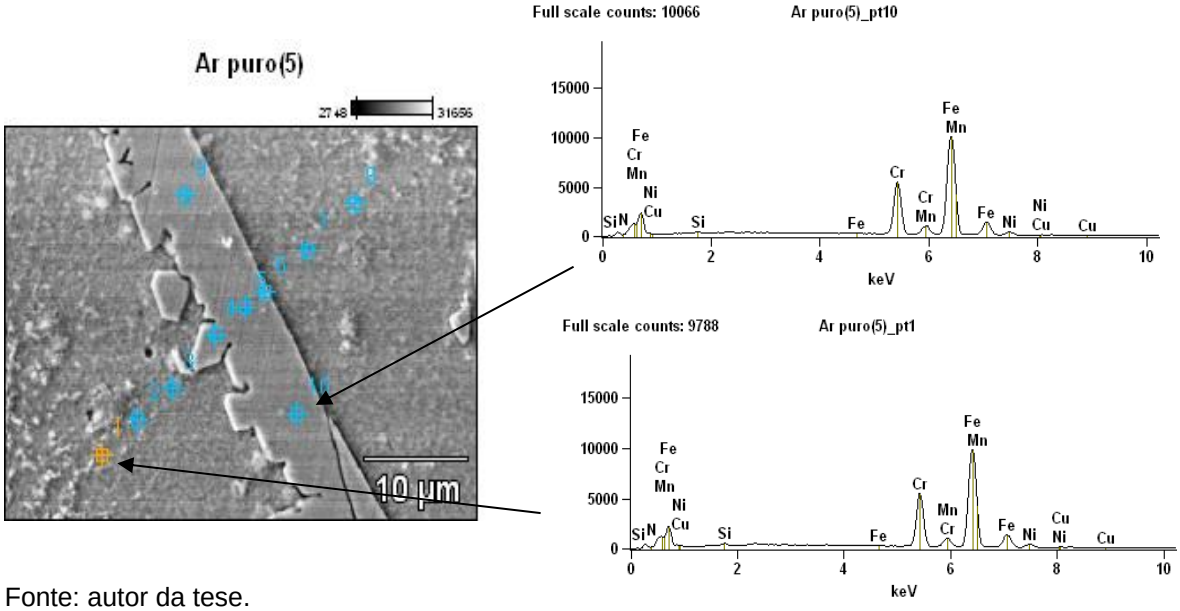
5.2.3 Composição química

As análises semiquantitativas de EDX-FEG dos elementos Cr, Ni, Mn, Fe, Cu e Si para a ferrita e diferentes grãos de austenita observados na microestrutura soldada mostrou uma distribuição homogênea desses elementos pós processo de soldagem.

A Figura 5.19 mostra o exemplo de análise de EDS-FEG realizada para amostra soldada com Ar puro (#6), pontualmente, em austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grão.

Os elementos de Cr, Ni, Mo e N também foram investigados na zona fundida de ambas amostras utilizando a microssonda eletrônica (EPMA). Novamente foi possível observar a distribuição de elementos similar, tanto para ferrita, como para austenita.

Figura 5.19 - Análise semiquantitativa de EDS-FEG realizada pontualmente em austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grão da amostra soldada com Ar puro como gás de proteção utilizando gás de purga.



Fonte: autor da tese.

Tabela 5.4 - Composição química semiquantitativa de Cr, Ni, Mn, Cu e Si utilizando EDS-FEG e composição química quantitativa por microssonda eletronica (EPMA) de N e Mo em % de massa utilizando dos grãos de austenita e ferrita da zona solidificada (ZS) e do metal de base (MB) da amostras em diferentes condições de soldagem do AID UNS S32304.

Elemento	Ar puro				Ar + 2%N_2				MB	
	γ_A	γ_W	γ_I	δ	γ_A	γ_W	γ_I	δ	γ	δ
Cr	22,86	22,53	22,91	23,09	22,89	22,99	22,93	23,00	21,91	24,14
Ni	3,43	4,18	3,40	3,62	3,47	3,50	3,10	3,34	4,54	2,72
Mn	1,52	1,57	1,41	1,52	1,55	1,53	1,47	1,54	1,73	1,46
Fe	71,10	70,61	70,96	70,55	70,99	70,94	71,47	70,95	70,6	70,55
Cu	0,51	0,54	0,66	0,65	0,41	0,46	0,42	0,46	0,62	0,54
Si	0,57	0,58	0,67	0,57	0,52	0,52	0,51	0,53	0,53	0,55
N	0,17 ±0,02	0,15 ±0,02	0,15 ± 0,03	0,00 ±0,00	0,27 ±0,05	0,24 ±0,04	0,10 ±0,04	0,00 ±0,00	0,15 ± 0,06	0,04 ± 0,01
Mo	0,22 ±0,02	0,14 ±0,03	0,21 ±0,03	0,24 ±0,03	0,23 ±0,02	0,21 ±0,02	0,25 ±0,03	0,22 ±0,03	0,19 ±0,02	0,21 ±0,02

γ_A - Austenita alotriomórfica de contorno de grão

γ_W - Austenita Widmanstätten

γ_I - Austenita intragranular

BM – metal de base

δ - Ferrita

γ – austenita

5.2.3.1 Mapeamento e perfil de Cr, Ni, Mo e N das amostras soldadas

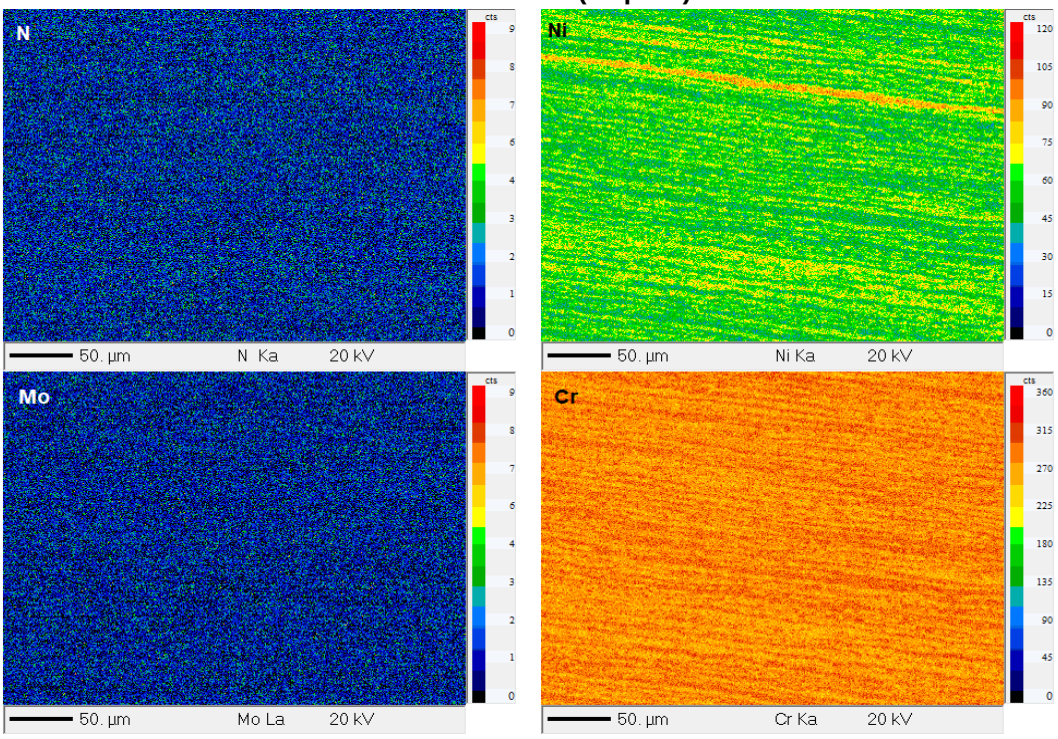
A segregação de alguns elementos de liga pode alterar significativamente o comportamento mecânico e de resistência à corrosão da zona solidificada de aços inoxidáveis duplex (Westin et al., 2013). A distribuição dos elementos cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio foram estudadas através da análise de WDS quantitativa por mapeamento da zona solidificada e metal de base dos AID UNS S32304. O mapeamento por EPMA foi realizado na seção transversal da ZS de soldas realizadas por processo GTAW pulsado no qual variou-se o gás de proteção de Ar puro e Ar+2%N_2 com gás de purga.

Na Figura 5.20 a), é mostrado a distribuição de elementos no metal de base. A avaliação quantitativa do mapa de distribuição de elementos pode ser resumida basicamente em 21Cr-3Ni-0,2Mo-0,1N. Entende-se, segundo Zhang et al., (2017), que os elementos que estabilizam a ferrita como Cr e Mo estão mais evidentes na ferrita, enquanto que os elementos estabilizantes da austenita como o Ni e nitrogênio ficaram concentrados na austenita (cinza claro). Esta distribuição tem sido observada para outras ligas de aço (Londoño, 2001). Ogawa e Koseki (1989) concluíram que o elemento de liga nitrogênio pode aumentar a fração de austenita e promove o particionamento de Ni e nitrogênio nesta fase, enquanto o Cr e Mo têm similar atuação na ferrita. Na zona solidificada é comum que o cromo seja distribuído uniformemente, enquanto o níquel mostre maior diferença de concentração entre os grãos de austenita e ferrita. Isso é observado na Figura 5.20 b), para a soldagem com Ar puro, a concentração de Mo e N se mostram menos evidentes com relação aos contornos de grão do que com o Cr e Ni. Isso deve-se a proporção desses elementos que por estarem em maior quantidade mássica no volume estudado são mais facilmente detectados no espectro de WDS.

Figura 5.20 Distribuição de elementos Cr, Ni, Mo e N via análise de microssonda eletrônica em a) metal de base e b) zona solidificada da amostra soldada com Ar puro.

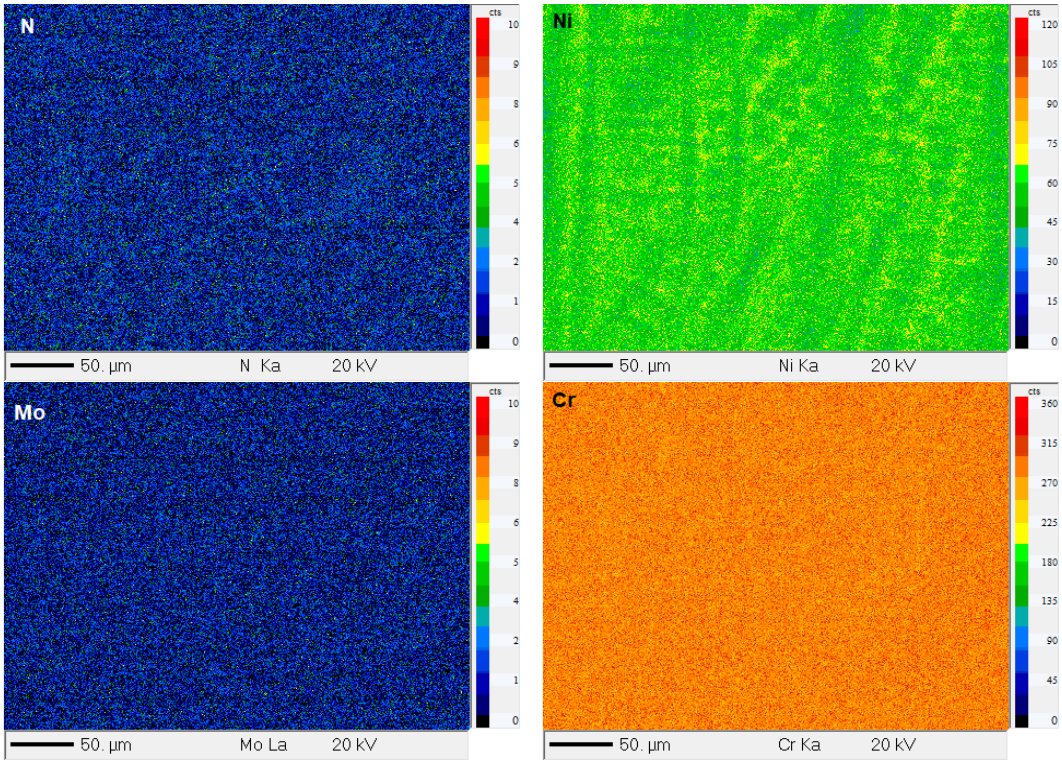
a)

Metal de base (Ar puro)



b)

Zona solidificada (Ar puro)

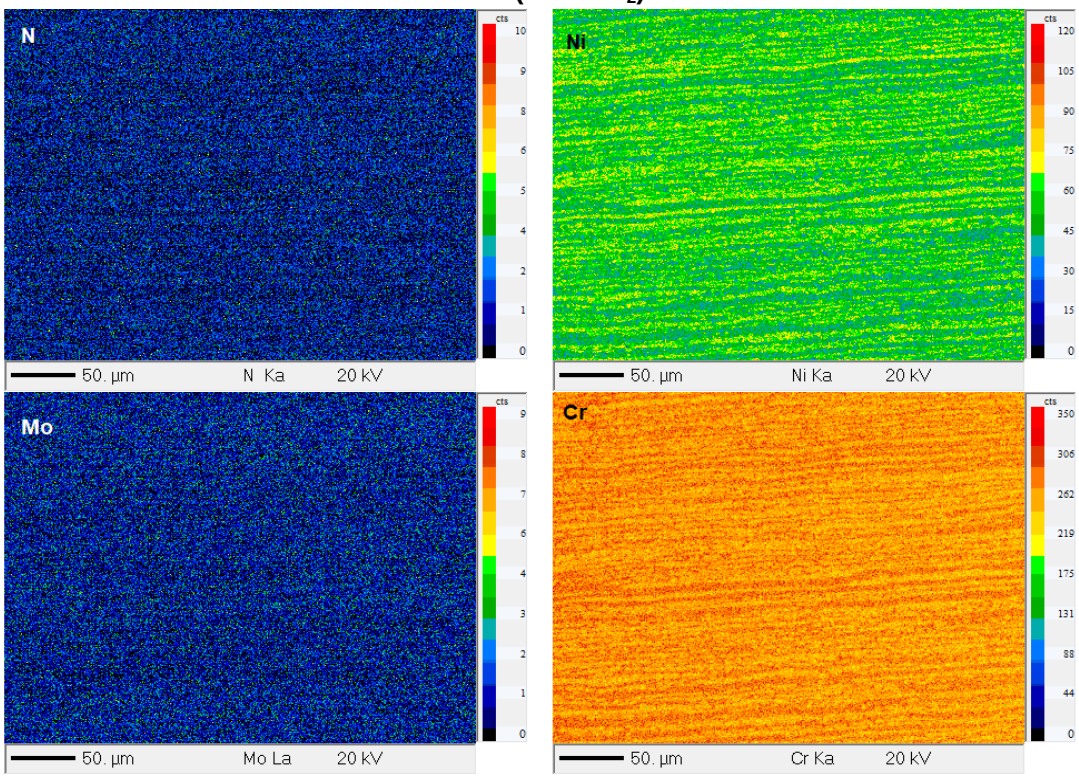


Fonte: autor da tese.

Figura 5.21. Distribuição de elementos Cr, Ni, Mo e N via análise de microssonda eletrônica em a) metal de base e b) zona solidificada da amostra soldada com Ar+2%N_2.

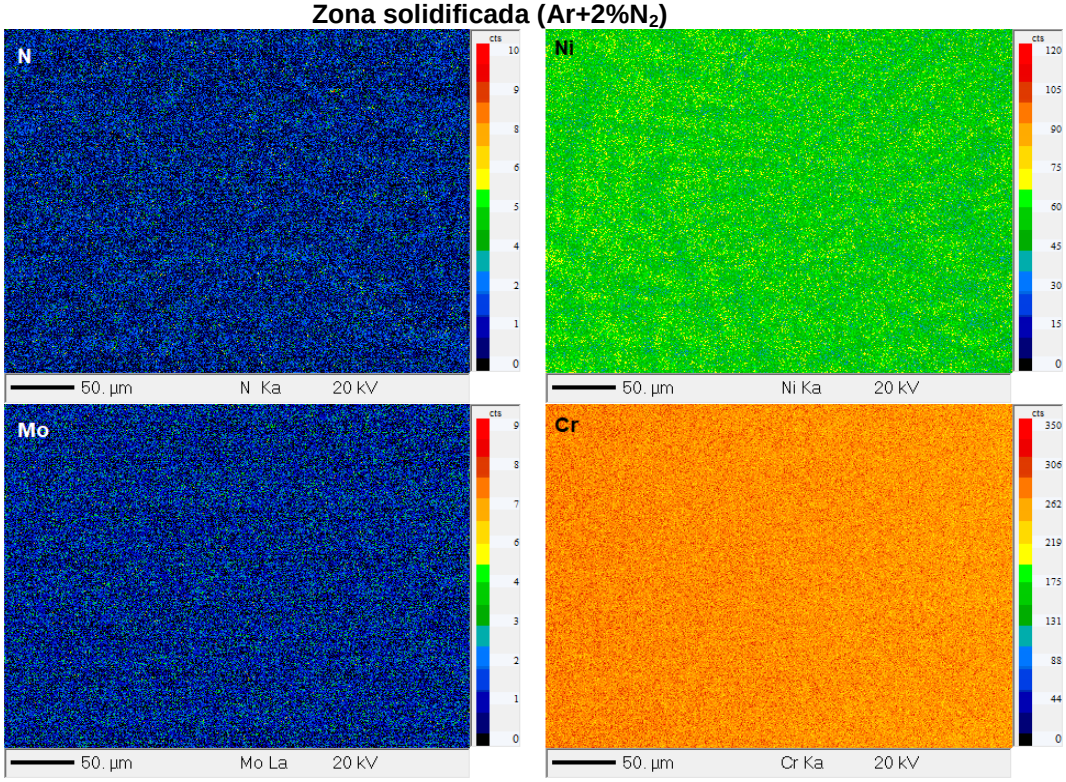
a)

Metal de base (Ar+2%N_2)



b)

Zona solidificada (Ar+2%N_2)



Fonte: autor da tese.

Os elementos Cr, Ni, Mo e N do metal de base do AID UNS S32304 foram estudados por análise de WDS, conforme é visto na Figura 5.21 a). É mostrada a distribuição de elementos, onde novamente o cromo e níquel se apresentaram mais evidentes no interior da ferrita e austenita. Ao realizar a solda com Ar+2%N_2 como gás de proteção, a fração de N aumentou e melhorou ainda mais a formação de austenita em comparação com o Ar puro, conforme já discutido no tópico 5.2.1.2 de quantificação das fases. Porém, como é visto na Figura 5.21 b) a adição de N_2 no gás de proteção aparentemente não afetaram a distribuição de cromo, níquel e molibdênio, mas afetaram principalmente a formação de austenita (Westin et al., 2013).

5.2.3.2 Perfil de concentração transversal de Cr, Ni e N

O perfil de concentração de Cr, Ni e N na seção transversal das amostras soldadas foi obtido utilizando uma microssonda eletrônica (EPMA) para ambas as condições de soldagem (ver Figuras 5.22 e 5.23).

Na Figura 5.22, é mostrada a análise de concentrações de Cr e Ni medidos a partir do centro do cordão de solda até o metal de base no perfil transversal de ambas as amostras soldadas. É observado uma variação de concentração de Cr e Ni de maneira proporcional (indicado pelas setas) para ambas as amostras a medida que a linha de análise de microsssonda alcança o metal de base (ver Figuras 5.22 e Figuras 5.23). Essa observação remete ao aumento dos grãos de ferrita, que concentram maior parte de Cr e conteúdo de Ni na austenita primária (γ), sendo estes os grãos menos afetados pelo aporte térmico e com menores taxas de aquecimento e resfriamento (Zhang et al., 2017).

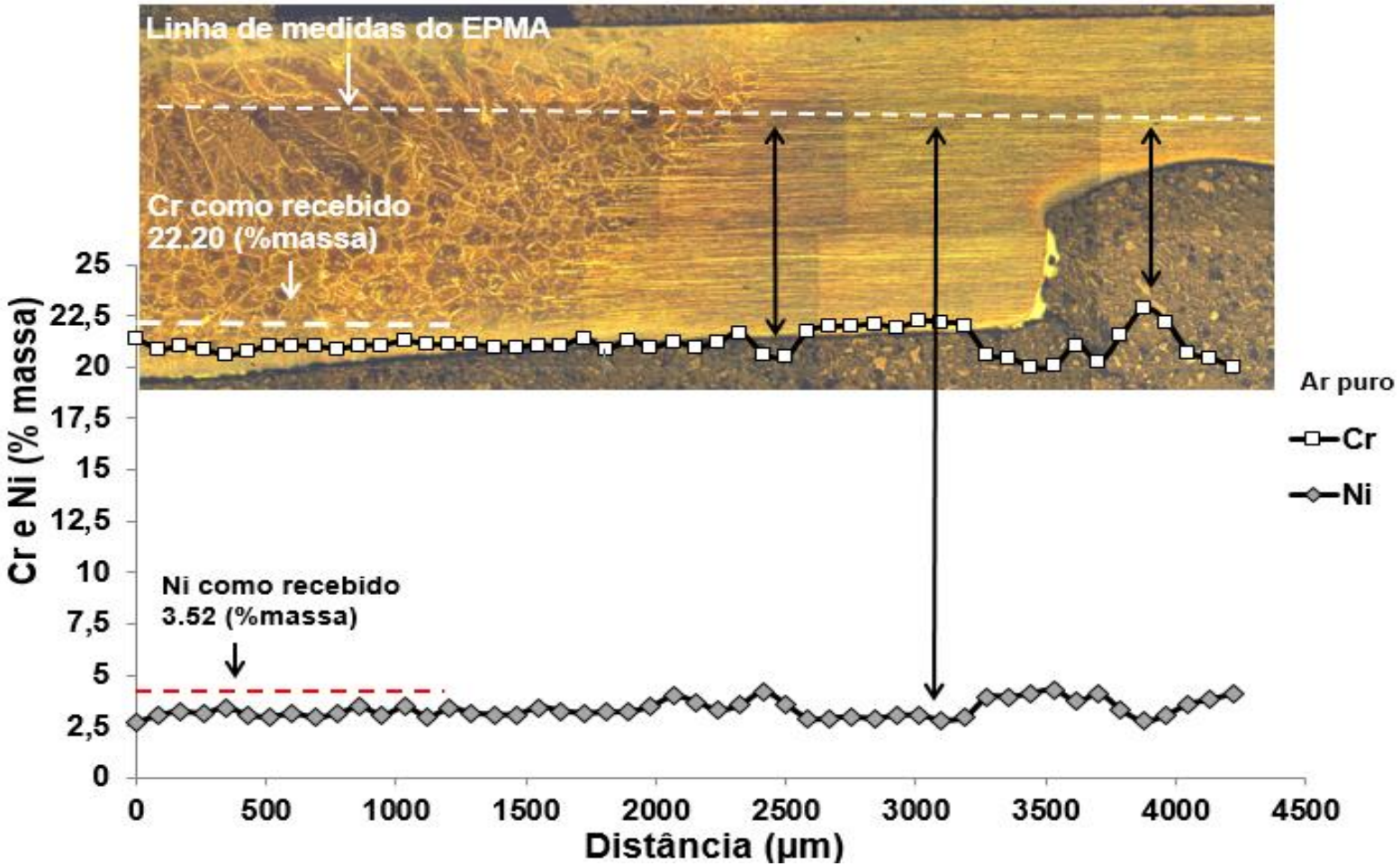
Para a análise da amostra soldada com Ar puro (ver Figura 5.22), utilizou-se um intervalo entre os pontos de medida de 80 µm. Conforme observado na linha de medida e no perfil dessa amostra, os resultados de Cr e Ni corroboram com as análises de mapeamento observados na Figura 5.23 em que a zona solidificada possui menor diferença de concentração com relação aos grãos de ferrita e austenita do metal de base. Na Figura 5.23, para a soldagem com adição de N no gás de proteção o mesmo comportamento é observado com relação as composições de Cr e Ni a partir do centro da zona solidificada para o metal de

base. Embora as condições de soldagem com Ar+2%N_2 levem a um aumento da quantidade de fase austenita, não é observado grande diferença na distribuição de elementos Cr e Ni entre os grãos, na zona solidificada, devido a variação do gás de proteção e purga. No mesmo caminho Zhang et al. (2017), mostraram que a adição de nitrogênio no gás de proteção promoveu a formação de austenita primária e um aumento do tamanho deste grãos na zona fundida.

Na Figura 5.24 a), é mostrado o perfil transversal de nitrogênio para chapa soldada com Ar puro. Assim como relatado pela literatura, a perda de nitrogênio na ZTA e ZS são inevitáveis em soldagem GTAW utilizando Ar puro como gás de proteção (Muthupandi et al., 2004; Hosseini et al., 2016; Hosseini et al., 2017; Zhang et al., 2017). Hosseine et al. (2017) obteve um perfil transversal de nitrogênio em aços inoxidável superduplex, submetido a um arco GTAW por análise de WDS. O autor ainda considera a quantidade nitrogênio na zona solidificada como virtualmente zero. Conforme visto na Figura 5.24, uma grande quantidade de medidas pontuais de nitrogênio dentro da ZTA e ZS encontram-se iguais a zero. A perda de nitrogênio vem acompanhada da redução de quantidade de fase austenítica, levando a diminuição da resistência a corrosão e perdas de suas propriedades mecânicas (Hosseini et al., 2016).

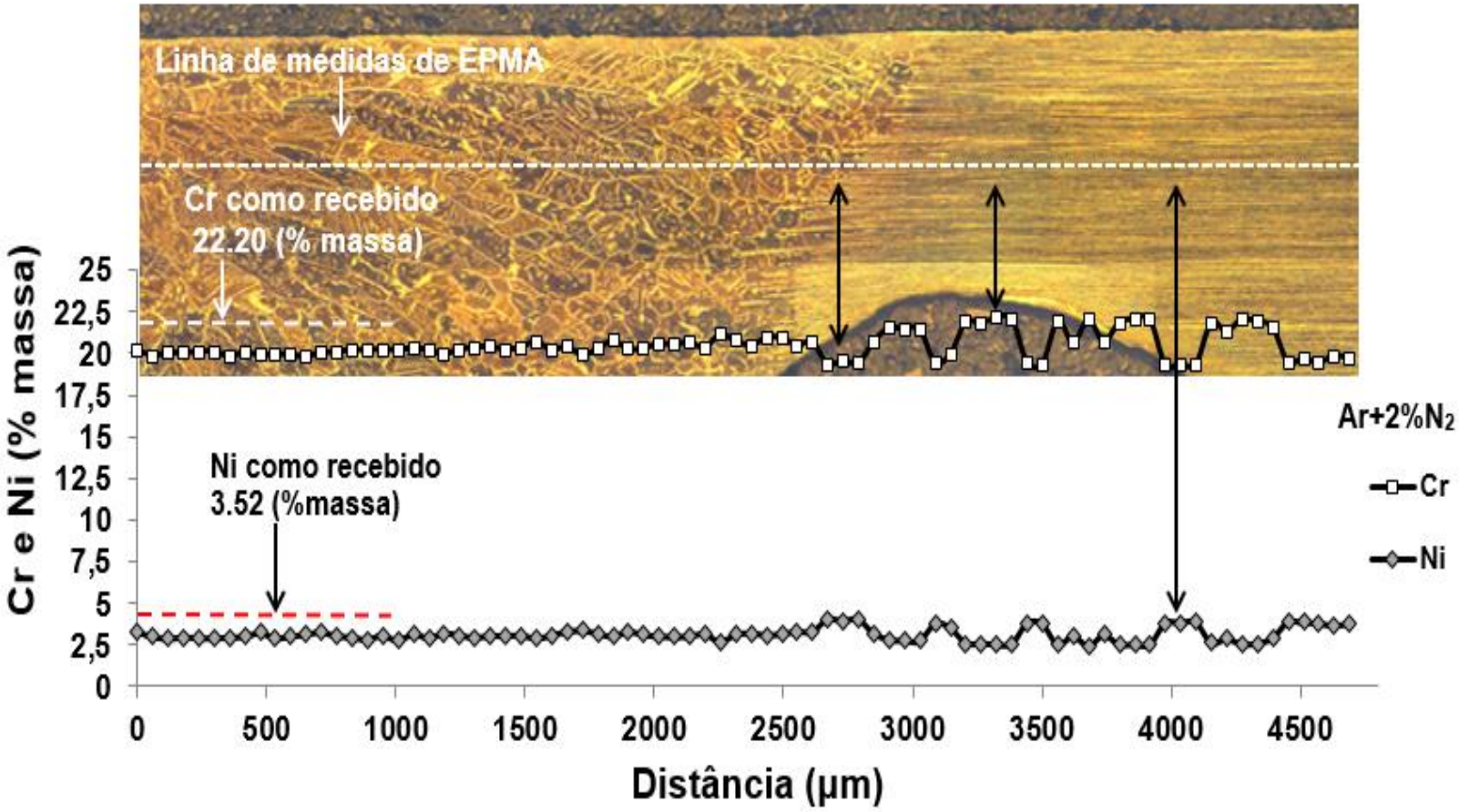
Na Figura 5.24 b), é observado um perfil de quantidade de nitrogênio um pouco mais expressivo para amostras soldada com a mistura gasosa Ar+2%N_2 como gás de proteção. Porém, é evidente a redução da quantidade de nitrogênio com relação ao metal de base. Zhang et al. (2017) avaliou quantitativamente o nitrogênio através de mapeamento de elementos utilizando EPMA. Observou-se também maior concentração de nitrogênio em austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grãos, do que em grãos de austenita Widmansttätten (γ_w). Este fato reforça a baixa quantidade de nitrogênio encontrada para o percurso descrito pelo perfil de medidas de nitrogênio. Segundo Eghlimi et al. (2014), a menor quantidade de Cr, Mo e N em grãos de austenita Widmansttätten se deve a sua formação em baixas temperaturas quando a maior parte dos elementos de liga já foram consumidos pela austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grãos.

Figura 5.22. Perfil transversal de concentração de cromo e niquel (% massa) medidos por análise de microsonda eletrônica (EPMA) para ambas as placas soldadas com Ar puro gás de proteção.



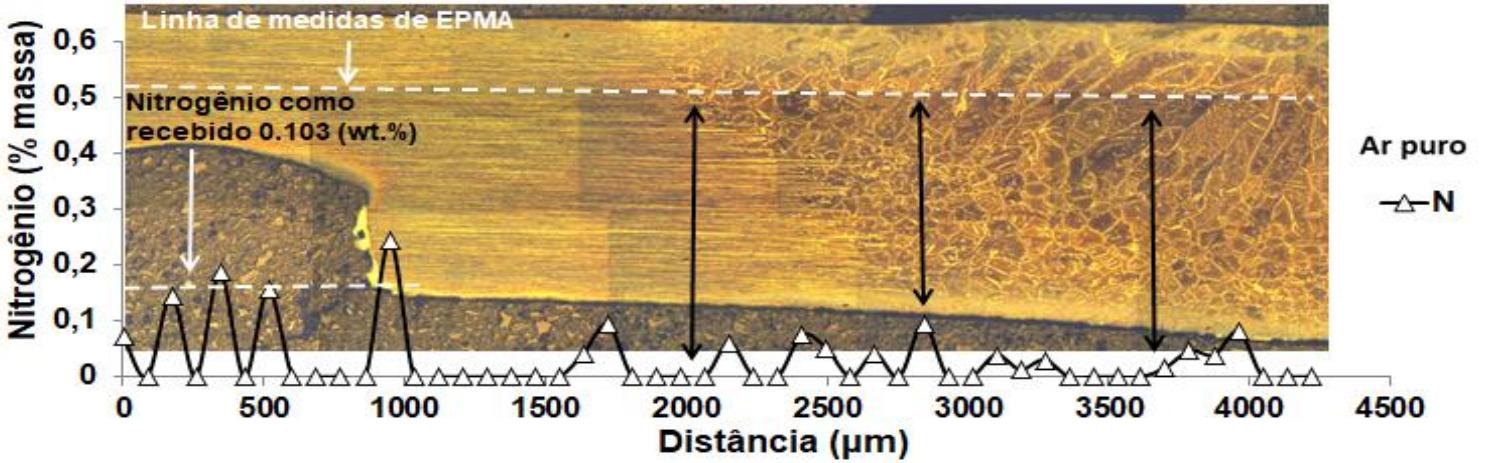
Fonte: autor da tese.

Figura 5.23. Perfil transversal de concentração de cromo e niquel (% massa) medidos por análise de microsonda eletrônica (EPMA) para ambas as placas soldadas com Ar+2%N_2 como gás de proteção.

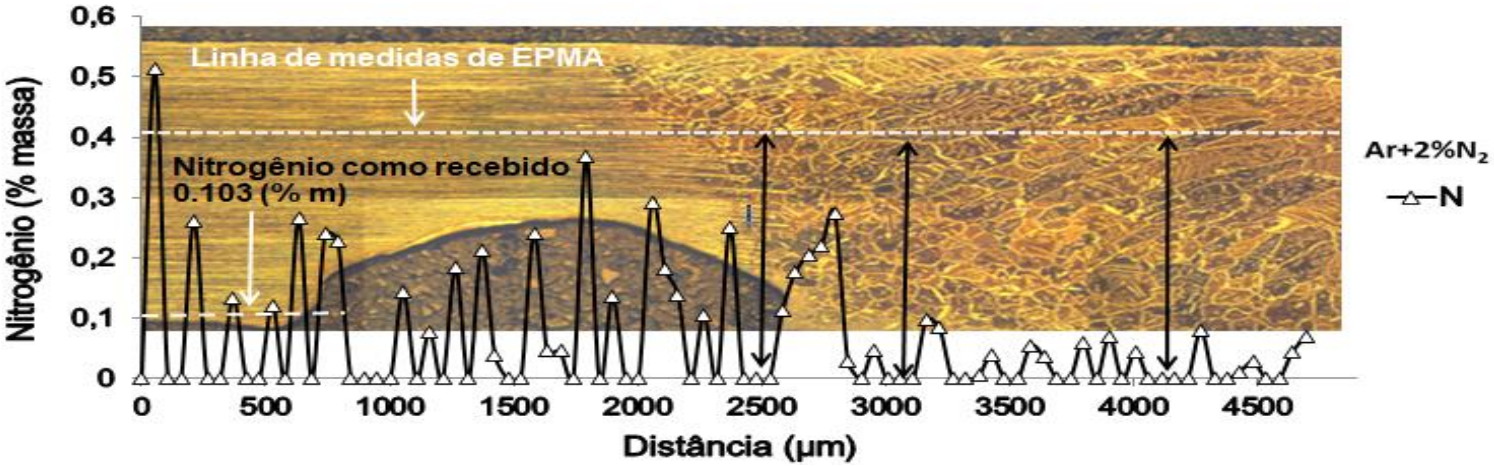


Fonte: autor da tese.

Figura 5.24. Perfil transversal de concentração de nitrogênio (% massa) medido por análise de microsonda eletrônica (EPMA) para ambas as placas soldadas com a) Ar puro e b) Ar+2%N_2 como gás de proteção.



a)



b)

Fonte: autor da tese.

5.2.3.3 Estudo do Cr_{eq}/Ni_{eq} e PREN

Com os valores de quantidade em % massa analisados pelas técnicas de WDS e EDS para os elementos já citados foi possível alcançar a relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} e PREN correspondente para grãos de ferrita e austenita na ZS. Na Tabela 5.5 são descritos para cada grão de ferrita (δ) e de austenita (γ_A, γ_I, e γ_W) na zona solificada sob influência do gás de proteção durante a soldagem a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e PREN.

Segundo Jiang et al. (2013), em um estudo feito com quatro aços inoxidáveis duplex UNS S32304 a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} tem influência decisiva sobre a microestrutura soldada. Foi observado que baixos valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} levam a maior formação de fase austenita pós-soldagem e microestrutura mais balanceada. Baixos valores dessa relação também indicaram maiores valores de PREN que resulta de maior resistência à corrosão por pite. Com isso os resultados observados na Tabela 5.5 indicam que sob a influência da adição de 2% N_2 em Ar como gás de proteção sobre grãos de austenita (γ_A, γ_I, e γ_W) reduzem os valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} e aumentam significativamente os valores de PREN para resistência ao pite quando comparados à soldagem apenas com Ar puro.

Tabela 5.5 - Cr_{eq}/Ni_{eq} e o número de resistência ao pite (PREN) obtidos pelo diagrama constitucional WRC 1992 para cada grão da zona soldada sob diferentes condições de soldagem e do metal de base do AID UNS S32304 (Kotecki e Siewert, 1992, Jiang et al. 2013).

Elem.	**Ar puro**				**Ar + 2%N_2**				**MB**	
	γ_A	γ_W	γ_I	***δ***	γ_A	γ_W	γ_I	***δ***	***γ***	***δ***
Cr_{eq}	23,04	22,71	23,07	23,33	23,09	23,22	23,14	23,25	22,09	24,35
Ni_{eq}	7,36	8,11	7,36	4,76	9,55	8,46	10,29	5,99	10,11	4,26
Cr_{eq}/Ni_{eq}	3,13	2,79	3,13	4,89	2,42	2,74	2,25	3,89	2,19	5,69
PREN	26,68	26,35	26,73	24,30	28,99	28,05	30,15	25,80	27,39	25,64

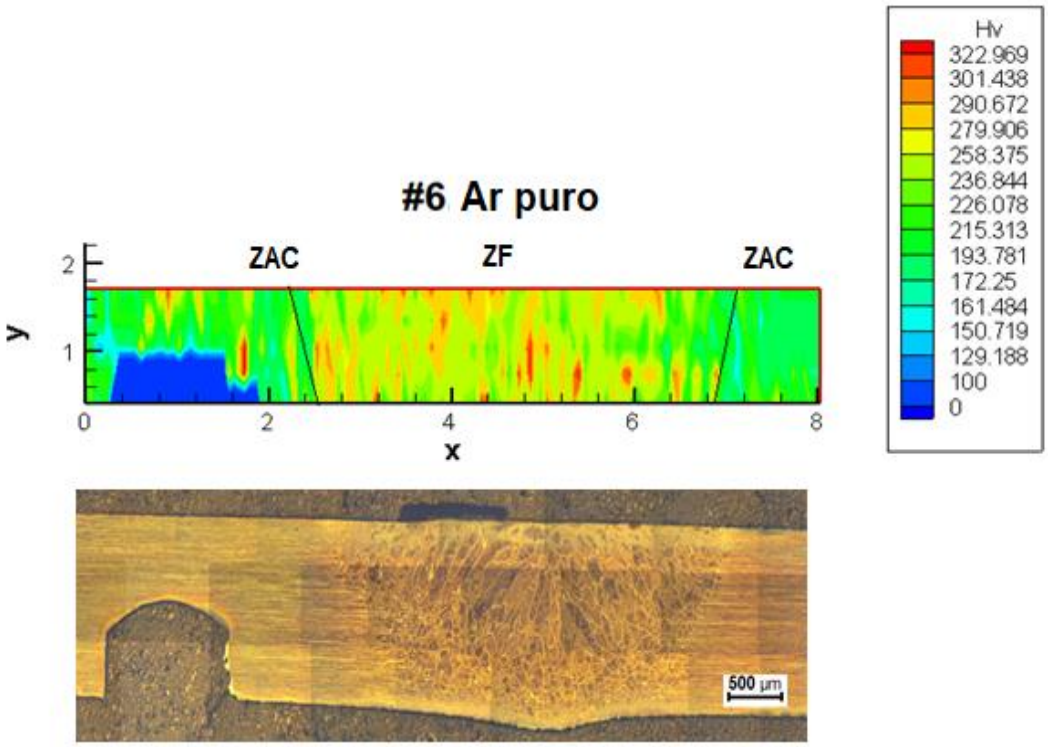
Cr_{eq} = %Cr + %Mo + 0.7%Nb
Ni_{eq} = %Ni + 35%C + 20%N + 0.25%Cu
PREN = %Cr + 3.3%Mo + 20%N
γ_A - Austenita alotriomórfica de contorno de grão
γ_W - Austenita Widmanstätten
γ_I - Austenita Intragranular
MB – metal de base
δ - Ferrita
γ – austenita
Fonte: autor da tese.

5.3 Ensaios de microdureza

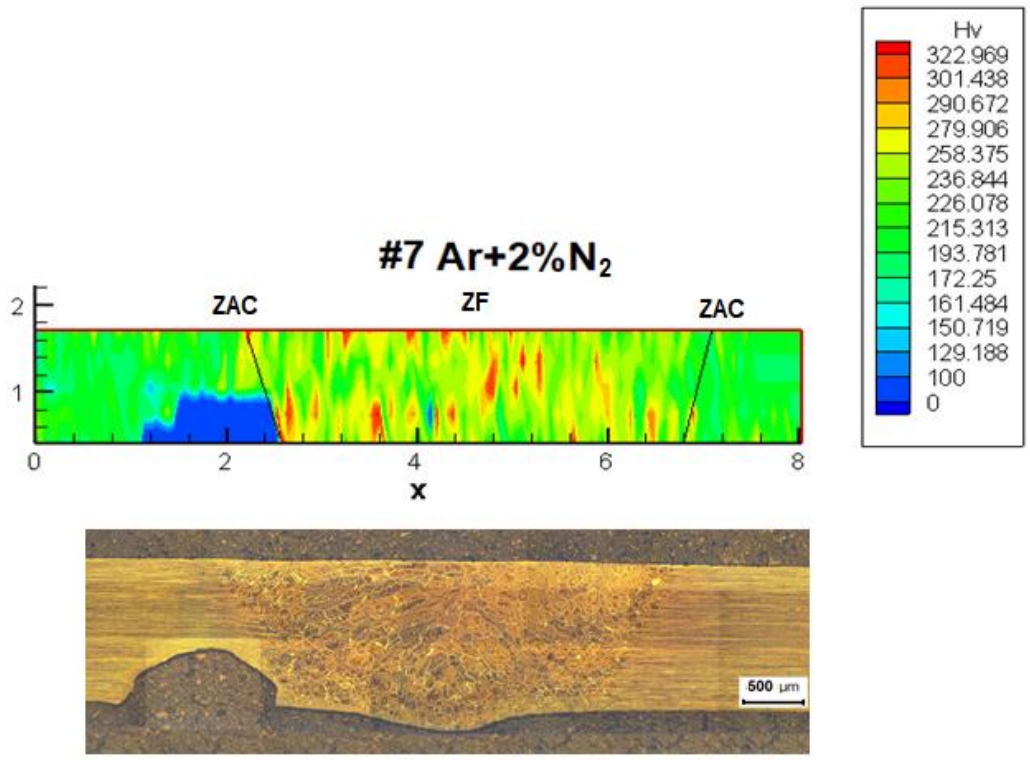
O ensaio de microdureza Vickers foi executado sobre a secção transversal das amostras soldadas. Com os dados extraídos foram construídos mapas de microdureza e comparados com as imagens geradas sobre a microestrutura da região soldada como é observado nas Figuras 5.25 a) e b). A microdureza é medida em uma área de 1,8 x 8 mm^2 que envolve o metal de base com a posição do termopar, a ZAC e a zona solidificada (ZS) observado nas micrografias das Figuras 5.8 e 5.9.

Observando as imagens da Figura 5.25, a região de metal de base destacada em verde no mapa de microdureza (aproximadamente 220 HV) encontra-se em acordo com o que determina o fabricante. A amostra soldada com Ar puro como gás de proteção (ver Figura 5.25 a)), apresentou formação de grãos de austenita com maior dureza, principalmente no centro do cordão de solda. O mesmo fenômeno é observado para amostra soldada com o Ar+2%N_2 (ver Figuras 5.25 b)), sendo que neste caso as ilhas com alta dureza são maiores e mais evidentes. Este é um ponto a ser discutido já que observando as micrografias (Figuras 5.8 e 5.9) observa-se grande quantidade de austenita alotriomórfica (γ_A) de contorno de grão de ferrita colunares e principalmente nos equiaxiais sendo as regiões com maior dureza. As zonas com alta quantidade de γ_A são favorecidas pela alta concentração de níquel e sob a influência de N_2 no gás de proteção (Ruiz et al., 2017). Segundo Ruiz et al. (2017), a microdureza é maior na austenita do que na ferrita e o N_2, conforme já discutido, contribui fortemente para a reformação de austenita.

Figura 5.25 - Mapa de microdureza Vickers ($HV_{0,05}$ - 50 g de carga por 15 s) mostrando a variação de microdureza na área em relação a micrografia para amostras soldada com a) Ar puro e b) Ar+2%N_2 como gases de proteção.



a)



b)

Fonte: autor da tese.

5.4 Porosidade e massa específica

5.4.1 Análise por imersão

Para análise da porosidade total e massa específica foi utilizado o método de Arquimedes para a zona solidificada do AID. A Tabela 5.6 destaca os valores em % de porosidade em que foi identificado quantidade similar de porosidade total na ZS das amostras soldadas dentro dos limites de incertezas. As massas específicas calculadas pelo método de Arquimedes, para ambas amostras soldadas, apresentaram valores maiores que a massa específica da amostra calculada para o MB.

Tabela 5.6 - Medidas de porosidade e massa específica da zona solidificada de AID com diferentes condições de soldagem.

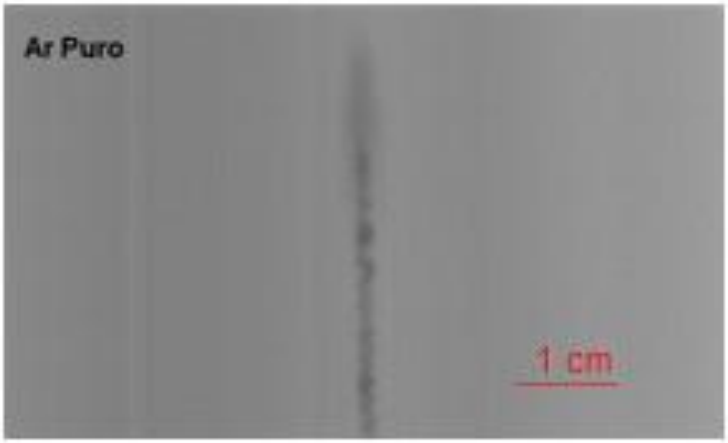
Amostra	Porosidade aberta	Porosidade fechada	Porosidade total	Massa específica ($g.cm^{-3}$)
	PA %	PF %	PT %	
Como recebido	-	-	-	7,8 ± 0,3
Metal de Base	-	-	-	7,2 ± 0,4
#6 Ar puro	1,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	7,7 ± 0,4
#7 Ar+2%N_2	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	2,4 ± 0,1	7,6 ± 0,4

Fonte: autor da tese.

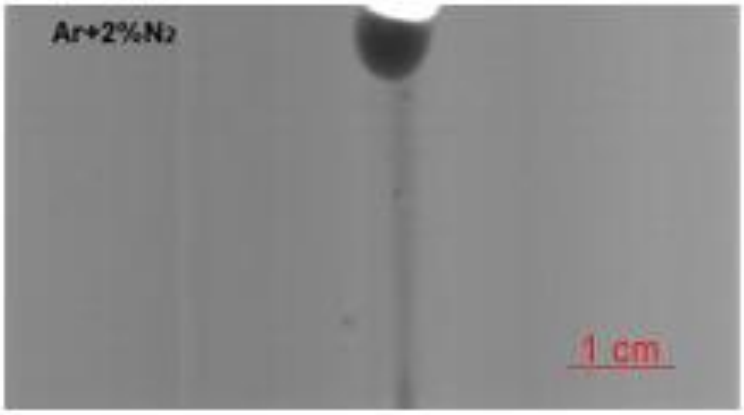
5.4.2 Radiografia das soldas

Através da caracterização radiográfica digital de materiais (*scanner* por raios X) das chapas soldadas foi possível observar macroscopicamente a zona solidificada das amostras soldadas com Ar puro e Ar+2%N_2. A Figura 5.26 a) mostra a ZS com maiores defeitos devido o processo de soldagem utilizando Ar puro com gás de proteção e purga. Para a soldagem com Ar+2%N_2 e Ar puro como gás de purga, a zona solidificada se mostra menos afetada pelo processo de soldagem, conforme é visto na Figura 5.27 b).

Figura 5.26 - Avaliação da zona solidificada (ZS) por radiografia digital das amostras soldadas com a) Ar puro e b) Ar+2%N_2.



a)



b)

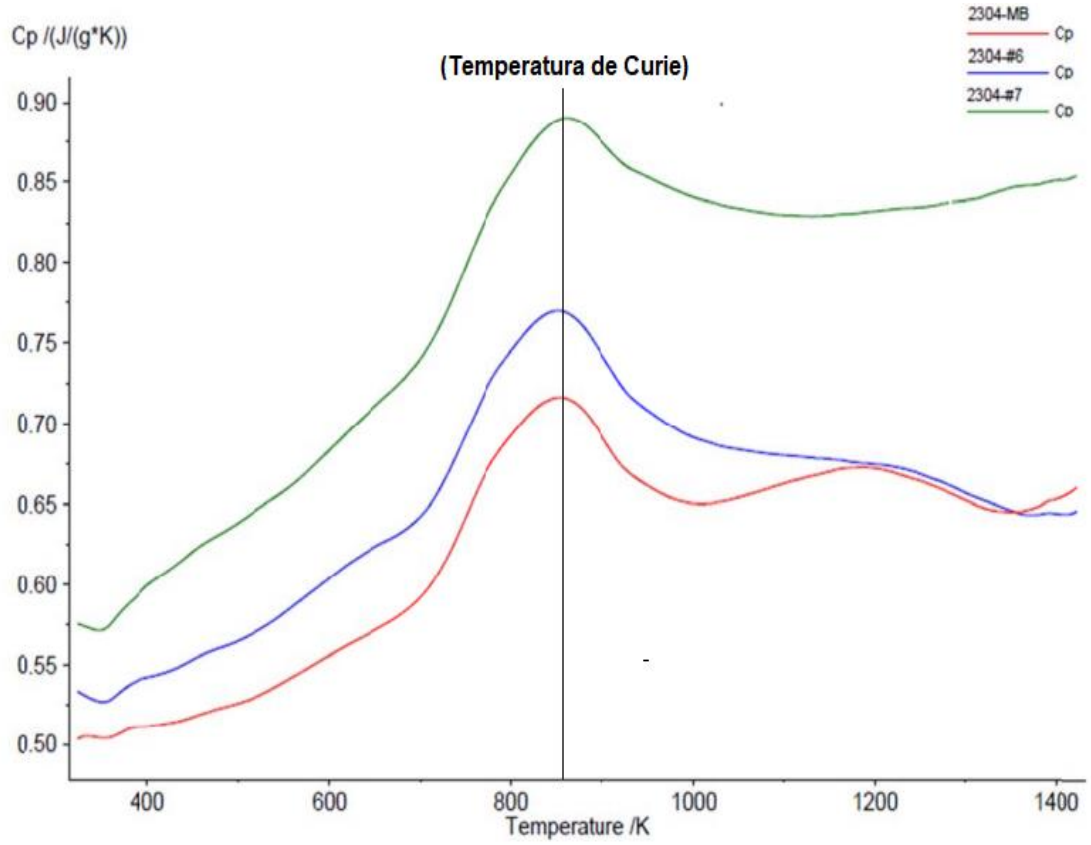
Fonte: autor da tese.

5.5 Calor específico (C_p)

A Figura 5.27 apresenta curvas de calor específico em função da temperatura, obtidos após as análises de DSC *(differential scanning calorimetry)* para as amostras do MB e ZS das soldagens no AID UNS S32304. É possível observar um expressivo aumento do calor específico com o aumento da temperatura até a temperatura de Curie (873 K) que é a temperatura limite em que uma substância perde suas propriedades

ferromagnéticas tornando-se paramagnética (Abas e Taieh, 2015). Após o este pico de temperatura, foi observado uma diminuição dos valores de Cp em altas temperaturas com exceção da amostra soldada com Ar+2%N_2 que apresenta uma leve inclinação positiva entre 1100 K e 1400 K. Em torno desta temperatura, para ligas de AID é comum a precipitação de fase sigma (σ) que é nucleada e cresce após longo tempo em altas temperaturas durante tratamento térmico. A precipitação de fase σ pode ser representada por uma reação eutetóide ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) onde a fase ferrita é transformada em fase σ que é enriquecida em Cr e Mo, e a fase γ_2 (austenita secundária) pelo qual pode ter uma redução nas quantidades de Cr e Mo (Bettini, et al, 2014). Assim, sugere-se que o comportamento de C_p observados para amostra #7 (Ar+2%N_2) tenham relação com o efeito da adição de N_2 no gás de proteção levando a possível formação de austenita secundária γ_2 e de fase σ após 1100 K.

Figura 5.27 - Análise de calor específico Cp das amostras da ZS soldada com Ar puro (2304-#6), Ar+2%N_2 (2304-#7), MB (2304-MB).



Fonte: autor da tese.

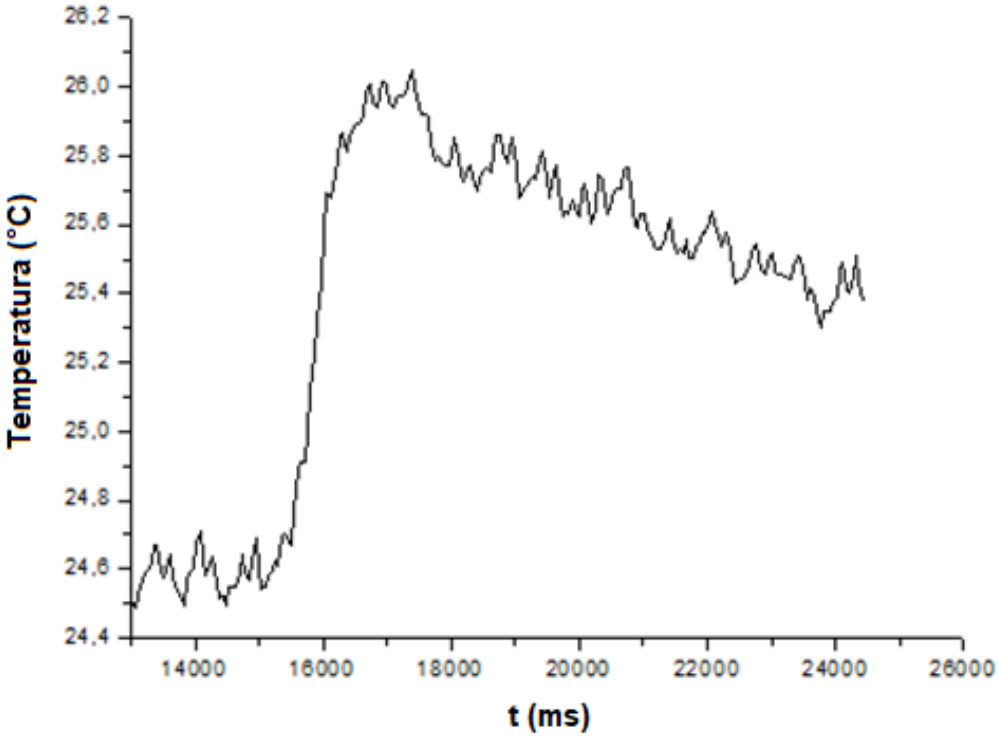
Observa-se por meio destes resultados que a soldagem provoca um

aumento do calor específico do AID UNS 32304. Para dados em torno de 323 K e 373 K, ou seja, próximos à temperatura ambiente, o AID UNS S32304 apresentam calor específico cerca de 0,53 J.(gK)$^{-1}$ para soldagem com Ar puro e 0,57 J.(gK)$^{-1}$ para Ar+2%N_2 como gás de proteção. Para o metal de base, foi obtido calor específico de 0,50 J.(gK)$^{-1}$ e para o metal como recebido temos C_p igual a 0,45 J.(gK)$^{-1}$. Estas informações serão utilizadas para obtenção da condutividade térmica da zona solidificada e interpretação do comportamento térmico da junta soldada. A utilização de pequena quantidade de amostras leva a uma taxa de erro de cerca de 3 % a 5 % de todos os valores de calor específico.

5.6 Difusividade térmica das soldas

Para as medidas de difusividade térmica utilizando o método de flash laser, as amostras soldadas foram estudadas em três regiões diferentes: a zona solidificada (ZS), a zona afetada pelo calor (ZAC) e MB. Na Figura 5.28, é mostrado o aumento de temperatura obtido pelo método de pulso de energia, através zona fundida da amostra soldada com Ar puro como gás de proteção.

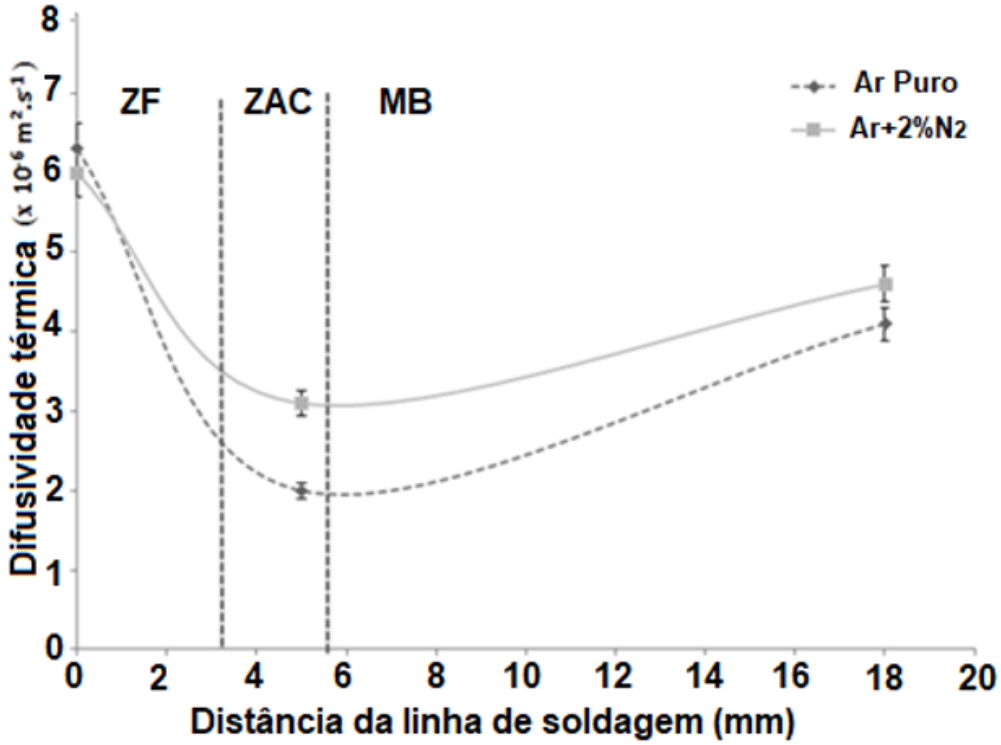
Figura 5.28 - Transiente de temperatura medido com método flash laser na zona fundida do aço inoxidável duplex UNS S 32304.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 5.29 é possível observar o comportamento da difusividade térmica pós-soldagem para ZS, ZAC e MB das amostras soldadas. Foi identificado na zona fundida uma variação da difusividade térmica de 4 x10^{-6} $m^2.s^{-1}$ para cerca de 6 x10^{-6} $m^2.s^{-1}$ em ambas amostras soldadas. Na ZAC, a alteração da difusividade também foi observada. Determinou-se valores menores que 4,0x10^{-6} $m^2.s^{-1}$ para o processo de soldagem com Ar + 2%N_2, sendo este o valor do α para o material como recebido. As regiões distantes das zonas afetadas termicamente convergiram com para este valor medido para a amostra como recebida. Este valor de 4,2 x10^{-6} $m^2.s^{-1}$ também foi obtido por Abas e Taieh (2015) para a difusividade térmica do aço inoxidável duplex UNS S32304 à temperatura ambiente, o que valida o aparato experimental utilizado neste trabalho.

Figura 5.29 - Difusividade térmica pós-soldagem GTAW pulsado para cada região a partir do centro do cordão de solda.



Fonte: autor da tese.

As barras de erro para o método flash laser estão entre 2% e 5% que são estabelecidos por efeitos já previstos na Norma ASTM E1461-01.

A partir dessa variação de difusividade térmica detectada propõem-se a determinação da condutividade térmica da região soldada para caracterização completa das propriedades térmicas da região da soldada.

5.6.1 Condutividade térmica na junta soldada

Com a determinação da difusividade térmica experimentalmente é possível alcançar também condutividade térmica. A partir da equação 3.26, e levando em conta os valores obtidos para difusividade térmica α, medidas de calor específico c_p juntamente com a determinação da massa especifica ρ foi possível determinar a condutividade térmica σ_t da zona solidificada para amostras soldadas e como recebidas.

Tabela 5.7 - Massa específica, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica da zona solidificada (ZS), metal de base e como recebida para as amostras avaliadas.

Amostras AID UNS S32304	**ρ (g.cm^{-3})**	**c_p (J.(g.K)$^{-1}$)**	**α (m.s^{-2})**	**σ_t (W.(m.K)$^{-1}$)**
Como recebido	7,80 ± 0,16	0,45± 0,01	4,30 ± 0,09	15,09 ± 0,52
MB	7,18 ± 0,14	0,50± 0,01	4,10 ± 0,08	14,82 ± 0,37
ZS Ar puro	7,71 ± 0,21	0,53± 0,01	6,30 ± 0,13	25,91± 0,64
ZS Ar+2%N_2	7,66 ± 0,19	0,57± 0,01	6,01 ± 0,12	26,44± 0,66

Fonte: autor da tese.

A Tabela 5.7 apresenta a relação entre as propriedades termofísicas das amostras com as incertezas relativas. O aumento de condutividade térmica na ZS foi observado para ambas amostras soldadas. De maneira similar, Abas (2006) observou o aumento de condutividade térmica em função da temperatura para uma liga de AID 25%Cr6%Ni, utilizando a mesma equação para condutividade ($\sigma_t = \alpha c \rho$), a partir de medidas de difusividade térmica por MFL. Além disso, mostrou que por meio da determinação de α é possível propor um modelo de predição para a condutividade térmica em função da temperatura para estas ligas.

Os resultados das soldagens GTAW pulsada autógena com gás de purga realizadas para as amostras de AID UNS 32304 (ver Figura 5.3), provocaram mudanças na condutividade térmica da ZS comparáveis à condutividade de aços inoxidáveis ferríticos. Esta maior quantidade de ferrita

na ZS, sugere maior influência desta fase sobre os resultados da Tabela 5.7. De fato, os aços inoxidáveis ferríticos (AISI 444 e AISI 439) apresentam condutividade térmica em torno de 24,4 $W.m.K^{-1}$ e 26,3 $W.m.K^{-1}$, sendo que os aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 326) possuem condutividade térmica menor, em torno de 16,4 $W.m.K^{-1}$ e 18,7 $W.m.K^{-1}$ (ASM Handbook, 1994). Apesar das inúmeras diferenças entre os aços inoxidáveis ferríticos para aços inoxidáveis duplex, suas propriedades térmicas possuem algumas características similares devido aos resultados do aumento da quantidade de fase ferrita na ZS observados principalmente nas Figuras 5.15 a 5.17 com a Tabela 5.7. Abas e Taieh (2015), estudaram a relação da quantidade de fase ferrítica e a difusividade térmica de cinco aços inoxidáveis duplex, incluindo o UNS S32304, por tratamento térmico. Apesar do tratamento não ter alcançado altas temperaturas (1373 K) os autores observaram pequeno aumento de cerca de 18% da difusividade térmica com aumento de 10% da quantidade de ferrita para o AID UNS S32304.

Embora a soldagem com Ar+2%N_2 como gás de proteção tenha apresentado efeito austenitizante sobre a ZS, a fase ferrítica ainda é predominante (63% de fase δ e 37% de fase γ). Assim, a transmissão de calor na zona solidificada dos AID apresenta alterações e podem se correlacionar com o aumento da quantidade de fase ferrítica e baixa porosidade total (% PT) entre 2,0 % e 2,5 %, seguido pelo aumento da massa específica (ver Tabela 5.6) calculada nesta região da chapa soldada.

6 CONCLUSÃO

Através do ciclo térmico de soldagem foi possível determinar as temperaturas do aço inoxidável duplex a distâncias bastante próximas da poça de fusão. A maior temperatura de pico para a amostra soldada com adição de N_2 no gás de proteção não implicou diretamente sobre grandes taxas de resfriamento. As maiores taxas de resfriamento foram encontradas para a soldagem com Ar puro.

O rápido resfriamento tem relação direta com a quantidade de fase austenítica. A quantidade de austenita diminuiu consideravelmente para ambas as amostras, conforme é previsto pelo diagrama de Schaeffler e medido por análises de imagens. Para a amostra soldada com Ar puro, os grãos de ferrita nas três direções observadas são maiores e a austenita intragranular e de borda de grãos menores do que com a soldagem utilizando a mistura Ar puro e N_2 no gás de proteção.

As concentrações de Cr, Ni, Mo, e N na zona solidificada foi largamente alterada para ambas as amostras. A precipitação Ni e N_2 devido ao rápido resfriamento provoca segregação de austenita na sua borda de grão, enquanto o Cr e Mo são concentrados na ferrita. Por fim, constatou-se uma interessante diminuição da distribuição do N nos grãos da zona fundida para ambas as amostras.

A adição de N_2 no gás de proteção aumentou a dureza da zona solidificada. A zona afetada pelo calor também exibiu um aumento de microdureza. Comparando com o Ar puro como gás de proteção a adição de 2% de N_2 como gás de proteção promoveu maior aumento de dureza na zona afetada pelo calor levado principalmente pelo o aumento da fase austenitica para esta amostra. Além disso, o aumento de formação de componentes microestruturais sob influência da mistura gasosa de Ar-N_2 também foi verificada e corroboram com o aumento da dureza na ZS.

O aumento da difusividade térmica bem como da condutividade térmica na zona solidificada pode ser relacionado com o aumento da fase ferrítica e a

diminuição da porosidade total na região soldada. Não é possível concluir interferência do gás de proteção nos resultados das propriedades térmicas estudadas.

Mesmo com alto grau de agressividade dos ciclos térmicos de soldagem sobre a peça, o AID não apresentou grande variações em sua difusividade térmica, mantendo-se também boa proporção de fase α/γ quando utilizado adequado gás de proteção no processo de soldagem. O comportamento das propriedades térmicas observadas nas regiões soldadas juntamente com componentes microestruturais observadas, alcançaram resultados adequados de segurança cumprindo os requisitos desejáveis de projeto.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Estudar a corrosão por pite nos grãos de ferrita e austenita secundária comparara-las com os resultados de PREN.
- Utilizar modelagem computacional para simular o efeito da soldagem nas propriedades térmicas de chapas finas de aços duplex.
- Variar o gás de proteção e de purga bem como a energia de soldagem e compará-las com os resultados obtidos neste trabalho
- Estudar a tensões residuais por difração de raios X e difração de nêutrons nas chapas soldadas.
- Aplicação dos testes da norma CNEN-NE 5.01 com base nas condições ótimas avaliadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS, R. H. A.; TAIEH, N. K. Experimental study of the thermal diffusivity and heat capacity concerning some duplex stainless steel. **Khwarizmi Engineering Journal**, v. 11(2), p. 51-61, 2015.

Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC) Resolução RBAC 175; **Transporte de Artigos Perigosos em Aeronaves Civis**, 2009.

Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAq) Resolução 1765; **Norma de Procedimentos Para o Trânsito Seguro de Produtos Perigosos por Instalações Portuárias Situadas Dentro ou Fora da Área do Porto Organizado**; Brasil, 2010.

Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT); Resolução 420, de 12 de fevereiro de 2004; **Regulamento do Transporte de Produtos Perigosos**; Brasil, 2004.

ALVAREZ-ARMAS I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering***,* v.1, p.51-57, 2008.

APERAM SOUTH AMERICA. *Ficha técnica: aço inoxidável duplex, Duplex UNS 32304.* Disponível em: <http://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/biblioteca/Duplex-UNS-32304-Aço-Inoxidável-Duplex.pdf> Acesso em: Jan. de 2019.

AQUINO A. R.; VIEIRA, M. M. F.; Molibdênio-99, crise e oportunidade, **Scientific American Brazil**, Duetto Editorial; ed. 98, 2010.

ARAÚJO, E. B. D; LAVINAS, T.; COLTURATO, M. T.; MENGATTI, J.; Quality assurance in radiopharmaceutical production. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 44(1), p 1-12, 2008.

ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. Ed. Davies, J. R., ASM International, USA, p. 291, 1994.

ASTM E1245-E. *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*, 2016.

ASTM E1461-01**. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method.** ASTM INTERNATIONAL, v. 88, 2001.

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.

BABA, T.; ONO, A. Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements. **Measurement Science and Technology**, IOP Publishing, v. 12, n. 12, p. 2046, 2001.

BERMAN, R.; MACDONALD, D. K. C. The thermal and electrical conductivity of copper at low temperatures. In: **Proc. of the Royal Society of London A:**

Mathmatics, Physics and Engineering Sciences. The Royal Society, p. 122-128, 1952.

BETTINI, E., KIVISÄKK, U., LEYGRAF, C., PAN, J. Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: influence of quenched-in and isothermal nitrides. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 9(1), 61-80, 2014.

BRANDI, S. D., E SCHÖN, C.G. A Thermodynamic Study of a Constitutional Diagram for Duplex Stainless Steels. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion** v. 38, i. 3, p. 268-275, 2017.

BRASIL, **Lei complementar nº 140, de 8 de dezembro de 2011**. Altera a legislação sobre cooperação ambiental entre União, Estados, distrito federal e municípios. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 8 dez. 2011.

BRASIL, Marinha do. NORMAM-01/DPC. **Normas da autoridade marítima para embarcações empregadas na navegação em mar aberto**. Portaria n° 45/DPC, de 11 de maio de 2005. Diário Oficial da União (DOU) de 27 de junho de 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, **Instrução normativa IBAMA nº 5, de 9 de maio de 2012**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA desenvolve e implanta o Sistema Nacional de Transporte de Produtos Perigosos para o controle expresso no artigo 7º, incisos XXIV e XXV, da Lei Complementar nº 140/2011.

BRIIESCH, P. *Phonons: Theory and Experiments I*. Springer Ser. Solid-State Sci., vol. 34 Springer, Berlin, Heidelberg, 1982.

CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o índice de fluxo à fusão e a função da distribuição de cisão de cadeia durante a degradação termo-mecânica do polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 294-298, 2006.

CHANDRA, R. *Introdutory Physics in Nuclear Medicine*. 4 ed. Philadelphia: Lea & Febiger, p. 9-23, 43-53, 141-155, 157-170, 1992.

CHARLES, J. CHEMELLE, P. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. **8th Duplex Stainless Steels Conference**, Beaune, 2010.

CHEN, L.; TAN, H.; WANG, Z.; LI, J.; JIANG, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. ***Corrosion Science***, 58, p. 168–174. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.018>, 2012.

CIONE, F. C.; RIZZUTTO, M. A.; SENE, F. F.; SOUZA, A. C.; BETINI, E. G.; ROSSI, J. L. The shielding against radiation produced by powder metallurgy with tungsten copper alloy applied on transport equipment for radio-pharmaceutical products**. INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2015**, São Paulo. Anais INAC 2015, São Paulo: Comissão Nacional de Energia Nuclear. p. 9.3, 2015.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); **Resolução 237, de 19 de dezembro de 1997**; Procedimentos e Critérios para o Licenciamento Ambiental.

Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Disponível em: <http://www.senado.leg.br/atividade/const/con1988/con1988_atual/ind.asp> Acesso em: 2 de jul. de 2018.

COSTA, C. M. L. *Acordo Nuclear Brasil-Alemanha (1975).* Centro de Pesquisa e Documentação de História Contemporânea do Brasil. Fundação Getulio Vargas CPDOC- FGV. Rio de Janeiro. 2017. Disponível em: < https://cpdoc.fgv.br/producao/dossies/FatosImagens/AcordoNuclear> Acesso em: 19 jan. 2019.

DANTAS, V. *Uma Crise Anunciada: pode faltar molibdênio-99 em 2016*. **Brasil Nuclear**, Informativo da Associação Brasileira de Energia Nuclear; p. 11, n. 42, 2014.

DEEM, H. W.; WOOD, W. D. Flash thermal-diffusivity measurements using a laser. **Review of Scientific Instruments**, v. 33, n. 10, p. 1107, 1962.

DENARI, G. B. *Contribuições ao Ensino de Análise Térmica*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2013.

DRISCOLL, K.L. **Radioactive materials packaging (RAMPAC) database**. United States: University of Arizona Nuclear Engineering Dept, 1988.

EGHLIMI, A.; SHAMANIAN, M.; RAEISSI, K. Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process. **Surface and Coatings Technology**, 244, p. 45-51, 2014.

EL-SIBAIE, M. *Certificate 0562/B (U) For Package Design Approval – Revision 2 for GANUK Model GA-01*. German Authority US Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration; Washington, DC, 2010.

EURO INOX. *The European Stainless Steel Association*. Disponível em: <.http://www.euroinox.org/technical_tables/index.php.> Acessado em 20 jul. 2016.

European Atomic Energy Community, Food And Agriculture Organization of the United Nations, International Atomic Energy Agency, International Labour Organization, International Maritime Organization, OECD Nuclear Energy Agency, Pan American Health Organization, United Nations Environment Programme, World Health Organization, *Fundamental Safety Principles,* IAEA *Safety Standards Series No. SF-1*, IAEA, Vienna (2006).

FAÊDA, K. C. M.; LAMEIRAS, F.S.; CARNEIRO, L. S. S.; CAMARANO, D. M.; FERREIRA, R. A. N. Caracterização térmica de dióxido de urânio pelo método flash laser de 23 C a 175 C. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, 2010.

FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag Wien, New York, 1988.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, International Atomic Energy Agency, International Labour Organisation, OECD Nuclear Energy Agency, Pan American Health Organization, World Health Organization, *International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Safety Series No. 115*, IAEA, Vienna,

1996.

FRANCIS, R**.** Discussion on an influence de sigma-phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel. **British Corrosion Journal**. v. 27, n. 4, p. 319-20,1992.

GIRALDI, C.P.S. *Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.* Dissertação de mestrado, Escola politécnica da USP, 2001.

GRAY, P. *Importance of Nuclear Medicine Products*. In: INMM WORKSHOP ON

GRONG, OYSTEIN. *Metallurgical modelling of welding*. The Institute of Materials, London,1994

GROSSI, P.A. *Metodologia para Avaliação de Incerteza na Medição de Propriedades Termofísicas pelo Método Flash Laser: Método de Monte Carlo aplicado a modelos dinâmicos de saída multivariável*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

GUNN, R.N., **Duplex Stainless Steels – Microstructure, Properties and Applications,** Abington Publishing, England, 2003.

GUSTAFSSON, S. E. Transient Hot Strip techniques for measuring thermal conductivity and thermal diffusivity. **The Rigaku Journal**, v. 4, n. 1-2, p. 16-28, 1987.

HARA, D. H. S. *Seleção de Materiais para Embalado de Transporte de Mo-99.* 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

HARA, D. H. S.; FIORE, M.; LUCCHESI, R. F.; MANCINI, V. A.; ROSSI, J. L. **Materials selection for a transport packaging of Mo-99,** In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2015, São Paulo. Anais INAC 2015, São Paulo: Comissão Nacional de Energia Nuclear, p. 7, 2015.

HOSSEINI, V. A.; KARLSSON, L.; HURTIG, K.; CHOQUET, I., ENGELBERG, D., ROY, M. J., KUMARA, C. A novel arc heat treatment technique for producing graded microstructures through controlled temperature gradients. **Materials & Design**, 121, p.11-23, 2017.

HOSSEINI, V. A.; WESSMAN, S.; HURTIG, K.; KARLSSON, L. Nitrogen loss and effects on microstructure in multipass TIG welding of a super duplex stainless steel. **Materials & Design**, 98, p. 88-97, 2016.

IMOA. *Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels, Associação Internacional do Molibidênio*, 2ª Edição, Londres, 2010.

INOUE, Y., KIKUCHI, M. Present and future trends of stainless steel for automotive exhaust system. **High-Temperature**, 950(88), 750, 2003.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Advisory Material for the IAEA ***Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material***, IAEA *Safety Standards Series No. TS-G-1.1* (Rev. 1), IAEA, Vienna, 2008.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY***, Compliance Assurance for the Safe Transport of Radioactive Material***, IAEA Safety Standards Series No. TS-G-1.5*,* IAEA, Vienna, 2009.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, ***Planning and Preparing for Emergency Response to Transport Accidents Involving Radioactive Material***, IAEA *Safety Standards Series No. TS-G-1.2 (ST-3)*, IAEA, Vienna, 2002.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, ***Radiation Protection Programmes for the Transport of Radioactive Material***, IAEA *Safety Standards Series No. TS-G-1.3*, IAEA, Vienna, 2007.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, ***Regulations for the safe transport of radioactive material: specific safety requirements*****, IAEA *Safety Standards Series** No.* No. SSR-6, IAEA, Vienna, 2012.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, ***The Management System for the Safe Transport of Radioactive Material***, IAEA *Safety Standards Series No. TS-G-1.4*, IAEA, Vienna, 2008.

JIANG, Y., TAN, H., WANG, Z., HONG, J., JIANG, L., LI, J. Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints. **Corrosion Science**, 70, p. 252–259. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.037, 2013.

JOO, Y.; PARK, H.; CHAE, H.; LEE, J.; BAIK, Y. Measurements of thermal diffusivity for thin slabs by a converging thermal wave technique. **International Journal of Thermophysics**, v. 22, n. 2, p. 631-643, 2001.

KLEMENS, P. G. Thermal conductivity and lattice vibrational modes. **Solid State Physics**, v. 7, p. 1-98, 1958.

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. 171-178, 1992.

KUBICAR, L.; BOHAC, V. *Development of Methods for Measuring Thermophysical Parameters of Materials*. Bratislava: Slovak University of Technology, 1999.

LIANG-FU LOU***. Introduction to Phonons and Electrons.*** World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.

LIN, Y.; CHEN, P., Effect of nitrogen content and retained ferrite on the residual stress in austenitic stainless steel weldments, **Materials Science and Engineering A.** v.307, p. 165–171, 2001.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel.* Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2005.

LONDOÑO, A. J. R. *Precipitação de Fases Intermetálicas na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex.* Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MACHADO, C. S. C. *Perfis de tensão residual do aço duplex UNS S32304 submetido a diferentes processos de soldagem TIG e condições de tratamento térmico.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo,

Vitória, 2015.

MARQUES, P. V.; MODENESI, P J.; BRACARENCE, A. Q.; *Soldagem: Fundamentos e Tecnologia.* 3ª edição. Editora UFMG. Belo Horizonte, 2011.

MARTINS, M. CASTELETTI, L. C. Obtenção e caracterização dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. **Fundição e Serviços***,* v. 17, p. 108-119, 2007.

MILAGRE, M. X. *Perfis de Tensão Residual do Aço Duplex uns 32304 Submetido á Processo de Soldagem TIG e Diferentes Condições de Tratamento Térmico de Tempera.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

MODENESI, P. J. *Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Austeníticos*. Coleção Tecnologia da Soldagem, Osasco-SP, Editora SENAI, v 1, 2001.

MUTHUPANDI, V.; BALA SRINIVASAN, P.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S. Effect of nitrogen addition on formation of secondary austenite in duplex stainless steel weld metals and resultant properties. **Science and Technology of Welding and Joining,** v. 9, i. 1, p. 47-52, 2004.

NETZSCH - **Dynamic Mechanical Analyzer** - DMA 242 - Instruction Manual, 1998.

NILSSON, J-O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, 8.8, p. 685-700, 1992.

Norma CNEN-30.1 - **Termo de Referência. Controle da Atividade de Transporte de Materiais Radioativos no Brasil**; Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN); Rio de Janeiro, SP, Brasil; 2007.

Norma CNEN-NE 5.01 - **Termo de Referência. Resolução 13/88**. **Transporte De Materiais Radioativos**. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN); agosto, 1988.

NUNES, G. W.; BRUNO, N. C.; INOJOSA, F. C. P.; DE MACEDO, R. F.; DIAS, CINTIA M. DIAS.; AMORIM, M. N.; **Nota técnica conjunta IBAMA-CNEN 01/2013**. Base para a reformulação do termo de referência para o controle da atividade de transporte de materiais radioativos e operacionalização do sistema nacional de transporte de produtos perigosos, 2013.

OKUMURA, T.; TANIGUCHI, C. *Engenharia de Soldagem e Aplicações*. LTC. Rio de Janeiro, 1982.

PADILHA, F. A. *Licenciamento de Instalações Radiativas*; *Termo de Referência Norma CNEN NN 6.02 - CNEN* , Rio de Janeiro, RJ, Brasil; 2014. Disponível em: < http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm602.pdf> Acesso em: 15 de jan. de 2019.

PAIVA, T. C. C.; MARTINS, T. R. B.; SOUZA, G. C.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M; FONSECA, M. C; CARDOTE, F. I. Análise da influência do gás de purga na raiz de juntas soldadas pelo processo GTAW em aço inoxidável superduplex UNS S32750. **Soldagem & Inspeção**, 19(2), p.125-133, 2014.

PALÁCIO, F. O. *Estudo do Efeito de Parâmetros do Processo GTAW Pulsado na Resistência à Corrosão Intergranular e por Pite do Aço Inoxidável Duplex*

UNS S32304. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2011.

PARKER, W.J.; JENKINS, R.J.; BUTLER, C.P.; ABBOTT, G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 9, p.1679-84,1961.

POORHAYDARI, K.; PATCHETT, B. M.; IVEY, D. G. Estimation of cooling rate in the welding of plates with intermediate thickness. **Welding Journal**, v. 84, n. 10, p. 149-155, 2005.

RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 8, p. 1575-1597, 2003.

REBELLO, J. M. A., MATTOS, O. R., NUNES, F. C., MATOS, T. F., SALUSTIANO, A. Z., SANTOS, N. B., MOTA, R. *Aços duplex e superduplex: estado da arte*. Rio de Janeiro: COOPETEC Fundação, 2006.

REDUCING THE RISK FROM RADIOACTIVE AND NUCLEAR MATERIALS, 2009, Albuquerque. Anais eletrônicos Albuquerque: INMM, 2009 *apud* HARA, D. H. S. Seleção de Materiais para Embalado de Transporte de Mo-99. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

ROBERTS, S. Optical properties of copper. **Physical Review**, v. 118, n. 6, p. 1509, 1960.

RUIZ, A.; FUENTES-CORONA, K. J.; LÓPEZ, V. H.; LEÓN, C. A. Microstructural and ultrasonic characterization of 2101 lean duplex stainless steel welded joint. **Applied Acoustics**, 117, p. 12-19, 2017.

SANTOS, S. **Ministro visita fábrica de radiofármacos do Ipen** – Site do MCTI. IPEN,2012. Seção Notícias. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2533&campo=1735 . Acesso: Jan. 2019.

SEPE, M. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. By T. Hatakeyama and FX Quinn (National Institute of Materials and Chemical Research). John Wiley & Sons: Chichester, 1994.

SIDLES, P.; DANIELSON, G. Thermal diffusivity of metals a thigh temperature. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 25, n. 1, p. 58–66, 1954.

SOUZA, J. A. *Análise comparativa de arames TIG usados para soldagem do aço inoxidável supeduplex UNS S32750*. 2009. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

TADA, Y.; HARADA, M.; TANIGAKI, M.; EGUCHI, W. Laser flash method for measuring thermal conductivity of liquids—application to low thermal conductivity liquids. **Review of Scientific instruments**, v. 49, n. 9, p. 1305-1314, 1978.

TAHAEI, A.; PEREZ, A. F. M.; MERLIN, M.; VALDES, F. A. R.; GARAGNANI, G. L. Effect of the Addition of Nickel Powder and Post Weld Heat Treatment on

the Metallurgical and Mechanical Properties of the Welded UNS S32304 Duplex Stainless Steel. **Soldagem & Inspeção**, 21(2), p.197-208, 2016.

TAN, H., WANG, Z., JIANG, Y., HAN, D., HONG, J., CHEN, L., LI, J. Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0M NaCl. **Corrosion Science**, 53(6), 2191-2200.

TOTTEN, G. E.; BATES, C. E.; CLINTON, N. A. **Handbook of Quenchants and Quenching Technology**. ASM international, 1993.

TSENG, K. H.; CHOU, C. **The effect of pulsed GTA welding on the residual stress of a stainless steel weldment**, Journal of Materials Processing Technology, v.123.3, p. 346-353, 2002.

TURQUETI, R. F. **Determinação Experimental da difusividade e condutividade térmicas de materiais porosos pela técnica de pulso de energia**. São Paulo: Dissertação de Mestrado, 1979.

TYE, R. P. **Thermal conductivity**. London: Academic Press, v. 2, p.185-239, 1969.

VAN DEN BERG, G. J. **The electrical resistance of potassium, tungsten, copper, tin and lead at low temperatures**. Physica, v. 14, n. 2, p. 111-138, 1948.

VAROL, I. **Microstructure/Property Relationships in the Weld Heat Afected Zone of Duplex stainless Steels. Columbus (OH**), Dissertation (Ph.D.) - Department of Welding Engineering, The Ohio State University. p. 261, 1992.

WESTIN, E.M.; JOHANSSON, M.M., PETTERSSON, R.F.A.; **Effect of nitrogen-containing shielding and backing gas on the pitting corrosion resistance of welded lean duplex stainless stee**l LDX 2101® (EN 1.4162, UNS S32101), ***Welding World.*** 57, p.467-476, 2013.

WILMS, M.E.; GADJIL, V.J.; KROUGMAN, J.M; KOISTER, B.H. **The effect of σ- phase precipitation at 800 °C on the mechanical properties of a high alloyed duplex steel.** Materials at high temperatures, v 9, n. 3, pp 160-66, 1991.

M.YOUSEFIEH, M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. **Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method**. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, I, 3, p. 782-788, 2011.

ZHANG, Z.; JING, H.; XU, L., HAN, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, J. **Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints.** Applied Surface Science, *394*, p. 297-314, 2017.

ZHANG, Z.; JING, H.; XU, L.; HAN, Y.; ZHAO, L.; ZHOU, C. **Effects of nitrogen in shielding gas on microstructure evolution and localized corrosion behavior of duplex stainless steel welding joint.** Applied Surface Science, *404*, p. 110-128. 2017.

ZIMAN, J. M.; **Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena**

in Solids. Oxford University Press, 1960.

ZOLLE, I. Technetium-99m pharmaceuticals. **Preparation and quality control in Nuclear Medicine.** Viena: Springer, p.345, 2007.

ZUCATO, I.; MOREIRA, M. C.; MACHADO, I. F.; LEBRÃO, S. M. G. **Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850 °C**. *Materials Research*, 5(3), 385-389, 2002.

ANEXO A - Ensaios para embalados

Trecho extraído da norma CNEN-NE 5.01.

A4. ENSAIOS PARA EMBALADOS

A4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS

A4.1.1 Antes dos ensaios, a amostra do embalado deve ser examinada de modo a identificar possíveis defeitos ou danos, incluindo os seguintes:

a) divergência com relação ao projeto;

b) defeitos de construção;

c) corrosão e outras deteriorações; e

d) distorção de características.

A4.1.2 O *sistema de contenção* do *embalado* deve estar claramente especificado.

A4.1.3 As características externas da amostra do embalado devem estar claramente identificadas de modo a tornar simples e precisas as referências a quaisquer partes da amostra.

A4.2 ENSAIOS PARA DEMONSTRAR A CAPACIDADE DE RESISTÊNCIA EM CONDIÇÕES NORMAIS DE TRANSPORTE

A4.2.1 Disposições Gerais

A4.2.1.1 As amostras devem ser submetidas aos seguintes ensaios, na ordem indicada:

a) ensaio de jato de água;

b) ensaio de queda livre;

c) ensaio de empilhamento; e

d) ensaio de penetração.

A4.2.1.2 Pode-se empregar uma única amostra para todos os ensaios citados em A4.2.1.1, desde que:

a) intervalo de tempo entre o ensaio com o jato de água e os demais seja tal que a água possa embeber a amostra o máximo possível, sem que a parte externa da amostra fique apreciavelmente seca;

b) na ausência de qualquer evidência em contrário, o intervalo de tempo deve ser considerado como sendo de 2 horas se o jato de água é aplicado simultaneamente nas quatro direções; e

c) caso o jato de água seja aplicado sucessivamente nas quatro direções, não há necessidade de se considerar um intervalo de tempo.

A4.2.2 Ensaio de Jato de Água

A amostra deve ser submetida a um jato de água que simule uma chuva com uma

precipitação de aproximadamente 5 cm por hora, durante, no mínimo, 1 hora.

A4.2.3 Ensaio de Queda Livre

A amostra deve cair, em queda livre, sobre um alvo, conforme especificado em A3.2.1, de modo a sofrer o máximo de dano com relação aos aspectos de segurança a serem ensaiados, de acordo com os seguintes requisitos: a) a altura da queda, do ponto mais inferior da amostra até a superfície superior do alvo, deve ser, no mínimo, igual àquela estabelecida na Tabela XIV;

Tabela XIV. Distância de queda livre para ensaio de embalados em condições normais de transporte.

Massa do embalado M (kg)	Distância de queda livre (m)
M < 5000	1,2
5000 ≤ M < 10000	0,9
10000 ≤ M <15000	0,6
M ≥ 15000	0,3

b) para embalados contendo material físsil, o ensaio deve ser precedido por uma queda livre de 30 cm em cada canto ou, no caso de embalado cilíndrico, em cada quarto das arestas circulares;

c) para embalados de madeira ou de fibras aglomeradas com massas inferiores a 50 kg, uma amostra distinta deve ser submetida a uma queda livre de 30 cm em cada um dos cantos; e

d) para embalados cilíndricos de fibras aglomeradas com massa inferiores a 100 kg, uma amostra distinta deve ser submetida a uma queda livre de 30 cm em cada quarto das arestas circulares.

A4.2.4 Ensaio de Empilhamento

A menos que a forma da embalagem não permita empilhamento, a amostra deve ser submetida a uma carga de compressão igual a maior das duas seguintes: a) a equivalente a 5 vezes a massa do embalado real; ou

b) a equivalente a 13 kPa (0,13 $kgf.cm^{-2}$) multiplicada pela área da projeção vertical do embalado (em cm^2).

A carga de compressão deve ser aplicada uniformemente aos dois lados opostos da amostra, um dos quais é a base sobre a qual o embalado repousa normalmente.

A4.2.5 Ensaio de Penetração A amostra deve ser colocada sobre uma superfície rígida, plana e horizontal que não deve se deslocar significativamente durante o ensaio a ser realizado mediante os seguintes procedimentos:

a) uma barra de aço com uma massa de 6 kg e com uma extremidade hemisférica com 3,2 cm de diâmetro é deixada cair, com o seu eixo verticalmente orientado,

no centro da parte mais frágil da amostra, de modo que, caso a barra penetre suficientemente na amostra, esta atinja o sistema de contenção; as deformações da barra devem ser desprezíveis após o ensaio; e

b) a altura de queda da barra de aço, da sua extremidade inferior até a superfície externa da amostra, deve ser de 1 cm.

A4.2.6 Ensaios Adicionais para *Embalados Tipo A* Projetados para Gases e Líquidos.

Uma ou mais amostras distintas devem ser submetidas a cada um dos seguintes ensaios, a menos que possa ser demonstrado que, para a amostra em questão, um dos ensaios é mais rigoroso; neste caso, uma das amostras deve ser submetida ao ensaio mais rigoroso:

a) Ensaio de Queda Livre

A amostra deve cair, em queda livre, sobre um alvo, conforme especificado em A3.2.1, de modo a sofrer o máximo de dano; a altura de queda da parte mais inferior da amostra até a superfície superior do alvo deve ser de 9 m; e

b) Ensaio de Penetração

A amostra deve ser submetida ao ensaio estabelecido em A4.2.5, exceto que a altura de queda deve ser de 1,7 metros.

A4.3 ENSAIOS PARA DEMONSTRAR A CAPACIDADE DE RESISTÊNCIA EM CONDIÇÕES ACIDENTAIS DE TRANSPORTE

A amostra deve ser submetida aos efeitos cumulativos resultantes dos ensaios estabelecidos em A4.3.1 e A4.3.2, nesta ordem; após os ensaios, a amostra em questão, ou uma amostra distinta, deve ser submetida ao ensaio de imersão estabelecido em A4.3.3 ou, conforme aplicável, ao ensaio estabelecido em A4.4.

A4.3.1 Ensaio Mecânico

O ensaio mecânico consiste de três ensaios de queda livre distintos: cada amostra deve ser submetida às quedas aplicáveis, conforme estabelecido na subseção 6.5, alínea b), da Norma; a ordem de submissão a esses ensaios deve ser tal que, após o ensaio mecânico, a amostra fique de tal modo danificada que, no ensaio térmico que se seguirá, seja produzido o máximo de dano:

a) Queda I

A amostra deve cair sobre um alvo conforme especificado em A3.2.1, de modo a sofrer o máximo de dano, de uma altura de 9 m do ponto mais inferior da amostra até a superfície superior do alvo;

b) Queda II

I - a amostra deve cair sobre uma barra de aço rigidamente fixada perpendicularmente no alvo conforme especificado em A3.2.1, de modo a sofrer o máximo de dano;

II - a altura da queda, do ponto de impacto na amostra até a superfície superior da barra, deve ser de 1 m; a barra deve ser de aço doce, com 20 cm de comprimento e possuir uma seção circular com 15 cm ± 0,5 cm de diâmetro, deve-se utilizar uma barra mais comprida quando for possível produzir um dano maior;

III - a extremidade superior da barra deve ser plana e horizontal, e a sua aresta

deve ser arredondada com um raio não superior a 6 mm.

c) Queda III

I – a amostra a ser submetida a um ensaio dinâmico de esmagamento deve ser posicionada no alvo conforme especificado em A3.2.1, de modo a sofrer um máximo de dano quando sujeita ao impacto de uma massa de 500 kg em queda livre de uma altura de 9 m; e

II - A massa deve consistir de uma placa sólida de aço doce, quadrada, com 1 m de lado, e deve cair horizontalmente sobre a amostra; a altura da queda a considerar é a distância entre a superfície inferior da placa e o ponto mais superior da amostra.

A4.3.2 Ensaio Térmico

O ensaio térmico deve-se desenvolver do seguinte modo:

a) envolver completamente a amostra a ser ensaiada, exceto para um sistema de suporte simples, num fogo resultante da combustão de um combustível hidrocarbonado com ar, durante 30 minutos, em condição ambiental suficientemente calma para prover um coeficiente de emissividade média, no mínimo, igual a 0,9;

b) a temperatura média da chama deve ser de 800 ºC e a fonte de combustível deve se estender, horizontalmente, além da superfície externa da amostra, no mínimo 1 m, e, no máximo 3 m; a amostra deve ser posicionada a 1 m de distância da superfície da fonte;

c) pode-se empregar qualquer outro ensaio cujas características térmicas sejam equivalentes às citadas em a) e b);

d) após cessar a aplicação do calor externo, a amostra deve resfriar naturalmente, e qualquer combustão de materiais da mesma deve prosseguir naturalmente;

e) para fins de demonstração, o coeficiente de absorção superficial deve ser de 0,8, ou igual ao valor comprovado do embalado nas condições de exposição ao fogo acima citadas; o coeficiente de convecção deve ser igual àquele justificado pelo projetista caso o embalado fosse exposto ao fogo com as características citadas;

f) com relação às condições iniciais do ensaio térmico, a demonstração da conformidade deve ser realizada considerando-se a hipótese de que o embalado estava a uma temperatura de equilíbrio ambiental de 38 ºC; os efeitos da radiação solar podem ser desprezados antes e durante o ensaio, mas devem ser levados em consideração na subseqüente avaliação da resposta do embalado.

A4.3.3 Ensaio de Imersão em Água

A amostra deve ser imersa sob uma camada de água com, no mínimo, 15 m de altura, durante um período mínimo de 8 horas, numa posição capaz de acarretar o máximo de dano. Para fins de demonstração, uma pressão manométrica externa no mínimo igual a 150 kPa (1,5 $kgf.cm^{-2}$) deve ser adotada.

A.4.6 VERIFICAÇÃO DA INTEGRIDADE DO SISTEMA DE CONTENÇÃO E DA EMBALAGEM

Após a realização dos ensaios estabelecidos em A4.2, A4.3 e A4.5, deve-se:

a) identificar e registrar defeitos e danos;

b) verificar se a integridade do sistema de contenção e da blindagem está de acordo com as exigências estabelecidas na seção 6 desta Norma para os embalados ensaiados; e

c) verificar a validade das hipóteses estabelecidas na subseção 6.6 desta Norma para um ou mais embalados contendo material físsil, com relação à configuração mais reativa, ao grau de moderação desse material físsil e a qualquer vazamento.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
http://www.ipen.br

O IPEN é uma Autaquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universiade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.