



Julio Cesar Spadotto

**Estabilidade Microestrutural da Liga 33
(Cr-Fe-Ni-N) e seu Potencial para ser
submetida a Soldagem por Fusão**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo
Co-orientador: Prof. Marcos Venícius Soares Pereira

Rio de Janeiro
Março de 2015



Julio Cesar Spadotto

**Estabilidade Microestrutural da Liga 33
(Cr-Fe-Ni-N) e seu Potencial para ser
submetida a Soldagem por Fusão**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marcos Venicius Soares Pereira

Co-orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof^a. Ivani de Souza Bott

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof^a. Marília Garcia Diniz

Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ

Dra. Suzana Bottega Peripolli

Centro de Tecnologia SENAI Solda – RJ

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 de março de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Julio Cesar Spadotto

Graduado em Física pela Universidade Estadual de Londrina (UEL) em 2012.

Ficha Catalográfica

Spadotto, Julio Cesar

Estabilidade Microestrutural da Liga 33 (Cr-Fe-Ni-N) e seu Potencial para ser submetida a Soldagem por Fusão/ Julio Cesar Spadotto ; orientador: Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo ; co-orientador: Marcos Venícius Soares Pereira. – 2015.

131 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2015.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de materiais – Teses. 2. Superliga. 3. Estabilidade microestrutural. 4. Soldagem. 5. Precipitação. 6. Microscopia eletrônica e microanálise. I. Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo. II. Pereira, Marcos Venícius Soares. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedicado a meus avós, Plácido e Leonilda,
Otávio (“*in memoriam*”) e Rosa, e para meus pais,
Antonio e Marilisa pelo apoio e pela confiança.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Guillermo Solórzano, pelo apoio, confiança, incentivo, cooperação e pela sugestão do tema.

Ao meu co-orientador, Prof. Marcos Venicius, pela sua disponibilidade.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao LabNano-CBPF, na figura do Prof. André L. Pinto pela disponibilidade dos instrumentos de microscopia eletrônica. Em especial à pesquisadora e colega de grupo de pesquisa, Cilene Labre, pelo treinamento nos microscópios.

Ao Prof. Sidnei Paciornik e ao Dr. Marcos Henrique pelo acesso ao Laboratório de Processamento Digital de Imagens – LPDI da PUC-Rio.

Ao Centro de Tecnologia SENAI Solda – RJ, em particular à Dra. Suzana B. Peripolli.

Ao técnico do CBPF, Fernando pela disponibilidade da realização dos processos de soldagem.

Aos técnicos Henrique e Yuri, do Laboratório de Análise Térmica- LAT (PUC-Rio) e Asafe do LMTT, da PUC-Rio pelo auxílio prestado.

À técnica Paula do Laboratório de Química do CBPF pelo auxílio prestado.

À Dra. Natasha M. Suguinho e aos demais colegas do Laboratório NanoMat – PUC-Rio, Liying Liu, Cilene e Vivian pelo apoio e amizade.

Aos Professores, funcionários e colegas da PUC pelo conhecimento transmitido e auxílio durante os dois anos de mestrado.

Em especial, um agradecimento à minha companheira, amiga, namorada Naiara pela dedicação, carinho, amor e principalmente paciência nas horas mais difíceis desta trajetória.

E sem esquecer-se do Prof. Pedro Henrique Arruda Aragão (UEL) e da Prof^a. Célia G. T. J Andrade (UEL) que acreditaram em mim num período que poucos acreditavam. Muito obrigado.

Novamente um agradecimento à minha família que mais do que ninguém sabe o quanto foi difícil essa conquista. Em especial ao Tio Adilson e sua esposa Débora, minha Tia Marisa, meus irmãos Diego e Inglaesa. E novamente aos meus pais pela confiança depositada em minha pessoa. Obrigado.

Resumo

Spadotto, Julio Cesar; Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo (Orientador); Pereira, Marcos Venicius Soares (Co-orientador). **Estabilidade Microestrutural da Liga 33 (Cr-Fe-Ni-N) e seu Potencial para ser submetida a Soldagem por Fusão**. Rio de Janeiro, 2015. 131 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho estuda a estabilidade microestrutural da liga 33 (Cr-Fe-Ni-N) em condições de trabalho, tendo em vista o desempenho das suas juntas soldadas em projetos industriais. Amostras desta liga seguiram um procedimento previamente programado de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento isotérmico a 700°C e 900°C durante 1h, 10h e 100h. Nestas condições, foram identificados a ocorrência dos fenômenos de precipitação homogênea e heterogênea convencional, assim como da precipitação descontínua. A elucidação da cinética desta última é de particular interesse em virtude do efeito negativo nas propriedades mecânicas e desempenho de diversas ligas metálicas como elemento estrutural. Posteriormente, o material como recebido foi submetido ao processo de soldagem TIG autógena. Amostras da junta soldada passaram pelos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento isotérmico a temperatura de 700 C° durante 1 h, 10 h e 100 h, além de uma amostra ter sido envelhecida diretamente pós-soldagem durante 100h na temperatura de 700 °C. A caracterização microestrutural do material, a partir da condição como recebido, após tratamentos térmicos, como soldado e tratamentos térmicos pós-soldagem, foi realizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão convencional (MET) e na modalidade transmissão/varredura (STEM). Sempre que possível, microanálise qualitativa dos diferentes elementos micro estruturais foi levada a efeito por espectroscopia de dispersão de energia característica de raios-x (XEDS) acoplada ao MEV e ao MET/STEM. Foram realizados ensaios de microdureza para avaliar os efeitos da soldagem e dos tratamentos térmicos em todas as condições do material. Os resultados demonstram que tanto os precipitados homogêneos, heterogêneos em contornos de grão como as colônias de precipitação descontínuas são ricos em Cr. Nesta última, caracterizada por uma estrutura lamelar crescendo cooperativamente com a migração dos contornos de

grão de alto ângulo, os precipitados lamelares parecem ter incorporado nitrogênio por difusão intergranular, formando Cr_2N . Este fenômeno foi também detectado na junta soldada após envelhecimento direto a 700°C durante 100h. Os resultados dos ensaios de dureza mostram o endurecimento por precipitação na liga 33 envelhecida em ambas as temperaturas utilizadas, diferentemente da junta soldada que apresentou discreta alteração de microdureza, mesmo após os tratamentos térmicos aplicados.

Palavras-chave

Superliga; Estabilidade Microestrutural; Soldagem; Precipitação; Microscopia Eletrônica e Microanálise.

Abstract

Spadotto, Julio Cesar; Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo (Advisor); Pereira, Marcos Venícius Soares (Co-Advisor). **Microstructural Stability of Alloy 33 (Cr-Fe-Ni-N) and its Potential to be submitted to Fusion Welding Operations**. Rio de Janeiro, 2015. 131 p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work studies the microstructural stability of alloy 33 (Fe-Cr-Ni-N) aiming at improving the performance of welded joints under in working conditions. Samples of this alloy followed a previously programmed procedure of homogenization and isothermal aging heat treatment at 700 °C and 900 °C for 1h, 10h and 100h. Under these conditions, the occurrence of homogeneous and heterogeneous conventional precipitation, as well as the discontinuous precipitation phenomena, were identified. The elucidation of the kinetics of the latter is of particular interest because of the well-known negative effect on the mechanical properties and performance of the several alloys applied as structural component. Subsequently, the as-received material was submitted to TIG welding process. Samples of the weld joints followed the same heat treatment schedule of homogenization and isothermal aging temperature of 700 °C for 1h, 10h and 100h. In addition, a welded sample was directly aged at this temperature for 100h at 700 °C. Microstructural characterization of the material, from the as received condition, to all post-heat treatment, as-welded and post-welding conditions was performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy, in the conventional (CTEM) and scanning/transmission (STEM) modes. Whenever possible, qualitative microanalysis of different microstructural elements was carried out by characteristic x-ray energy dispersive spectroscopic (XEDS) coupled to SEM and TEM/STEM. Micro-hardness tests were conducted to evaluate the effects of welding and heat treatment on the materials under all above mentioned conditions. The results demonstrate that both the homogeneous and heterogeneous precipitates at grain boundary as well as colonies of discontinuous precipitation are rich in chromium. In the latter, characterized by a lamellar structure growing cooperatively with high angle grain boundary migration, the lamellar precipitates

appear to have nitrogen incorporated by inter granular diffusion mechanism, forming Cr_2N . This phenomenon was also detected in the welded joint aged at 700 °C for 100 h. The results of the hardness tests show the precipitation hardening effect on the alloy aged at 33 at both temperatures, contrary to the welded joints where no significant change in micro-hardness were detected even after the application of heat treatments.

Keywords

Superalloys; Microstructural Stability; Welded joints; Precipitation; Electron Microscopy and Microanalysis.

Sumário

1. Introdução	24
2. Revisão da literatura	26
2.1 A liga 33	26
2.1.1 Propriedades mecânicas da liga 33	27
2.1.2 Resistência à corrosão da liga 33	28
2.1.3 Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga 33 como soldada	30
2.2 Processo de soldagem por fusão	30
2.2.1 Soldagem TIG	31
2.3 Metalurgia de soldagem TIG	34
2.3.1 A junta soldada	34
2.3.1.1 Zona Termicamente Afetada	35
2.3.1.2 Ciclo Térmico e Repartição Térmica	36
2.3.2 Solidificação da poça de fusão	37
2.3.3 Super-resfriamento constitucional	38
2.4 Efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento	41
2.4.1 Endurecimento por precipitação	41
2.4.2 Precipitação homogênea e heterogênea	43
2.4.3 Precipitação descontínua	45
2.4.3.1 Mecanismos de iniciação de PD	47
2.4.3.2 Mecanismos de crescimento de PD	51
2.4.3.3 Cinética de crescimento da PD	53
3. Procedimento Experimental	56
3.1 Material utilizado	56
3.2 Preparação das amostras	56
3.3 Processo de soldagem	57
3.4 Tratamentos térmicos	58
3.4.1 Tratamentos térmicos da liga como recebida	59
3.4.2 Tratamentos térmicos da junta soldada	59
3.5 Técnicas de caracterização micro/nanoestrutural	60
3.5.1 Microscopia Óptica	61
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	61
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
3.6 Ensaios de microdureza Vickers	65
3.7 Calculo da taxa de crescimento da PD	66

4. Resultados e Discussão	67
4.1 Evolução microestrutural	67
4.1.1 Liga como recebida	67
4.1.2 Liga pós-tratamentos térmicos	68
4.1.3 Junta soldada	95
4.1.4 Junta soldada após tratamentos térmicos	99
4.2 Ensaio de Microdureza	109
4.2.1 Microdureza da junta soldada e pós-tratamentos térmicos	110
4.2.2 Microdureza da liga 33 como recebida e pós-tratamentos térmicos	113
5. Conclusão	119
6. Sugestões de Trabalhos Futuros	121
7. Referências Bibliográficas	123
8. Anexo	127

Lista de Figuras

Figura 1 – Resistência mecânica e limite de escoamento da liga 33 e de outros materiais com aplicações similares [3,10].	28
Figura 2 – Diagrama resistência ao impacto-Temperatura-Tempo da liga 33 na condição recozida [3,5].	29
Figura 3 – Esquema genérico mostrando o processo de soldagem por fusão [14].	32
Figura 4 – Ilustração do processo de soldagem TIG [16].	33
Figura 5 – Representação esquemática da junta soldada mostrando as 3 diferentes regiões geradas após a soldagem [17].	35
Figura 6 – Representação esquemática do ciclo térmico na soldagem em um só passe. Nesta figura, T_P representa a temperatura máxima atingida em um dado ponto; T_C representa a temperatura crítica do metal de base; t_C representa o tempo de permanência acima de T_C , Φ representa a velocidade de resfriamento; Δt representa o tempo de resfriamento entre duas temperaturas determinadas T_C e T'_C [14].	37
Figura 7 – Representação esquemática da seção transversal de uma junta soldada e sua relação com as temperaturas de pico. Nesta figura, A representa a ZF, B representa a ZTA e C representa o MB; T_P representa a temperatura de pico, T_F representa a temperatura de fusão do metal de base e T_C representa a temperatura crítica do metal de base [14].	38
Figura 8 – Esquema do crescimento epitaxial e competitivo durante a solidificação do metal de solda [12].	39
Figura 9 – Origem do subresfriamento constitucional à frente da frente de solidificação planar. (A) perfil de composição através da interface sólido/líquido durante a solidificação no estado estacionário;(B) a temperatura do líquido à frente da frente de solidificação segue a linha T_L . A temperatura liquidus de equilíbrio para o líquido adjacente à interface varia conforme T_E . O subresfriamento surge quando T_L está sob o gradiente crítico [18].	40
Figura 10 – (A) Diagrama de fases hipotético para uma liga endurecível por precipitação com composição C_0 ; (B) gráfico esquemático da temperatura em função do tempo mostrando tanto o tratamento térmico de solubilização como o tratamento térmico de precipitação para o processo de endurecimento por precipitação [adaptado de 23].	43
Figura 11 – Curva esquemática de envelhecimento mostrando o fenômeno de superenvelhecimento [24].	44

Figura 12 – Esquema mostrando a ocorrência de precipitação heterogênea nos contornos de grãos e precipitação homogênea no interior da matriz (indicado pela cor cinza) resultando numa região empobrecida de soluto [24].	45
Figura 13 – Diagrama esquemático da precipitação descontínua ocorrendo no contorno de grão (CG) e crescendo através da migração da frente de reação (FR) avançando sobre o grão supersaturado (α_0) deixando para trás uma matriz empobrecida (α) e lamelas de precipitados (β) [28].	46
Figura 14 – Perfil de concentração de soluto à frente da interface entre a região transformada, $C\alpha$ (à esquerda da linha vertical) e a não transformada, $C\alpha_0$ (à direita da linha): (A) reação controlada por difusão via contorno de grão (interfacial); e (B) reação controlada por difusão pela rede (volumétrica) [26].	47
Figura 15 – Esquema do mecanismo “purcker” de iniciação da precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull [adaptado de 34].	49
Figura 16 – Esquema do mecanismo de Fournelle e Clark para a iniciação da precipitação descontínua. Nesta figura, α representa a matriz empobrecida de soluto, α' representa a matriz original, β representa as lamelas de precipitados e a seta \rightarrow representa o contorno de grão em movimento [36].	51
Figura 17 – Mecanismo digm proposto por Solórzano e Lopes para a iniciação da precipitação descontínua. Nesta figura, α_0 representa a matriz original, α' representa a matriz empobrecida de soluto, β representa as fases precipitadas e v é a velocidade de propagação do contorno de grão [38].	52
Figura 18 – Mecanismo de crescimento em S segundo Fournelle [41].	53
Figura 19 – Mecanismo de crescimento em S resultando na dupla camada [42].	54
Figura 20 – Esquema da retirada de amostras da chapa da liga 33.	57
Figura 21 – Chanfro em “X” da junta soldada.	59
Figura 22 – Fotografia do forno tubular ao ar utilizado para a realização dos tratamentos térmicos.	59
Figura 23 – (A) - Fotografia da liga 33 na condição como soldada pelo processo TIG; (B) - indicação do local onde foi realizado o corte das tiras para os tratamentos térmicos.	60
Figura 24 – Fluxograma mostrando todos os tratamentos térmicos realizados.	61
Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura de pressão variável JEOL JSM -6490LV (LABNANO-CBPF).	63

Figura 26 – Microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F (LABNANO-CBPF).	64
Figura 27 – Diagrama de raios mostrando a geração de imagens nos modos (A) campo claro e (B) campo escuro no modo contraste por difração [46].	65
Figura 28 – Esquema da geração de imagens no modo STEM [46].	66
Figura 29 – Regiões de medição do perfil de microdureza vickers na junta soldada.	66
Figura 30 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos.	67
Figura 31 – Micrografia ótica em campo claro da liga 33 como na condição como recebida. Ataque químico: 10 ml HNO ₃ + 15 ml HCL + 10 ml C ₂ H ₄ O ₂ + glicerol.	68
Figura 32 – Micrografia ótica no modo DIC da liga 33 na condição como solubilizada a 1050°C durante 90 minutos. Ataque químico: 10 ml HNO ₃ + 15 ml HCL + 10 ml C ₂ H ₄ O ₂ + glicerol.	69
Figura 33 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 (A) após envelhecimento direto a 700°C durante 1 hora. O retângulo vermelho destaca precipitação heterogênea no contorno de grão e (B) após envelhecimento a 700 °C durante 1 h pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	70
Figura 34 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 após envelhecimento direto a 700°C durante 10 horas. Retângulo vermelho mostra a região onde a imagem da pd no canto inferior esquerdo foi obtida. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	71
Figura 35 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido diretamente a 700 °C durante 10 horas mostrando claramente o crescimento da pd pelo “mecanismo em S” descrito por Fournelle [43]. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	72
Figura 36 – Micrografia obtida ao mev por elétrons secundários da liga 33 após envelhecimento a 700°C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	73
Figura 37 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 horas. Retângulo em destaque no canto superior esquerdo mostrando a colônia de pd indicada pela seta vermelha. Setas amarelas mostrando a direção predominante de	

- crescimento das colônias de pd. Seta verde indica um produto do crescimento em dupla camada. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 74
- Figura 38 – (A) Micrografias por elétrons secundários da liga 33 envelhecida diretamente a 700°C durante 100 horas. (B) precipitados homogêneos distribuídos pela matriz, (C) e (D) colônias de precipitação descontínua. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 75
- Figura 39 – Colônias de precipitação descontínua geradas após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas. (A) colônia de PD crescendo com precipitados lamelares ordenadamente somente para um lado do contorno de grão; (B) colônia de PD crescendo desordenadamente com precipitados de diferentes morfologias, (C) colônia de PD crescendo pelo mecanismo DIGM. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 76
- Figura 40 – Pares de micrografias campo claro/campo escuro e seus respectivos padrões de difração obtidos por MET de precipitados homogêneos da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 h. Os círculos vermelhos nos padrões de difração indicam o spot selecionado para obter as imagens em campo escuro. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 77
- Figura 41 – Imagem de STEM/campo claro de um aglomerado de precipitados homogêneos crescidos de forma auto-catalítica no interior da matriz do da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 horas e respectivo mapeamento por XEDS dos elementos cromo (azul), ferro (rosa), níquel (vermelho), manganês (amarelo), molibdênio (verde). Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 78
- Figura 42 – Imagem de STEM/campo claro de precipitados heterogêneos no contorno de grão da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 horas e respectivo mapeamento por EDXS dos elementos cromo (azul), ferro (rosa), níquel (vermelho), manganês (amarelo), molibdênio (verde). Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 79
- Figura 43 – Micrografia em campo claro por MET do material envelhecido diretamente a 700 °C durante 100 horas mostrando uma colônia de PD no contorno de grão. A – grão original do início da PD; B – colônia de PD e sua frente de reação (FR) e o grão adjacente (C) sendo consumido pela PD e seus respectivos padrões de difração. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 80

- Figura 44 – Micrografia por MET em campo claro de uma colônia de PD; (A) padrão de difração do grão original e uma imagem de campo escuro obtida com o feixe difratado indicado pelo círculo vermelho evidenciando que a frente de reação é o contorno de grão; (B) padrão de difração da matriz/colônia de pd e uma imagem em campo escuro obtida pelo feixe difratado indicado pelo círculo vermelho evidenciando os precipitados lamelares da PD. No padrão de difração indicado pela letra B, os spots da matriz são mais afastados e os spots de difração dos precipitados são mais próximos entre si. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80 % metanol. 81
- Figura 45 – Imagem de STEM/campo claro da colônia de PD mostrada na Figura 43 e respectivo mapeamento por XEDS dos elementos cromo (azul), ferro (rosa), níquel (vermelho), manganês (amarelo), molibdênio (verde). Seta vermelha indica um precipitado homogêneo crescendo simultaneamente com as lamelas da PD. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 82
- Figura 46 – Micrografia ótica no modo campo claro da liga 33 (A) envelhecida diretamente a 900 °C durante 1 hora; (B) envelhecimento a 900 °C durante 1 hora pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 84
- Figura 47 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 (A) envelhecida diretamente a 900 °C durante 1 hora e (B) envelhecida a 900 °C durante 1 hora pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 85
- Figura 48 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 após envelhecimento direto a 900 °C durante 10 horas. O retângulo vermelho no canto superior esquerdo mostra em detalhes os precipitados heterogêneos no contorno de grão indicado na figura. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 86
- Figura 49 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido a 900 °C durante 10 horas pós-solubilizado. O retângulo vermelho no canto superior esquerdo mostra em detalhes de um contorno de grão onde ocorreu precipitação descontínua. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 87
- Figura 50 – Micrografia ótica em (A) campo claro e (B) campo escuro da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 10 horas após solubilização a 1050°C durante 90 minutos evidenciando o mecanismo de iniciação tipo DIGM. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 88

- Figura 51 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 10 horas após solubilização a 1050°C durante 90 minutos mostrando diferenças no desenvolvimento das lamelas de PD. Polimento e ataque eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 89
- Figura 52 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos, (1) espectro de XEDS pontual sobre o precipitado indicado pelo nº 1 e (2) espectro de XEDS pontual sobre o precipitado indicado pelo nº 2. Polimento e ataque eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 90
- Figura 53 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos mostrando uma colônia de PD e o local indicado pela seta vermelha onde foi realizada uma microanálise por XEDS em linha indicando que as lamelas da PD são ricas em Cr. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 91
- Figura 54 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida diretamente a 900 °C durante 100 horas. O retângulo vermelho mostra a variada morfologia dos precipitados homogêneos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 92
- Figura 55 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 100 horas após solubilização a 1050°C durante 90 minutos mostrando o material preenchido quase em sua totalidade por colônias de PD. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 92
- Figura 56 – Imagem de um precipitado com formato de agulha encontrado na liga 33 após envelhecimento direto a 900 °C durante 100 horas (A) STEM/campo claro e (B) STEM/campo escuro. Os números 1 e 2 mostram locais onde foram realizadas microanálise por XEDS. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 93
- Figura 57 – Imagem de STEM/campo claro de um precipitado homogêneo com interfaces facetadas no interior da matriz resultante do envelhecimento direto a temperatura de 900 °C durante 100 horas e seu respectivo mapeamento químico. Os pontos indicados pelos números 1 e 2 indicam locais onde foram realizadas microanálises por XEDS pontuais. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 94
- Figura 58 – Micrografia ótica da linha de fusão da seção transversal da junta soldada da liga 33. Ataque químico: 10 ml C₂H₄O₂ + 10 ml HCl + 15 ml HNO₃ + glicerol. 96

Figura 59 – Micrografias óticas no modo DIC da junta soldada da liga 33 na linha de fusão. Ataque químico: 10 ml C ₂ H ₄ O ₂ + 10 ml HCl + 15 ml HNO ₃ + glicerol.	97
Figura 60 – Micrografia da região de transição ZF/ZTA mostrando o crescimento de grãos colunares com orientação preferencial ao gradiente térmico da soldagem. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	98
Figura 61 – Micrografias do metal da solda da liga 33 mostrando as diferentes morfologias de solidificação. A – morfologia celular; B – morfologia celular-dendrítica e dendrítica; C – morfologia celular-dendrítica, celular e dendrítica; D – morfologia celular-dendrítica. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico + ataque químico: HCl + etanol + CuCL ₂ .2H ₂ O.	99
Figura 62 – Micrografia ótica no modo DIC da ZF após solubilização a 1050 °C durante 90 minutos obtida próximo a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10 % ácido oxálico.	100
Figura 63 – Micrografia ótica no modo DIC da ZF pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos obtida próximo a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10 % ácido oxálico.	101
Figura 64 – Micrografia por elétrons secundários da ZF após envelhecimento a 700 °C durante 1 hora pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	102
Figura 65 – Micrografia ótica em campo claro da ZF envelhecida a 700 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. O contraste preto indica a existência de precipitados nos contornos de grãos da ZF. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	103
Figura 66 – Micrografia ótica em campo claro da ZF envelhecida a 700 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	103
Figura 67 – Micrografia por elétrons secundários da ZF envelhecida a 700°C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	104
Figura 68 – Micrografia ótica no modo campo claro da junta soldada mostrando a interface ZF/ZTA envelhecido a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	105
Figura 69 – Micrografia por elétrons secundários da junta soldada mostrando a interface ZF/ZTA junta soldada envelhecida a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização mostrando a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.	105

- Figura 70 – Micrografia por elétrons secundários da ZF após envelhecimento a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos mostrando precipitados homogêneos na matriz e um contorno de grão contendo precipitação grosseira. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 106
- Figura 71 – Micrografia por elétrons secundários da junta soldada após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas. As setas vermelhas indicam colônias de PD. ZF – zona de fusão e ZTA – zona termicamente afetada. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 107
- Figura 72 – Micrografia por elétrons secundários da ZF mostrando colônias bem desenvolvidas de PD resultantes do envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 108
- Figura 73 – Micrografia por elétrons secundários da junta soldada após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas mostrando a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico. 110
- Figura 74 – Microdureza vickers da seção do topo e transversal da liga 33 na condição como recebida e envelhecida diretamente a temperatura de 700 °C e 900 °C durante 1 h, 10 h e 100 h. 111
- Figura 75 – Microdureza vickers da seção do topo e transversal da liga 33 na condição como recebida, solubilizada a 1050 °C durante 90 minutos e envelhecida pós-solubilização a temperatura de 700 °C e 900 °C durante 1 h, 10 h e 100 h. 112
- Figura 76 – Perfil de microdureza da junta soldada, pós-solubilização e pós-envelhecimento isotérmico a 700 °C durante 1 h, 10 h e 100 h. ZF – zona de fusão, LF – linha de fusão, ZTA – zona termicamente afetada. 115
- Figura 77 – Perfil de microdureza vickers da liga 33 como soldada. Preto – liga 33 como soldada; vermelho – liga 33 como soldada solubilizada a 1050°C durante 90 minutos e envelhecida a 700°C durante 100 horas e azul – liga 33 como soldada envelhecida a 700°C durante 100 horas. 117
- Figura 78 – Imagem em campo claro da liga 33 após envelhecimento direto a 700 °C durante 10 horas mostrando discordâncias em atividade. Nesta figura, (A) representa um grão com contorno incoerente de alto ângulo; as regiões indicadas pelas letras (B) e (C) pertence a um mesmo grão que contém a macla indicada pela letra (M). Os padrões de difração do grão A e das regiões (B) e (C) estão apresentados nas respectivas regiões. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol. 118

Figura 79 – Imagens em campo escuro da Figura 78 obtidas dos respectivos padrões de difração selecionando os spots indicado pelos círculos vermelhos.

119

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química nominal da liga 33 (%p.) [3].	27
Tabela 2 – Taxa de corrosão das ligas Inconel 625 e 600, ambas à base de Ni e da liga 33 em 50% NaOH a 180°C [8].	30
Tabela 3 – Comparação da resistência à corrosão localizada da liga 33 comparada com ligas à base de Ni e aços inoxidáveis em FeCl ₃ (10%) [Adaptado de 1,8].	30
Tabela 4 – Características de crescimento entre precipitação descontínua “típica” e “geral” [47,48].	55
Tabela 5 – Composição Química da Liga 33 (%p.) [49].	57
Tabela 6 – Parâmetros utilizados no processo de soldagem TIG manual.	58
Tabela 7 – Reagentes e condições utilizados para preparação metalográfica.	62
Tabela 8 – Velocidade de crescimento da precipitação descontínua medida nas condições envelhecida diretamente a 700 °C durante 10 e 100 horas e envelhecida a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos.	83
Tabela 9 – Resultados das microanálises pontuais por MET/STEM nos locais indicados pelos números 1 e 2 mostrados na Figura 55.	94
Tabela 10 - Resultados das microanálises pontuais por MET/STEM nos locais indicados pelos números 1 e 2 mostrados na Figura 56.	95
Tabela 11 – Valores de microdureza obtidos na ZF da junta soldada e na junta soldada pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos seguido de envelhecimento a 700 °C durante 1 h, 10 h e 100 h.	116

Lista de abreviações

ADF – Campo escuro anular (do inglês “Annular Dark Field”)

AWS – Sociedade americana de soldagem (do inglês “American Welding Society”)

BF – Campo Claro (do inglês “Bright Field”)

CBED – Difração de elétrons por feixe convergente (do inglês “Convergent Beam Electron Diffraction”)

DIC – Contraste de Interferência diferencial (do inglês “Differential Interference Contrast”)

DIGM – Migração do contorno de grão induzida por difusão ou Migração induzida por difusão do contorno de grão (do inglês “Diffusion Induced Grain Boundary Migration”)

EDM – Corte por eletroerosão (do inglês “electron discharge machining”)

XEDS –Espectroscopia de dispersão de energia característica de raios-x (do inglês “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”)

EELS - espectroscopia de perda de energia de elétrons (do inglês “Electron Energy-Loss Spectroscopy”)

FR – Frente da reação

GTAW – Soldagem a arco com gás tungstênio (do inglês “Gas Tungsten Arc Welding”)

HAADF – Campo escuro anular de alto ângulo (o inglês “High Angle Annular Dark Field”)

LF – Linha de fusão entre a zona fundida e a zona termicamente afetada

MET – Microscópio/Microscopia Eletrônica de Transmissão

MB – Metal de Base

MEV – Microscópio/Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscópio/Microscopia Ótica

PD – Precipitação Descontínua

SAD – Difração de área selecionada (do inglês “Selected Area Diffraction”)

STEM – Modalidade do MET em Transmissão/Varredura (do inglês “Scanning Transmission Electron Microscopy”)

TIG – Gás Inerte de Tungstênio (do inglês “Tungsten Inert Gas”)

TTT – Curvas Tempo-Temperatura-Transformação

UNS – Sistema de identificação unificado de ligas na América do Norte (do inglês “Unified Numbering System”).

ZF – Zona fundida da junta soldada

ZTA – Zona Termicamente Afetada da junta soldada

%p. – Porcentagem em peso

"Se soubéssemos o que estávamos fazendo,
isto não se chamaria pesquisa"

Albert Einstein

1. Introdução

É sabido que a indústria petroquímica e de gás enfrentam ambientes agressivos, que podem causar problemas de segurança nas operações industriais, impactos no meio ambiente e prejuízos financeiros, principalmente aqueles associados com corrosão nos materiais empregados em suas instalações e equipamentos. Sendo assim, atividades nestes ramos industriais exigem conhecimento profundo e um aperfeiçoamento constante na qualidade dos materiais utilizados, priorizando, principalmente, melhoras na resistência à corrosão e propriedades mecânicas. A busca de novos materiais com amplas aplicações decorrentes da composição química, propriedades mecânicas e estabilidade microestrutural em altas temperaturas sempre foi o objetivo. Neste contexto, durante as últimas décadas várias ligas foram desenvolvidas, em particular, a liga 33 com composição nominal de 33%p. Cr – 32%p. Fe – 31%p. Ni – 1.6%p. Mo – 0.6%p. Cu – 0.4%p. N. Esta liga com estrutura austenítica apresenta excelente resistência à corrosão em diversos meios agressivos e alta tenacidade, como será apresentada no capítulo 2.

Embora aplicações para a liga 33 já sejam conhecidas como elemento estrutural em indústrias nucleares, petroquímica, naval, aeroespacial, entre outras, um conhecimento aprofundado sobre a estabilidade microestrutural, principalmente aqueles decorrentes dos fenômenos de precipitação que ocorrem neste sistema ainda não foram bem elucidados. Já é conhecido que ocorrem tanto precipitação homogênea como precipitação descontínua simultaneamente após tratamentos térmicos de envelhecimento [1,2], porém um estudo mais aprofundado dos fenômenos de precipitação que ocorrem neste sistema se faz necessário.

Como o processo de soldagem em materiais estruturais multicomponentes acarreta numa complexa microestrutura devido à grande quantidade dos elementos de ligas constituintes, responsáveis estes pelas características resultantes na solidificação e precipitação de segundas fases. É imprescindível antes da aplicação da soldagem um conhecimento das suas transformações e parâmetros que possam vir a sofrer alterações, quando submetidos a variações em função de

tratamentos termomecânicos. Assim, o controle da microestrutura a partir do conhecimento das transformações de fases no estado sólido que ocorrem no material deve ser bem entendido. Ressaltamos que este aprofundamento no conhecimento microestrutural não é simples e não se esgota nesta dissertação.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade microestrutural da liga 33 submetida a tratamentos isotérmicos em temperaturas próximas ao que o processo de soldagem acarreta no material de base, sendo também avaliado o desempenho mecânico do material por ensaios de microdureza. Com um mínimo de informações adquiridas, o material foi também submetido ao processo de soldagem TIG. Após um conhecimento mínimo do material estudado foi possível correlacionar os resultados obtidos no processo de soldagem com os resultados obtidos a partir da evolução microestrutural após os tratamentos térmicos antes do processo de soldagem. Para isto, se fez necessário utilizar-se adequadamente de técnicas de caracterização microestrutural, tais como microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

2. Revisão da Literatura

2.1 A liga 33

A liga 33 tem uma matriz de estrutura austenítica cúbica de face centrada, estável de alto teor de Cr, desenvolvida na década de 90 a partir do sistema Cr-Fe-Ni-N. Seu desenvolvimento teve como objetivo a melhor combinação possível para uma excelente resistência à corrosão, alta resistência mecânica, elevada tenacidade e facilidade de transformação termomecânica [3-7].

Designada pelo nome de Nicrofer 3033 (UNS R20033) [3,5], a liga 33 possui composição química nominal (%p.) mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química nominal da liga 33 (%p.) [5].

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Mo	N	P	S
min.	30,0	31,0	bal.				0,3	0,5	0,35		
máx.	33,0	35,0		0,015	2,0	0,5	1,2	2,0	0,6	0,020	0,010

Metalurgicamente, sua excelente resistência à corrosão é devido ao alto teor de Cr combinado com Mo, Cu e N [3,4,6] e, ainda, o balanceado teor de Fe, Ni e Cr, que somados ao N intersticial solubilizado na matriz promove uma alta resistência mecânica. Tendo um alto teor de Cr e N, a liga 33 exibe um alto grau de estabilidade térmica o qual é atribuído à microestrutura austenítica e à composição balanceada da liga [6,7]. O Ni e o N entram na liga como estabilizadores da austenita [3,6,8]

Inicialmente, a liga 33 foi desenvolvida para suportar ambientes corrosivos em altas temperaturas para aplicação em plantas de recuperação de ácido sulfúrico altamente concentrado, sendo introduzida no mercado no ano de 1995. Com o passar dos anos, foi verificado que a liga 33 pode ser utilizada em diversos campos da indústria, com destaque para a indústria química, de gás, de refino e transporte de óleo, indústrias petroquímica, aeroespacial e naval, além do uso para o reprocessamento de combustível nuclear e em vasos de alta pressão na faixa de temperatura de -196 a 450 °C [3-9].

2.1.1 Propriedades Mecânicas da liga 33

Devido ao alto teor de N, a liga 33 apresenta um pequeno tamanho de grão (ASTM n° 5) na condição como recozida e, conseqüentemente, um alto limite de escoamento e excelente tenacidade [3]. Na Figura 1 são apresentados o limite de escoamento e a resistência à tração da liga 33 em comparação com aços inoxidáveis e ligas de níquel normalmente utilizados em ambientes que requerem um ótimo desempenho dos materiais aplicados. Somente a liga Inconel 625 possui valores superiores quando comparado com a liga 33 [3]. A ductilidade da liga 33 é similar à maioria dos aços inoxidáveis e mais alto que as ligas C-276 e Inconel 625, ambas à base de Ni [10].

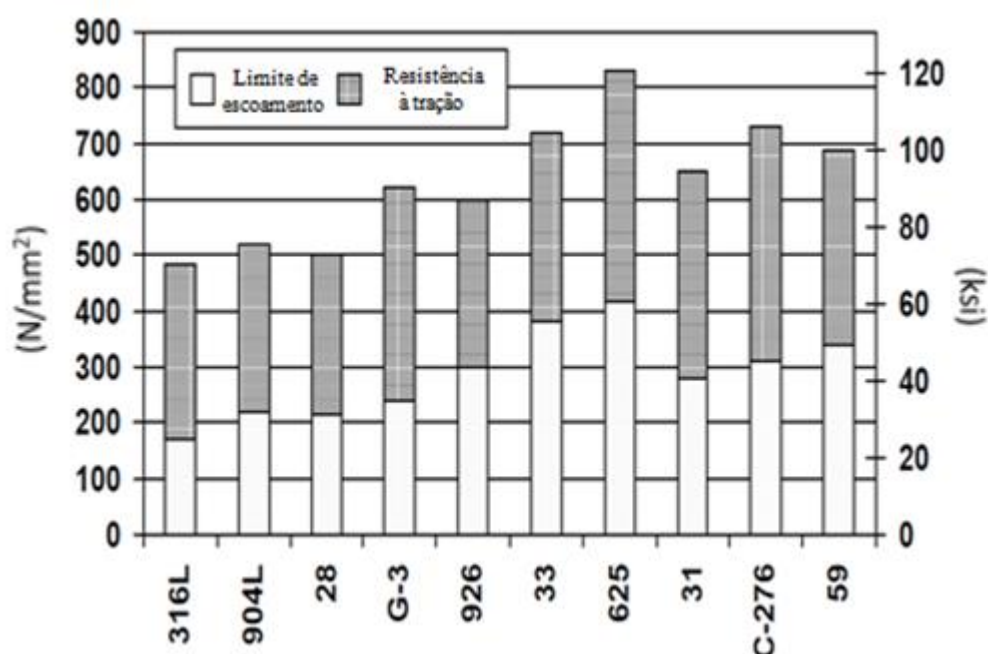


Figura 1 – Resistência mecânica e limite de escoamento da liga 33 e de outros materiais com aplicações similares [3,10].

Quando a liga 33 é submetida a envelhecimento na faixa de temperatura de 700°C a 900°C ocorre uma pequena perda na resistência ao impacto, perda essa associada a alguma precipitação de fase σ [3]. Na Figura 2 é mostrado o gráfico da perda de resistência ao impacto.

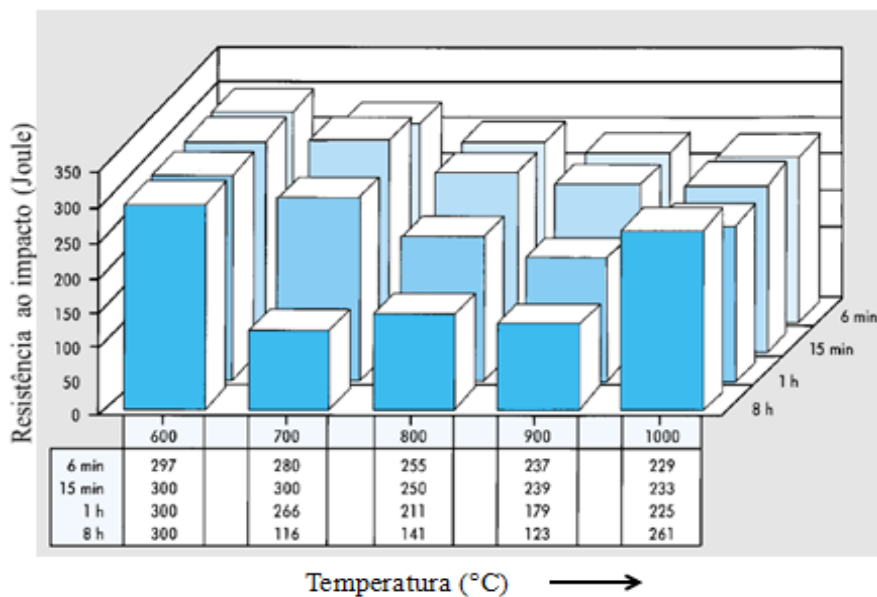


Figura 2 – Diagrama Resistência ao impacto-Temperatura-Tempo da liga 33 na condição recozida [3,5].

2.1.2 Resistência à corrosão da liga 33

O aumento no teor de Cr nos materiais aumentará sua resistência à corrosão devido à formação de uma camada protetora. Esta camada fortemente adesiva, sem defeitos e não condutora de íons separa o metal do meio agressivo, que com o aumento de Cr terá sua espessura aumentada.

Em testes laboratoriais realizados em ácido sulfúrico em condições variadas a liga 33 apresentou resistência à corrosão superior em relação ao aço inoxidável 310L, aço inoxidável super-austenítico 654 SMO, liga 28 à base de Ni e resistência à corrosão equivalente às ligas superferrítica 28Cr-4Ni-2Mo e C-276. Quando aplicada em campo na tubulação de uma planta de ácido sulfúrico, a liga 33 apresentou resistência à corrosão superior quando comparado aos aços inoxidáveis AISI 316Ti e 304, liga Incoloy 825 à base de Ni e ligas 690 e G-30, ambas à base de Ni ricas em Cr [3,10]. Além disso, apresenta superior resistência à corrosão sob tensão e menor taxa de corrosão em ácido nítrico azeotrópico quando comparado aos aços inoxidáveis 304L e 310L e a liga G-30 [3,8,10].

A liga 33 testada em laboratório não apresentou aumento significativo na taxa de corrosão em ácido nítrico na faixa de temperatura de 600 °C a 1000 °C durante tempos de 0 a 10 horas, além de não ter sido detectado corrosão

intergranular quando envelhecida até 100 horas na mesma faixa de temperatura[3,7,9,10]. Em misturas de ácidos nítrico e hidrófluorídrico em temperaturas variadas a taxa de corrosão da liga 33 foi menor em relação à liga 59, liga 31, liga 28, liga 690 e liga G-30 [3,8,10].

Quando testada em soluções alcalinas a liga 33 exibe excelente resistência à corrosão em NaOH com concentrações de 25% e 50% até o ponto de ebulição e em NaOH 70% a 170 °C [10]. A Tabela 2 apresenta os resultados para alguns materiais utilizados para a produção de NaOH. Foi observada que em ambas as ligas de Ni, Inconel 625 e Inconel 600, ocorrem à formação de uma camada rica em Ni em sua superfície tornando-as magnéticas [13].

Tabela 2 – Taxa de corrosão das ligas Inconel 625 e 600, ambas à base de Ni e da liga 33 em 50% NaOH a 180°C [10].

Material	Liga Inconel 625	Liga Inconel 600	Liga 33
Duração do teste (dias)	35	35	153
Taxa de corrosão (mm/ano)	0,639	0,021	0,088
Espessura da camada superficial (µm)	300	20-30	0

A Tabela 3 apresenta a resistência à corrosão localizada em FeCl₃ (10%) da liga 33 e de outras ligas à base de Ni e aços inoxidáveis.

Tabela 3 – Comparação da resistência à corrosão localizada da liga 33 comparada com ligas à base de Ni e aços inoxidáveis em FeCl₃ 10% [Adaptado de 3,10].

	Liga 316L	Liga 904L	Liga 28	Liga Inconel G-3	Liga 926	Liga 33	Liga Inconel 625	Liga 31	Liga C-276	Liga 59
PRE*	24	37	38	46	47	50	51	54	69	76
CPT*	15	45	60	70	70	85	77.5	>85	>85	>85

* PRE – Resistência equivalente por pite (do inglês “PittingResistanceEquivalent”)

PRE = %Cr + 3.3 Mo + 30.N – Quanto maior o valor, maior a resistência à corrosão por pite

* CPT – Resistência equivalente por fenda (do inglês “CriticalCreviceTemperature”)

2.1.3 Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga 33 como soldada

Segundo Köhler e colaboradores [6,7] a tenacidade ao impacto da zona termicamente afetada a 1 mm da linha de fusão de uma junta de 15 mm de espessura soldada pelo processo TIG autógena foi 282 J/m^2 . Não ocorrendo degradação na ductilidade quando comparado com o valor do metal de base que foi de 280 J/m^2 , sendo que no metal de solda foi de 172 J/m^2 . No mesmo artigo afirma-se que a resistência à ruptura tanto do metal de solda como do metal de base diminui com o aumento da temperatura de tratamentos térmicos de 100 até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que somente à temperatura ambiente a resistência à ruptura do metal de solda foi maior que o metal de base.

O limite de escoamento (0,2%) na temperatura ambiente da liga 33 como soldada foi de 556 N/mm^2 , sendo superior quando comparado com o metal de base que foi de 420 N/mm^2 . A resistência à tração da junta soldada foi de 760 N/mm^2 , tendo diminuído menos que 5% do valor do metal de base que foi de 787 N/mm^2 [6,7].

A temperatura crítica de pite da junta soldada sem metal de adição foi reduzida apenas em $10 \text{ }^\circ\text{C}$ quando comparado com o metal de base. Testes realizados em ambiente que representa a concentração durante a produção de ácido sulfúrico mostra que a taxa de corrosão da liga 33 soldada e não soldada é muito similar [3].

2.2 Processo de soldagem por fusão

Segundo a AWS (American Welding Society) [11], a soldagem é definida como uma operação que visa a coalescência localizada de metais ou não-metais produzida pelo aquecimento dos materiais até uma temperatura adequada, com ou sem aplicação de pressão e metal de adição. É a forma mais importante de união permanente de materiais utilizados industrialmente [12].

Os processos de soldagem são utilizados para fabricar produtos e estruturas metálicas, aviões e veículos espaciais, navios, locomotivas, veículos ferroviários e rodoviários, pontes, prédios, oleodutos, gasodutos, plataformas

marítimas, reatores nucleares e periféricos, trocadores de calor, utilidades domésticas, componentes eletrônicos, entre outros [13].

Os processos de soldagem por fusão consistem na aplicação localizada de calor na região de união dos materiais para alcançar a fusão do metal de base e do metal de adição (quando utilizado), produzindo assim a ligação pela solidificação do metal fundido, como mostrado no esquema da Figura 3 [14].

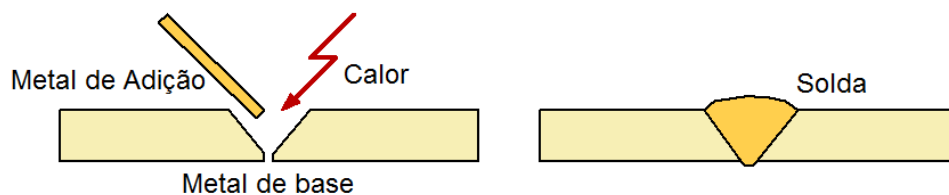


Figura 3 – Esquema genérico mostrando o processo de soldagem por fusão [14].

Na soldagem por fusão trabalha-se com fontes concentradas de calor e que provocam altas temperaturas, as quais ao serem deslocadas ao longo da junta resultam na formação da solda pela fusão e solidificação localizadas do material. Esta aplicação concentrada de energia gera, em pequenas regiões, temperaturas elevadas, altos gradientes térmicos, bruscas variações de temperatura e, conseqüentemente, alterações na microestrutura e propriedades em um volume localizado de material [12].

A soldagem por fusão envolve fenômenos como, por exemplo, fusão, solidificação, transformações de fases no estado sólido, deformações causadas pelo calor e tensões de contração, que podem causar muitos problemas práticos.

2.2.1 Soldagem TIG

Soldagem TIG (Tungsten Inert Gas) ou GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) é um processo no qual a união das peças metálicas é obtida pelo aquecimento e fusão das mesmas através de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça a unir. A proteção do arco e da poça de fusão contra contaminação atmosférica é feita por um gás inerte ou uma mistura de gases inertes que geralmente são argônio e/ou hélio. Metal de adição

pode ser utilizado ou não, utilizando uma bobina ou vareta diretamente na poça de fusão. O processo pode ser manual ou automático [14].

Seu grande desenvolvimento se deve às indústrias naval e de aviação durante a Segunda Grande Guerra Mundial [15], pois era requerido um processo de alta confiabilidade nestes tipos de aplicações. A Figura 4 ilustra o processo de soldagem TIG.

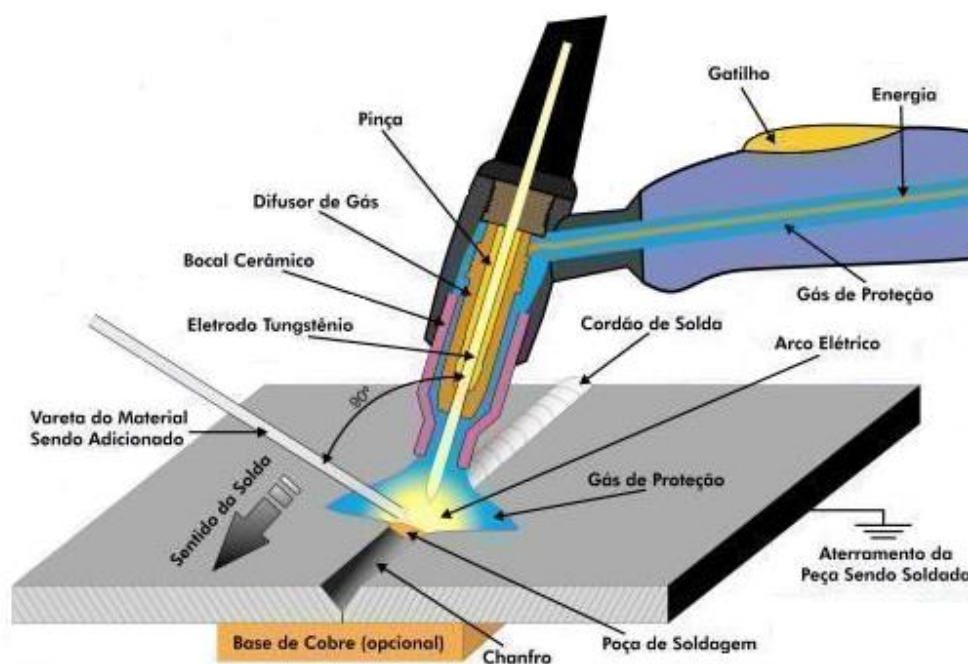


Figura 4 – Ilustração do processo de soldagem TIG [16].

O arco elétrico neste processo é bastante suave produzindo soldas de boa qualidade, exigindo pouca ou nenhuma limpeza após a operação. A capacidade de controlar a quantidade de calor cedido à peça faz com que este processo seja ideal para soldagem de peças pequenas, de fina espessura e que exijam alta precisão e controle. Além disso, não existe formação de escória e não há grande geração de fuligem e vapores, o que permite ótima visibilidade da poça pelo soldador [15].

Um parâmetro importante para caracterizar este processo é a energia de soldagem (aporte térmico ou “heat input”) que é a quantidade de energia gerada pela fonte de calor por unidade de comprimento da junta:

$$H = \frac{nVI}{v} \quad (\text{equação 1})$$

onde: H = energia de soldagem (J/mm ou J/cm), n é a eficiência térmica do processo ($n < 1$), V é a tensão no arco (V), I é a corrente de soldagem (A) e v é a velocidade de soldagem (mm/s ou cm/s) [14]

A grande vantagem do processo TIG é a variedade de materiais que se pode soldar comparada com outros processos de soldagem obtendo uma junta soldada de elevada qualidade. O processo TIG é aplicável à maioria dos metais e suas ligas como a maioria dos aços, ligas à base de níquel, como Monel e Inconel, titânio, zircônio, alumínio, magnésio, cobre, latão, bronze e ouro [12,15]. Como a taxa de alimentação do metal de adição é independente da corrente de soldagem, é possível controlar as quantidades do metal de base e de adição que sofrerá fusão. Assim é possível controlar a diluição e a energia empregada na soldagem sem alterar o tamanho da solda [12].

A principal desvantagem do processo é a baixa taxa de deposição, que implica numa operação mais demorada, se comparada com outros processos de soldagem. Devido ao alto custo, é aplicado principalmente na soldagem de metais não ferrosos e aços inoxidáveis, na soldagem de peças de pequena espessura e no passe de raiz na soldagem de tubulações. Caso uma corrente excessiva seja aplicada durante o processo, o eletrodo de tungstênio poderá sofrer fusão resultando na contaminação do metal de solda por átomos de tungstênio [15].

Basicamente, as variáveis do processo são: metal de base, metal de adição, pré-aquecimento, tipo da junta, posições de soldagem, tensão do arco, corrente de soldagem, velocidade de avanço e o tipo de gás de proteção. Deve-se considerar que as variáveis não agem especificamente de forma independente, havendo forte interação entre elas [15].

2.3 Metalurgia da Soldagem

A heterogeneidade metalúrgica e as alterações das propriedades mecânicas geradas durante o processo de soldagem, tanto na zona fundida como na zona termicamente afetada, dependem das reações ocorridas durante a solidificação e resfriamento do cordão de solda e da microestrutura resultante. Dentre os fenômenos metalúrgicos que podem ser gerados durante o processo de soldagem destacam-se o tipo de solidificação, segregações de elementos de liga, transformações de fases e modificações na composição química, sendo estes responsáveis por comprometer as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material.

2.3.1 A Junta Soldada

Durante o processo de soldagem, a solda e as regiões adjacentes do metal de base são submetidas a ciclos térmicos cujas temperaturas de pico decrescem à medida que se afasta do eixo central da solda.

As altas temperaturas inerentes ao processo de soldagem alteram a microestrutura do material, introduzindo duas regiões distintas: a zona fundida e a zona termicamente afetada, como apresentado na Figura 5.

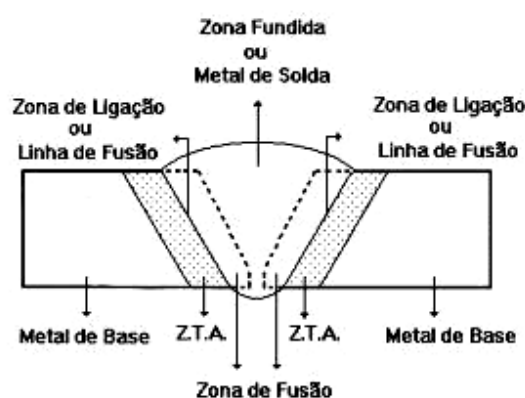


Figura 5 – Representação esquemática da junta soldada mostrando as 3 diferentes regiões geradas após a soldagem [17].

- Zona Fundida (ZF): região onde o material foi fundido e se solidificou durante a soldagem. É caracterizada por uma microestrutura típica de solidificação. As temperaturas de pico são superiores à temperatura de fusão do metal de base.

- Zona Termicamente Afetada (ZTA): região do metal de base adjacente à zona fundida que não sofreu fusão durante a soldagem, a qual pode apresentar alterações em sua microestrutura devido ao(s) ciclo(s) térmico(s), podendo comprometer as propriedades mecânicas da junta soldada. As temperaturas de pico são superiores a uma temperatura crítica T_c que provoque transformações metalúrgicas no material.
- Metal de Base (MB): região mais afastada do cordão de solda que não foi afetada pelo ciclo térmico, mantendo desta forma a mesma microestrutura antes e após a solda. Suas temperaturas de pico são inferiores a temperatura crítica T_c responsável por provocar transformações metalúrgicas no material.

2.3.1.1 Zona Termicamente Afetada

Sua extensão depende da geometria da junta, das propriedades do material e das condições de soldagem. O calor gerado durante o processo de soldagem gera uma sequência de aquecimentos e resfriamentos na ZTA. Estes ciclos térmicos podem influenciar no tamanho final do grão desta região. Este tamanho do grão final depende da temperatura de pico e do tempo de permanência acima da temperatura crítica para crescimento do grão.

O ciclo térmico pode contribuir também para a formação de segundas fases, principalmente carbonetos e nitretos, na microestrutura dependendo da composição química do material, das temperaturas atingidas pela ZTA, do tempo de permanência nestas temperaturas e também da “história” térmica do material (processos sofridos pelo material durante a sua produção).

Sendo os contornos de grão das ligas metálicas regiões de elevada energia interna, a precipitação de fases secundárias tende a ocorrer preferencialmente nos contornos, ajudado pelas altas concentrações de elementos intersticiais encontrados na região próxima ao contorno.

2.3.1.2 Ciclo Térmico e Repartição Térmica

Na soldagem por fusão, particularmente, trabalha-se com fontes de calor de elevada temperatura, concentradas e, portanto, de elevada intensidade, as quais, ao serem deslocadas ao longo da junta, resultam na formação da solda pela fusão e solidificação localizadas da junta.

As variações de temperatura durante o processo de soldagem causam, além da fusão e solidificação do cordão de solda, variações dimensionais e alterações microestruturais localizadas que podem resultar em efeitos indesejáveis. Essas alterações microestruturais são dependentes principalmente dos ciclos térmicos, da repartição térmica e da “história” do material.

O ciclo térmico, que é mostrado na Figura 6, é a variação da temperatura em função do tempo para um dado ponto da junta soldada e está associado às temperaturas máximas e às taxas de resfriamento.

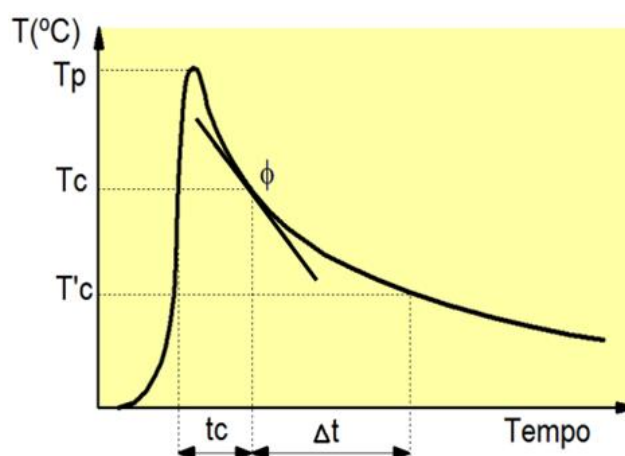


Figura 6 – Representação esquemática do ciclo térmico na soldagem em um só passe. Nesta figura, T_p representa a temperatura máxima atingida em um dado ponto; T_c representa a temperatura crítica do metal de base; t_c representa o tempo de permanência acima de T_c , ϕ representa a velocidade de resfriamento; Δt representa o tempo de resfriamento entre duas temperaturas determinadas T_c e $T'c$ [14].

A repartição térmica é a distribuição de temperatura em função da distância desde o centro da solda e determina as temperaturas máximas nos diversos locais e também a extensão da ZTA. A Figura 7 mostra a curva da repartição térmica durante o processo de soldagem relacionada com as três regiões básicas geradas após a soldagem.

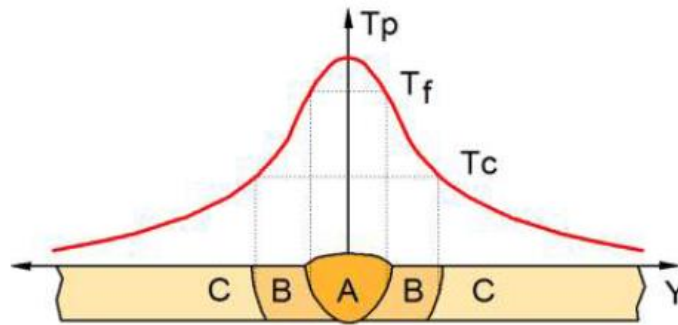


Figura 7 – Representação esquemática da seção transversal de uma junta soldada e sua relação com as temperaturas de pico. Nesta figura, A representa a ZF, B representa a ZTA e C representa o MB; T_p representa a temperatura de pico, T_f representa a temperatura de fusão do metal de base e T_c representa a temperatura crítica do metal de base [14].

2.3.2 Solidificação da poça de fusão

A solidificação da zona fundida após o processo de soldagem determina diversas características macro e microestruturais do cordão, as quais influenciam o comportamento da junta soldada e suas propriedades.

Quando a poça de fusão tem aproximadamente a mesma composição que o metal de base, não existirá quase nenhuma barreira de nucleação para a solidificação e, portanto, ocorre muito pouco do denominado subresfriamento [18], conceito este que será introduzido mais adiante. Assim, como a força motriz, ΔG_v , necessária para a nucleação homogênea de novos grãos é baixa, o início da solidificação na poça de fusão ocorre principalmente pelo crescimento epitaxial, isto é, os grãos se solidificam como um prolongamento dos grãos da ZTA tendo a mesma estrutura e orientação dos grãos do metal de base, como mostrado na Figura 8 [12,19]. Esse crescimento epitaxial é benéfico nas soldagens, pois propicia na ZF uma continuidade dos grãos a partir do metal de base [21].

Depois de iniciada a solidificação em direção ao centro da zona de fusão, o crescimento dos grãos epitaxiais prossegue na direção paralela ao máximo gradiente de temperatura e contrária ao fluxo de calor, favorecendo um crescimento competitivo de grãos. Os grãos com orientação favorável a essa direção apresentam maior crescimento em relação aos grãos que coincidem com

orientações menos favoráveis (Figura 8). A direção de crescimento preferencial nos materiais cúbico de corpo centrado e cúbico de face centrada é a $\langle 100 \rangle$ [12,20].

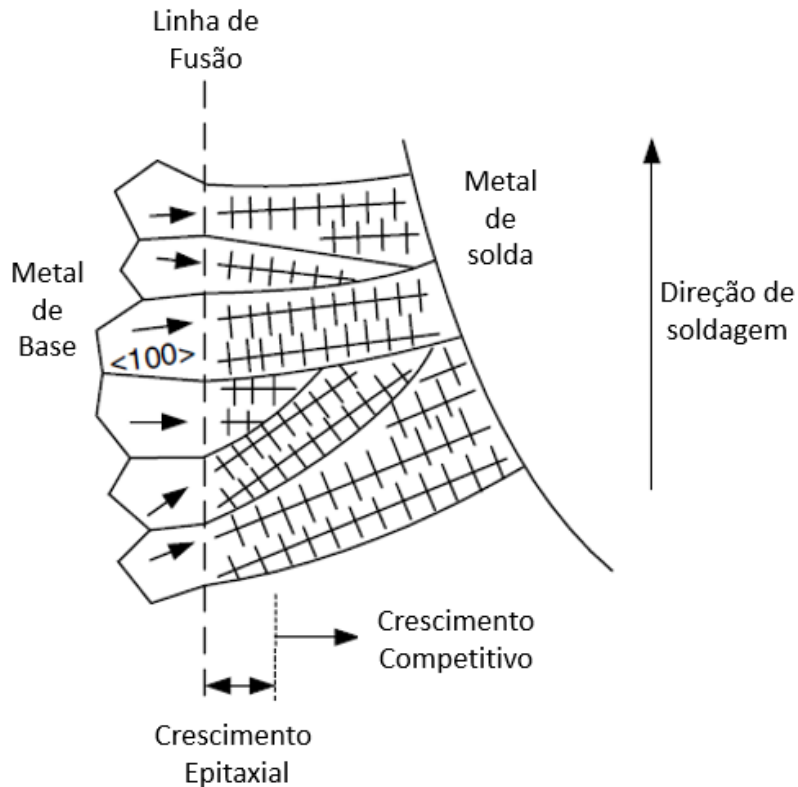


Figura 8 – Esquema do crescimento epitaxial e competitivo durante a solidificação do metal de solda [12].

2.3.3 Subresfriamento Constitucional

Como a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido não é suficientemente baixa para permitir uma solidificação em equilíbrio haverá a formação de uma camada enriquecida de soluto nesta interface, gerando segregação de soluto, como indicado na Figura 9(a). Essa segregação pode ter influência na formação da microestrutura e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do material.

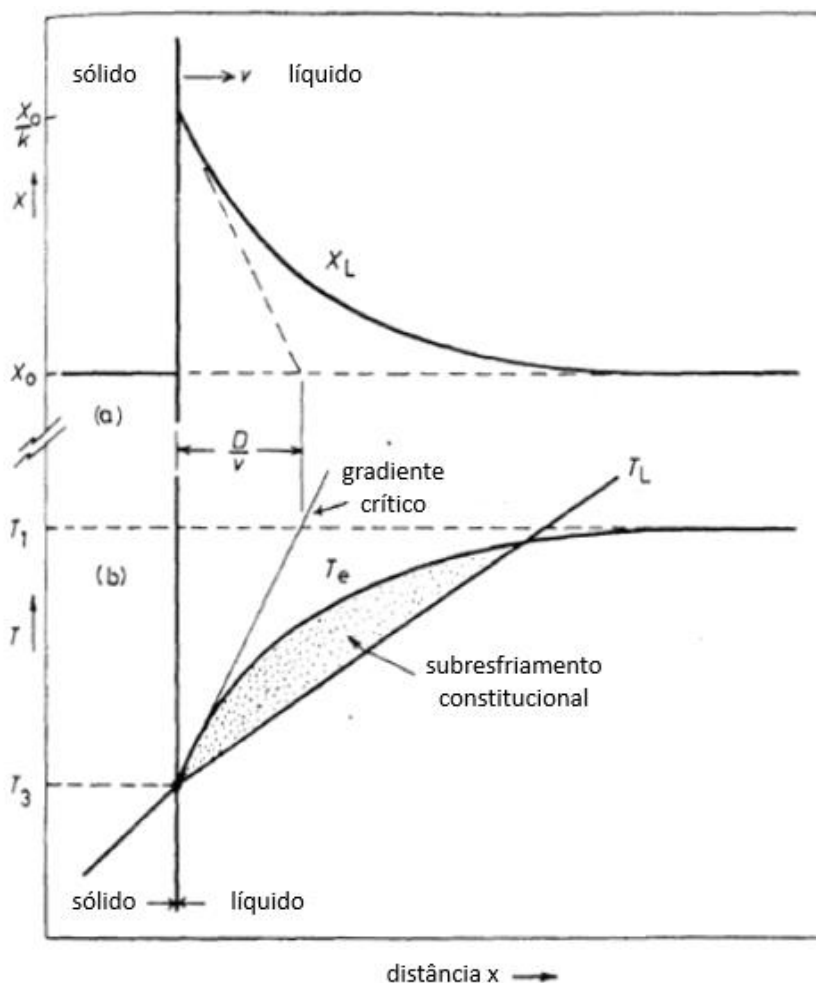


Figura 9 – Origem do subresfriamento constitucional à frente da frente de solidificação planar. (a) Perfil de composição através da interface sólido/líquido durante a solidificação no estado estacionário; (b) A temperatura do líquido à frente da frente de solidificação segue a linha T_L . A temperatura liquidus de equilíbrio para o líquido adjacente à interface varia conforme T_e . O subresfriamento surge quando T_L está sob o gradiente crítico [18].

O acúmulo deste soluto rejeitado pela parte recém-solidificada frente à interface S/L faz com que a composição química da fase sólida seja diferente da composição química da fase líquida na interface. Como a solubilidade do soluto na fase sólida é menor do que na fase líquida existirá um gradiente de concentração de soluto da interface S/L para o metal líquido. Essa variação de concentração provoca uma diminuição da temperatura liquidus do material, ocorrendo então um super-resfriamento na frente de solidificação, gerado pelo acúmulo de soluto, denominado subresfriamento constitucional, como mostrado na figura 9(b) [12,18].

O subresfriamento constitucional desestabiliza a interface plana, permitindo que cresça uma protuberância na interface S/L e, conseqüentemente, a interface deixa de ser plana. Essa instabilidade pode ser causada por um efeito termodinâmico ou cinético. Assim, a solidificação da ZF pode ser planar, celular ou dendrítica dependendo das condições de solidificação e do material envolvido.

A morfologia de solidificação do metal de solda é controlada basicamente pelo grau de subresfriamento constitucional, que depende das seguintes variáveis: gradiente térmico, velocidade de solidificação e concentração de soluto na fase sólido e líquida, estando relacionados com a variação na temperatura liquidus, conforme a equação (2):

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T_S}{D_L} \quad (\text{equação 2})$$

onde:

G : Gradiente térmico na interface sólido/líquido;

R : Velocidade da frente da interface de solidificação;

ΔT_S : Intervalo de solidificação da liga (diferença entre temperatura liquidus e solidus);

D_L : coeficiente de difusão de soluto no líquido.

A relação G/R , conhecida como parâmetro de solidificação, determina o modo de solidificação (planar ou não planar). Valores baixos de R e elevados de G , como ocorrem no início da solidificação, favorecem uma morfologia de solidificação planar à frente da interface S-L. Conforme a frente avança na direção do centro da ZF, o valor de R se eleva rapidamente, resultando numa transição de morfologia planar para celular ou dendrítica [18].

Na Figura 9(b) pode-se observar um aumento gradual do subresfriamento constitucional, representado pela área entre a linha liquidus (T_L) e a linha do gradiente térmico imposto em relação à redução do gradiente térmico. No crescimento planar, o subresfriamento constitucional é praticamente nulo, e seu valor vai aumentando do crescimento celular para o dendrítico.

2.4 Efeitos dos Tratamentos Térmicos de Solubilização e Envelhecimento

Uma solução sólida supersaturada através de processos de decomposição pode precipitar partículas de segunda fase envolvendo nucleação e crescimento. Este processo de decomposição ou precipitação é responsável por grandes modificações na microestrutura, composição e estabilidade de fase, e por isso, uma marcante mudança nas propriedades e desempenho dos materiais poderá ocorrer, como é relatado a seguir.

2.4.1 Endurecimento por precipitação

O mecanismo básico do endurecimento por precipitação em ligas metálicas está em dificultar a mobilidade das discordâncias presentes na estrutura cristalina dos materiais promovendo aumento na resistência mecânica de alguns materiais.

O endurecimento por precipitação é consequência do tratamento térmico chamado envelhecimento através do qual são precipitadas partículas de segunda fase. Estes precipitados podem ter grandes influências nas propriedades mecânicas dos materiais melhorando sua resistência. Este tratamento térmico é realizado em três etapas: solubilização, têmpera e envelhecimento [23].

O tratamento de solubilização consiste em aquecer a liga até uma temperatura T_0 dentro do campo monofásico α do diagrama de fases, mostrado na Figura 10. Após manter o material por um tempo na temperatura T_0 todas as partículas β irão dissolver-se na matriz. Em seguida é realizado um resfriamento rápido até a temperatura (T_1), obtendo assim uma solução supersaturada. Esse resfriamento rápido chamado de têmpera previne qualquer precipitação β [23].

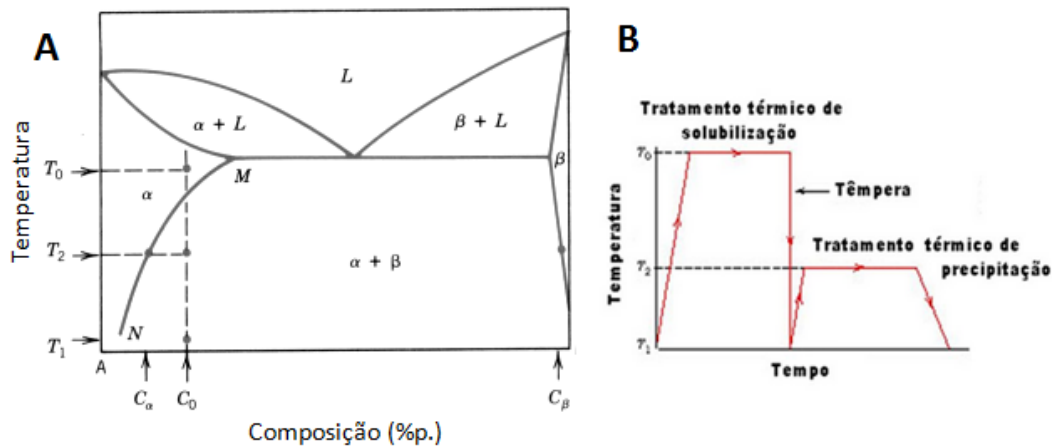


Figura 10 – (A) Diagrama de fases hipotético para uma liga endurecível por precipitação com composição C_0 ; (B) Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo mostrando tanto o tratamento térmico de solubilização como o tratamento térmico de precipitação para o processo de endurecimento por precipitação [adaptado de 23].

A precipitação é alcançada com o aquecimento a uma temperatura intermediária T_2 localizada dentro da região bifásica $\alpha + \beta$ e a permanência nesta temperatura por tempo suficiente para que através dos processos de difusão ocorra a precipitação da fase β . A quantidade de precipitado formado é função do tempo e a velocidade de precipitação varia com a temperatura [18,23,24].

Realizando tratamentos de precipitação a determinadas temperaturas e monitorando as propriedades de resistência durante o processo obtêm-se curvas de envelhecimento. A propriedade medida é a dureza, que, com o tempo de envelhecimento aumenta até atingir um determinado valor máximo e então começará a decrescer. Este comportamento está relacionado ao fenômeno conhecido como superenvelhecimento, como mostrado na Figura 11. A forma da curva de envelhecimento é uma função da temperatura em que se dá o envelhecimento e da composição da liga metálica [18,23-25]. O aumento da dureza do material depende das características das partículas precipitadas, tais como resistência mecânica, grau de coerência entre a matriz e o precipitado, estrutura, espaçamento, tamanho, morfologia e distribuição.

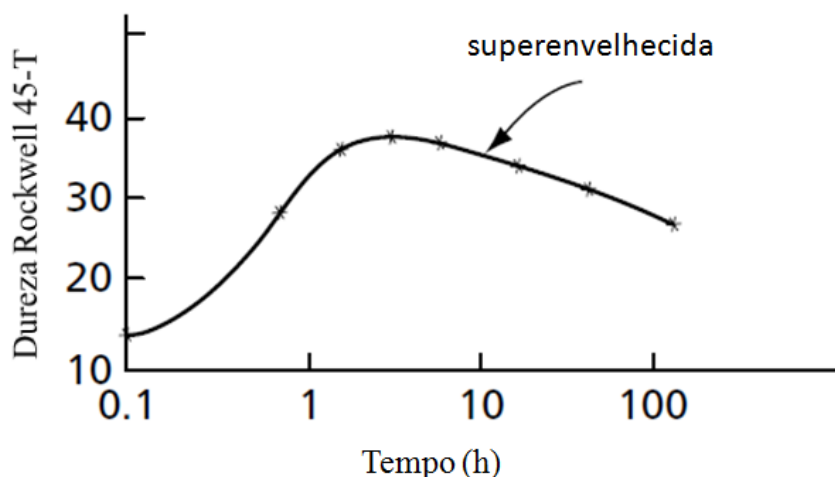


Figura 11 – Curva esquemática de envelhecimento mostrando o fenômeno de superenvelhecimento [24].

2.4.2 Precipitação homogênea e heterogênea

Reações de precipitação podem ocorrer, de modo geral, de duas maneiras. Nucleação homogênea quando o precipitado cresce livre de interfaces, ou nucleação heterogênea quando o núcleo cresce em alguma interface pré-existente, predominantemente contornos de grão. A nucleação de precipitados heterogêneos é deletéria para a resistência do material, fazendo com que a dureza diminua; diferentemente da precipitação homogênea que normalmente atua como um endurecedor do material devido à interação precipitado e discordâncias, aumentando a resistência do material.

Como o processo requer a criação de uma interface matriz/precipitado (α/β), este custo energético leva à necessidade de superação de uma barreira de energia (ΔG), o que beneficia a formação de precipitados heterogêneos, uma vez que a área total da interface α/β a ser criada é menor.

A variação de energia livre do sistema que acompanha a formação do núcleo pode ser expressa pela equação:

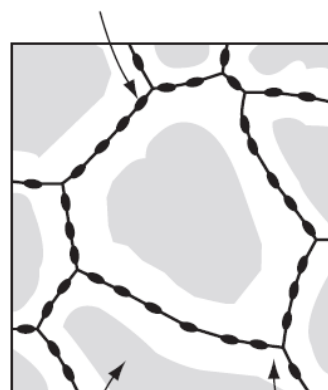
$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_d \text{ (equação 3)}$$

onde ΔG_v é a energia associada à formação de um certo volume do precipitado; ΔG_s é a energia da superfície criada entre o precipitado e a matriz, que é sempre positiva; ΔG_d é a energia de desajuste atômico na interface α/β [18].

Para a formação dos precipitados com morfologia esférica, núcleos com raios menores que o raio crítico, r_0 , tendem a se dissolver, entrando novamente em solução. Núcleos com raios maiores que r_0 são estáveis e devem continuar a crescer. A nucleação homogênea ocorre sempre com considerável dificuldade, pois ela requer flutuações térmicas que produzam núcleos suficientemente grandes que excedam o raio crítico r_0 , caso contrário a segunda fase não poderá nuclear [24].

Em muitas ligas, o fenômeno do endurecimento por precipitação é ainda mais complicado pelo fato de que a nucleação ocorre tanto homogênea como heterogeneamente. Como a nucleação heterogênea é mais fácil de ocorrer, isto pode introduzir um lapso de tempo entre a resposta ao envelhecimento de áreas que ocorre nucleação heterogênea e homogênea e, assim, frequentemente ocorre superenvelhecimento nos contornos de grão, antes que a precipitação na matriz tenha tido a chance de se completar. Outra consequência da rápida precipitação nos contornos de grão é que as partículas precipitadas podem crescer, resultando em um empobrecimento de soluto nas regiões adjacentes aos contornos, desenvolvendo assim uma faixa isenta de precipitados em cada lado do contorno, como mostrado na Figura 12[24].

Precipitados heterogêneos
nos contornos de grãos



Precipitados homogêneos Região empobrecida

Figura 12 – Esquema mostrando a ocorrência de precipitação heterogênea nos contornos de grãos e precipitação homogênea no interior da matriz (indicado pela cor cinza) resultando numa região empobrecida de soluto [24].

2.4.3 Precipitação Descontínua

Precipitação Descontínua (PD), de ocorrência em muitos sistemas metálicos, é uma transformação de fase no estado sólido controlada via difusão interfacial de ocorrência preferencialmente em contornos de grão de alto ângulo em materiais metálicos policristalinos [26].

Fenomenologicamente, uma solução sólida supersaturada (α_0) é decomposta em uma estrutura bifásica ($\alpha + \beta$) mais estável, pela geração de uma fase precipitada (β) e a matriz (α) com mesma estrutura cristalina da matriz original, porém empobrecida em soluto, isso juntamente com a migração do contorno de grão [26-28]. O esquema da reação de precipitação descontínua é mostrado na Figura 13.

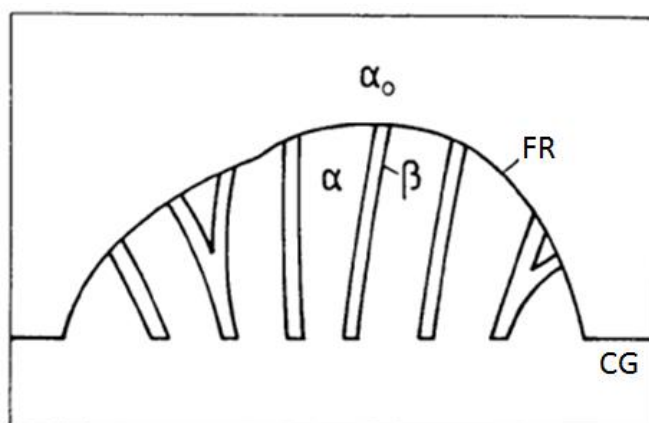


Figura 13 – Diagrama esquemático da precipitação descontínua ocorrendo no contorno de grão (CG) e crescendo através da migração da frente de reação (FR) avançando sobre o grão supersaturado (α_0) deixando para trás uma matriz empobrecida (α) e lamelas de precipitados (β) [28].

Também chamada de precipitação celular [18], neste tipo de reação o contorno de grão em movimento atua como frente de reação sob a ação de forças de capilaridades ou químicas, além de atuar como caminho de alta difusividade. A migração do contorno consome átomos de soluto e deixa para trás uma estrutura de precipitados heterogêneos em formas de lamelas ou bastonetes, crescendo cooperativamente a partir da matriz supersaturada não transformada [26,28].

A denominação descontínua é devido à frente de reação marcar uma descontinuidade tanto na orientação cristalina como na concentração de soluto, o

que distingue a reação de precipitação descontínua de outras reações homogêneas e heterogêneas que possuem produtos morfologicamente similares, por exemplo, a reação eutetóide, como mostrado na Figura 14 [26].

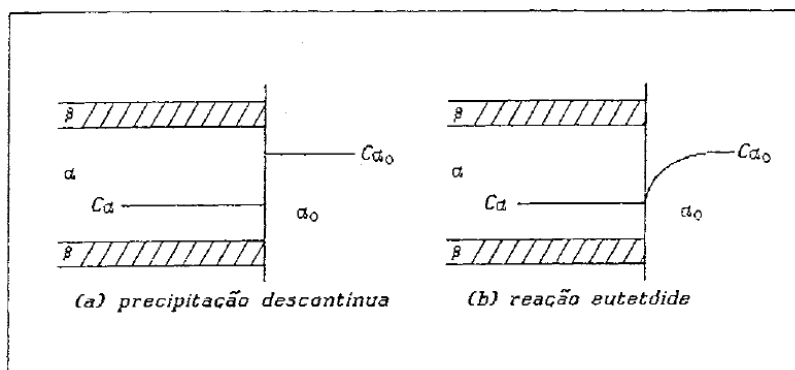


Figura 14 – Perfil de concentração de soluto à frente da interface entre a região transformada, C_α (à esquerda da linha vertical) e a não transformada, C_{α_0} (à direita da linha): (a) reação controlada por difusão via contorno de grão (interfacial); e (b) reação controlada por difusão pela rede (volumétrica) [26].

Os fatores que controlam a precipitação nos contornos de grão estão relacionados com a estrutura e propriedades dos mesmos. Apesar de depender da estrutura individual do contorno de grão, a reação de precipitação descontínua ocorrerá, se o tempo for suficiente, em todos os contornos. Deve-se destacar, portanto, a importância energética e estrutural dos contornos de grão, na reação. Uma vez iniciado o movimento do contorno de grão, a energia química livre disponível atua como força motriz para o crescimento contínuo da reação [26].

Como mostrado no trabalho de Manna e colaboradores [28], a PD é um fenômeno de bastante ocorrência em sistemas metálicos, tendo sido relatada em aproximadamente cem sistemas binários e em dezenas de sistemas ternários e multicomponentes. A PD geralmente tem efeito deletério sobre propriedades mecânicas, físicas e químicas em muitas ligas comerciais [26,28], já que, frequentemente, está relacionada à degradação de precipitados coerentes endurecedores da matriz. Alguns exemplos são a queda na resistência à corrosão, diminuição na dureza, queda na ductilidade a altas temperaturas [27] e rápida iniciação de trincas em contornos de grão que ligas à base de Fe-Cr-Ni sofrem com a formação de lamelas descontínuas de carbonetos e nitretos. Entretanto, a precipitação descontínua pode ter efeitos positivos em propriedades de transporte e no refino do tamanho de grão através da repetição de ciclos térmicos [26].

2.4.3.1 Mecanismos de iniciação de PD

O primeiro estudo reportando a ocorrência da PD data de 1930 [29,30*apud* 28], entretanto ainda não se chegou a um consenso sobre o critério geral para a ocorrência deste tipo de reação.

Alguns modelos foram utilizados numa tentativa de prever o fenômeno de iniciação de precipitação descontínua baseando-se no desajuste matriz/precipitado [31*apud* 26], desajuste atômico [32*apud*26] e taxa de energia do contorno de grão em relação à concentração de soluto [33]. Porém, nenhum destes mecanismos teve muito sucesso quando aplicado a todos os sistemas. É considerado que por causa da variedade de eventos necessários para ocorrer precipitação descontínua e, ainda, pelo grande número de fatores que podem influenciar esses eventos necessários, qualquer regra simples capaz de prever a ocorrência da reação descontínua para todos os sistemas ainda não foi estabelecida.

Embora a relação entre estrutura do contorno, energia, mobilidade e difusividade seja complexa, é geralmente aceito que contornos incoerentes de alto ângulo são os mais propícios à ocorrência de DP [26].

Recentemente, teorias juntamente com observações experimentais consistem em diferentes propostas sobre a força motriz que faz com que o contorno entre em movimento, não enfatizando a estrutura do contorno de grão como efeito causador da migração do contorno. De modo geral, pode-se ter em mente que o início da reação descontínua depende de dois fatores: precipitação heterogênea nos contornos e mobilidade dos mesmos em presença de precipitados homogêneos [26].

Dentre os diversos mecanismos de iniciação das reações descontínuas podemos separá-los em três grupos principais:

- 1) Migração do contorno de grão induzida por precipitação.
- 2) Precipitação nos contornos de grão em movimento estimulado por forças de capilaridade.

3) Precipitação nos contornos de grão em movimento, inicialmente movido por difusão dos átomos de soluto.

A seguir são apresentados os três grupos mencionados acima.

1) Migração do contorno induzido por precipitação

Neste mecanismo a precipitação no contorno de grão é visto como o precursor para a iniciação da reação descontínua. Tu e Turnbull estudando o sistema Pb-Sn [34,35] propuseram um mecanismo para a iniciação da PD a partir da nucleação de um precipitado em forma de disco ou placa, de um lado do contorno de grão, tendo uma interface de alta energia (incoerente) através do contorno e uma interface de baixa energia (semi-coerente ou coerente) com o grão em que está incorporado. Esse mecanismo é conhecido por mecanismo “purcker” e é mostrado na Figura 15.

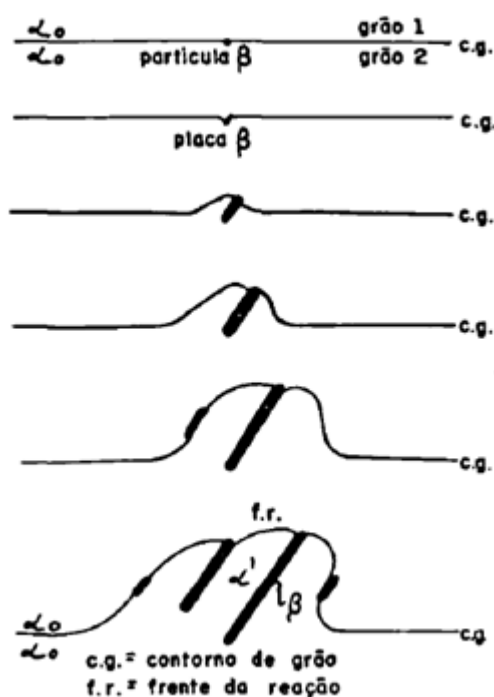


Figura 15 – Esquema do mecanismo “purcker” de iniciação da precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull [adaptado de 34].

A força motriz inicial para a migração do contorno é fornecida pela redução da energia livre interfacial total do precipitado [26]. Com isso, o desequilíbrio energético causado pela formação do precipitado resulta na

migração do contorno de grão ao longo da interface de alta energia a fim de substituí-la por uma interface de menor energia, deixando o precipitado completamente encaixado no grão. O contorno de grão, de um lado do precipitado, está agora favoravelmente orientado para a nucleação de uma segunda partícula com mesma orientação da primeira. O processo se repete enquanto os precipitados paralelos crescem alimentados pela difusão de soluto, fazendo com que o contorno de grão migre para dentro do grão adjacente supersaturado. No mecanismo proposto por Tu e Turnbull a relação matriz/precipitado é a principal exigência para iniciar PD.

2) Precipitação nos contornos de grão em movimento estimulado por forças de capilaridade.

Fournelle e Clark [36] estudando o sistema Cu-In consideraram que a migração do contorno de grão inicialmente não ocupado, migrando sob a ação de forças de capilaridade ativadas termicamente e com uma leve curvatura no contorno é a responsável por fornecer a força motriz para a migração. Após o contorno percorrer uma pequena distância ocorre a formação de alotriomorfos resultantes do acúmulo de soluto no contorno de grão. A migração do contorno na mesma direção é favorecida pelo gradiente composicional através do contorno [37], mas somente se ele curvar-se entre os precipitados. Com a migração do contorno e a dragagem de solutos da matriz supersaturada do grão adjacente os alotriomorfos crescem tornando-se as lamelas/bastonetes da reação descontínua. O esquema do mecanismo proposto por Fournelle e Clark é apresentado na Figura 16.

Uma diferença entre este mecanismo e de Tu e Turnbull é que a orientação precipitado/matriz é de pequena importância. A migração de um contorno de grão na ausência de precipitação é esperada a altas temperaturas de envelhecimento [26].

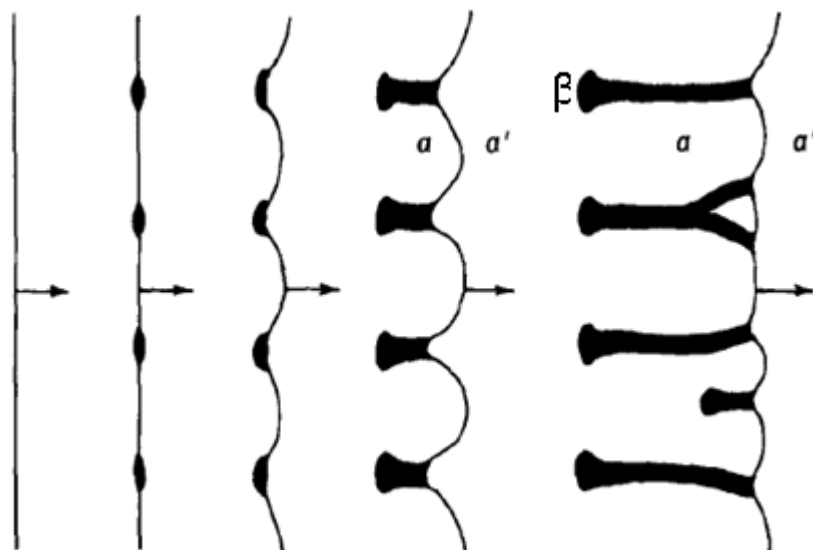


Figura 16 – Esquema do mecanismo de Fournelle e Clark para a iniciação da precipitação descontínua. Nesta figura α representa a matriz empobrecida de soluto, α' representa a matriz original, β representa as lamelas de precipitados e a seta \rightarrow representa o contorno de grão em movimento [36].

A deflexão inicial do contorno não garante o crescimento da colônia. Entretanto, a falta ou ausência de qualquer relação de orientação matriz-precipitado faz deste modelo mais universalmente aplicável para todos os sistemas. É importante entender que qualquer contorno de grão curvando-se entre os alotriomorfos fixados e/ou subsequente empobrecimento de soluto a frente do contorno curvado não necessariamente garante a iniciação da DP. Entretanto, a habilidade do contorno de iniciar e sustentar um movimento não conservativo para dentro da matriz supersaturada sob ativação térmica parece mais crucial para PD ocorrer [28]. Ambos os mecanismos mencionados anteriormente podem operar no mesmo sistema dependendo da temperatura de envelhecimento.

- 3) Precipitação nos contornos de grão em movimento, inicialmente movido por difusão dos átomos de soluto.

Um terceiro mecanismo de iniciação de PD foi proposto por Solórzano e Lopes [38], em ligas Al-Zn, no qual os precipitados nucleiam no contorno de grão em movimento inicialmente movido, não por forças de capilaridade, mas por difusão dos átomos de soluto.

Neste mecanismo, o contorno de grão migra devido a difusão dos átomos de soluto sendo induzido por uma força química. Resultados microanalíticos mostraram que nos estágios que antecede a precipitação descontínua, a região percorrida pelos contornos fica empobrecida em soluto, atingindo uma composição próxima do equilíbrio. Solute esse que alimentará os precipitados heterogêneos que crescerão atrás dos contornos em movimento. Esse mecanismo de iniciação reação é conhecido como Migração Induzida por Difusão no Contorno de grão (DIGM do inglês “Diffusion Induced Grain Migration”) e é mostrado na Figura 17. Este mecanismo ocorre preferencialmente a baixas temperaturas, onde a difusão volumétrica é baixa.

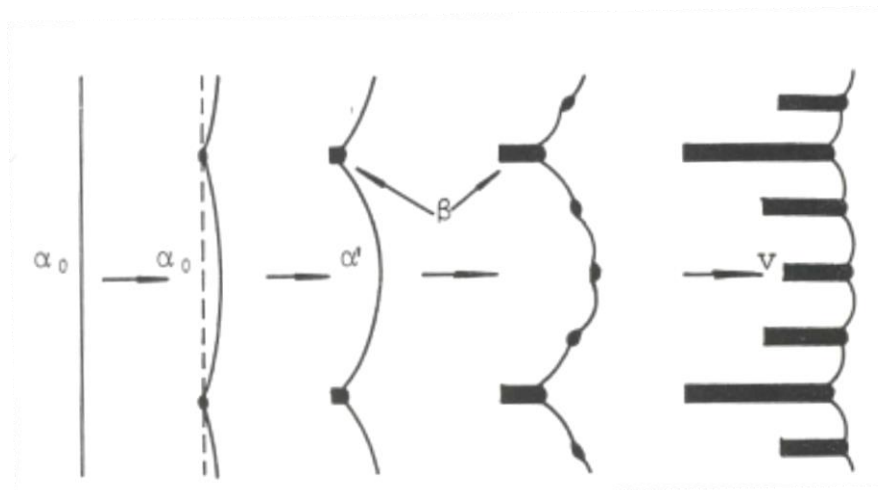


Figura 17 – Mecanismo DIGM proposto por Solórzano e Lopes para a iniciação da precipitação descontínua. Nesta figura, α_0 representa a matriz original, α' representa a matriz empobrecida de soluto, β representa as fases precipitadas e v é a velocidade de propagação do contorno de grão [38].

2.4.3.2 Mecanismos de crescimento da PD

O crescimento isotérmico de uma colônia de PD pode consumir a matriz supersaturada para um ou para os dois lados do mesmo contorno de grão e o mecanismo de crescimento é diretamente dependente do modo como ocorreu à nucleação durante o início da precipitação descontínua. É previsto que o crescimento em uma direção (“single seam”) predomina na faixa de temperatura acima da metade da temperatura de fusão do material. Alternativamente, o crescimento em ambas as direções do contorno (“double seam”) é predominante

em temperaturas abaixo da metade da temperatura de fusão [39]. A ocorrência da morfologia “double seam” diminui com o aumento da temperatura [40].

Tem sido proposto que o crescimento em somente uma direção do contorno é proveniente do mecanismo de iniciação proposto por Fournelle e Clark, que assume que a migração do contorno de grão é o fator dominante no desenvolvimento das colônias [36].

Em contrapartida, o crescimento dos precipitados para os dois lados do contorno de grão é uma provável consequência do mecanismo de iniciação “purcker” proposto por Tu e Turnbull. Esta segunda forma de crescimento foi descrita por Fournelle [41] como “mecanismo em S”, como mostrado na Figura 18.

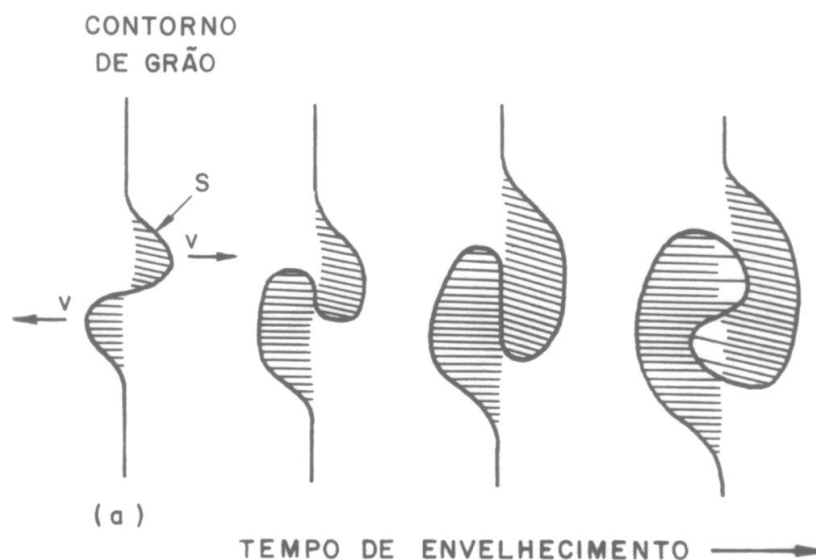


Figura 18 – Mecanismo de crescimento em S segundo Fournelle [41].

Para o crescimento em ambos os lados do contorno e com o aumento do tempo de envelhecimento, as colônias de PD de um dos lados englobam as que estão do outro lado, formando uma dupla camada como produto final, como apresentado na Figura 19 [42]. Essa morfologia de crescimento ocorre predominantemente em baixas temperaturas [41].

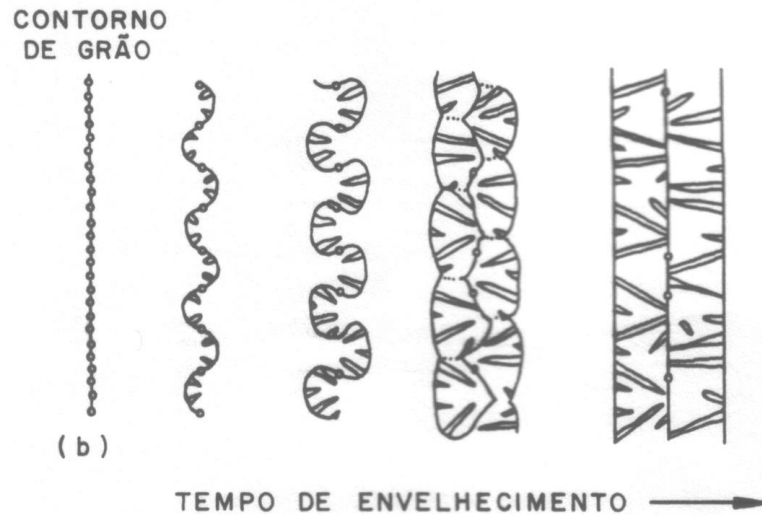


Figura 19 – Mecanismo de crescimento em S resultando na dupla camada [42].

2.4.3.3 Cinética de Crescimento da PD

As características que governam o crescimento da precipitação descontínua em sistemas metálicos multicomponentes (como no caso da Liga 33) não são as mesmas para os sistemas binários. Uma importante característica do crescimento da PD em sistemas binários é que o processo ocorre no estado de regime estacionário, diferente do que acontece em sistemas multicomponentes, na qual o crescimento da PD ocorre no estado não estacionário [26,28,43,44].

Na tabela 4 são apresentadas as diferentes características do crescimento entre a PD “típica” ocorrida em sistemas binários e ternários e da PD “geral” que ocorre em sistemas multicomponentes.

Tabela 4 – Características de crescimento entre precipitação descontínua “típica” e “geral” [26,28,43,44].

Características do crescimento	Típica	Geral
Fração volumétrica de crescimento	Ocorre em 100%	Ocorre em menos que 100%
Taxa de migração do contorno da frente de reação	Constante	Diminui
Espaçamento lamelar	Constante	Aumenta
Fração de precipitados dentro da colônia de PD	Constante	Diminui
Composição média dentro da colônia de PD	Constante	Aumenta em soluto
Composição da matriz não transformada	Constante	Diminui em soluto
Difusão de longo alcance	Não	Difusão mais rápida

Pode-se observar na tabela que as características da PD “geral” são conflitantes quando comparadas com as características da PD “típica”.

Em resumo, na precipitação descontínua “geral” descrita por Kikuchi e colaboradores [43,44] estudando um sistema (Fe-Cr-Ni-N) onde ocorre tanto difusão intersticial (N, no caso) como substitucional (Cr, no caso), a concentração de nitrogênio na matriz não transformada diminui com o aumento do tempo de reação através da difusão volumétrica de longo alcance. Consequentemente, a concentração média de nitrogênio dentro da colônia de PD torna-se maior que a concentração inicial. Esse aumento na concentração de N dentro da célula causa um aumento na fração volumétrica dos precipitados. Com a diminuição da concentração de N à frente da reação, ocorre uma redução na força motriz para a precipitação descontínua, reduzindo assim a taxa de migração da frente de reação e aumentando o espaçamento interlamelar, isso com o aumento do tempo de envelhecimento.

Simultaneamente à difusão do N, ocorre difusão de Cr com maior rapidez devido a menor concentração de N na matriz não transformada. Aumentando assim, a zona de difusão do Cr à frente do contorno em movimento, diminuindo ainda mais a força motriz. Consequentemente, o crescimento da colônia em

direção à matriz não transformada cessa, mesmo com a permanência da supersaturação de N à frente da reação [44]. Esta dinâmica de precipitação descontínua foi observada em sistemas metálicos multicomponentes com e sem precipitação homogênea ocorrendo simultaneamente.

3. Procedimento Experimental

3.1 Material utilizado

O material utilizado neste trabalho foi uma chapa da liga 33 (UNS 20033) de dimensões 210 mm de comprimento x 152,5 mm de largura x 5 mm de espessura produzida pela Krupp VDM na década de 90 com composição química nominal (%p.) apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição Química da Liga 33 (%p.) [47].

Cr	Fe	Ni	Mo	Cu	N	C	Mn	P	S	Si
32,75	bal.	31,35	1,49	0,54	0,40	0,012	0,63	0,014	0,002	0,30

A escolha desta liga para o presente trabalho se deve às poucas informações microestruturais disponível na literatura, pelas potenciais aplicações em indústrias que requerem alto desempenho dos materiais aplicados em suas estruturas e relevantes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, como já citado nos itens 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3.

3.2 Preparação das amostras

A chapa da liga 33 foi usinada pelo método de eletroerosão (“electrodischargemachining” – EDM) em duas varetas de 210 mm x 5 mm x 5 mm e em 4 tiras de dimensões 210 mm x 35,6 mm x 5 mm. A partir das 4 tiras de maiores dimensões foram cortados 1 pedaço de dimensão 3 mm x 35,6 mm x 5 mm de cada uma das tiras. A Figura 20 apresenta uma ilustração dos passos utilizados no corte por eletroerosão.

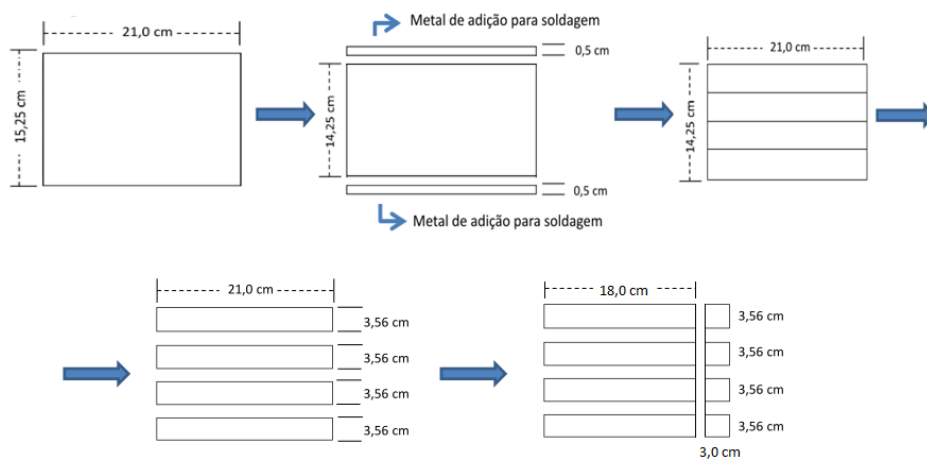


Figura 20 – Esquema da retirada de amostras da chapa da liga 33.

3.3 Processo de soldagem TIG

O metal de base com dimensões de 35,6 mm x 180 mm x 5 mm para o processo de soldagem foi preparado com ângulo de bisel entre 40-45° e chanfro em X com ângulo entre 80-90°, como mostrado na Figura 21. O material utilizado como metal de adição foi uma vareta da liga 33 de dimensões de 5 mm x 21 mm x 2,5 mm com mesma concentração do metal de base, sendo assim uma soldagem autógena.

O processo de soldagem TIG manual foi executado com o equipamento marca Miller modelo Syncrowave 250 – CC – AC/DC Welding Power Source tendo valores máximos de corrente de 250 A e voltagem de 100 V. Os parâmetros utilizados no processo de soldagem são mostrados na Tabela 6.

Foram utilizados os mesmos parâmetros para ambos os lados da junta, sendo que as peças foram fixadas por intermédio de grampos na mesa de soldagem. Os valores da velocidade de soldagem apresentados a seguir referem-se a uma avaliação manual.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados no processo de soldagem TIG manual.

Tipo de corrente	Contínua com eletrodo negativo	
Corrente de soldagem (I)	200 A	
Tensão de soldagem	25 – 27 V	
Gás de proteção	Argônio	
Vazão do Gás (l/min)	20-22 l/min	
Velocidade de soldagem (mm/s)	lado 1	lado 2
	1,43	1,35
Numero de passes	1	
Aporte Térmico (kJ/mm)	2,54	2,70

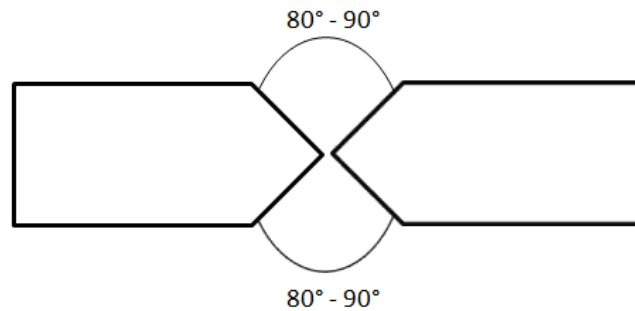


Figura 21 – Chanfro em “X” da junta soldada.

3.4 – Tratamentos Térmicos

Todos os tratamentos térmicos foram executados em forno tubular ao ar (Laboratório de Análise Térmica – LAT – PUC-RIO) na posição vertical com temperatura máxima de 1500°C e variação na temperatura de $\pm 3^\circ\text{C}$, como mostrado na Figura 22, sendo que os tratamentos térmicos foram interrompidos via têmpera em água à temperatura ambiente. Este resfriamento rápido e brusco objetivou conservar, em temperatura ambiente, a microestrutura do material como tratado termicamente.



Figura 22 – Fotografia do forno tubular ao ar utilizado para a realização dos tratamentos térmicos.

3.4.1 – Tratamentos térmicos da liga como recebida

Amostras do material como recebido com dimensões de 10 mm x 10 mm x 5 mm passaram por tratamentos térmicos de solubilização a temperatura de 1050 °C durante 90 minutos, sendo resfriadas por têmpera. O objetivo da solubilização é promover a homogeneização da concentração dos solutos através do material. Em seguida, as amostras solubilizadas foram envelhecidas nas temperaturas de 700 °C e 900 °C durante 1h, 10h e 100h, sendo resfriada por têmpera. Em cada situação, foram tratadas duas amostras previamente homogeneizadas e duas no estado como recebido.

Os longos tempos de envelhecimento utilizados neste trabalho se devem ao interesse acadêmico em prolongar os processos de precipitações atuantes nas temperaturas consideradas, o que facilita a verificação de fenômenos de precipitação.

3.4.2 – Tratamentos térmicos da junta soldada

A partir da junta soldada (Figura 23A) foram extraídos corpos de prova em formato de tiras por cortes transversais com dimensões de 100 mm x 10 mm x 5 mm (Figura 23B) utilizando disco abrasivo adiantado, sendo desconsideradas as bordas da junta (Figura 23B) em função da não homogeneidade do aporte de calor durante o processo de soldagem.

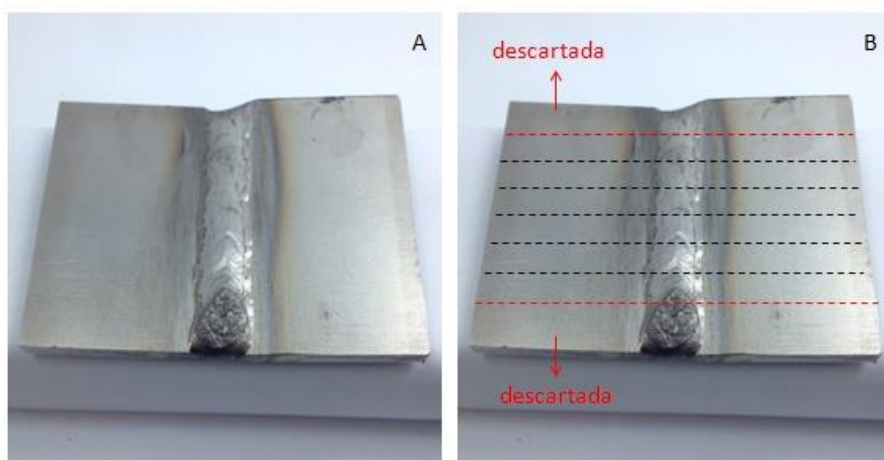


Figura 23 – (A) - Fotografia da liga 33 na condição como soldada pelo processo TIG; (B) - Indicação do local onde foi realizado o corte das tiras para os tratamentos térmicos.

Foi selecionada uma das tiras para caracterização no estado pós-soldagem e outras quatro tiras da junta soldada passaram por tratamentos térmicos de solubilização a temperatura de 1050 °C durante 90 minutos e, em seguida, por envelhecimento isotérmico a temperatura de 700 °C durante 1h, 10h, 100h; sendo que uma das tiras permaneceu no estado pós-solubilização. Adicionalmente, uma amostra soldada foi envelhecida diretamente a temperatura de 700 °C durante 100h.

A Figura 24 mostra o fluxograma de todos os tratamentos térmicos descritos no item 3.4.

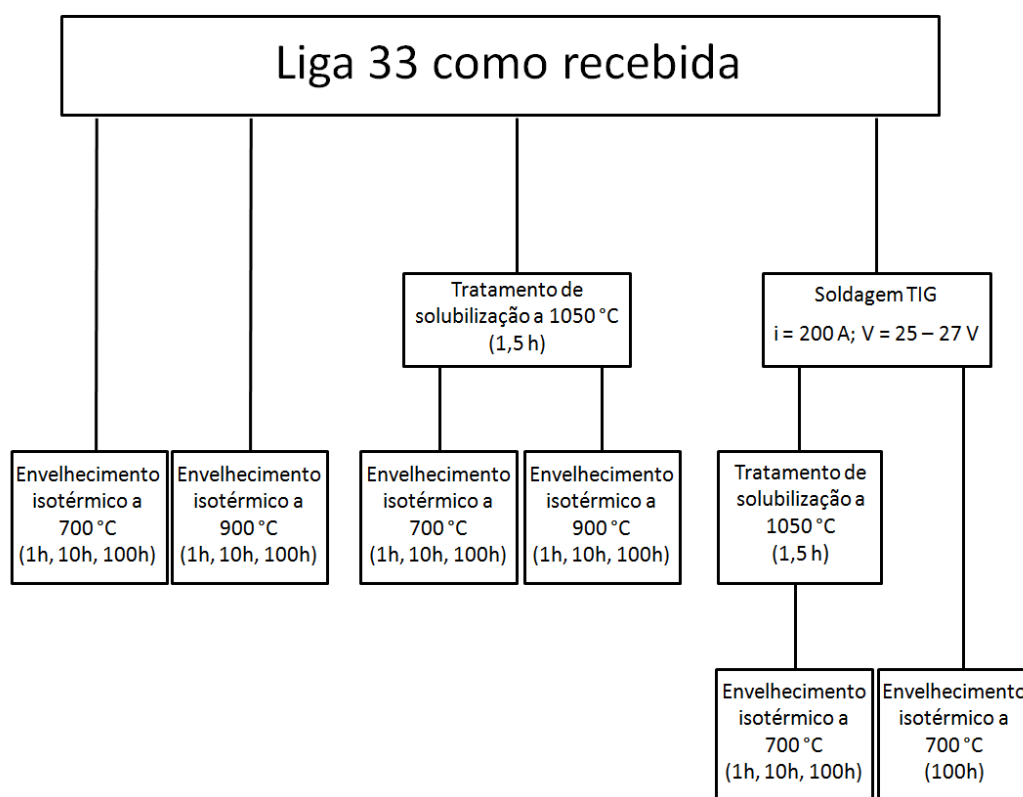


Figura 24 – Fluxograma mostrando todos os tratamentos térmicos realizados.

3.5 Técnicas de caracterização micro/nanoestrutural

As análises micro e/ou nanoestrutural nas condições como recebida, pós-tratamentos térmicos, da junta soldada e dos tratamentos térmicos pós-soldagem discutidos no item 3.4 foram realizados em Microscópio Ótico (MO), Microscópio Eletrônica de Varredura acoplado com detector de XEDS (MEV/XEDS) e Microscópio Eletrônico de Transmissão no modo convencional

(MET) e no modo varredura/transmissão (STEM), também acoplado com detector de XEDS.

3.5.1 Microscopia Ótica

A observação por microscopia ótica foi realizada num equipamento motorizado marca Carl Zeiss, modelo Axioplan 2 Imaging, controlado pelo software AxioVision Release 4.8.2 SP3 (08-2013) com captura de imagens digitais através de uma câmera CCD Axiocam HR, também da Carl Zeiss (Laboratório de Processamento Digital de Imagens – LPDI, PUC-RIO) nos modos campo claro, campo escuro e DIC. A preparação de amostras consistiu na técnica convencional de lixamento utilizando lixas 400, 600 e 1200 e, posterior, polimento mecânico em pano adiamantado adicionando pasta de diamante de granulometrias 6 μm , 3 μm e 1 μm até a obtenção de amostras espelhadas, seguido de ataque químico ou polimento/ataque eletrolítico. Os reagentes químicos e o eletrólito utilizados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Reagentes e condições utilizados para preparação metalográfica.

	Reagente	Objetivo	Condições
Ataque Químico	10 ml ácido acético + 10 ml ácido clorídrico + 15 ml ácido nítrico + 2 gotas de glicerol	Revelar a morfologia microestrutural	Imersão de 20 a 60 s
Ataque Químico	5 g cloreto cúprico + 100 ml ácido clorídrico + 100 ml etanol	Revelar a microestrutura da zona fundida	Imersão de 30 a 60 s
Polimento/Ataque Eletrolítico	10% ácido oxálico + 90% água destilada	revelar precipitados	Temperatura ambiente; Tensão ~ 6V; corrente 0.6-0.8A; Tempo: 30s a 120s; Catodo: aço inoxidável

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural por MEV foi realizada utilizando um equipamento de pressão variável JEOL JSM-6490LV (Figura 25 – Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanoestruturas – LabNano, CBPF-RJ) operado a 30 kV. Imagens por elétrons secundários e, eventualmente, microanálises por

dispersão de energia característica por raios-x (XEDS) foram obtidos. A técnica de preparação metalográfica e reagentes utilizados foram os mesmos usados para MO. As análises por MO e MEV foram realizadas ao longo da seção transversal da junta soldada.



Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura de pressão variável JEOL JSM -6490LV (LabNano-CBPF).

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Amostras da liga como recebida e após os tratamentos térmicos foram cortadas em fatias de aproximadamente 400 μm de espessura utilizando disco abrasivo adiamantado. Em seguida, as fatias foram afinadas por desbaste mecânico com lixas 600 até atingir a espessura de 100-150 μm para ser retirados discos de 3 mm de diâmetro.

A etapa final da preparação dos discos foi realizada utilizando solução eletrolítica (20% de ácido perclórico (P.A) e 80% de metanol) no equipamento Tenupol-5, marca Struers, operando a 4-5 V na temperatura de -30°C conseguida por resfriamento com nitrogênio líquido. Vale a pena ressaltar a dificuldade encontrada nesta etapa, sendo testados vários eletrólitos em diversas condições até atingir a condição ideal e que pela qualidade em revelar precipitados alguns discos preparados para MET foram utilizados para obtenção de imagens em MEV.

A análise por meio de MET foi realizada em um microscópio JEOL 2100F (Laboratório de Nanoestruturas – LabNano, CBPF-RJ) operado a 200kV, como

mostrado na Figura 26. Imagens no modo convencional e no modo STEM, além de microanálises por dispersão de energia característica por raios-X (XEDS) foram obtidas.



Figura 26 – Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL 2100F (LabNano-CBPF).

No MET, uma fonte de elétrons produz um feixe de alta energia, aproximadamente paralelo, quase coerente. Neste trabalho, as imagens foram obtidas utilizando o modo contraste de difração em campo claro e campo escuro. Para isso, os elétrons que passam pela amostra, não-difratados ou difratados pela rede cristalina do material, são utilizados para a obtenção das imagens. Selecionando o feixe transmitido com a abertura da lente objetiva localizado no centro do padrão de difração será obtida uma imagem no modo campo claro, como mostrado na Figura 27A. Se ao invés do feixe transmitido for selecionado um dos feixes difratados pela amostra será obtida uma imagem no modo campo escuro (Figura 27B).

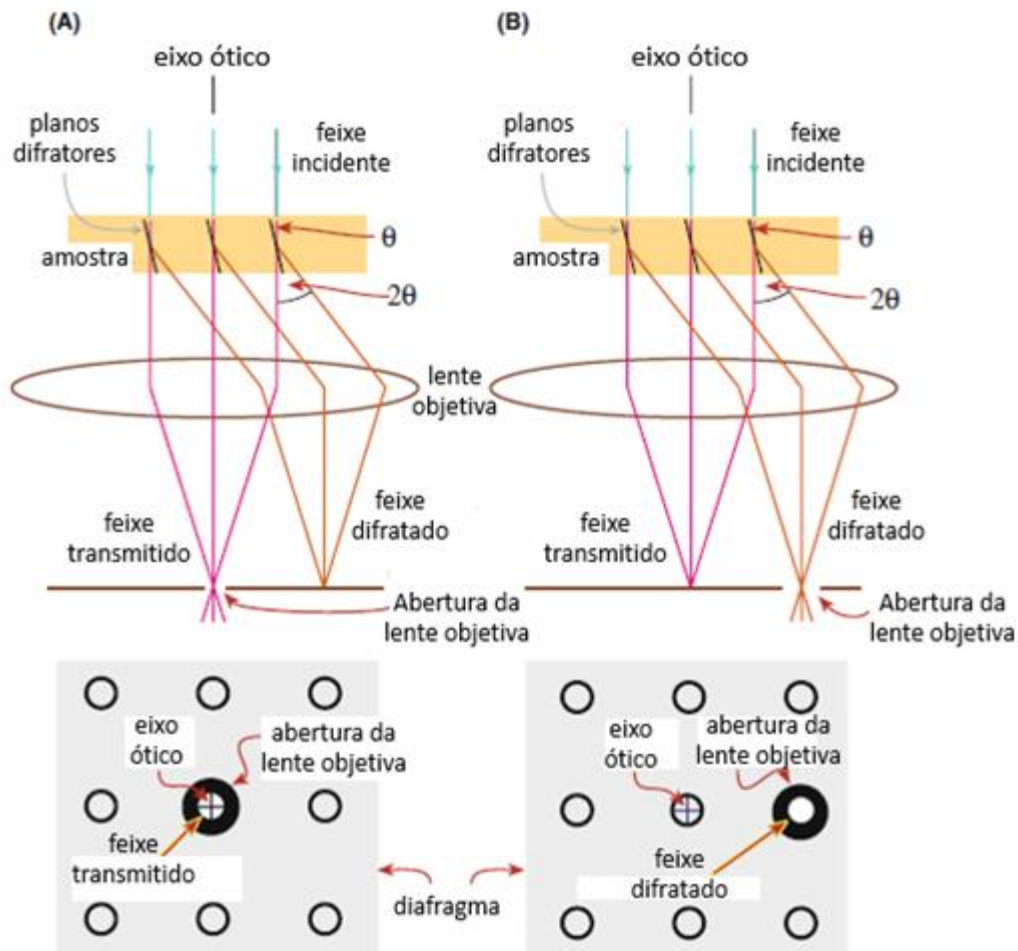


Figura 27 – Diagrama de raios mostrando a geração de imagens nos modos (A) campo claro e (B) campo escuro no modo contraste por difração [46].

No modo STEM o feixe incidente é convergido formando um spot da ordem de poucos nanômetros que varre a amostra como no MEV. Os feixes que saem da amostra são coletados por detectores de campo claro (BF, do inglês “Bright Field”), campo escuro anular (ADF, do inglês “Annular Dark Field”) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF, do inglês “High Angle Annular Dark Field”), como apresentado no esquema da Figura 28.

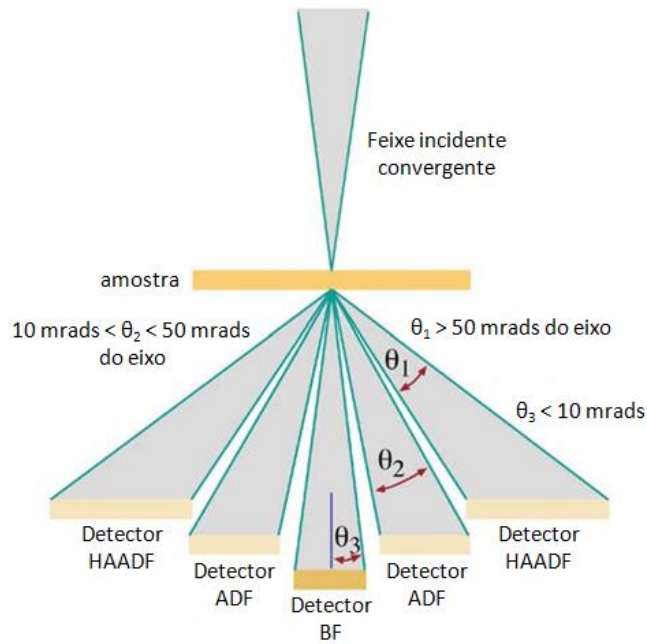


Figura 28 – Esquema da geração de imagens no modo STEM [46].

3.6 Ensaios de Microdureza Vickers

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de microdureza foi um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV 2000 (Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos – LMTT, PUC-RIO). A carga aplicada durante a indentação foi de 0,2 kg durante 15 s. Foram realizadas 10 medidas para cada condição da liga como recebida e após os tratamentos térmicos com espaçamento entre cada medida de 0,5 mm tanto na seção do topo como na seção transversal, sendo que o resultado apresentado consiste na média dos valores obtidos. Já para a junta soldada, um perfil da microdureza foi obtido da ZF, ZTA e MB com espaçamento entre as medidas de 0,5 mm, como mostrado na Figura 29.

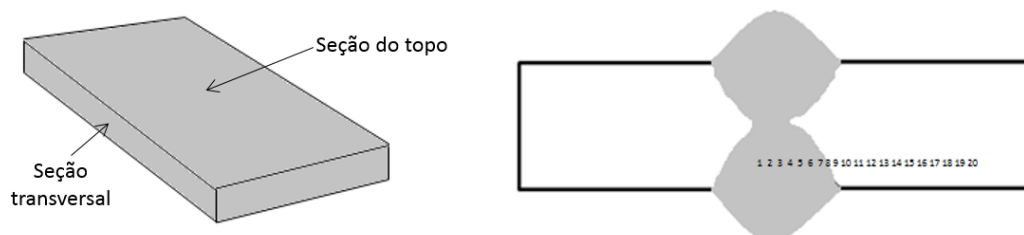


Figura 29 – Regiões de medição do perfil de microdureza Vickers na junta soldada.

3.7 Cálculo da taxa de crescimento da PD

A velocidade de propagação da frente de reação descontínua foi medida a partir da distância do contorno de grão original até o ponto mais avançado da frente de reação, como mostrado na Figura 30. A velocidade foi determinada dividindo-se a distância percorrida pela frente de reação pelo tempo de envelhecimento isotérmico o qual o material foi submetido.



Figura 30 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos.

4. Resultados e Discussão

Primeiramente, é apresentada a evolução microestrutural documentada por meio de MO, MEV/XEDS e MET/STEM/XEDS do material na condição como recebido e após os tratamentos isotérmicos descritos no item 3.4.1. Em seguida, é apresentada a caracterização microestrutural da junta soldada antes e após os tratamentos isotérmicos descritos no item 3.4.2 por meio de MO e MEV. Por último são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de microdureza de todas as condições do material, como discutido no item 3.6.

4.1 Evolução Microestrutural

4.1.1 Liga como recebida

A Figura 31 mostra que a microestrutura do material na condição como recebido (metal de base) apresenta uma estrutura austenítica possuindo grãos equiaxiais contendo maclas de recozimento. A este nível de definição por MO não é possível evidenciar precipitados homogêneos nem heterogêneos nos contornos de grão.

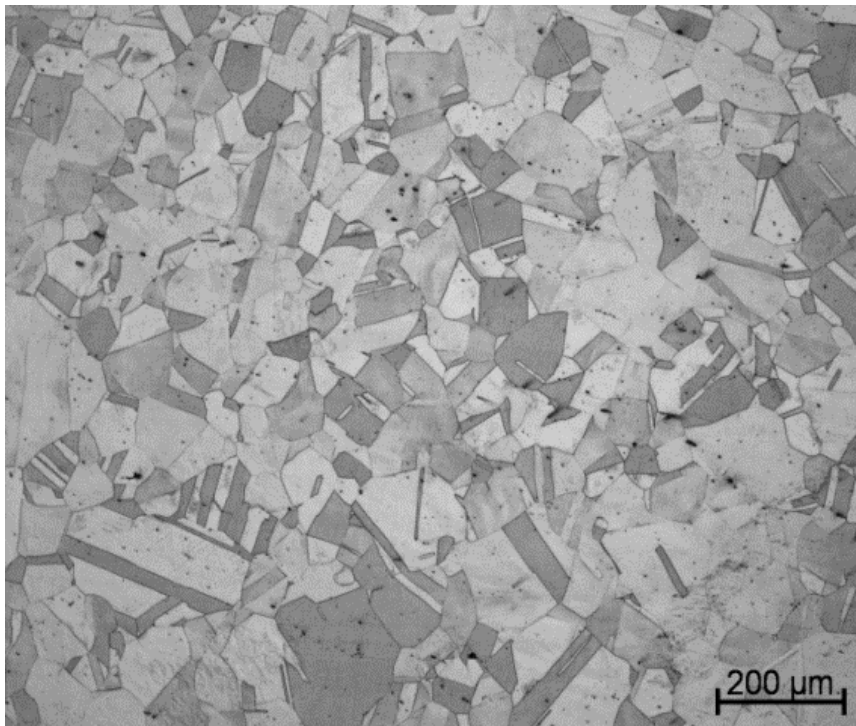


Figura 31 – Micrografia ótica em campo claro da liga 33 como na condição como recebida. Ataque Químico: 10 ml HNO₃ + 15 ml HCl + 10 ml C₂H₄O₂ + glicerol.

4.1.2 Liga pós-tratamentos térmicos

A Figura 32 apresenta a microestrutura do material no estado como solubilizado a 1050 °C durante 90 minutos. A microestrutura do material após tratamento de solubilização mantém as mesmas características que na condição como recebido, contendo maclas de recozimento e contornos de grãos livres de precipitação. É possível observar que ocorreu crescimento de grão após o tratamento de solubilização.

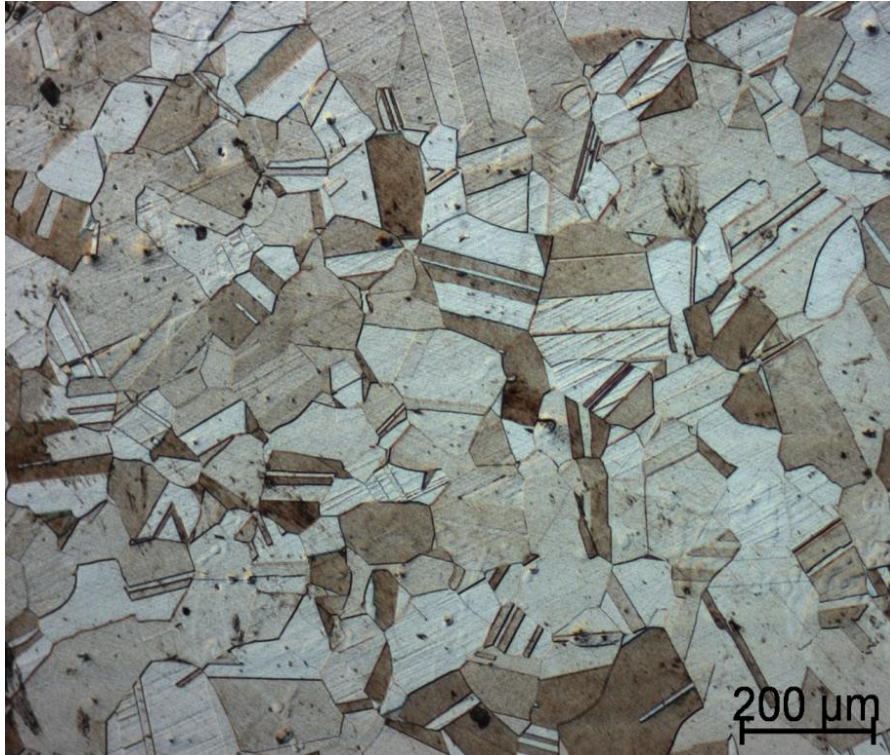


Figura 32 – Micrografia ótica no modo DIC da liga 33 na condição como solubilizada a 1050°C durante 90 minutos. Ataque Químico: 10 ml HNO₃ + 15 ml HCl + 10 ml C₂H₄O₂ + glicerol.

- Envelhecimento isotérmico a 700 °C

Com a intenção de promover fenômenos de precipitação o material nas condições como recebido e pós-solubilizado foi submetido a tratamento de envelhecimento a 700 °C durante 1 hora. As microestruturas resultantes deste tratamento são apresentadas na Figura 33.

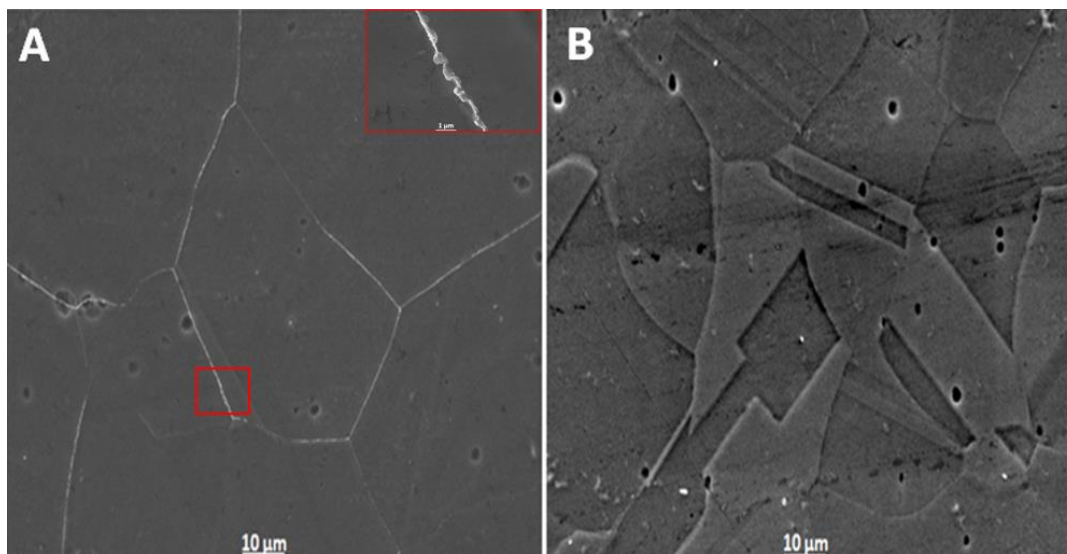


Figura 33 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 (A) após envelhecimento direto a 700°C durante 1 hora. O retângulo vermelho destaca precipitação heterogênea no contorno de grão e (B) após envelhecimento a 700 °C durante 1 h pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Foi verificada a ocorrência de precipitação heterogênea em alguns contornos de grão do material na condição de envelhecida diretamente a 700 °C durante 1 hora, como mostrado na Figura 33A. Os precipitados são identificados pelo contraste mais claros nos contornos de grão, como pode-se observar no retângulo vermelho. Na Figura 33B verifica-se que os contornos de grão estão livres de precipitação, essa ausência de precipitação é resultado do tratamento de solubilização a qual a liga foi submetida, fazendo com que os átomos do soluto entrassem em solução sólida na matriz, sendo necessário um tempo maior de envelhecimento para que, por processos de difusão, os átomos de soluto alcancem o contorno de grão para formar os precipitados. A ocorrência de precipitação heterogênea como observado na Figura 33A é a precursora para o início da precipitação descontínua, contanto que o tempo de envelhecimento seja aumentado. Deve-se considerar o efeito da precipitação que, em processos de envelhecimento, crescerá ainda mais, criando uma zona pobre em soluto ao redor do contorno, neste caso Cr. Assim, poderá influenciar a resistência à corrosão intergranular dos materiais.

Quando o material foi submetido a envelhecimento direto a 700 °C durante 10 horas foram observados precipitados heterogêneos em praticamente todos os contornos de grãos, além de precipitação homogênea no interior da matriz. A microestrutura resultante deste tratamento é mostrada na Figura 34.

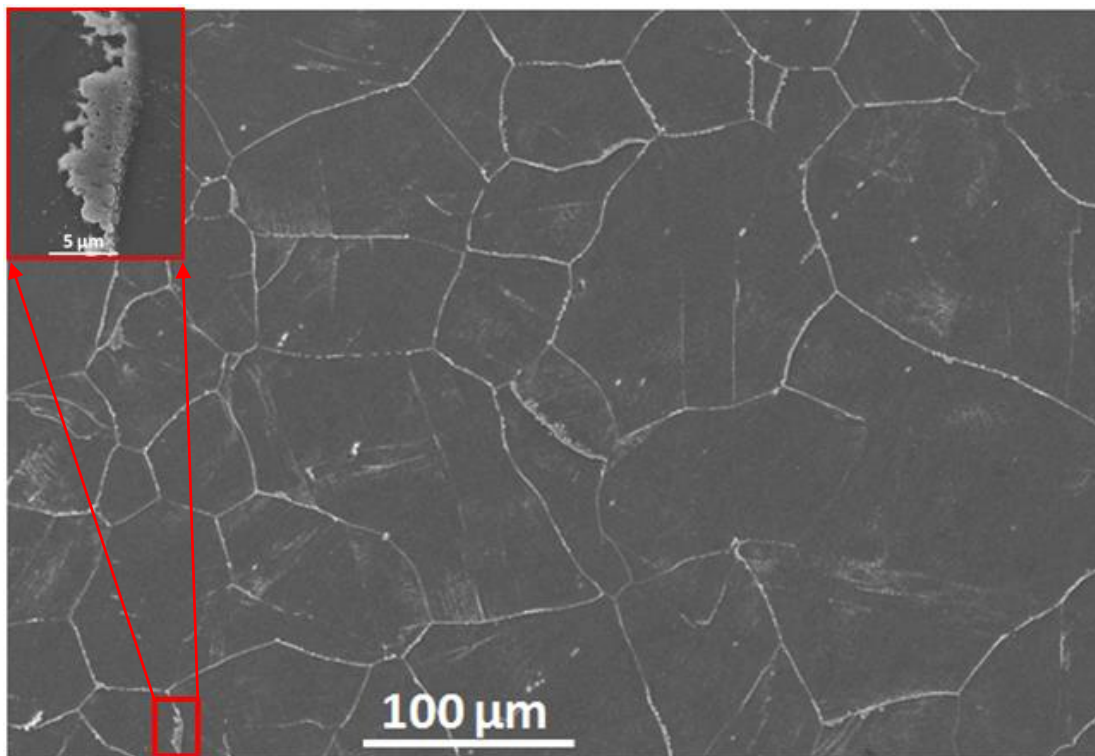


Figura 34 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 após envelhecimento direto a 700°C durante 10 horas. Retângulo vermelho mostra a região onde a imagem da PD no canto inferior esquerdo foi obtida. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

É possível verificar também na Figura 34 a ocorrência de colônias de precipitação descontínua bem desenvolvidas em alguns contornos de grão, como mostrado em destaque no retângulo no canto superior esquerdo. Dentre as colônias de PD verificadas no material quando envelhecido diretamente a 700 °C durante 10 horas foram verificados dois diferentes aspectos de crescimento. Como mostrado no retângulo em destaque na Figura 35 pode-se observar que o crescimento desta colônia se dá somente para um dos lados do contorno de grão, o que indica uma possível iniciação pelo mecanismo proposto por Fournelle e Clark [36]. Já na Figura 35 é mostrado o início do crescimento da PD pelo “mecanismo em S” descrito por Fournelle [41]. Este mecanismo de crescimento indica uma provável iniciação pelo mecanismo “purcker” proposto por Tu e Turnbull [34,35].

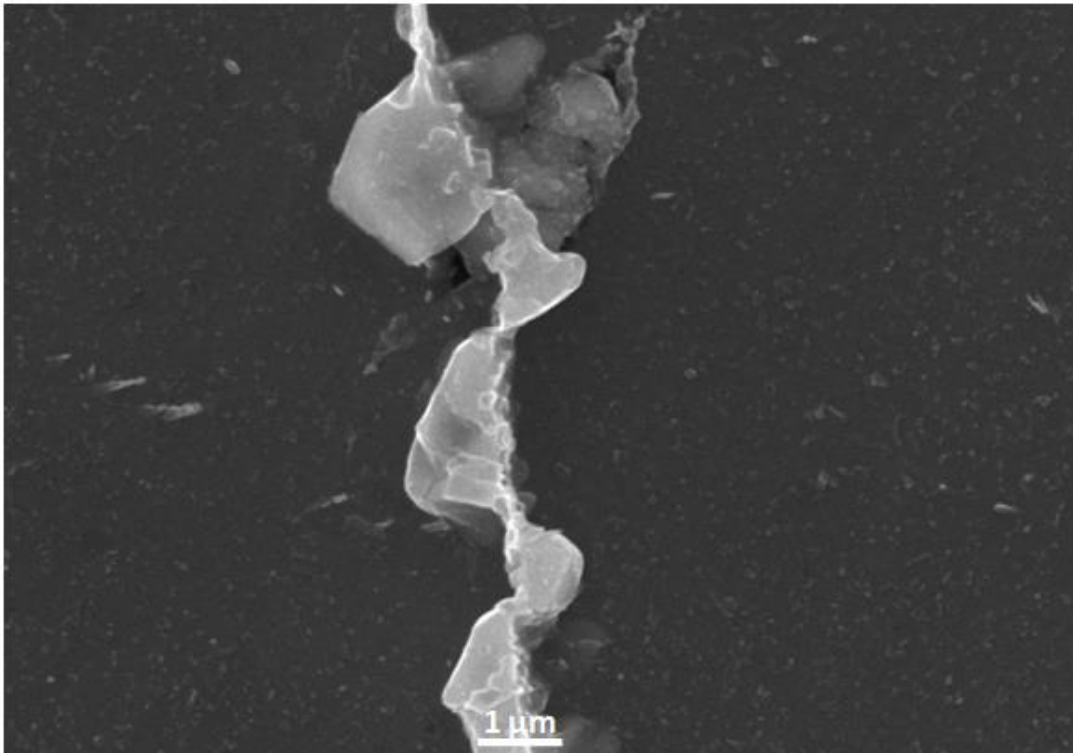


Figura 35 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido diretamente a 700 °C durante 10 horas mostrando claramente o crescimento da PD pelo “mecanismo em S” descrito por Fournelle [43]. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Quando o material foi envelhecido a 700 °C durante 10 horas pós-solubilização as características microestruturais diferem um pouco em relação ao material envelhecido diretamente. Na Figura 36, pode-se observar que ocorre precipitação heterogênea nos contornos de grão, mas não em sua totalidade. Também não foi verificada precipitação homogênea por meio de MEV. Colônias de PD foram raramente identificadas neste tratamento.

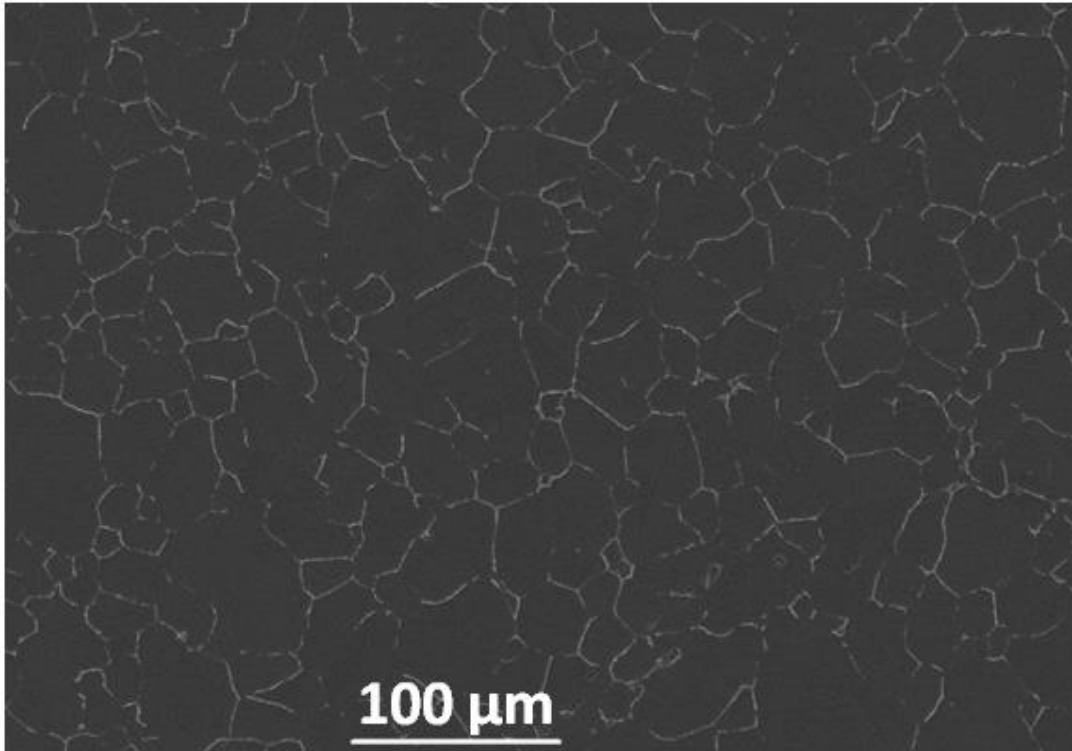


Figura 36 – Micrografia obtida ao MEV por elétrons secundários da liga 33 após envelhecimento a 700°C durante 10 horas pós – solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Aumentando o tempo de envelhecimento direto de 10 horas para 100 horas na temperatura de 700 °C observamos um aumento na fração volumétrica das precipitações homogênea, heterogênea e descontínua, como mostrado na Figura 37. Além de um aumento significativo no tamanho do grão.

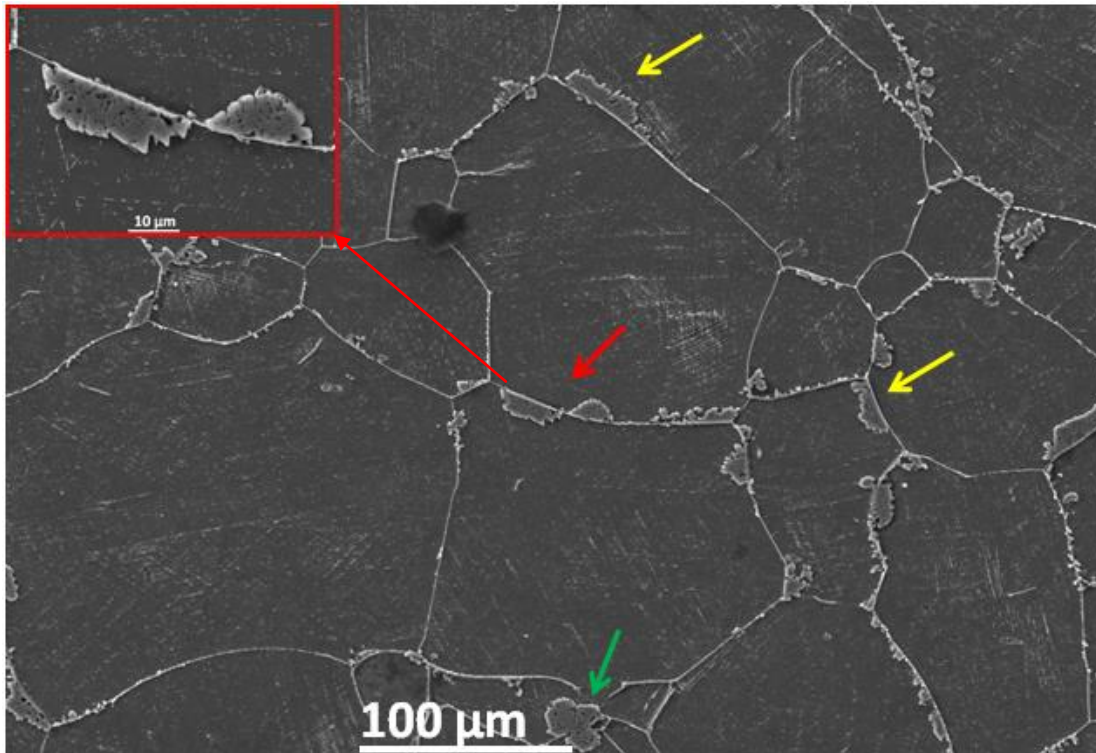


Figura 37 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 horas. Retângulo em destaque no canto superior esquerdo mostrando a colônia de PD indicada pela seta vermelha. Setas amarelas mostrando a direção predominante de crescimento das colônias de PD. Seta verde indica um produto do crescimento em dupla camada. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Como pode ser observado na Figura 37 foi verificada a ocorrência de precipitação heterogênea em todos os contornos de grãos e precipitados homogêneos distribuídos pela matriz. A ocorrência de colônias de PD em muitos contornos de grãos foi identificada ocorrendo pelos dois diferentes aspectos do crescimento da PD também observados no envelhecimento direto durante 10 horas. A seta vermelha indica o do crescimento pelo “mecanismo em S”, o qual em seu estágio final apresenta a morfologia de dupla camada (“double seam”), descrito por Frebel e Schenk [42], indicado na Figura 37 pela seta verde. Observamos também a ocorrência do desenvolvimento da PD pelo mecanismo de camada simples (“single seam”) indicado pelas setas amarelas, sendo este mecanismo predominante [42].

Como discutido na revisão da literatura, os mecanismos de iniciação, e consequentemente, do crescimento da PD ocorrem dentro de uma faixa de temperatura. O mecanismo de iniciação proposto por Fournelle e Clark [36] seguido do crescimento da colônia de PD somente para um lado do contorno de

grão é predominante em temperaturas acima da metade da temperatura de fusão do material. Em contrapartida, o mecanismo de iniciação proposto por Tu e Turnbull [34,35] e, consequente “crescimento em S” é predominante em temperatura abaixo da metade da temperatura de fusão. Sendo a faixa de temperatura de fusão da liga 33 de 1330 °C a 1370 °C [5], a metade destes valores está entre 665 °C e 685 °C. Assim, o crescimento esperado das colônias de PD no sistema estudado neste trabalho seria somente para um dos lados do contorno de grão, o que não é observado. Este comportamento é devido ao fenômeno de PD em sistemas multicomponentes ser influenciado tanto pela difusão de átomos de solutos intersticiais (N) como substitucionais (Cr) [44].

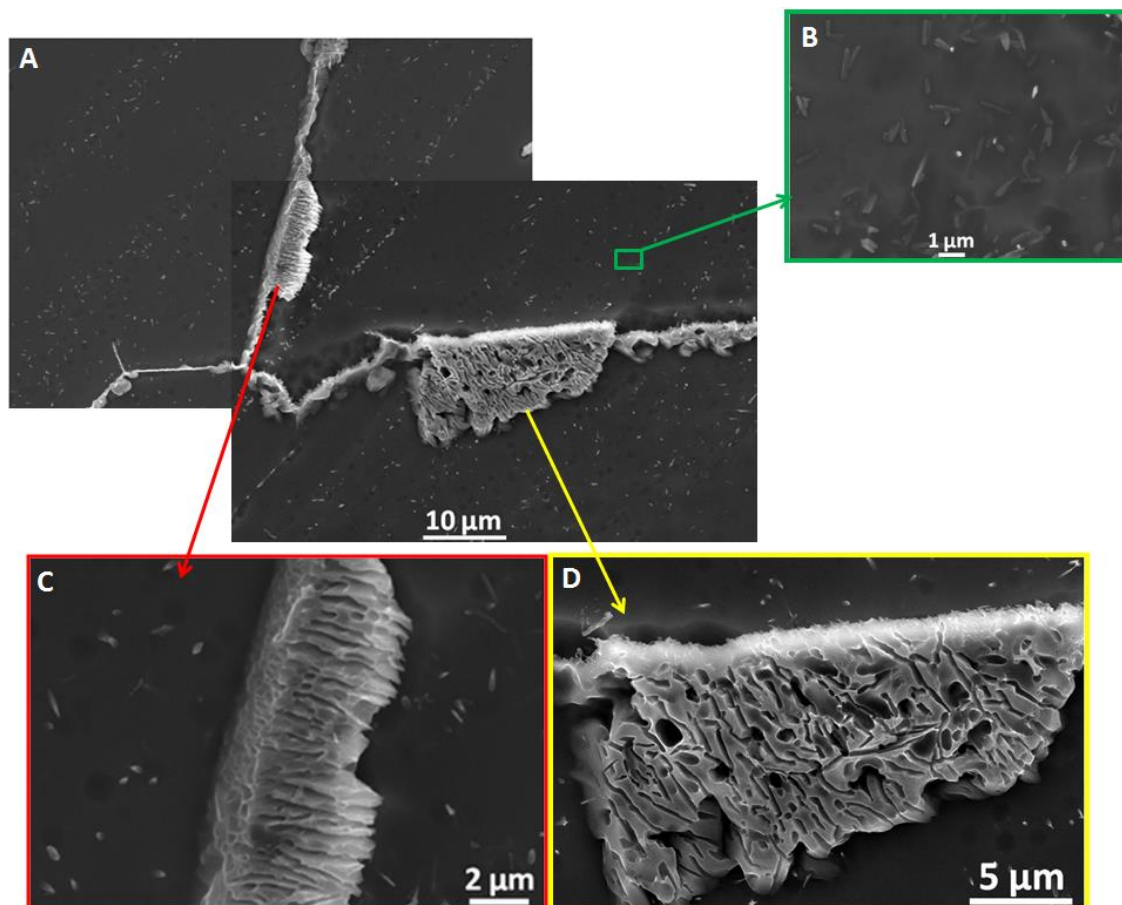


Figura 38 – (A) Micrografias por elétrons secundários da liga 33 envelhecida diretamente a 700°C durante 100 horas. (B) precipitados homogêneos distribuídos pela matriz, (C) e (D) colônias de precipitação descontínua. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

A Figura 38 mostra duas colônias de precipitação descontínua crescendo em apenas um dos lados do contorno de grão. É possível observar que enquanto uma das colônias de PD apresenta crescimento de lamelas ordenadas, mostrado na

Figura 38C, as lamelas da outra colônia crescem desordenadamente, Figura 38D. Também são mostrados nestas micrografias ao MEV precipitados homogêneos com dimensões micrométricas, Figura 38B.

Na Figura 39 é possível observar três colônias de PD apresentando diferentes características após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 h onde: (A) colônia de precipitação descontínua crescendo somente para um dos lados do contorno de grão onde os precipitados lamelares crescem de forma ordenada fazendo com que o contorno de grão caminhe em direção ao grão adjacente; (B) colônia de precipitação descontínua crescendo de forma desordenada onde é possível observar a ocorrência de precipitados com diferentes morfologias, indicando provavelmente a existência de mais de uma fase precipitada; (C) colônia de precipitação descontínua ocorrendo pelo mecanismo conhecido como DIGM [38], neste mecanismo ocorre o arqueamento do contorno de grão na direção do grão adjacente sem a ocorrência de precipitação.

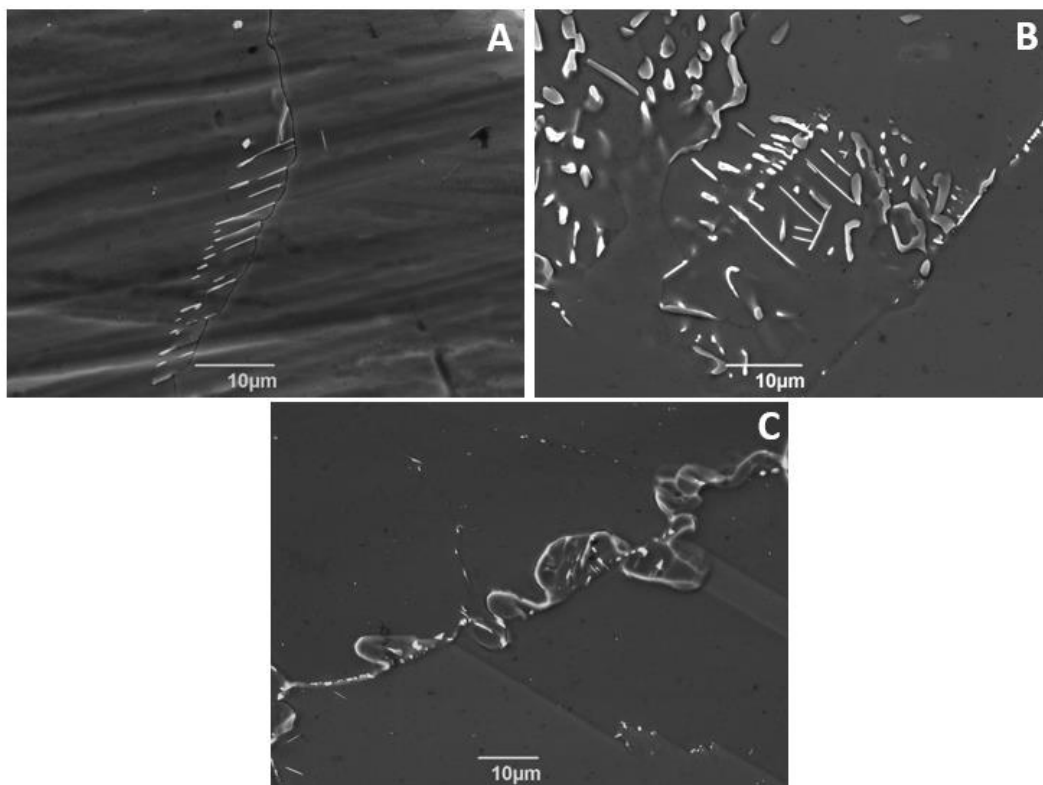


Figura 39 – Colônias de precipitação descontínua geradas após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas. (A) colônia de PD crescendo com precipitados lamelares ordenadamente somente para um lado do contorno de grão; (B) colônia de PD crescendo desordenadamente com precipitados de diferentes morfologias, (C) colônia de PD crescendo pelo mecanismo DIGM. Polimento e ataque eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Na Figura 40 são apresentadas algumas micrografias obtidas por MET mostrando as variadas morfologias dos precipitados homogêneos encontrados no interior da matriz, que necessitam ser identificados em estrutura cristalina e composição.

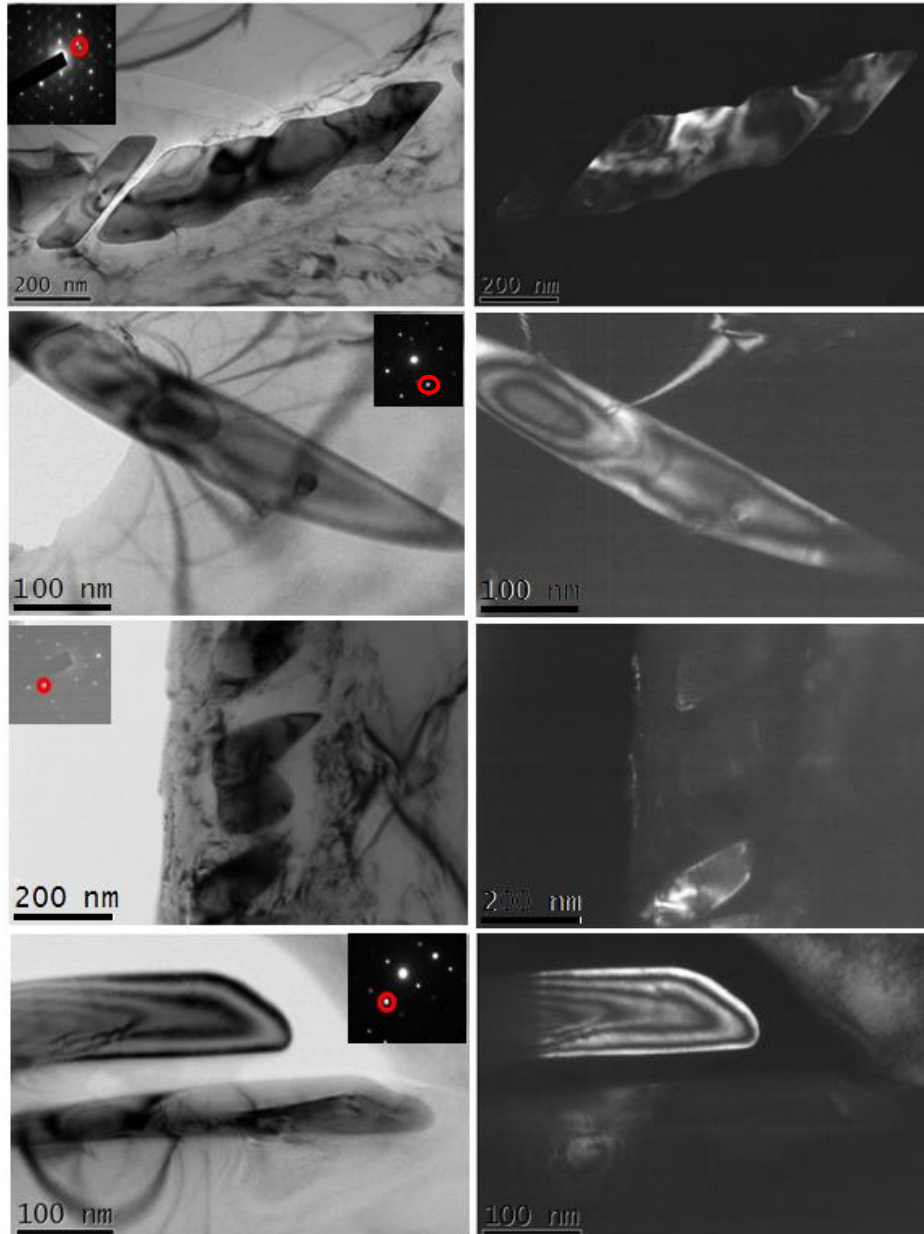


Figura 40 – Pares de micrografias campo claro/campo escuro e seus respectivos padrões de difração obtidos por MET de precipitados homogêneos da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 h. Os círculos vermelhos nos padrões de difração indicam o spot selecionado para obter as imagens em campo escuro. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentados mapeamentos de um aglomerado de precipitados homogêneos no interior da matriz e de precipitados heterogêneos no contorno de grão, respectivamente, do material envelhecido diretamente a 700 °C durante 100 horas.

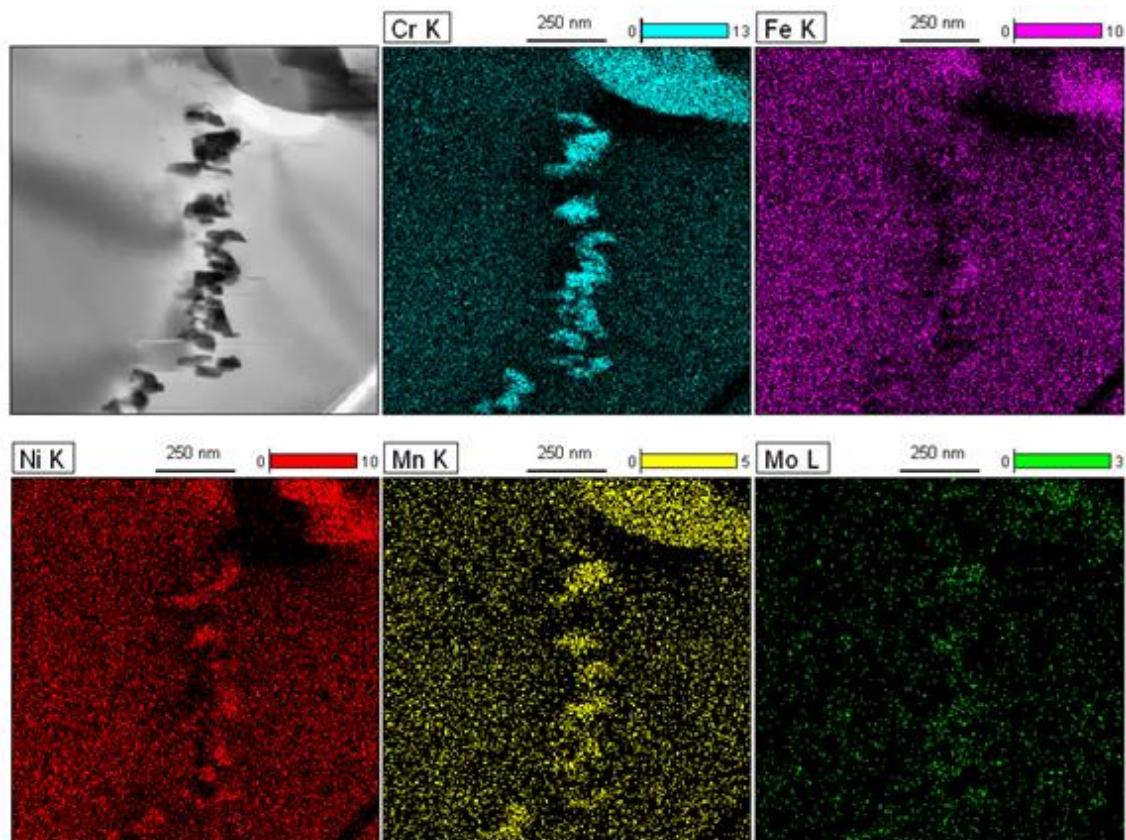


Figura 41 – Imagem de STEM/campo claro de um aglomerado de precipitados homogêneos crescidos de forma auto-catalítica no interior da matriz do da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 horas e respectivo mapeamento por XEDS dos elementos cromo (azul), ferro (rosa), níquel (vermelho), manganês (amarelo), molibdênio (verde). Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Analisando a Figura 41 observa-se um aglomerado de precipitados homogêneos que sugerem terem crescidos de forma auto-catalítica. Sua composição química mostra que são constituídos por Cr, Ni, Mn e Mo. Na Figura 42 é apresentado o mapeamento por XEDS em MET/STEM de um aglomerado de precipitados heterogêneos no contorno de grão no material envelhecido diretamente a 700 °C durante 100 horas mostrando que estes precipitados são ricos em Cr, além de conter Fe, Ni, Mn e Mo. Pela intensidade no mapeamento do elemento Mo na Figura 41 em relação à Figura 42 acredita-se que ocorreu difusão substitucional do elemento Mo da matriz em direção ao contorno

de grão para a formação dos precipitados mostrado na Figura 42. É estabelecido que precipitados ricos em Cr formados em contornos de grãos podem causar corrosão intergranular e, em casos extremos, ainda uma diminuição na tenacidade.

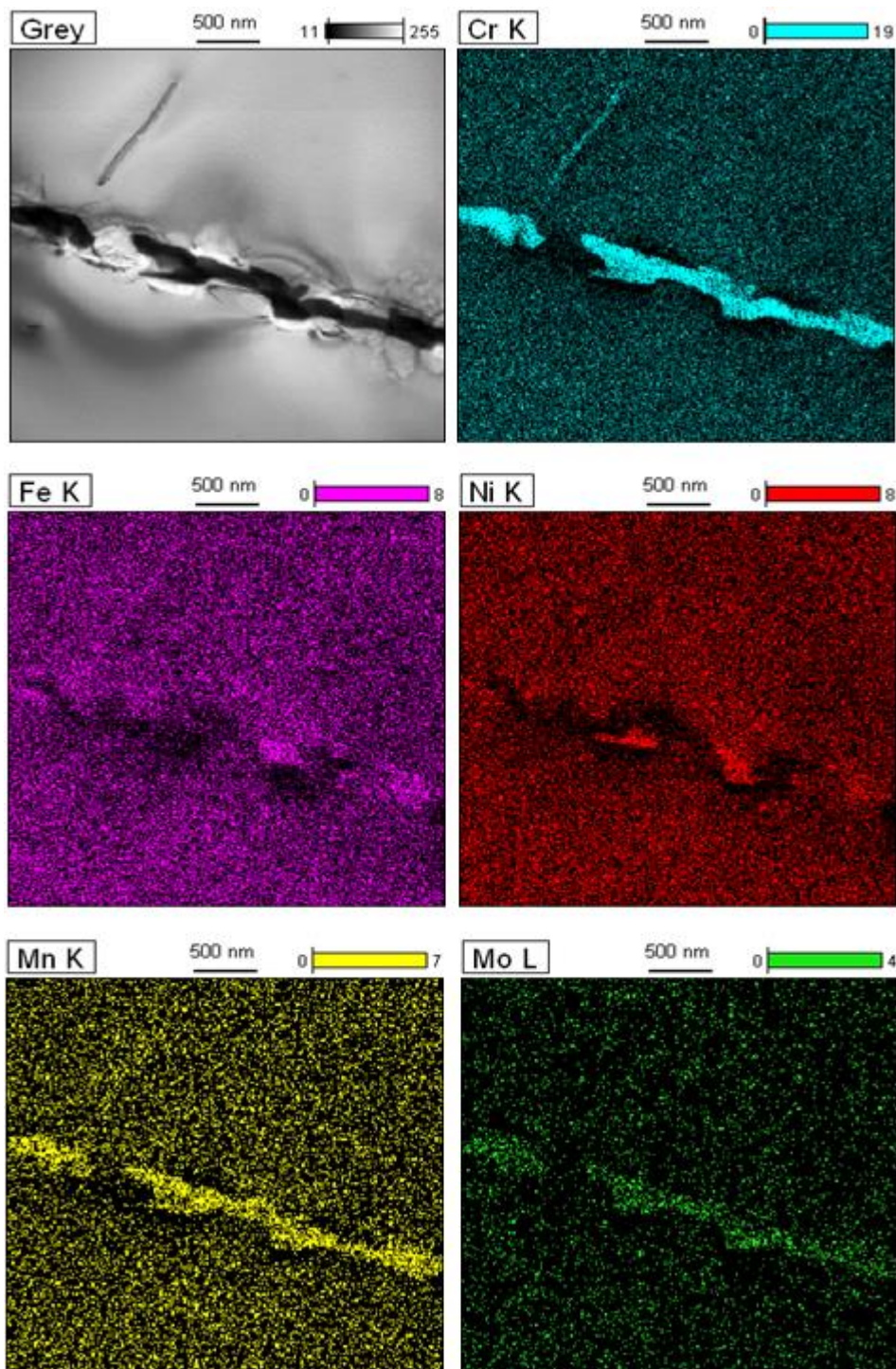


Figura 42 – Imagem de STEM/campo claro de precipitados heterogêneos no contorno de grão da liga 33 envelhecida diretamente a 700 °C durante 100 horas e respectivo mapeamento por EDXS dos elementos cromo (azul), ferro (rosa), níquel (vermelho), manganês (amarelo), molibdênio (verde). Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

A Figura 43 apresenta a micrografia obtida por MET em campo claro da liga 33 envelhecida a 700 °C durante 100 horas mostrando o grão original (A), a colônia de PD (B) e o grão adjacente sendo consumido pela PD (C) e seus respectivos padrões de difração. Analisando os padrões de difração do grão original (A), colônia de PD (B) e grão adjacente (C) sendo consumido pela frente de reação (FR) verifica-se que os padrões de difração da matriz A e B possuem a mesma estrutura e orientação. Comparando o padrão de difração da região C com os outros dois padrões observa-se uma mudança de orientação entre eles. Isto evidencia que a frente da reação descontínua é o contorno de grão, o qual será mostrado na Figura 44.

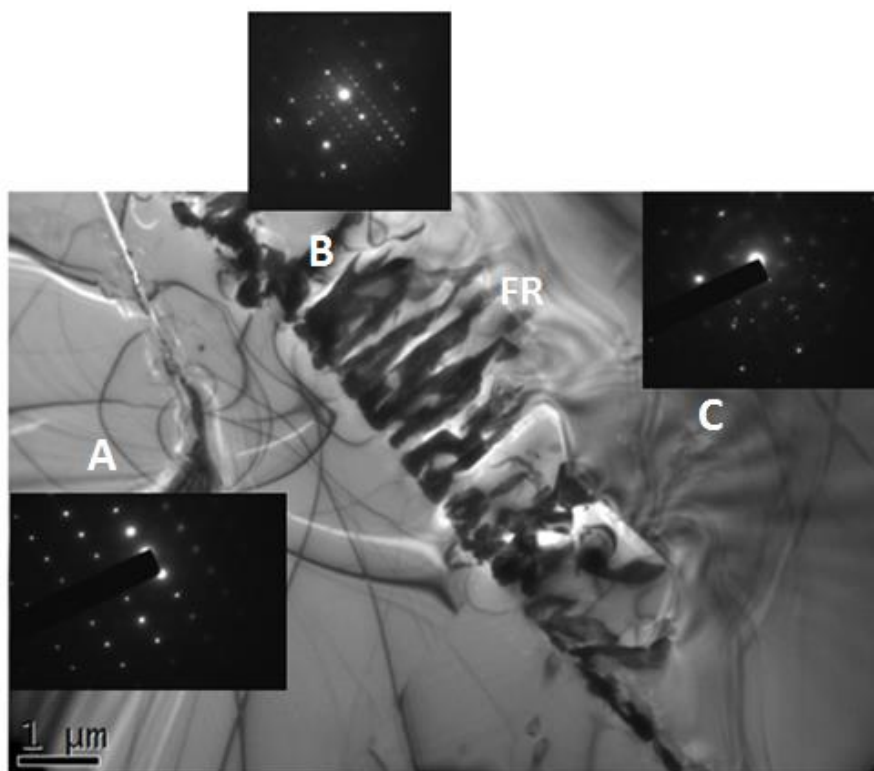


Figura 43 – Micrografia em campo claro por MET do material envelhecido diretamente a 700 °C durante 100 horas mostrando uma colônia de PD no contorno de grão. A – grão original do início da PD; B – Colônia de PD e sua frente de reação (FR) e o grão adjacente (C) sendo consumido pela PD e seus respectivos padrões de difração. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Ao observar a Figura 44A obtida com o padrão de difração do grão original é verificado que a frente de reação é o novo contorno de grão. Na Figura 44B é mostrada uma imagem obtida por MET em campo escuro evidenciando somente a colônia de PD.

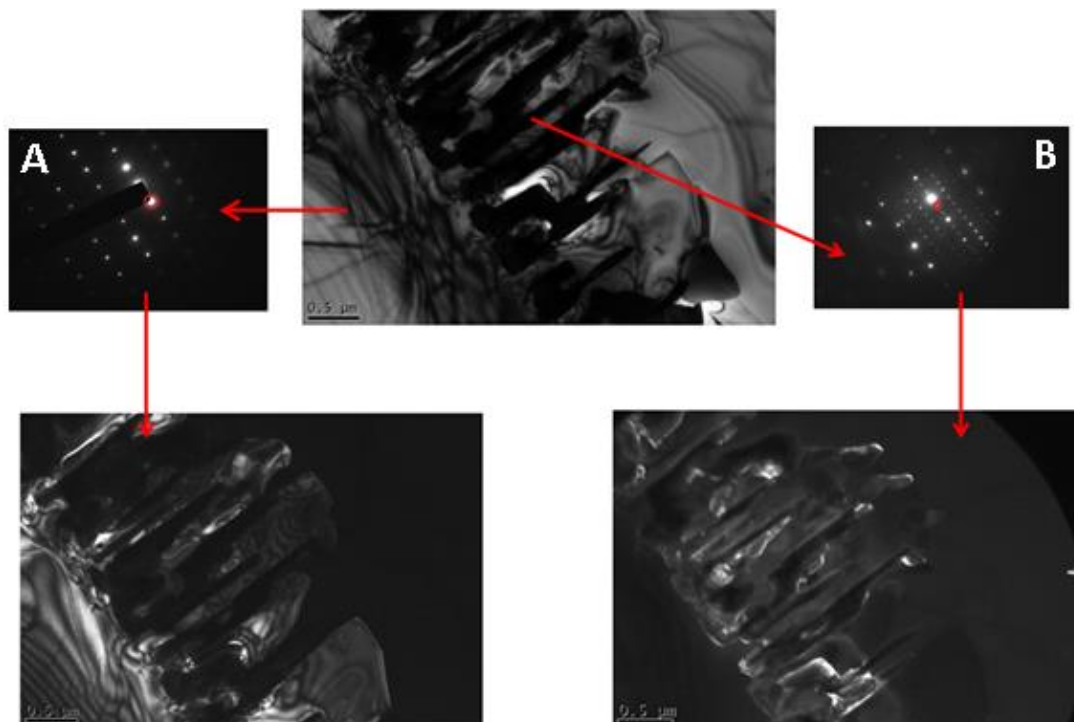


Figura 44 – Micrografia por MET em campo claro de uma colônia de PD; (A) Padrão de difração do grão original e uma imagem de campo escuro obtida com o feixe difratado indicado pelo círculo vermelho evidenciando que a frente de reação é o contorno de grão; (B) Padrão de difração da matriz/colônia de PD e uma imagem em campo escuro obtida pelo feixe difratado indicado pelo círculo vermelho evidenciando os precipitados lamelares da PD. No padrão de difração indicado pela letra B, os spots da matriz são mais afastados e os spots de difração dos precipitados são mais próximos entre si. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80 % metanol.

Na Figura 45 é apresentado o resultado da microanálise mostrando o mapeamento por XEDS em MET/STEM da colônia de PD mostrada na Figura 44. Verifica-se que a composição dos precipitados é constituída de Cr, Mn e Mo. Acredita-se que os precipitados lamelares tenham incorporado N para formar Cr_2N . Precipitados de Cr_2N contendo Mn já foram relatados por outros autores. Yuan e colaboradores [47] afirmam que foi verificado a ocorrência de precipitação de Cr_2N , num sistema Fe-Mn-Cr-Ni-N, constituída de Cr, Fe, Mn e N. Vanderschaeve e colaboradores [48] estudando uma liga de alto teor de N verificaram o Cr_2N é composto de Cr, Fe, Mn e N. Também na Figura 45 é verificada a existência de um precipitado localizado exatamente em cima da frente de reação constituído de Cr e Mn; este precipitado está indicado pela seta vermelha.

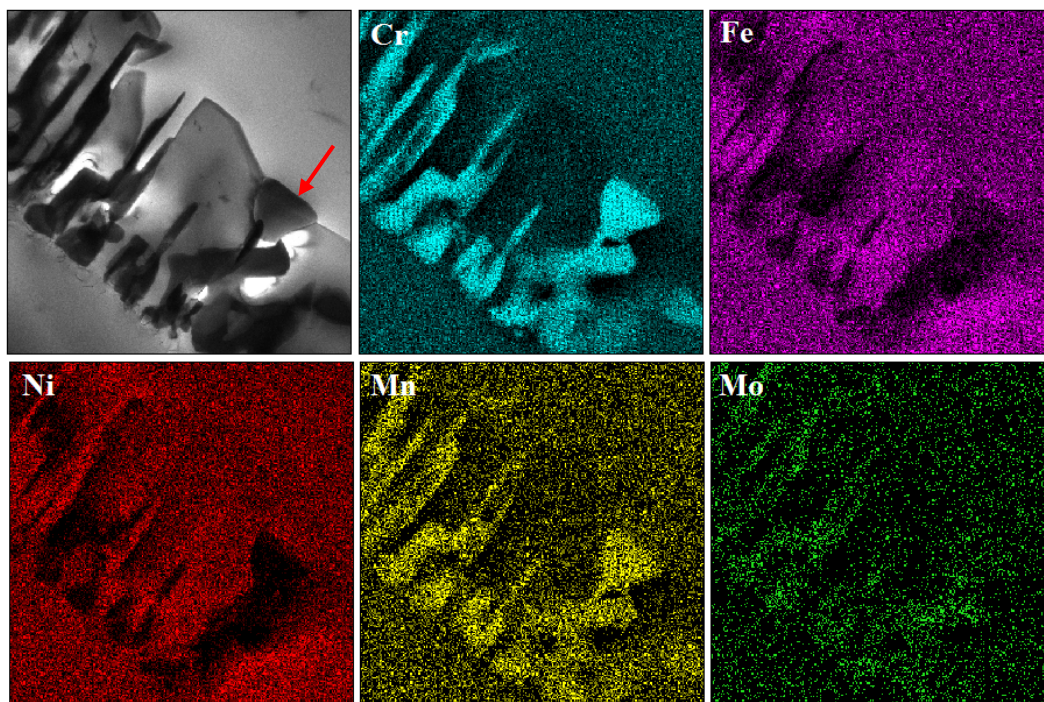


Figura 45 – Imagem de STEM/campo claro da colônia de PD mostrada na Figura 43 e respectivo mapeamento por XEDS dos elementos cromo (azul), ferro (rosa), níquel (vermelho), manganês (amarelo), molibdênio (verde). Seta vermelha indica um precipitado homogêneo crescendo simultaneamente com as lamelas da PD. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

A precipitação descontínua de Cr_2N em ligas de alto teor de N tem um efeito deletério nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão [26,28]. A força motriz do crescimento celular é o excesso de soluto, principalmente Cr, em menor medida a partição de Mo e Mn e, ainda, a presença do N que, embora em baixo teor tenha uma alta mobilidade devido ao seu caráter intersticial. Na medida em que a força motriz está sendo consumida a frente de reação cessa e entra em ação os mecanismos de coalescimento das lamelas descontínuas para diminuir a energia livre superficial.

Conforme apresentado na Tabela 8, a velocidade de migração da frente de reação diminui com o aumento no tempo de envelhecimento. Este comportamento foi explicado por Kikuchi [44] que afirma que o crescimento de PD envolvendo solutos substitucionais (Cr) e intersticiais (N) ocorre no estado não estacionário.

Tabela 8 – Velocidade de crescimento da precipitação descontínua medida nas condições envelhecida diretamente a 700 °C durante 10 e 100 horas e envelhecida a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos.

Condição	Velocidade (m/s)
700 °C – 10 horas	$9,799 \times 10^{-11}$
700 °C – 100 horas	$3,118 \times 10^{-11}$
700°C – 10 horas pós-solubilização	-----
700°C – 100 horas pós-solubilização	$1,938 \times 10^{-11}$

A menor velocidade de crescimento da frente de reação no material na condição envelhecido a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização é devido ao maior tempo de envelhecimento necessário para o início da PD. Assim, não é possível afirmar que as velocidades de propagação são diferentes. As demais características observadas no material envelhecido a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização foram às mesmas apresentadas pelo material envelhecido diretamente a mesma temperatura e mesmo tempo. A taxa de migração da PD na condição solubilizada e envelhecida a 700 °C durante 10 horas não foi calculada devido à dificuldade de identificação de colônias de PD nesta condição. Vale-se ressaltar que a ocorrência de PD tem um efeito deletério, pois a mesma causa fragilidade no material [26,28].

- Envelhecimento isotérmico a 900 °C

A seguir são apresentados os resultados obtidos após tratamentos isotérmicos na temperatura de 900 °C sem tratamento prévio de solubilização e após o tratamento de solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. As microestruturas resultantes destes tratamentos se mostraram bastante diferente entre si conforme o tempo de envelhecimento foi aumentado.

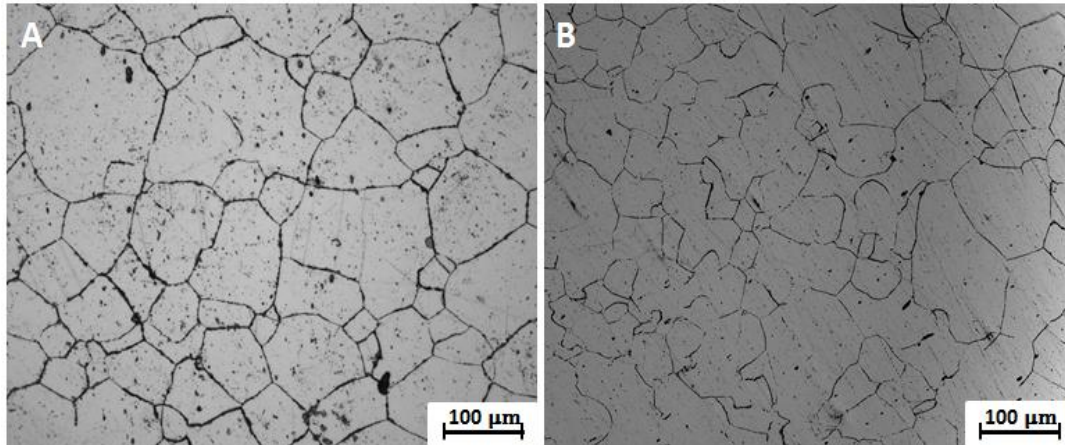


Figura 46 – Micrografia ótica no modo campo claro da liga 33 (A) envelhecida diretamente a 900 °C durante 1 hora; (B) envelhecimento a 900 °C durante 1 hora pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Quando o material foi submetido a envelhecimento direto a 900 °C durante 1 hora foi verificada a ocorrência de precipitação heterogênea em todos os contornos de grãos, como mostrado na Figura 46A. Diferentemente do observado no material envelhecido pós-solubilização que não ocorreu precipitação heterogênea em todos os contornos, como visto na Figura 46B. Também foi verificado que em nenhum dos tratamentos ocorreu à formação de precipitados homogêneos quando analisados tanto por MO como por MEV, como mostrado na Figura 47.

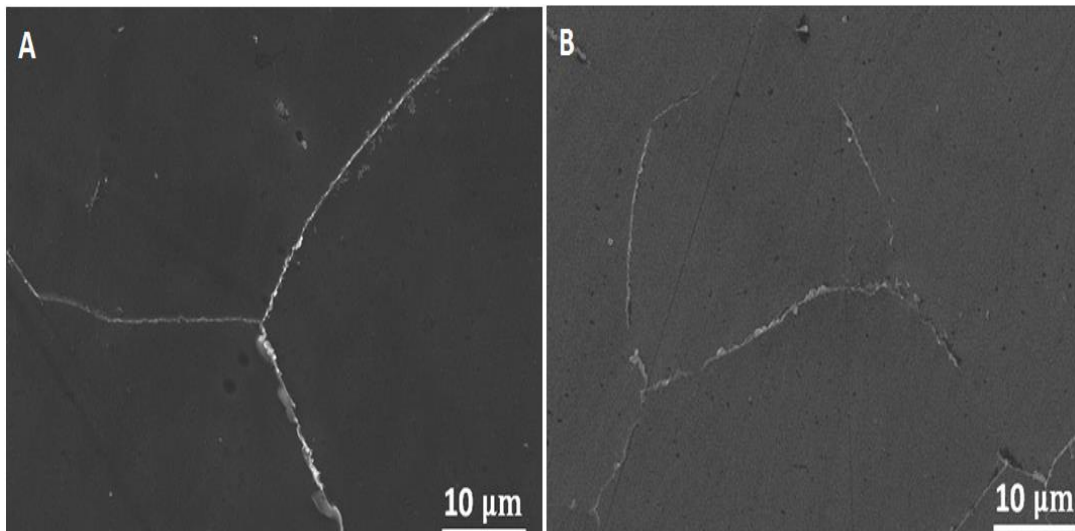


Figura 47 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 (A) envelhecida diretamente a 900 °C durante 1 hora e (B) envelhecida a 900 °C durante 1 hora pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Como observado nas Figuras 46 e 47, o material não apresenta diferenças tão significativas após envelhecimento direto em relação ao material previamente solubilizado. Com o aumento no tempo de envelhecimento ocorreram mudanças significativas nas microestruturas resultantes dos tratamentos de envelhecimento direto e pós-solubilização, como será observado a seguir.

Na Figura 48 é apresentada a microestrutura resultante após envelhecimento direto a 900 °C durante 10 horas. Observa-se que o material é praticamente livre de colônias de PD e que a ocorrência de precipitados homogêneos, de dimensões micro e nanométrica, no interior da matriz é quase que total. Foi também verificado a formação de precipitados heterogêneos em todos os contornos de grãos, precipitados esses com variadas morfologias, como podem ser vistos na figura em destaque no canto superior esquerdo da Figura 48.

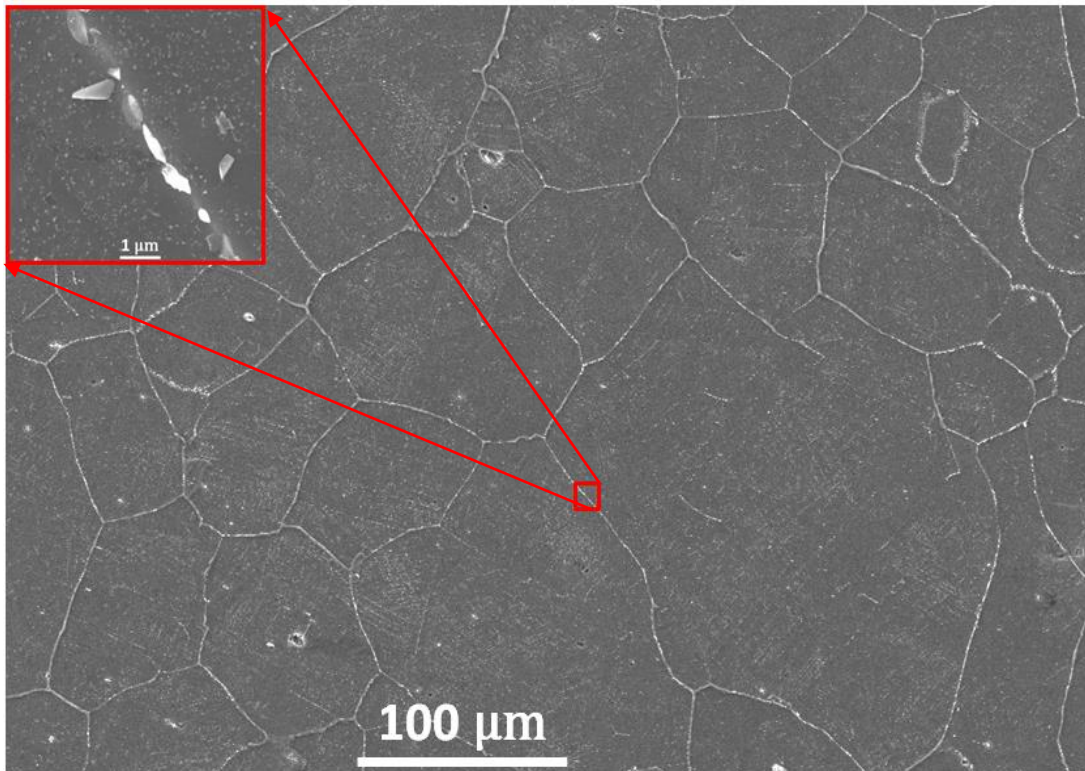


Figura 48 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 após envelhecimento direto a 900 °C durante 10 horas. O retângulo vermelho no canto superior esquerdo mostra em detalhes os precipitados heterogêneos no contorno de grão indicado na figura. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Características microestruturais totalmente diferentes foram verificadas quando o material foi submetido a tratamento térmico na mesma temperatura e mesmo tempo, porém com solubilização prévia, como apresentado na Figura 49. É possível verificar a diferença na microestrutura resultante do envelhecimento a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização, onde é mostrado que o envelhecimento pós-solubilização resultou na formação de precipitação descontínua, como mostrado na figura em destaque no canto superior esquerdo, além de poucos precipitados homogêneos.

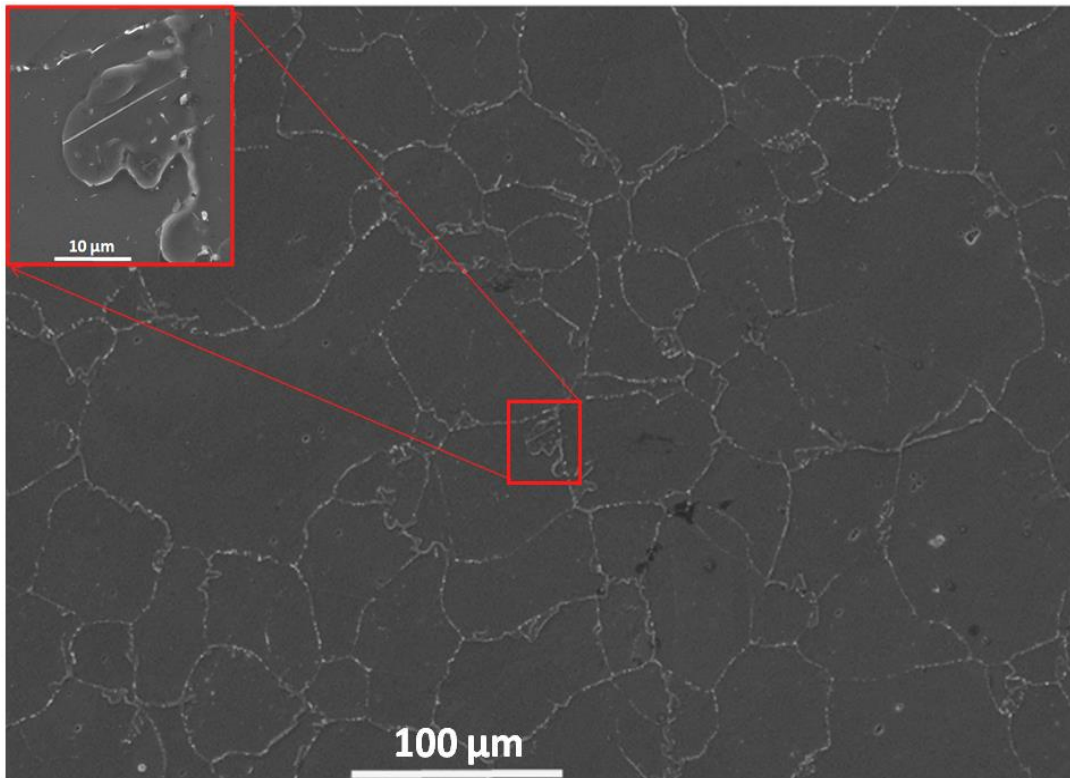


Figura 49 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido a 900 °C durante 10 horas pós-solubilizado. O retângulo vermelho no canto superior esquerdo mostra em detalhes de um contorno de grão onde ocorreu precipitação descontínua. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

A Figura 50 apresenta um par de micrografias campo claro/campo escuro obtidas por meio de MO na condição de envelhecida a 700 °C durante 10 horas pós-solubilização. Nesta condição de tratamento o material apresenta poucos precipitados homogêneos no interior da matriz e precipitados heterogêneos com formas variadas nos contornos de grãos. A principal característica observada nesta condição foi o arqueamento do contorno de grão na direção do grão adjacente, indicado pela seta vermelha na Figura 50, possivelmente induzido pela supersaturação de soluto neste contorno de grão, sem a ocorrência de precipitação. Este fenômeno indica um possível crescimento de PD ocorrendo pelo mecanismo conhecido como DIGM descrito por Solórzano e Lopes [38], sendo que para ocorrer este mecanismo é necessário existir temperatura suficiente para ocorrer difusão. Como consequência da difusão será formada alotriomorfos que crescerão acompanhando o avanço do contorno de grão pelo grão adjacente.

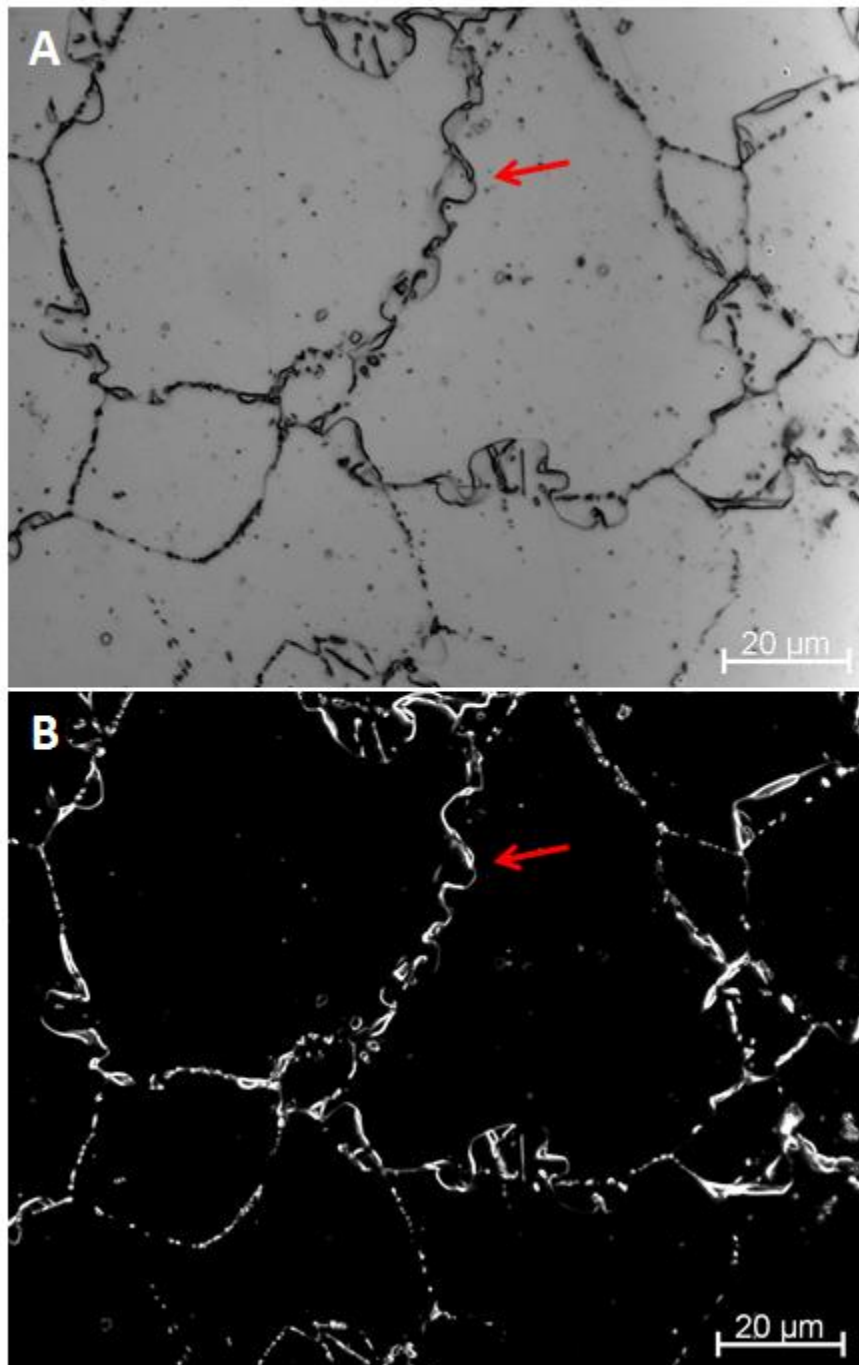


Figura 50 – Micrografia ótica em (A) campo claro e (B) campo escuro da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 10 horas após solubilização a 1050°C durante 90 minutos evidenciando o mecanismo de iniciação tipo DIGM. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Neste tratamento foi verificado que o crescimento das lamelas de PD ocorrendo tanto de forma ordenada como desordenada, como mostrado na Figura 51. Na Figura 51A observamos uma colônia de precipitação descontínua muito bem definida mostrando lamelas regularmente espaçadas e crescendo em direção ao grão adjacente. Os precipitados no contorno de grão seguem uma morfologia padrão. Na Figura 51B não é verificado lamelas regulares e os precipitados nos contornos do grão possuem diversas formas e tamanhos.

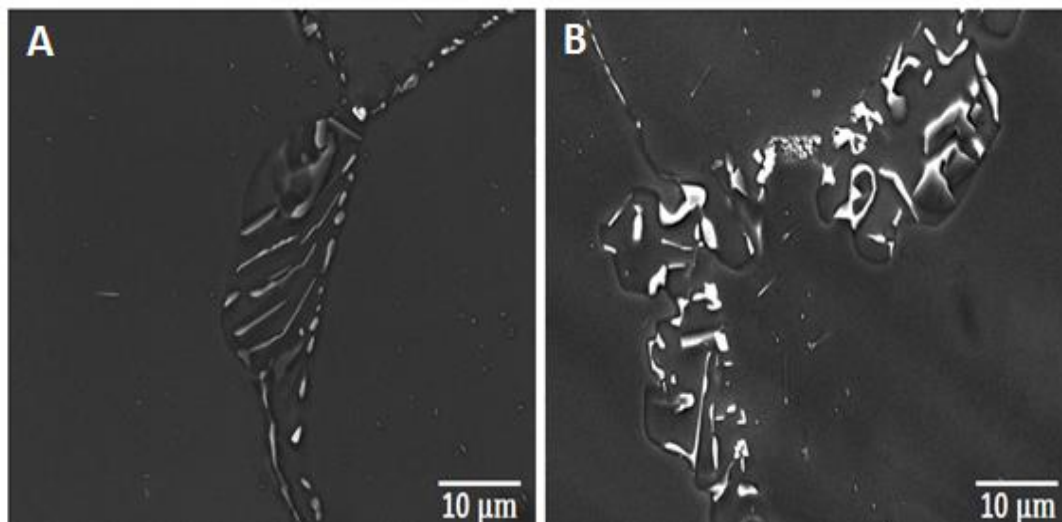


Figura 51 – Micrografias por elétrons secundários da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 10 horas após solubilização a 1050°C durante 90 minutos mostrando diferenças no desenvolvimento das lamelas de PD. Polimento e ataque eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Na Figura 52 é mostrada uma colônia de PD e os espectros obtidos na microanálise por XEDS em MEV dos precipitados indicados pelos números 1 e 2. Sugere-se que esse precipitado indicado pelo número 1 é a fase intermetálica sigma (σ). Portella e colaboradores [1] estudando a mesma liga observaram a formação de fase sigma após envelhecimento direto a 900 °C durante 100 horas contendo os mesmos elementos químicos identificados a microanálise mostrada na Figura 52 pelo número 1. Machado e colaboradores [49] observaram a formação de fase sigma estudando aços inoxidáveis superdúplex 25Cr-17Mn de alto teor de N próxima à colônias de nitretos de cromo, sendo que os autores afirmam que a fase sigma foi formada com o empobrecimento de N nestas regiões. Outros autores também afirmam que a fase sigma é esperada precipitar em zonas empobrecidas de N em torno de Cr_2N [50], sendo compreensivo, uma vez que N é conhecido por suprimir a formação da fase sigma [2]. Na figura 52

também é mostrado o resultado de XEDS sobre o precipitado indicado pelo número 2. Acredita-se que este precipitado é uma lamela de Cr_2N , sendo que o fato de não ter sido detectado N é em função da baixa resolução do XEDS tanto em MEV como no MET para detecção de N.

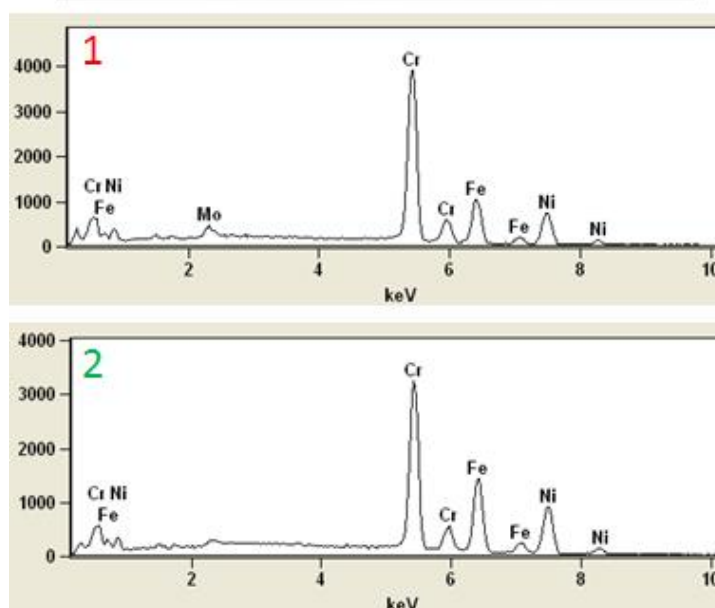
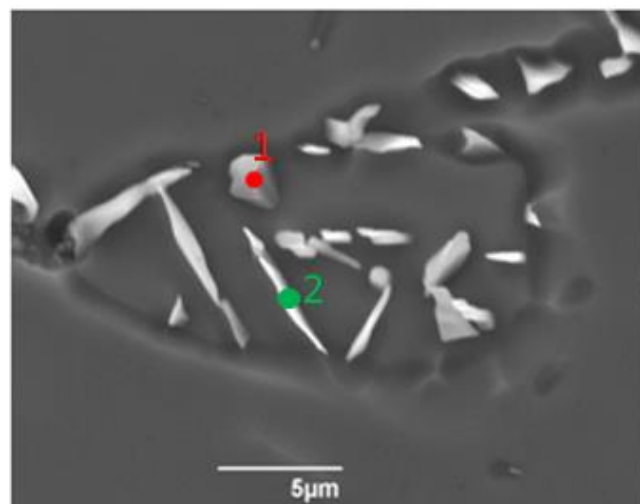


Figura 52 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos, (1) espectro de XEDS pontual sobre o precipitado indicado pelo nº 1 e (2) espectro de XEDS pontual sobre o precipitado indicado pelo nº 2. Polimento e ataque eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

A precipitação da fase intermetálica sigma como consequência da precipitação descontínua é reportada em muitos trabalhos na literatura [48,49,51,52]. Sendo a fase sigma rica em Cr, a difusão de Cr (soluto substitucional, neste caso) é geralmente considerada como um dos fatores que controlam sua precipitação [53], neste sentido Knutsen e colaboradores [52]

sugeriram que durante o crescimento de colônias de precipitação descontínua, a frente de reação torna-se suficientemente enriquecida de Cr e a fase sigma forma-se no contorno da célula. Além do Cr, Sasikala e colaboradores [54] apontou que a difusão de outro elemento substitucional como Mo poderia ser importante para a formação da fase sigma.

A formação de fase sigma causa o empobrecimento de Cr nas regiões adjacentes e pode diminuir a resistência à corrosão dos materiais [53]. Além disso, a fase sigma é muito dura, frágil e se presente em quantidades significativas tem um efeito na redução da ductilidade do material, na tenacidade e causa aumento da dureza, além de induzir a deterioração da resistência ao impacto [53,55].

Resultados de microanálise em linha por XEDS em MEV mostram que as lamelas de precipitação descontínua são ricas em Cr, como pode ser visto na Figura 53.

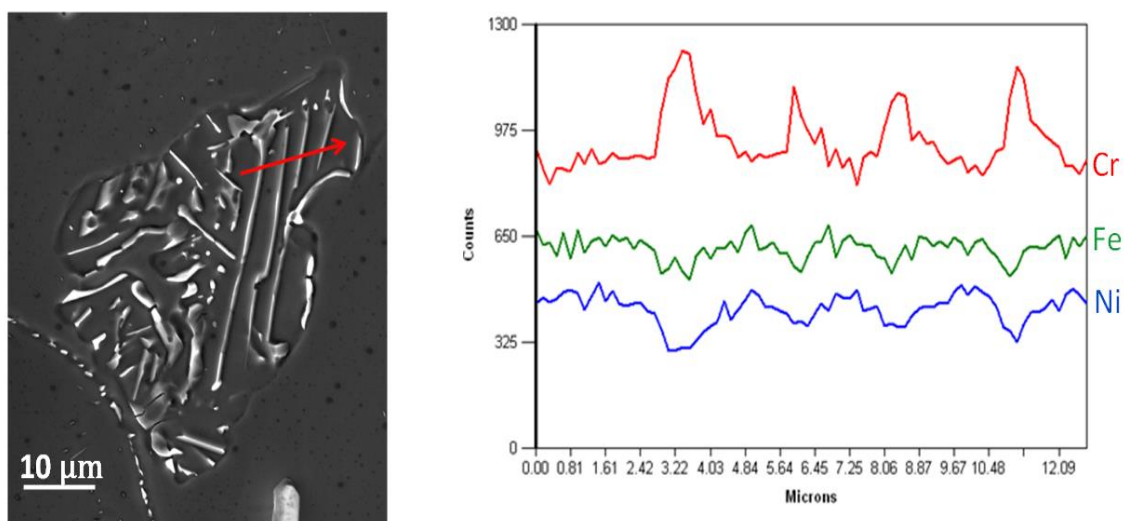


Figura 53 – Micrografia por elétrons secundários do material envelhecido a 900 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos mostrando uma colônia de PD e o local indicado pela seta vermelha onde foi realizada uma microanálise por XEDS em linha indicando que as lamelas da PD são ricas em Cr. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Nas Figuras 54 e 55 é mostrada a microestrutura resultante do envelhecimento direto a 900 °C durante 100 horas e após o tratamento de solubilização a 1050 °C durante 90 minutos seguido de envelhecimento isotérmico a 900 °C durante 100 horas, respectivamente.

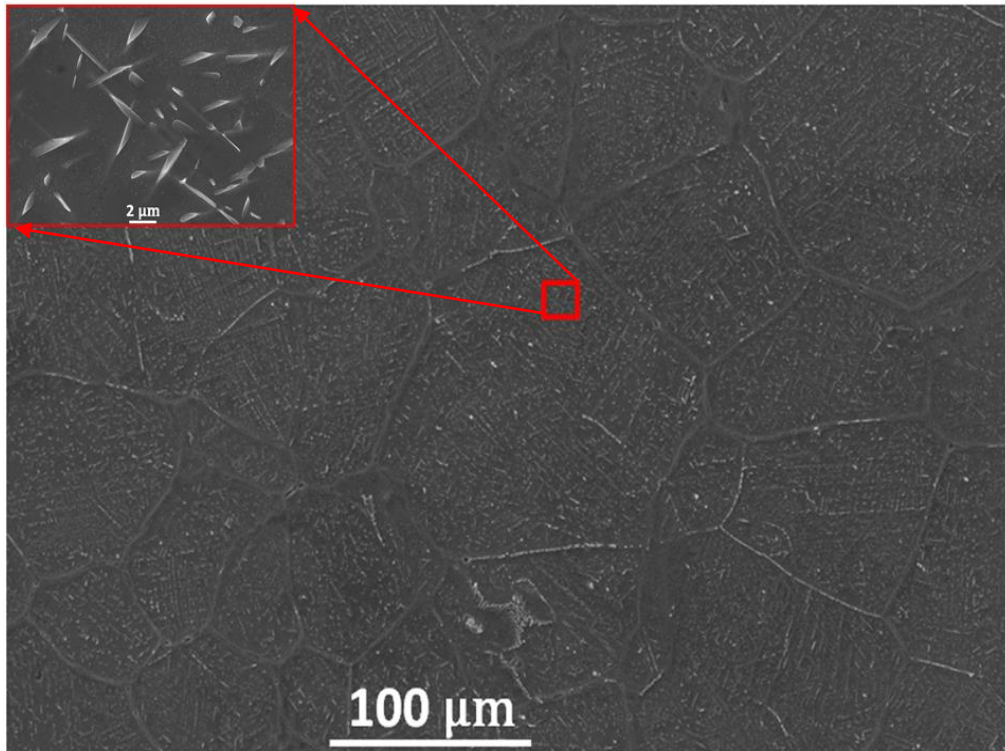


Figura 54 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida diretamente a 900 °C durante 100 horas. O retângulo vermelho mostra a variada morfologia dos precipitados homogêneos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

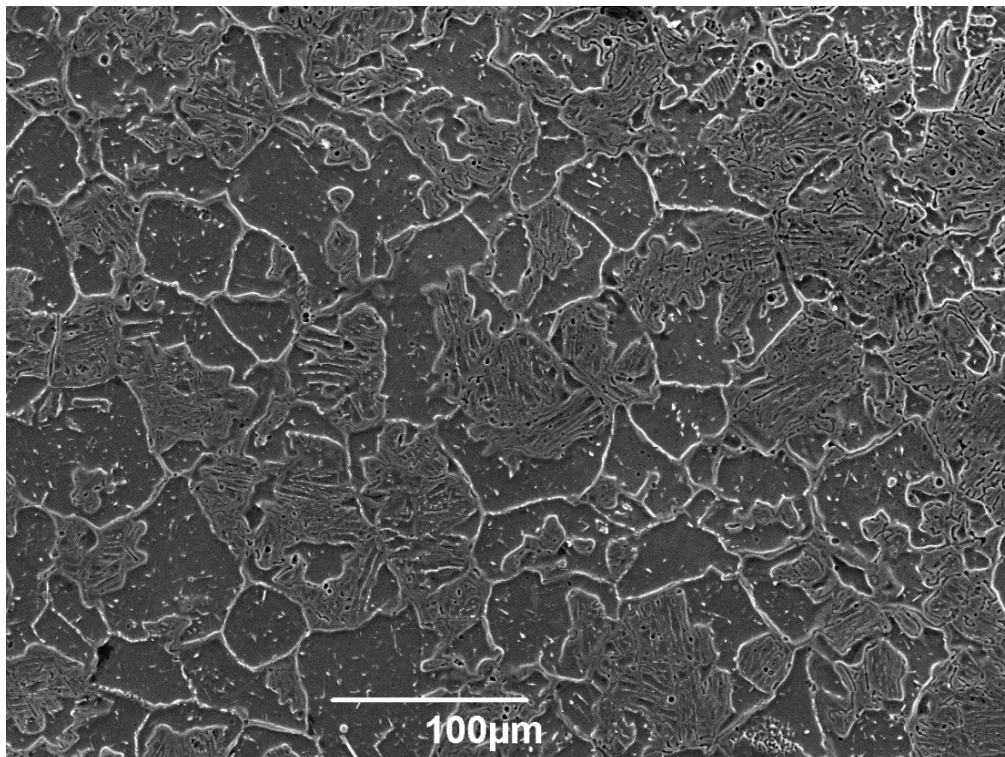


Figura 55 – Micrografia por elétrons secundários da liga 33 envelhecida a 900 °C durante 100 horas após solubilização a 1050°C durante 90 minutos mostrando o material preenchido quase em sua totalidade por colônias de PD. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Analisando as Figuras 54 e 55 é claramente visível a diferença do produto final dos processos de precipitação da liga 33 quando submetida ao envelhecimento direto a 900 °C durante 100 horas e pós-solubilizada. Quando o material foi solubilizado, a precipitação descontínua é predominante, sendo que o material quase em sua totalidade foi preenchido pelas colônias de PD. Precipitação homogênea no interior da matriz e precipitação heterogênea nos contornos de grãos é raramente observada, como pode ser observado na Figura 55. Em contrapartida, quando o material foi envelhecido diretamente na mesma temperatura e no mesmo tempo, praticamente não foi verificada a ocorrência de PD, prevalecendo por toda a matriz a ocorrência de precipitação homogênea, além de precipitados heterogêneos de formas variadas nos contornos de grãos, como pode ser visto na Figura 54.

Resultados obtidos de microanálise por XEDS em MET/STEM são apresentados nas Figuras 56 e 57. Na Figura 56 é apresentado o resultado realizado sobre um precipitado em forma de agulha. Os números 1 e 2 mostram os locais onde foram realizadas as medidas. Na Figura 57, o resultado da microanálise obtido por MET/STEM mostra o mapeamento por XEDS e a composição química do precipitado e da matriz. Ambos precipitados foram identificados no material envelhecido a 900 °C durante 100 horas.

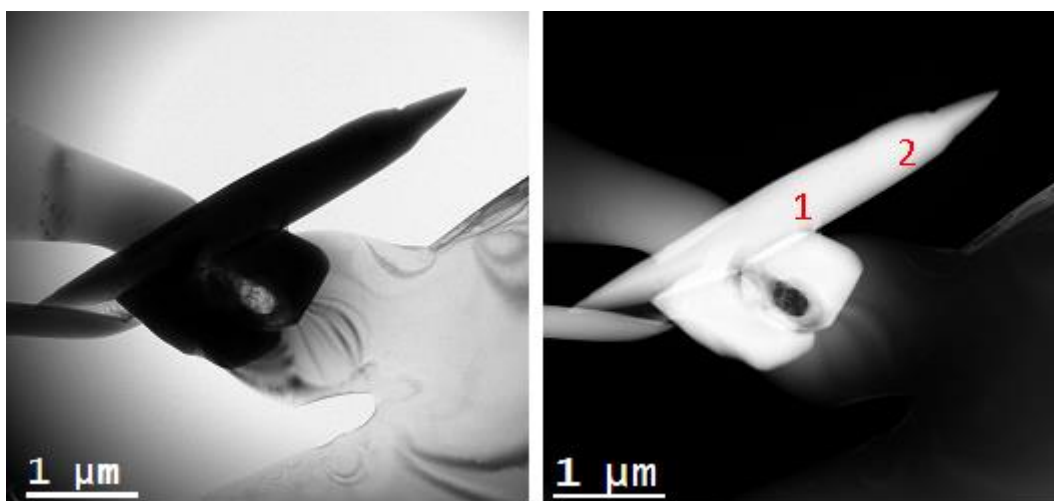


Figura 56 – Imagem de um precipitado com formato de agulha encontrado na liga 33 após envelhecimento direto a 900 °C durante 100 horas (a) STEM/campo claro e (b) STEM/campo escuro. Os números 1 e 2 mostram locais onde foram realizados microanálise por XEDS. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Tabela 9 – Resultados das microanálises pontuais por MET/STEM nos locais indicados pelos números 1 e 2 mostrados na Figura 57.

	Cr (%p.)	Mn (%p.)	Fe (%p.)	Ni (%p.)	Cu (%p.)	Mo (%p.)
Ponto 1	83.228	0.191	6.898	1.082	8.057	0.544
Ponto 2	83.982	0.337	6.141	1.369	7.758	0.413

Verifica-se na Tabela 9 que o precipitado em forma de lança encontrado no material envelhecido diretamente a 900 °C durante 100 horas é rico em Cr.

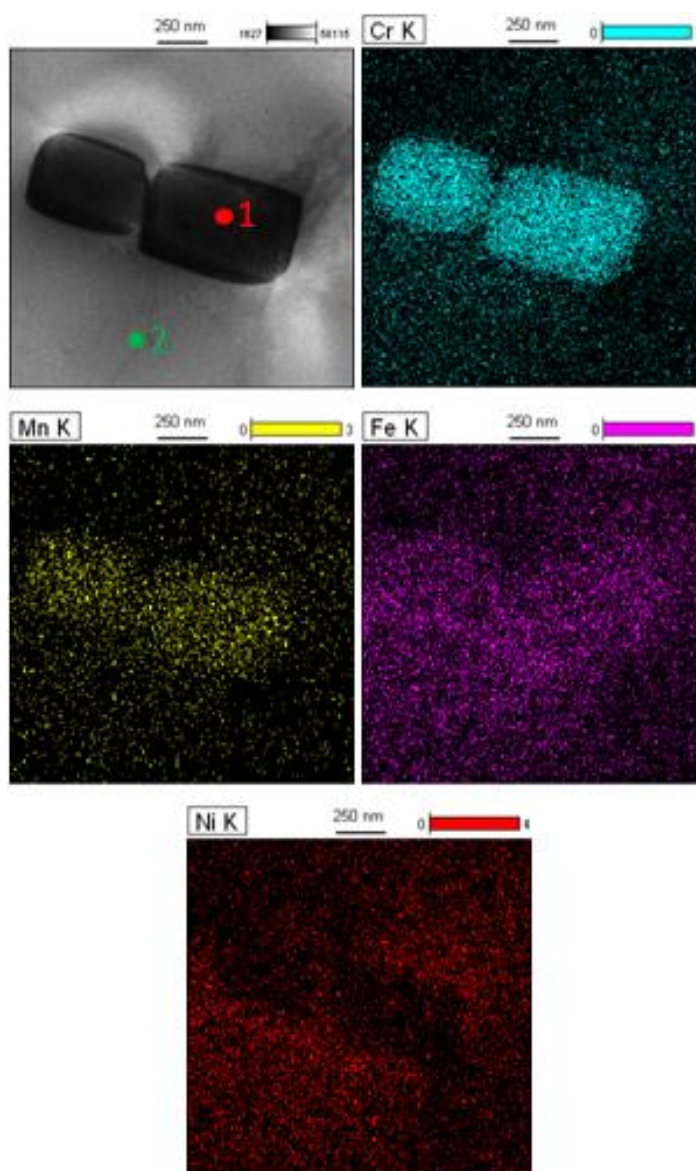


Figura 57 – Imagem de STEM/Campo claro de um precipitado homogêneo com interfaces facetadas no interior da matriz resultante do envelhecimento direto a temperatura de 900 °C durante 100 horas e seu respectivo mapeamento químico. Os pontos indicados pelos números 1 e 2 indicam locais onde foram realizadas microanálises por XEDS pontuais. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Tabela 10 - Resultados das microanálises pontuais por MET/STEM nos locais indicados pelos números 1 e 2 mostrados na Figura 58.

	Cr (%p.)	Mn (%p.)	Fe (%p.)	Ni (%p.)	Cu (%p.)	Mo (%p.)
Ponto 1	48.642	0.307	33.791	10.973	5.560	0.725
Ponto 2	20.525	0.513	28.998	44.052	5.911	

É verificado na Tabela 10 que o precipitado mostrado a Figura 57 é rico em Cr, sendo a região adjacente empobrecida deste elemento e rica em Ni. Como observado não foi possível a identificação do elemento Mo no mapeamento apresentado na Figura 57. Ao comparar os resultados da composição constitucional dos precipitados mostrados nas Figuras 56 e 57 observa-se que o precipitado em forma de agulha possui uma quantidade de Fe e Ni bem menor em relação ao precipitado com interfaces facetadas.

4.1.3 Junta soldada

Todas as micrografias apresentadas a seguir correspondem a regiões da seção transversal da junta soldada. Nas Figuras 58 e 59 são apresentadas micrografias obtidas por MO da interface ZF/ZTA, conhecida como linha de fusão (LF), onde podemos observar que a solidificação do metal de solda se inicia com um crescimento epitaxial, crescimento este que mantém a mesma orientação cristalina dos grãos do material de base (ZTA), favorecendo a continuidade da microestrutura na interface.

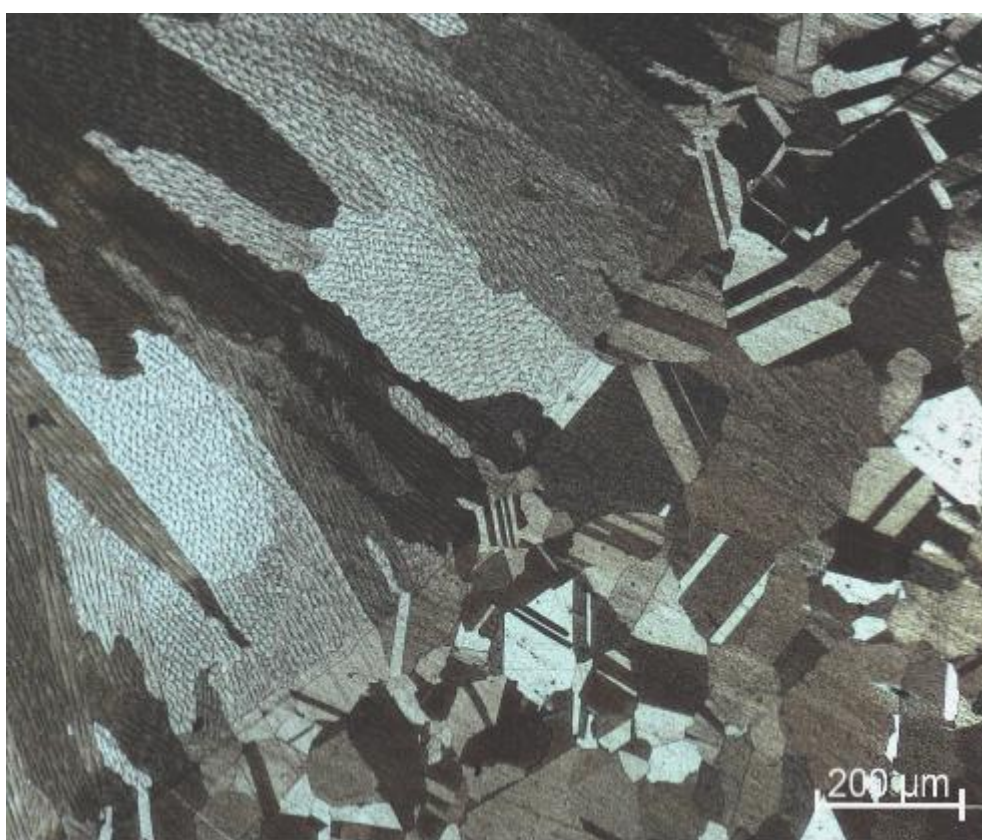


Figura 58 – Micrografia ótica da linha de fusão da seção transversal da junta soldada da liga 33. Ataque Químico: 10 ml $C_2H_4O_2$ + 10 ml HCl + 15 ml HNO_3 + glicerol.

O crescimento epitaxial é benéfico para a solda, pois reduz regiões com a presença de concentradores de tensões na solda, diminuindo a possibilidade de trincas. Ressalta-se a impossibilidade clara de diferenciação da ZTA e do metal de base, dada à quase inexistência de precipitados quando o material foi analisado por MO e MEV, bem como o não crescimento do tamanho de grão.

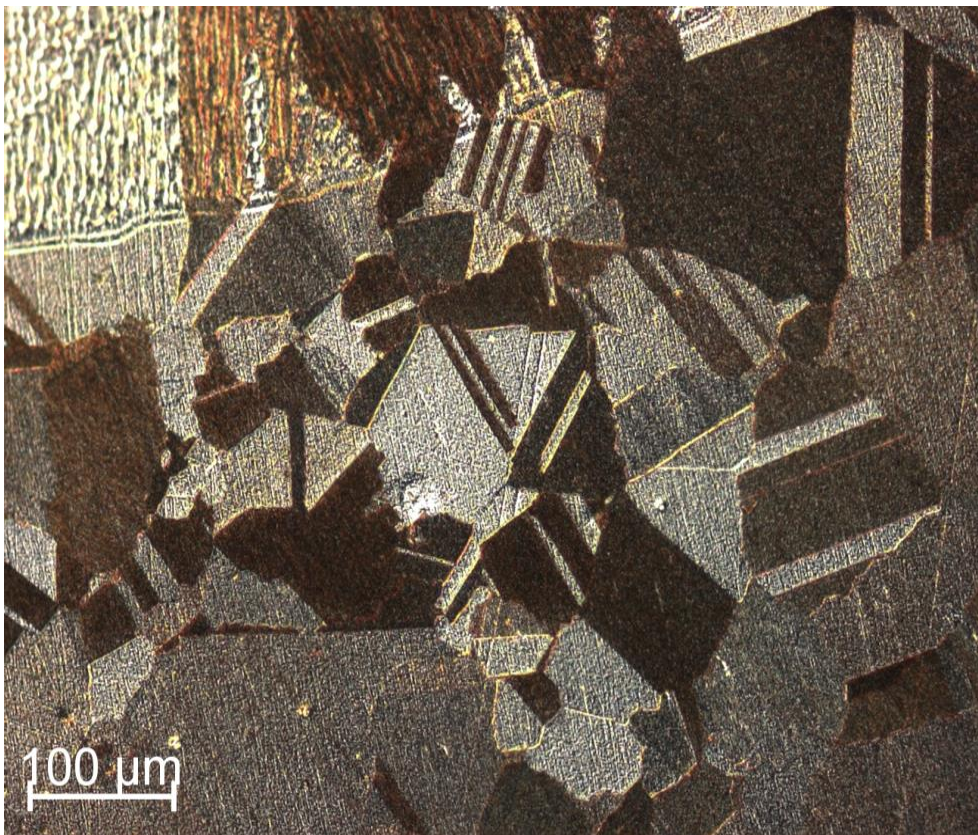
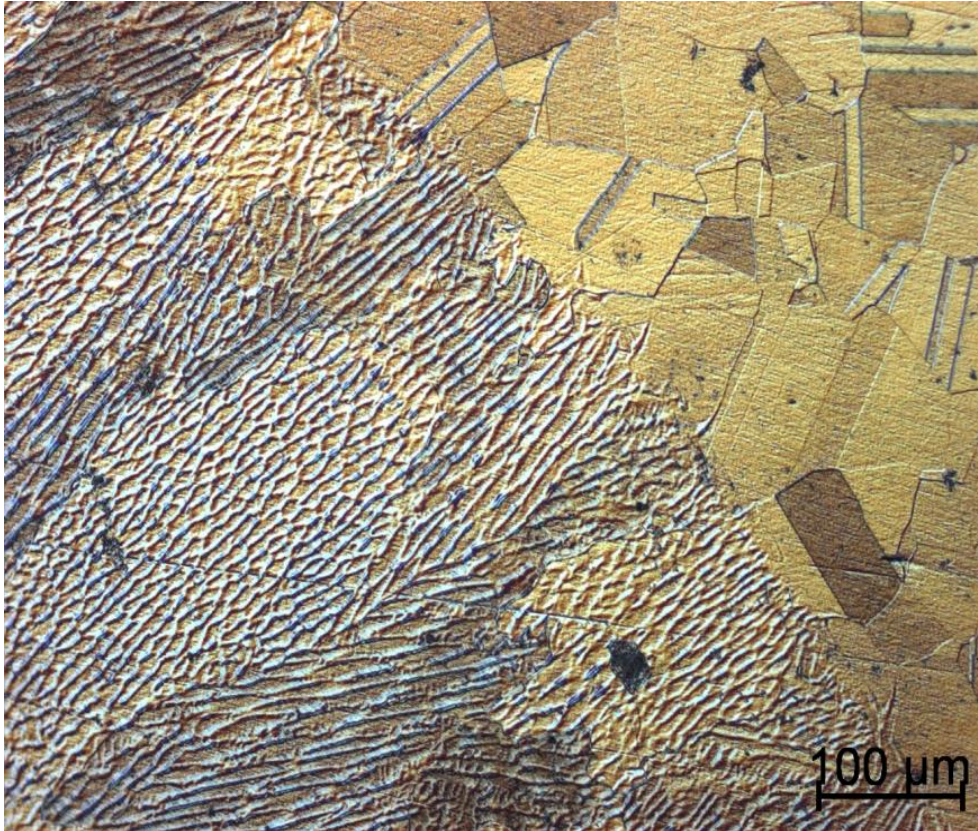


Figura 59 – Micrografias óticas no modo DIC da junta soldada da liga 33 na linha de fusão. Ataque químico: 10 ml $C_2H_4O_2$ + 10 ml HCl + 15 ml HNO_3 + glicerol.

Foi observado que a zona fundida mostra uma estrutura típica bruta de fusão, onde após o início da solidificação com grãos crescendo equiaxialmente, ocorreu o crescimento de alguns grãos com morfologia colunar orientados em relação à direção de soldagem, como mostrado na Figura 60. Este alinhamento preferencial é devido ao máximo gradiente térmico durante a solidificação.

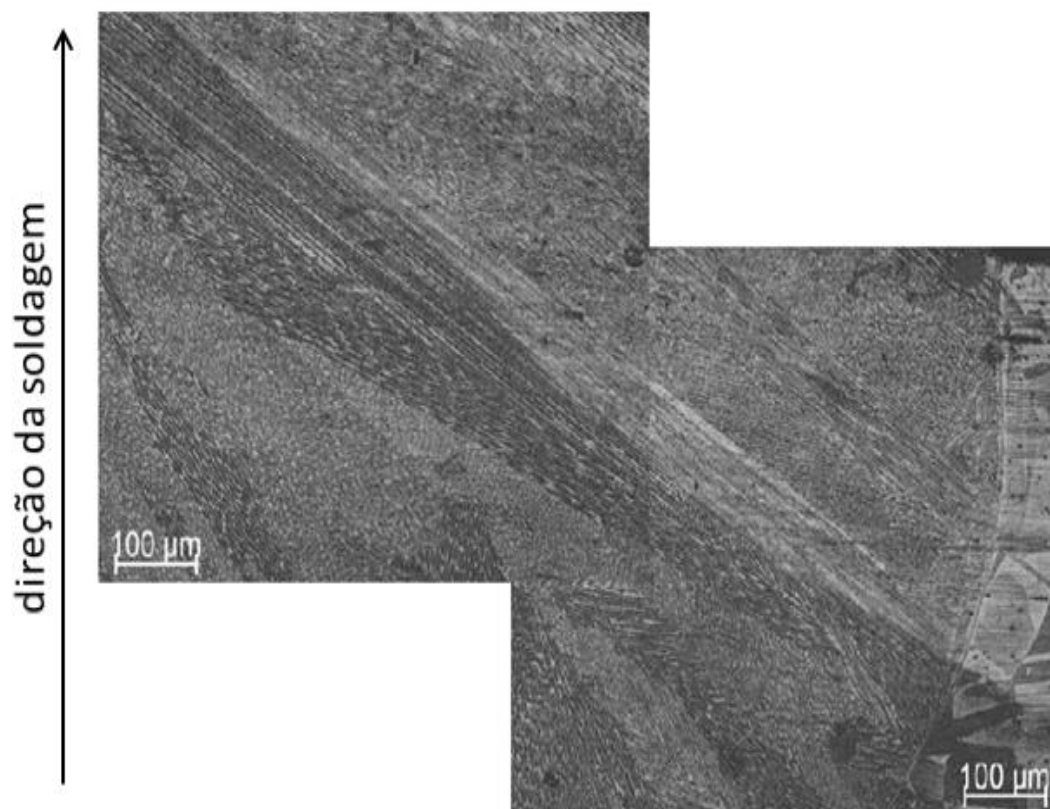


Figura 60 – Micrografia da região de transição ZF/ZTA mostrando o crescimento de grãos colunares com orientação preferencial ao gradiente térmico da soldagem. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Na Figura 61 são apresentadas micrografias óticas mostrando as diferentes morfologias dos grãos resultantes do processo de solidificação do metal de solda, gerando assim grãos de variados tamanhos em todo o cordão de solda.

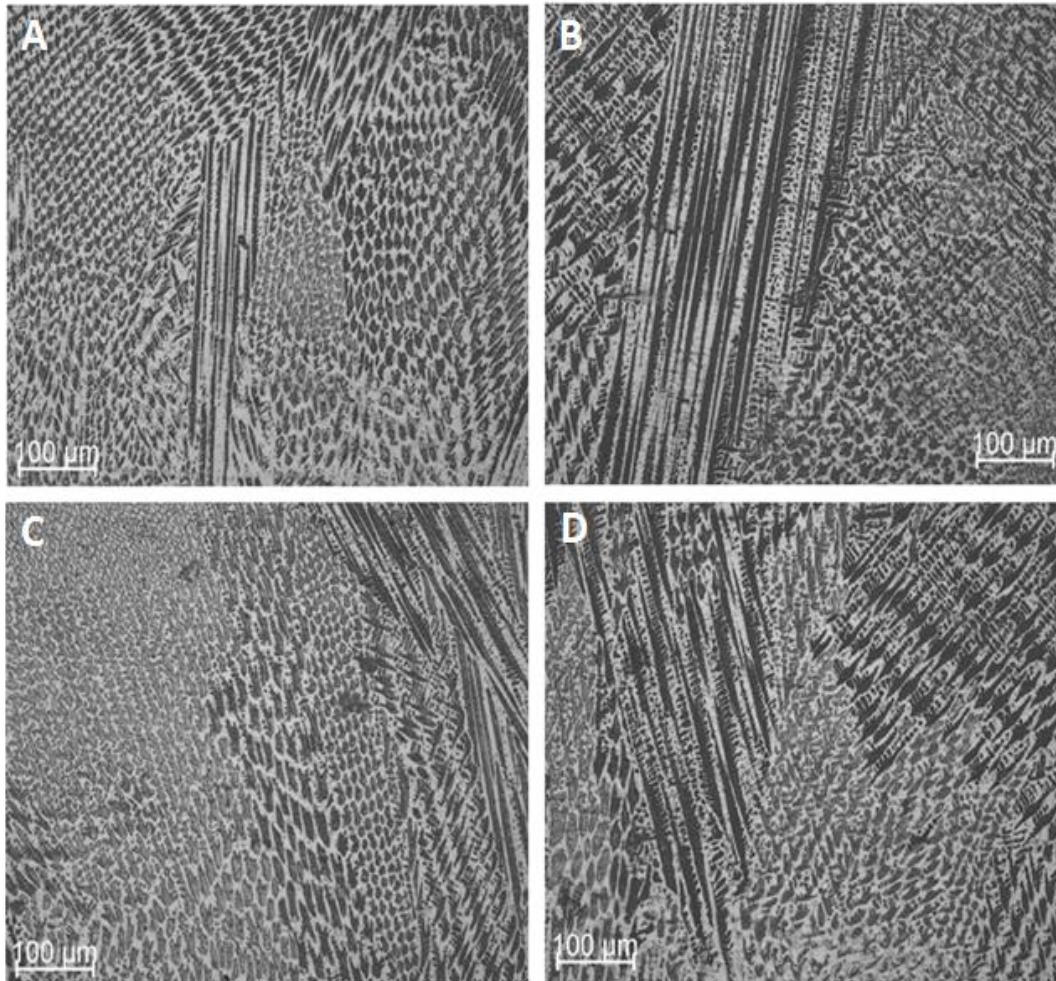


Figura 61 – Micrografias do metal da solda da liga 33 mostrando as diferentes morfologias de solidificação. A – morfologia celular; B – morfologia celular-dendrítica e dendrítica; C – morfologia celular-dendrítica, celular e dendrítica; D – morfologia celular-dendrítica. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico + Ataque químico: HCl + etanol + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A variação da morfologia dos grãos da ZF, como mostrado na Figura 61, é influenciada pelo aumento da velocidade de solidificação, que após o início da solidificação do metal de solda com crescimento epitaxial, sofre modificações no gradiente de temperatura e na composição química da interface S/L, resultando na transição da frente de solidificação planar para celular, celular-dendrítica ou dendrítica, fenômeno chamado de subresfriamento constitucional. Essa microestrutura heterogênea gerada na soldagem não apenas muda a composição química, mas também pode gerar uma solda com propriedades mecânicas não uniformes.

4.1.4 Junta soldada após tratamentos térmicos

Nas Figuras 62 e 63 são apresentadas micrografias obtidas por meio de MO da junta soldada na condição de solubilizada a 1050 °C durante 90 minutos. Na Figura 62 obtida próxima a interface ZF/ZTA é possível verificar que os grãos colunares são constituídos de subgrãos celulares e seu crescimento segue uma orientação preferencial, como já discutido anteriormente.

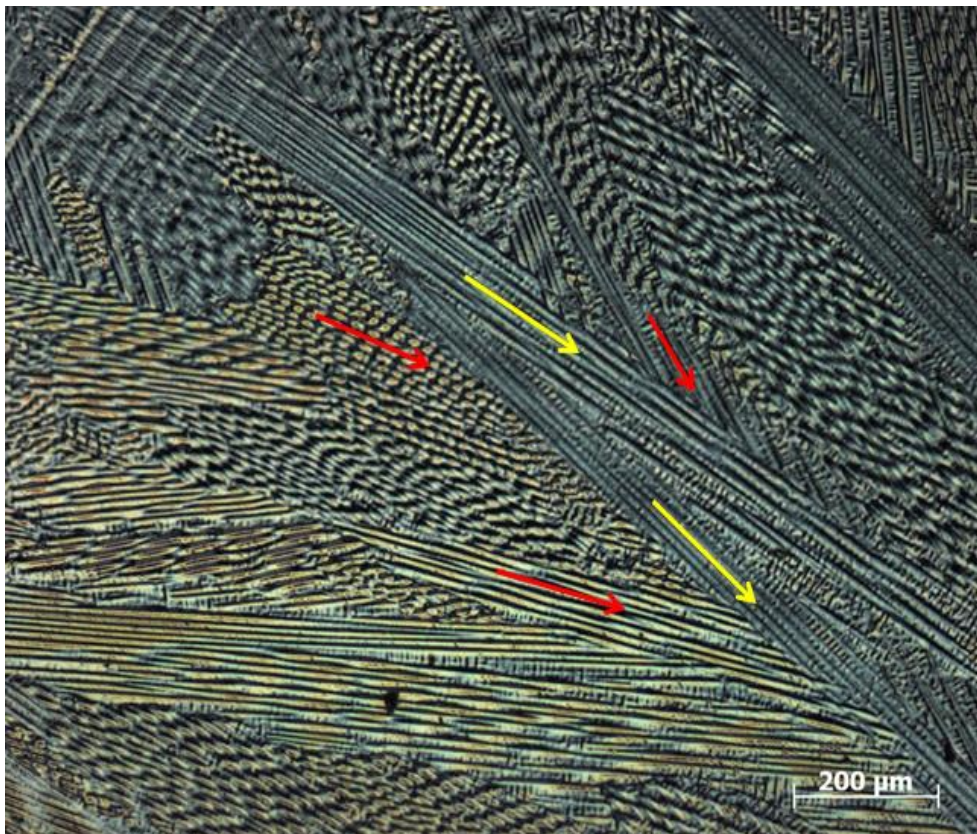


Figura 62 – Micrografia ótica no modo DIC da ZF após solubilização a 1050 °C durante 90 minutos obtida próxima a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10 % ácido oxálico.

Também na Figura 62 é possível observar o crescimento competitivo entre os grãos solidificados, onde os grãos indicados pelas setas vermelhas são bloqueados pelos grãos indicados pelas setas amarelas. Este crescimento competitivo é favorecido pela orientação dos grãos em relação ao máximo gradiente térmico. Na Figura 63 obtida da região central da ZF após solubilização a 1050 °C durante 90 minutos é verificado que os grãos são constituídos completamente de subgrãos dendríticos.

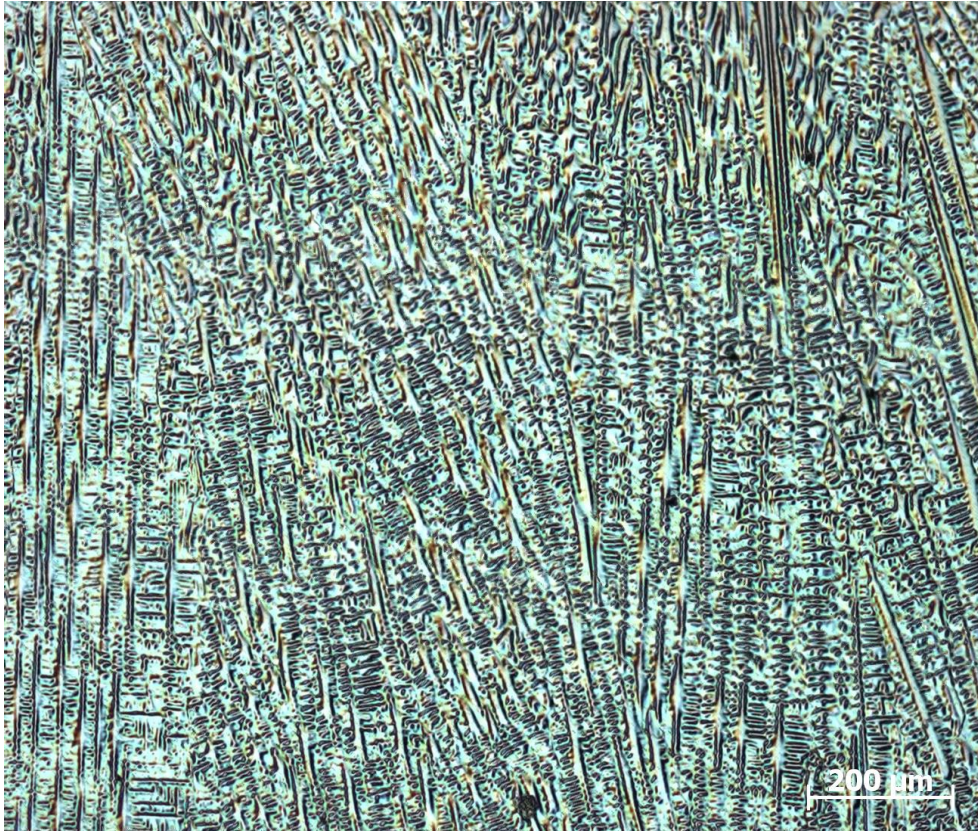


Figura 63 – Micrografia ótica no modo DIC da ZF pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos obtida próximo a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10 % ácido oxálico.

Na Figura 64 verifica-se que o envelhecimento a 700 °C por 1 hora provocou pouca precipitação nos contornos de grão da ZF e não foi verificada a ocorrência precipitados homogêneos. Na ZTA não foi observada a ocorrência tanto de precipitados heterogêneos nos contornos de grão como de precipitados homogêneos pela matriz.

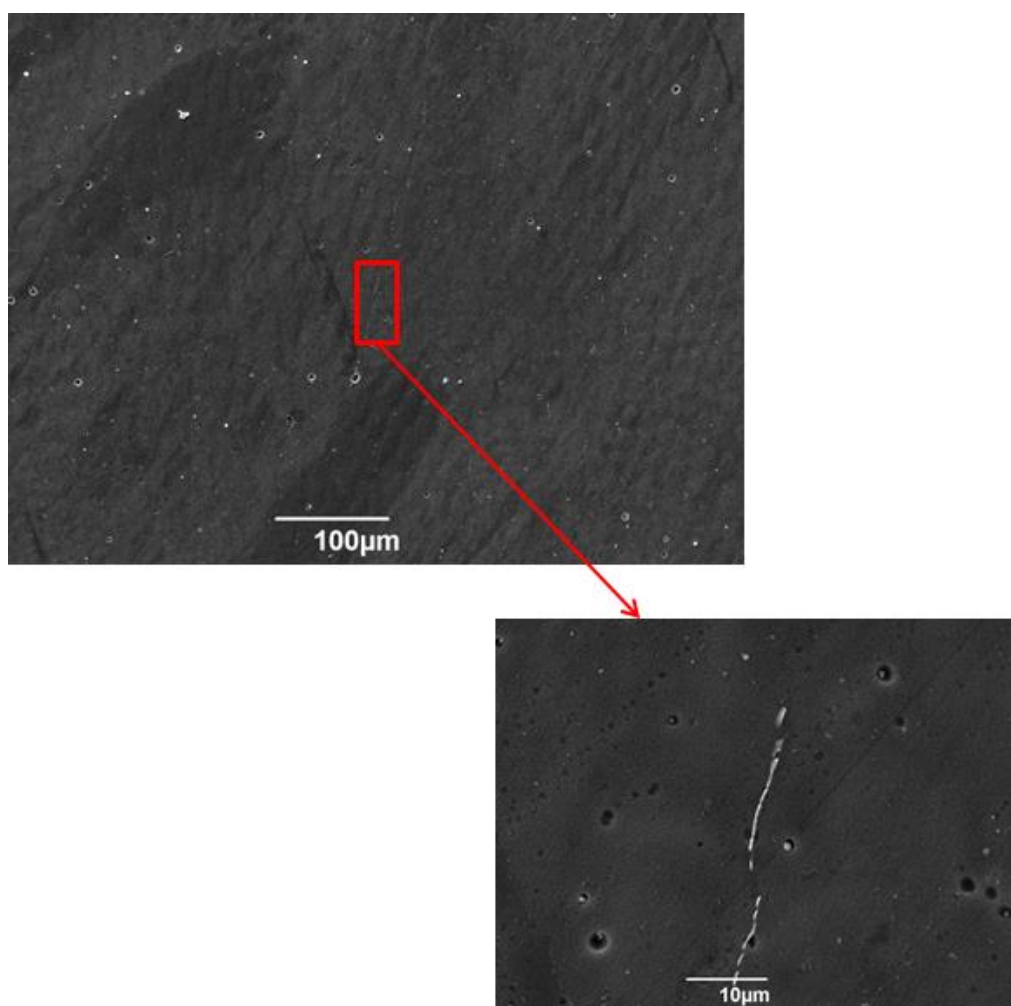


Figura 64 – Micrografia por elétrons secundários da ZF após envelhecimento a 700 °C durante 1 hora pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Quando o tempo do envelhecimento isotérmico da junta soldada solubilizada foi aumentado de 1 hora para 10 horas ocorreu um aumento na quantidade de contornos de grãos onde ocorreu precipitação heterogênea quando comparado com o material envelhecido durante 1 hora pós-solubilização, sendo estes precipitados contínuos e grosseiros, como pode ser observado nas Figuras 65 e 67.

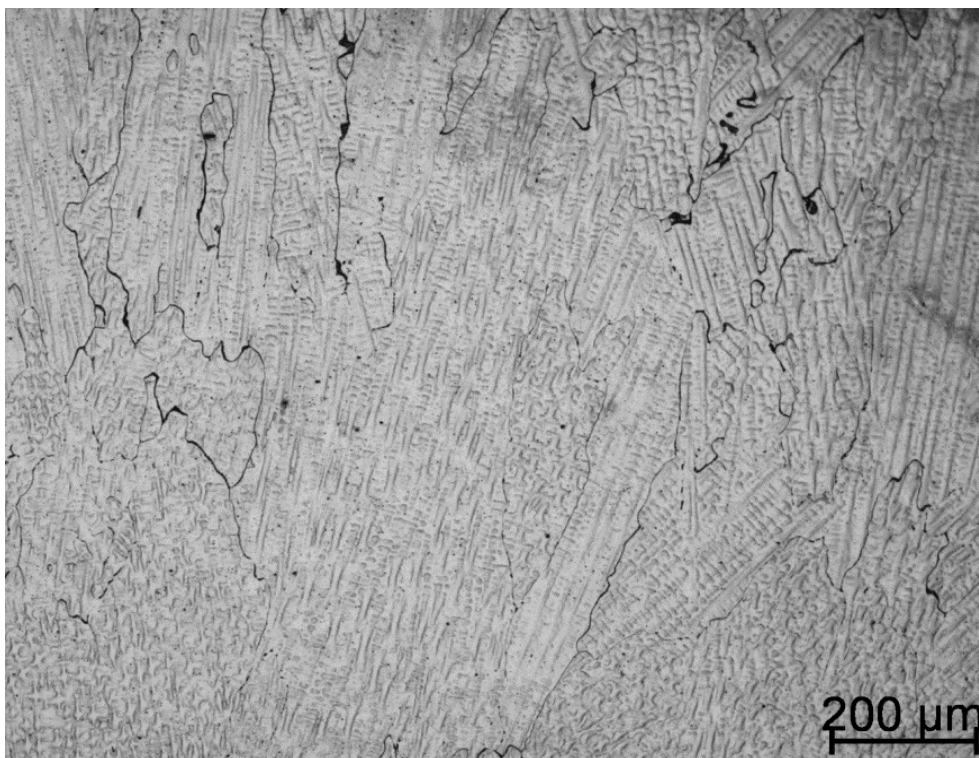


Figura 65 – Micrografia ótica em campo claro da ZF envelhecida a 700 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. O contraste preto indica a existência de precipitados nos contornos de grãos da ZF. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

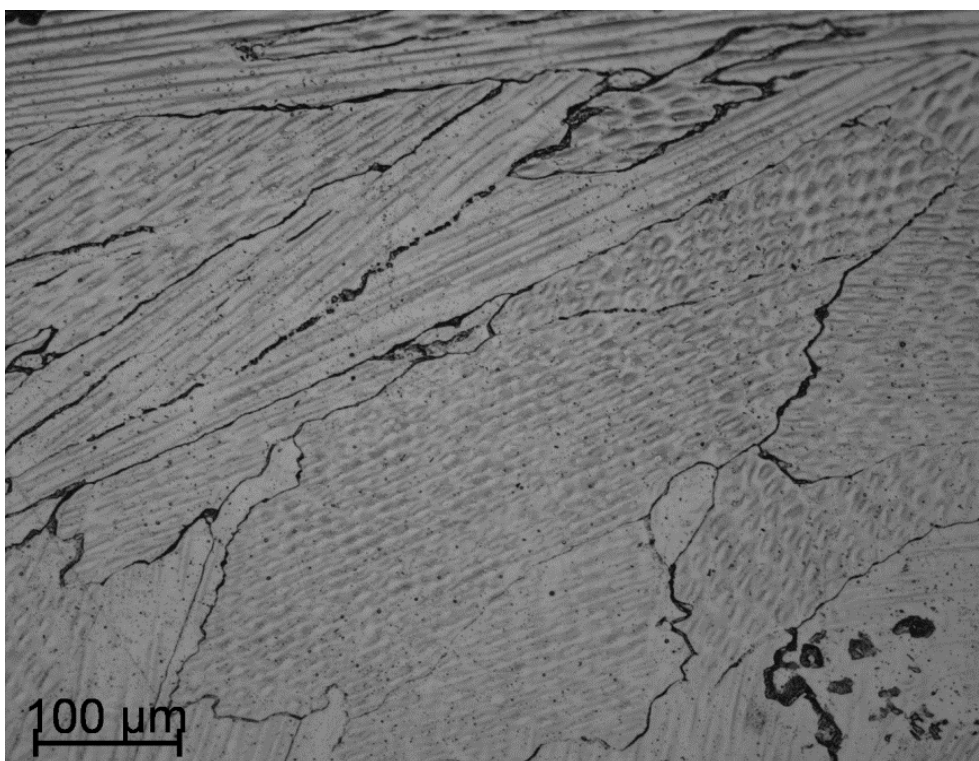


Figura 66 – Micrografia ótica em campo claro da ZF envelhecida a 700 °C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

A micrografia da Figura 67 obtida por MEV em uma região da ZF mostra que os precipitados nos contornos de grãos são contínuos e grosseiros e que não é observada a ocorrência de precipitação homogênea.

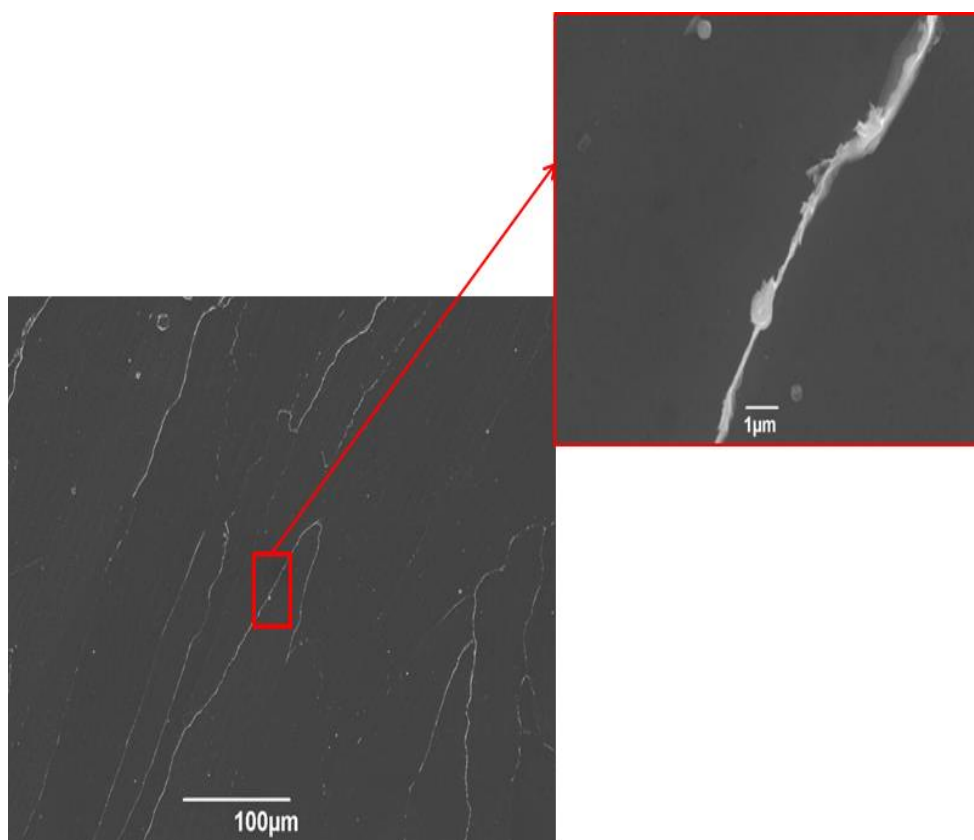


Figura 67 – Micrografia por elétrons secundários da ZF envelhecida a 700°C durante 10 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

A microestrutura da junta soldada solubilizada resultante do envelhecimento a 700 °C durante 100 horas é mostrada nas Figuras 68 e 69. É possível observar que ocorreu precipitação heterogênea em todos os contornos de grãos da ZF e em quase todos da ZTA. A precipitação nos contornos dos grãos localizados na interface ZF/ZTA mantém uma continuidade na transição da ZTA para a ZF.

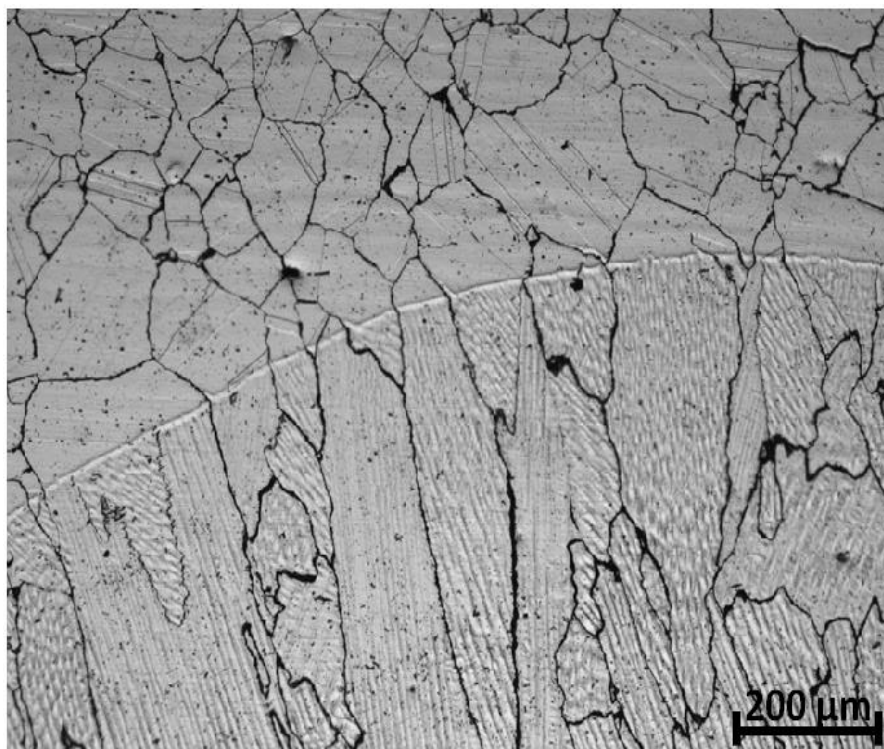


Figura 68 – Micrografia ótica no modo campo claro da junta soldada mostrando a interface ZF/ZTA envelhecida a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

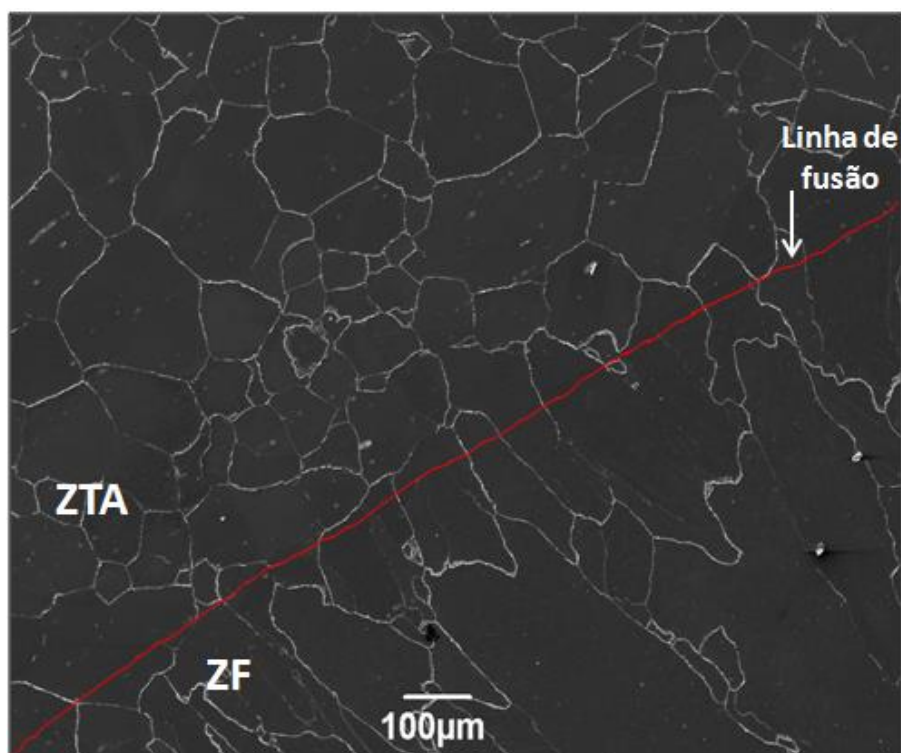


Figura 69 – Micrografia por elétrons secundários da junta soldada mostrando a interface ZF/ZTA junta soldada envelhecida a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Os contornos de grãos tanto da ZF como da ZTA estão intensamente preenchidos por precipitação heterogênea, como observado nas Figuras 68 e 69. Além da precipitação heterogênea também foi observado a ocorrência de finos precipitados homogêneos na ZF, como pode ser observado na figura 70.

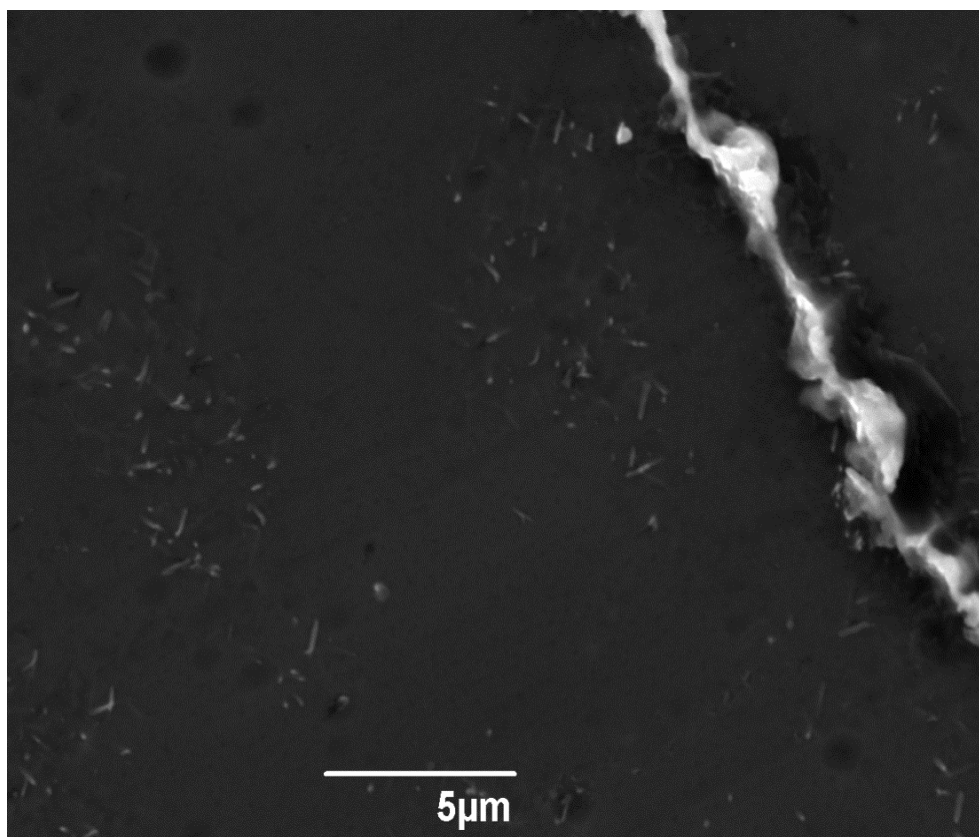


Figura 70 – Micrografia por elétrons secundários da ZF após envelhecimento a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos mostrando precipitados homogêneos na matriz e um contorno de grão contendo precipitação grosseira. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Como observado nas figuras apresentadas, após sofrer tratamentos isotérmicos pós-soldagem o material apresentou um início de precipitação heterogênea em raros contornos de grão da ZF quando envelhecido durante 1 hora. Com o aumento do tempo do envelhecimento isotérmico para 10 horas, a quantidade de contornos de grãos da ZF que apresentaram precipitados heterogêneos aumentou. Após 100 horas de envelhecimento todos os contornos de grãos da ZF foram preenchidos com precipitação, sendo estes precipitados grosseiros e contínuos, como apresentado na Figura 69. Além da precipitação heterogênea na ZF foi verificada também a ocorrência de precipitação homogênea. Na ZTA, somente após 10 horas de envelhecimento foi verificada a

ocorrência de precipitados nos contornos de grão e com o aumento no tempo de envelhecimento para 100 horas ocorreu precipitação em todos os contornos de grão da ZTA.

Uma amostra da junta soldada foi submetida a envelhecimento direto a temperatura de 700 °C durante 100 horas. A microestrutura resultante deste tratamento é apresentada na Figura 71.

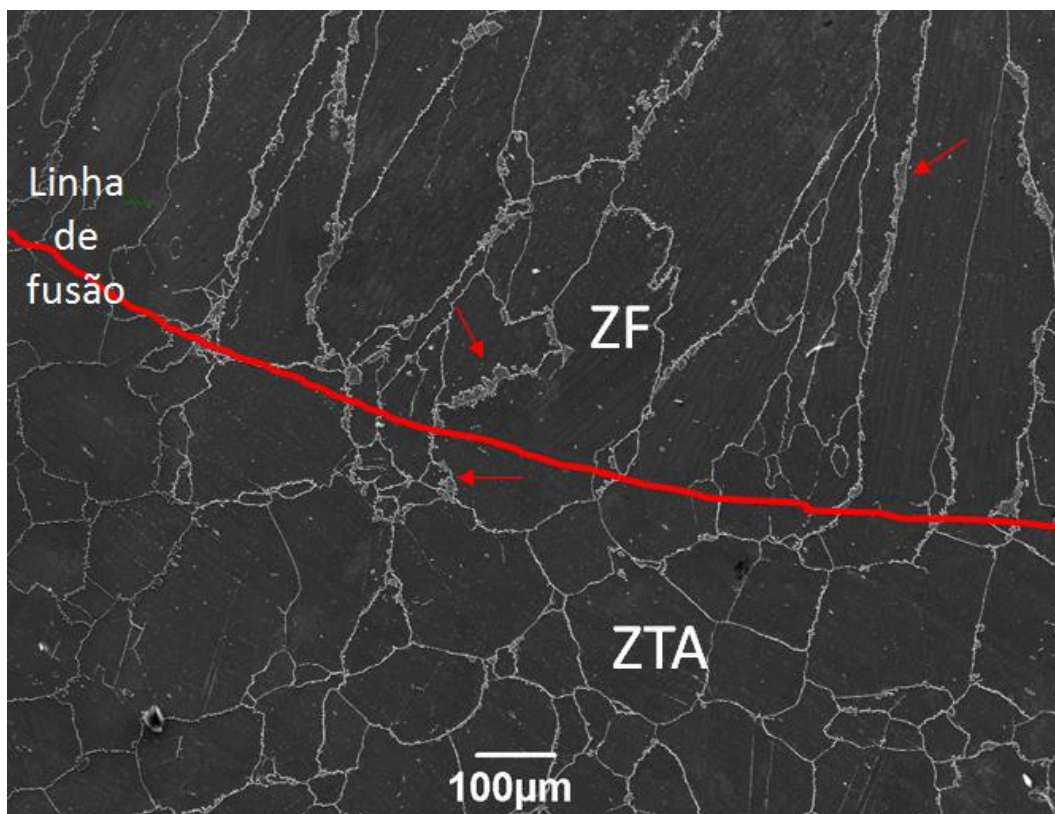


Figura 71 – Micrografia por elétrons secundários da junta soldada após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas. As setas vermelhas indicam colônias de PD. ZF – Zona de fusão e ZTA – Zona termicamente afetada. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

Na Figura 71 é possível observar que ocorreu precipitação heterogênea em todos os contornos de grãos, tanto da ZF como da ZTA. Uma análise mais detalhada dos precipitados nos contornos de grãos revelou a ocorrência de colônias de PD em muitos contornos da ZF e da ZTA, as quais estão indicadas por setas vermelhas.

Na Figura 72 é mostrada uma região da ZF caracterizada por grãos colunares resultantes do processo de solidificação do metal de solda, onde é possível observar colônias de PD bem desenvolvidas como resultado do envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas.

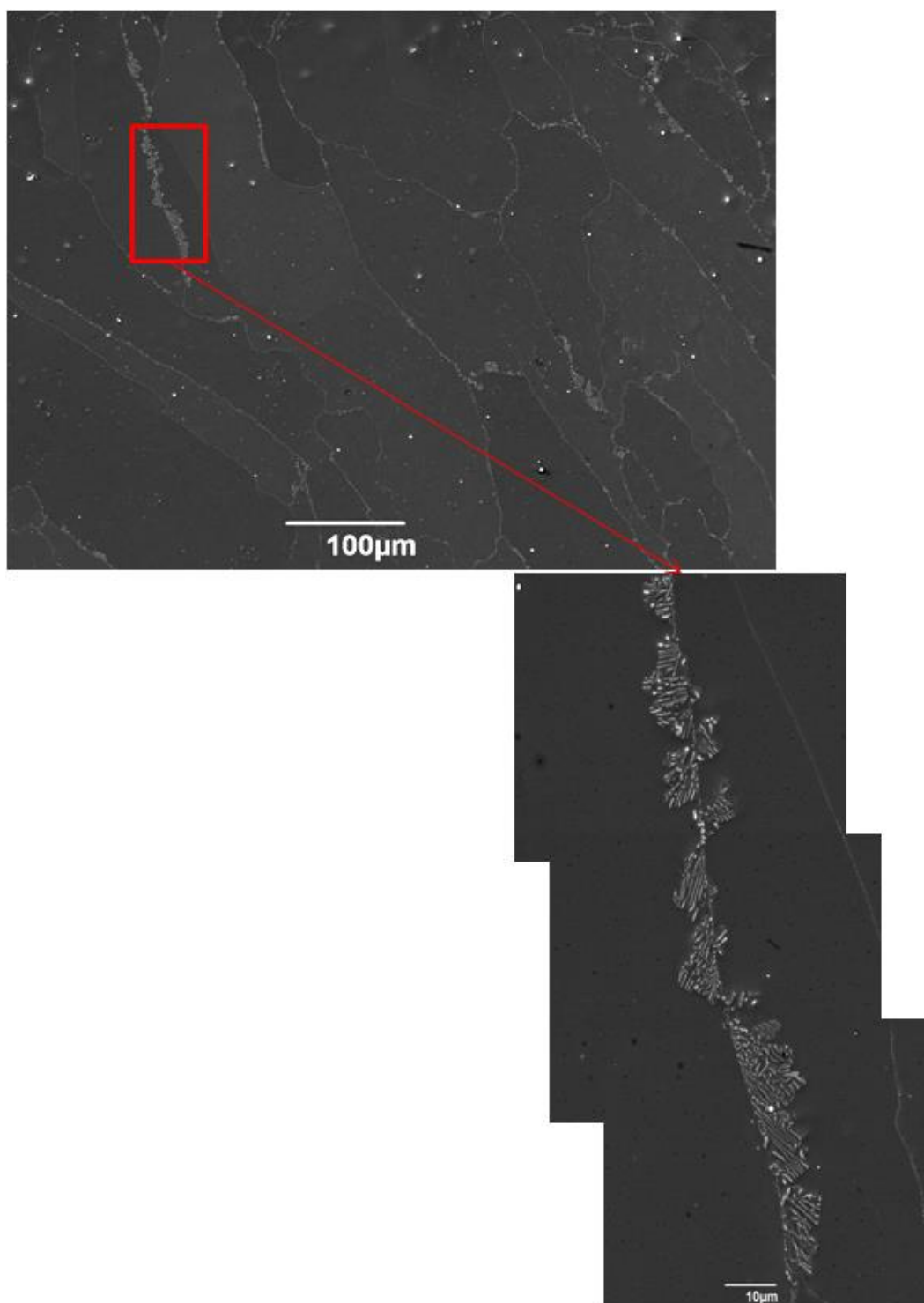


Figura 72 – Micrografia por elétrons secundários da ZF mostrando colônias bem desenvolvidas de PD resultantes do envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas. Polimento e ataque eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Uma característica observada em muitas colônias de PD verificadas na ZF foi o crescimento para os dois lados do contorno do grão, apresentando numa morfologia final do tipo dupla camada [42]. Como já discutido anteriormente essa morfologia indica um crescimento pelo “mecanismo em S” descrito por Fournelle [41] e uma provável iniciação da PD pelo mecanismo “purcker” proposto por Tu e Turnbull [34,35].

A não observação de PD na ZF da junta soldada envelhecida isotermicamente pós-solubilização não significa que não ocorrerá este fenômeno nesta condição. Se o tempo de envelhecimento for maior que o utilizado neste trabalho, provavelmente será verificada a ocorrência de PD na ZF. Assim como, se a junta soldada for envelhecida diretamente em tempos menores que 100 horas, por exemplo, 10 horas, provavelmente ocorrerá PD na ZF. A ocorrência de PD na ZF do material utilizado neste trabalho é dependente do tempo e provavelmente da temperatura de envelhecimento a que a junta soldada é submetida.

Como já discutido anteriormente, a ocorrência de PD é deletéria para as propriedades mecânicas e de corrosão. Mesmo sendo um fenômeno muito explorado em ligas binárias, ternárias e multicomponentes, não foi possível encontrar nenhum relato na literatura disponível deste fenômeno em juntas soldadas pós-envelhecimento isotérmico.

Além de precipitação heterogênea e colônias de PD foi observada uma grande quantidade de finos precipitados homogêneos por toda a ZF e ZTA na condição de envelhecimento direto, como pode ser visto na Figura 73.

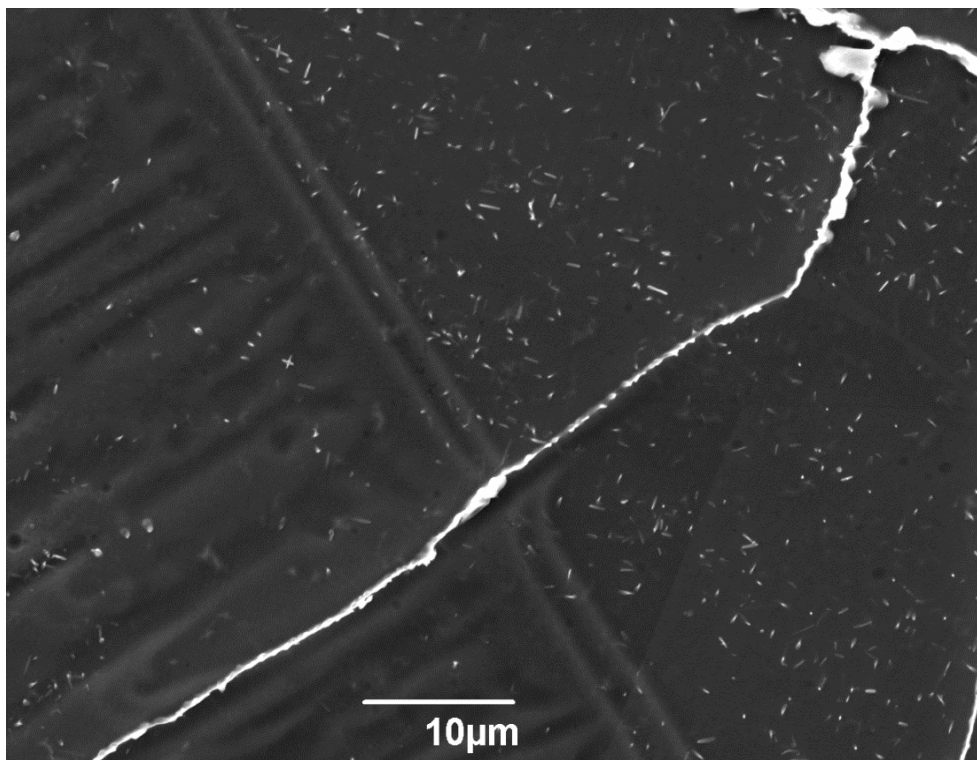


Figura 73 – Micrografia por elétrons secundários da junta soldada após envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas mostrando a interface ZF/ZTA. Polimento e ataque eletrolítico: 10% ácido oxálico.

4.2 Ensaio de Microdureza

Primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos da microdureza Vickers (0.2 HV) do material como recebido e após os tratamentos isotérmicos descritos no item 3.4.1. Foram realizadas 10 medições tanto na seção do topo como na seção transversal do material, sendo que as identações foram realizadas a 0,5 mm uma da outra. Os valores apresentados nas Figuras 74 e 75 são as médias dos valores obtidos nas 10 medições. Em seguida, serão apresentados nas Figuras 76 e 77 os perfis de microdureza obtidos na junta soldada e após os tratamentos isotérmicos descritos no item 3.4.2.

Para verificar se ocorreram diferenças significativas entre os valores de microdureza obtidos neste estudo, foi aplicada uma análise de comparação das médias pelo teste Tukey, com nível mínimo de significância de 5 % ($P < 0,05$) utilizando o software OriginPro 8. O teste foi aplicado para verificar quais valores de microdureza diferiram significativamente (na mesma faixa de temperatura) variando-se o tempo de tratamento. Os resultados estão apresentados no Anexo.

4.2.1 Microdureza da liga 33 como recebida e pós-tratamentos térmicos

Os resultados obtidos mostram que a liga 33 na condição como recebida apresenta na seção do topo do material valor de microdureza de 232,1 HV, esse valor é maior quando comparado com a seção transversal que possui valor de 216,6 HV.

Envelhecimento direto a 700 °C e 900 °C

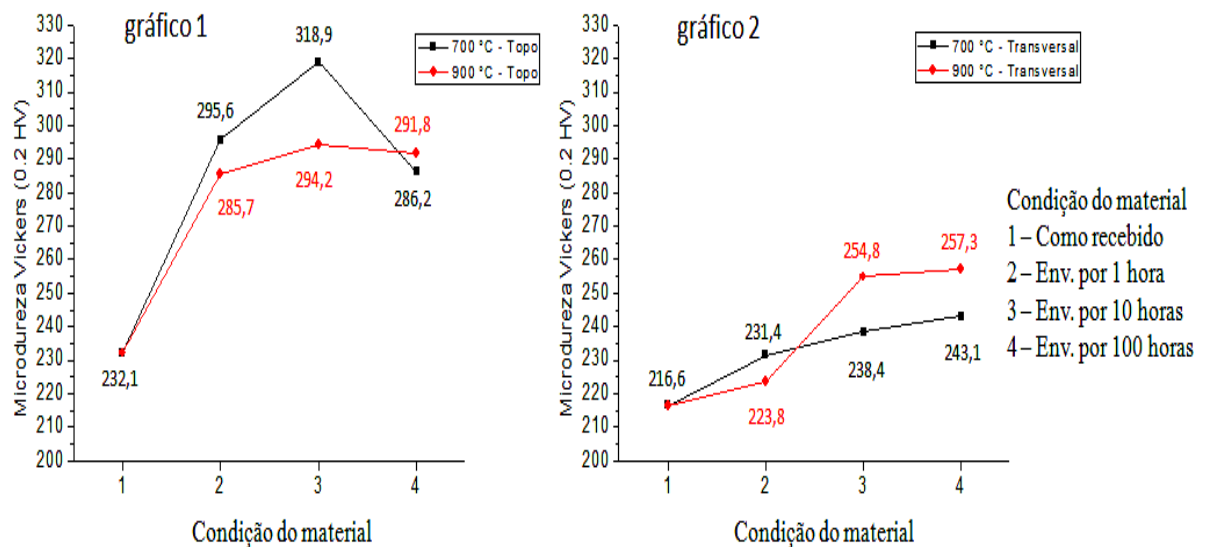


Figura 74 – Microdureza Vickers da seção do topo e transversal da liga 33 na condição como recebida e envelhecida diretamente a temperatura de 700 °C e 900 °C durante 1 h, 10 h e 100 h.

Analisando o Gráfico 1 da Figura 74 é verificado que a microdureza na seção do topo do material aumentou após 1 hora e 10 horas de envelhecimento isotérmico a 700 °C e 900 °C. Após 100 horas de envelhecimento a 700 °C ocorreu uma brusca diminuição no valor da microdureza. Esta diminuição provavelmente é devido à difusão de N em direção ao contorno de grão para a formação de precipitados heterogêneos e colônias de PD. Na temperatura de 900 °C, o envelhecimento durante 100 horas não provocou variação significativa na microdureza da seção do topo do material. Na seção transversal do material, como mostrado no Gráfico 2 da Figura 74, os resultados mostram que a microdureza aumenta conforme o tempo de envelhecimento aumenta tanto na temperatura de 700 °C como 900 °C.

Em relação à condição do material como recebido, a microdureza da seção do topo teve um aumento significativo após ser submetido a envelhecimento isotérmico direto a 700 °C e 900 °C durante 1, 10 e 100 horas. Na seção transversal também foi verificado um aumento da microdureza em relação à condição do material como recebido, mas os valores máximos obtidos nas duas temperaturas estudadas foram menores em relação ao topo do material. Na seção do topo, o maior valor de microdureza foi 318,9 HV após envelhecimento a 700 °C durante 10 horas. Na seção transversal, o envelhecimento na temperatura de 900 °C resultou no maior valor microdureza que foi de 257,3 HV obtido após 100 horas de envelhecimento isotérmico.

O tratamento de solubilização a 1050 °C durante 90 minutos resultou num pequeno aumento na microdureza tanto na seção do topo como na seção transversal do material, como pode ser visto nos Gráficos 1 e 2 da Figura 75, respectivamente. Esse aumento é devido ao N intersticial que entra em solução sólida durante a solubilização, tendo um efeito endurecedor sobre a matriz austenítica do material.

Envelhecimento a 700 °C e 900 °C pós-solubilização

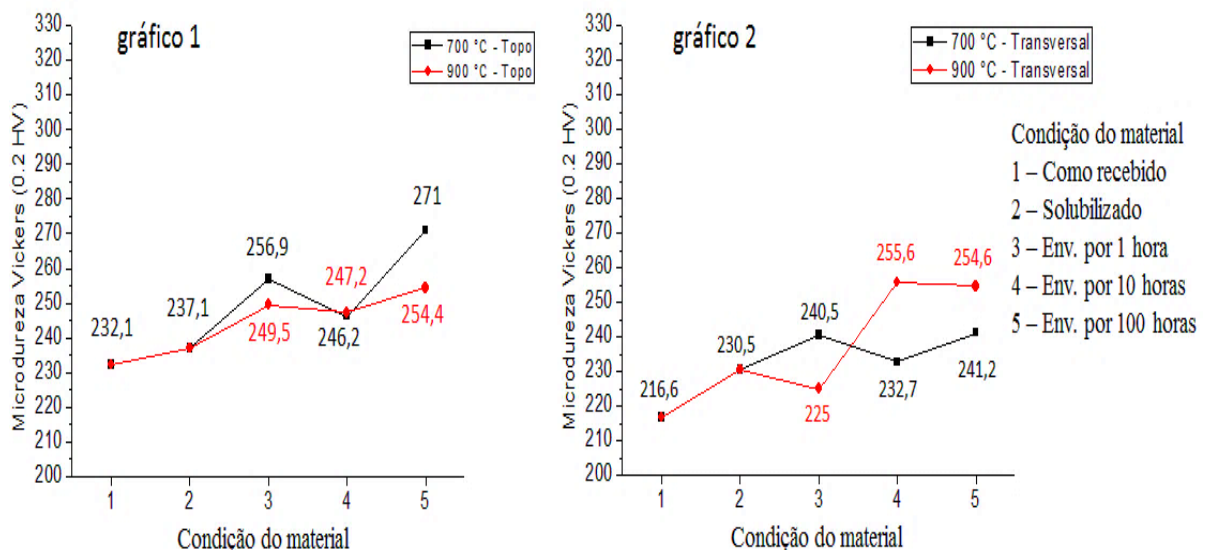


Figura 75 – Microdureza Vickers da seção do topo e transversal da liga 33 na condição como recebida, solubilizada a 1050 °C durante 90 minutos e envelhecida pós-solubilização a temperatura de 700 °C e 900 °C durante 1 h, 10 h e 100 h.

Analisando os Gráficos 1 e 2 da Figura 75, verificamos que a microdureza nas seções do topo e transversal envelhecida a 700 °C e a seção do topo envelhecida a 900 °C apresentam o mesmo comportamento com o aumento no tempo de envelhecimento. Pode-se observar que a microdureza aumentou após solubilização e após envelhecimento por 1 hora. Após 10 horas de envelhecimento o valor da microdureza diminuiu, porém ocorreu novamente um aumento após 100 horas de envelhecimento. Na seção transversal envelhecida a temperatura de 900 °C o comportamento difere da seção do topo, tendo uma diminuição após 1 hora de envelhecimento e um aumento após 10 horas, sendo verificada uma ligeira diminuição após 100 horas de envelhecimento.

Em relação à condição do material como recebido e pós-solubilização, a microdureza resultante dos tratamentos isotérmicos a 700 °C e 900 °C teve um aumento, porém não tão significativo quanto verificado na condição após envelhecimento direto. O maior valor de microdureza na seção do topo foi 271 HV após solubilização e envelhecimento a 700 °C durante 100 horas. Na seção transversal o envelhecimento na temperatura de 900 °C resultou no maior valor microdureza de 255,6 HV obtido após 10 horas de envelhecimento isotérmico pós-solubilização.

No Gráfico 2 da Figura 75, a diminuição na microdureza verificada após o envelhecimento por 1 hora a 900 °C em relação à condição solubilizada provavelmente é devido ao empobrecimento da matriz do elemento N, que sofre difusão para os contornos de grãos durante o envelhecimento isotérmico para a formação de precipitação intergranular [56]. O aumento na dureza tanto da seção do topo como transversal observado após o envelhecimento a 900 °C pós-solubilização é devido à formação de precipitação de fases endurecedoras, como a fase sigma e Cr₂N. A precipitação de fase sigma em aços austeníticos é um exemplo de endurecimento por precipitação. Entretanto, esta precipitação pode vir acompanhada por uma marcante perda na ductilidade.

Os tratamentos de solubilização bem como de envelhecimento para ambas as temperaturas testadas resultaram num aumento do valor final da microdureza em relação ao valor inicial do material na condição como recebido. Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os resultados obtidos por Jiang

e colaboradores [56], que estudando um sistema Fe-Cr-Mn-Mo-N afirma que o aumento na dureza no material foi devido ao aumento da precipitação de Cr_2N nos contornos e pela formação de precipitação descontínua de Cr_2N . Porém, Yuan e colaboradores [47] afirmam que a dureza do material de um sistema Fe-Mn-Cr-Ni-N diminuiu com o aumento no tempo de envelhecimento devido à difusão de N e consequente precipitação de nitretos.

Verificamos também que após o envelhecimento direto quanto pós-solubilização a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a microdureza tanto na seção do topo como na seção transversal alcança o valor máximo ou próximo do valor máximo após 10 horas de envelhecimento, seguido de uma ligeira diminuição. Este comportamento está de acordo com os resultados encontrados por Vanderchaeve e colaboradores [48] que, estudando um sistema Fe-Mn-Cr-N verificaram que a dureza aumenta nas primeiras 10 horas de envelhecimento, depois permanece próximo do mesmo valor após envelhecimento até 150 horas.

O envelhecimento a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora pós-solubilização acarretou num aumento no valor da microdureza, possivelmente em razão de finos precipitados formados no interior da matriz somado ao N intersticial que ainda permanece em solução sólida pela matriz. Observa-se que após 10 horas de envelhecimento o valor da microdureza diminui possivelmente em razão da diminuição na concentração dos átomos de N intersticial que sofreram difusão para o contorno de grão. O aumento no valor da microdureza após envelhecimento a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 100 horas pós-solubilização é devido ao aumento na precipitação homogênea, heterogênea e de colônias de PD de Cr_2N [56].

4.2.2 Microdureza da junta soldada e pós-tratamentos térmicos

Na Figura 76 é apresentado o perfil de microdureza obtido na junta soldada, após os tratamentos isotérmicos de solubilização e envelhecimento a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h, 10h e 100h.

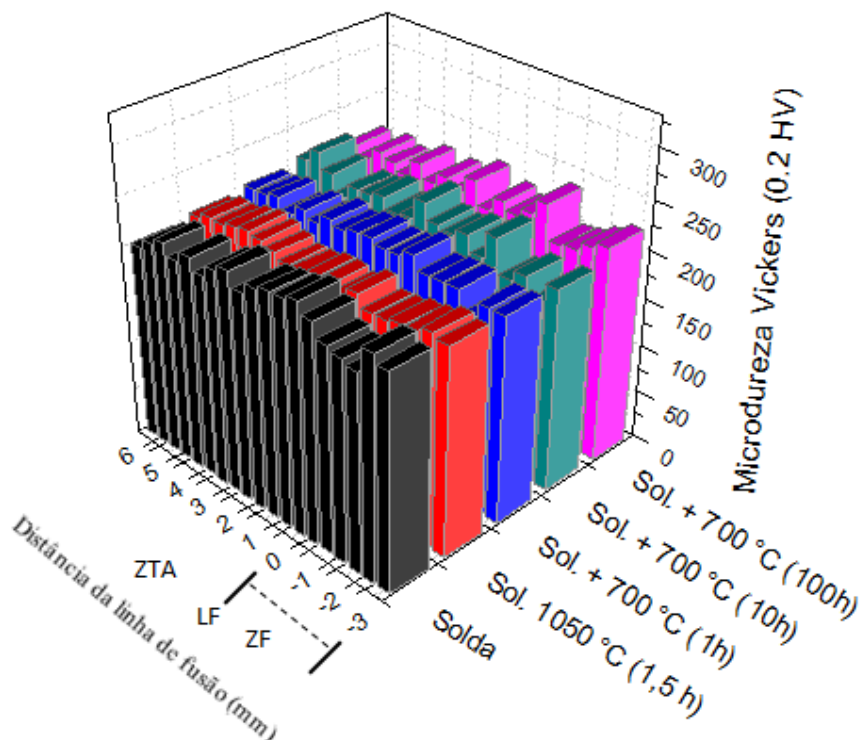


Figura 76 – Perfil de microdureza da junta soldada, pós-solubilização e pós-envelhecimento isotérmico a 700 °C durante 1 h, 10 h e 100 h. ZF – Zona de fusão, LF – Linha de fusão, ZTA – Zona termicamente afetada.

O perfil de microdureza apresentado na Figura 76 mostra que os tratamentos térmicos aplicados após o processo de soldagem não resultaram em variação significativa nos valores de microdureza tanto da ZF como na ZTA.

Para uma melhor análise dos valores de microdureza obtidos na ZF a Tabela 9 apresenta a média dos valores obtidos nesta região para a junta soldada e após os tratamentos isotérmicos de solubilização e envelhecimento a 700 °C durante 1h, 10h e 100h. Comparando os valores mostrados na tabela verificamos que o processo de soldagem resultou num ligeiro aumento na microdureza quando comparado com o metal de base que teve microdureza no valor de 216,6 HV na seção transversal. Entretanto, os tratamentos térmicos realizados pós-soldagem não tiveram influência na microdureza da ZF.

Tabela 11 – Valores de microdureza obtidos na região da ZF da junta soldada, da junta soldada pós-solubilização a 1050 °C durante 90 minutos e da junta soldada pós-solubilização a 90 minutos durante 90 minutos seguido de envelhecimento a 700 °C durante 1 h, 10 h e 100 h.

Condição do material	Junta soldada (J.S)	J.S + solubilização a 1050 °C durante 90 minutos	J.S. + Sol. 1050 °C + env. 1 hora	J.S. + Sol. 1050 °C + env. 10 horas	J.S. + Sol. 1050 °C + env. 100 horas
Valor da microdureza na ZF	234,9	230,6	218,3	226,3	229,1

A aplicação de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento se mostrou pouco eficaz no endurecimento da junta soldada, como pode ser visto na Figura 76 e na Tabela 11.

Se o tratamento de envelhecimento isotérmico a 700 °C durante 100 horas pós-solubilização não resultou numa variação significativa dos valores da microdureza obtida na junta soldada, o mesmo comportamento não foi verificado quando a junta soldada foi submetida a envelhecimento direto a 700 °C durante 100 horas, sendo observado um aumento considerável nos valores obtidos tanto na ZF como ZTA, como pode ser observado na Figura 77.

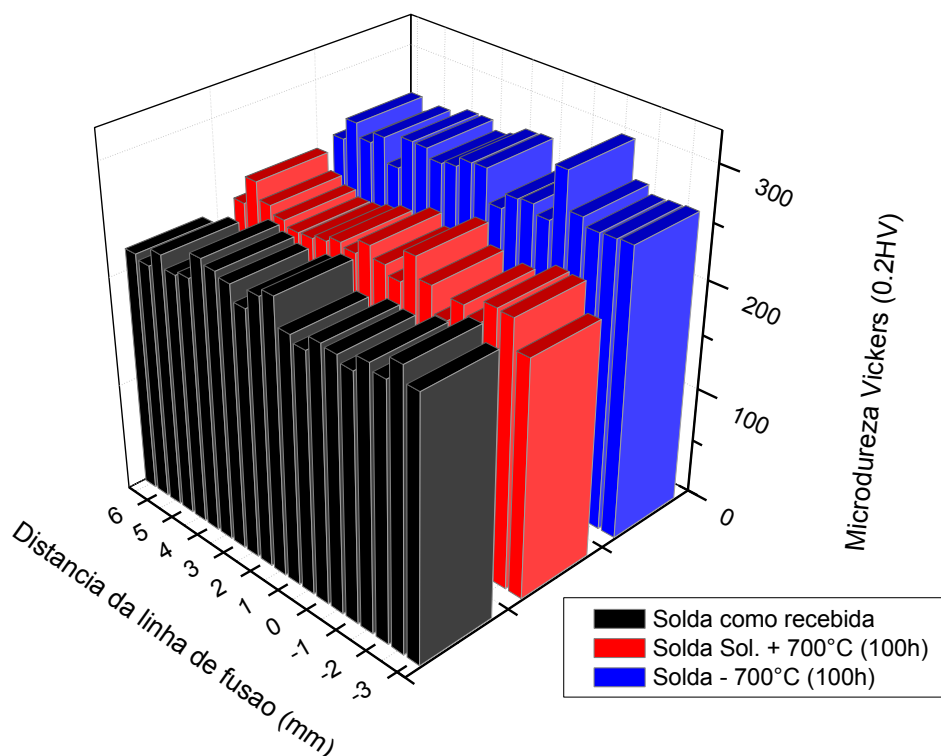


Figura 77 – Perfil de microdureza Vickers da liga 33 como soldada. Preto – liga 33 como soldada; Vermelho – liga 33 como soldada solubilizada a 1050°C durante 90 minutos e envelhecida a 700°C durante 100 horas e Azul – liga 33 como soldada envelhecida a 700°C durante 100 horas.

A Figura 78 mostra uma imagem de MET em campo claro contendo dois grãos separados por um contorno de grão de alto ângulo. No grão da esquerda é proeminente a projeção de uma interface de macla, identificada por M na figura, separando os dois lados indicados por A e B neste cristal. Os respectivos padrões de difração em área selecionada inseridos na figura evidenciam o caráter incoerente do contorno de grão e coerente da macla.

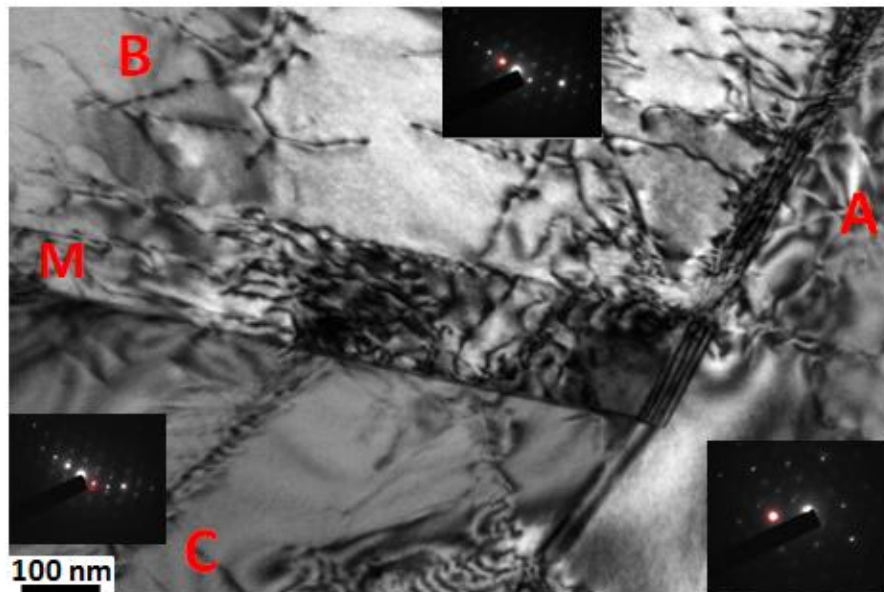


Figura 78 – Imagem em campo claro da liga 33 após envelhecimento direto a 700 °C durante 10 horas mostrando discordâncias em atividade. Nesta figura, (A) representa um grão com contorno incoerente de alto ângulo; As regiões indicadas pelas letras (B) e (C) pertence a um mesmo grão que contém a macla indicada pela letra (M). Os padrões de difração do grão A e das regiões (B) e (C) estão apresentados nas respectivas regiões. Polimento eletrolítico: 20% ácido perclórico + 80% metanol.

Tanto no grão da esquerda (B, C) como da direita (A) o contraste por difração adotado na operação do MET para a obtenção desta micrografia coloca em evidência uma notável atividade de discordância desta liga em consequência do tratamento termomecânico adotado em sua produção. Na figura 79 é mostrada as imagens em campo escuro obtidas dos respectivos padrões de difração selecionando o spot marcado pelo círculo vermelho, destacam, ainda mais, certos arranjos de discordâncias, com o empilhamento destas, mais visíveis no campo escuro da figura C. Esta conservação é bastante pertinente na interpretação da notável ductilidade e tenacidade que esta liga manifesta sob diferentes tratamentos a que foi submetida: as subestruturas de discordâncias jogam um importante papel na persistência destas propriedades mecânicas.

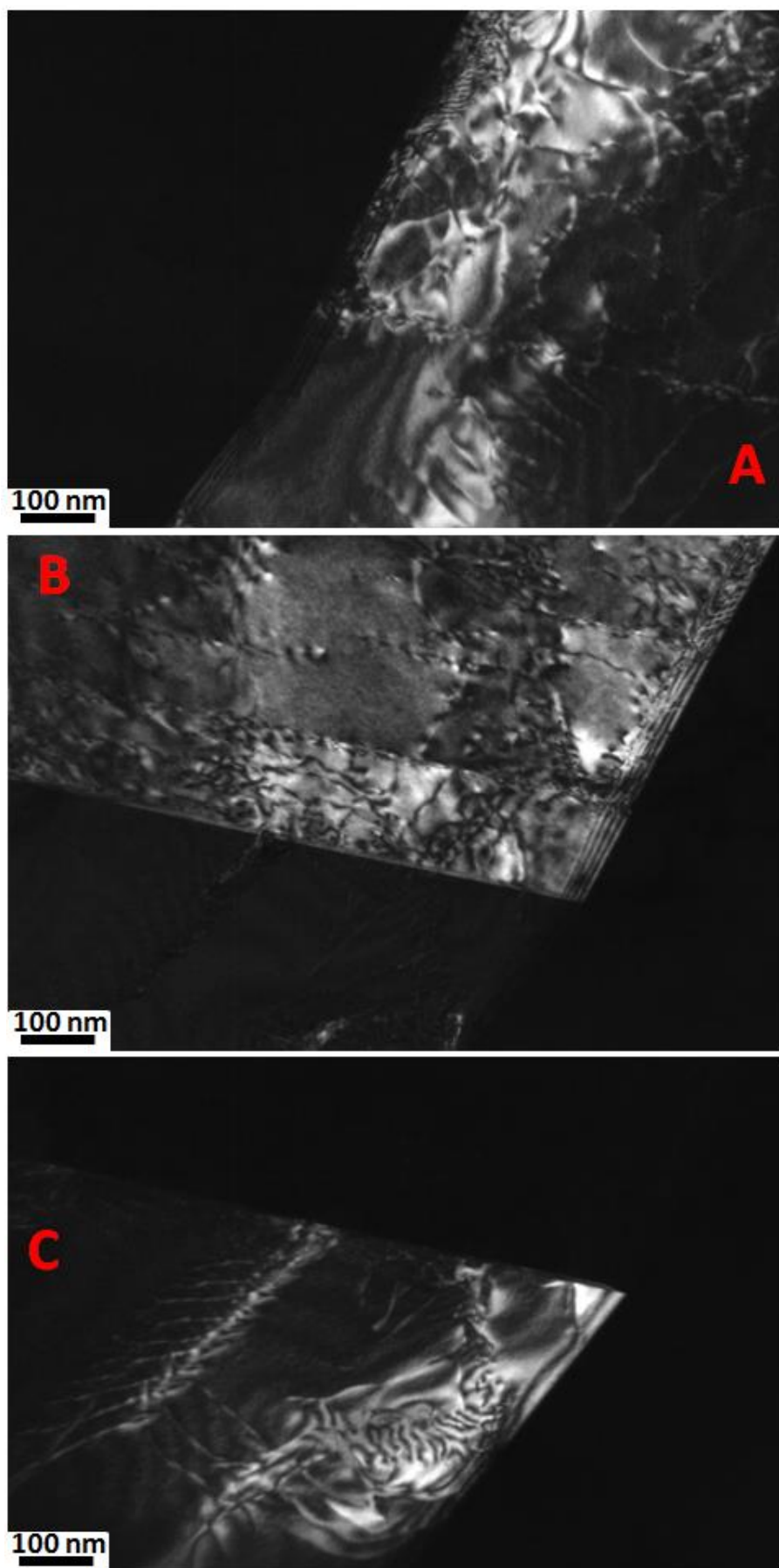


Figura 79 – Imagens em campo escuro da Figura 78 obtidas dos respectivos padrões de difração selecionando os spots indicado pelos círculos vermelhos.

5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos no estudo da evolução microestrutural da liga 33, tanto submetida a tratamentos isotérmicos de envelhecimento como após ser submetida ao processo de soldagem TIG, pode-se concluir que:

1. O resultado microestrutural da sequência de precipitação da liga 33 envelhecida a 700 °C pós-solubilização e após envelhecimento direto a 700 °C é a mesma: precipitação heterogênea no contorno de grão, precipitação descontínua e precipitação homogênea distribuída no interior da matriz. O mecanismo de crescimento da reação descontínua após envelhecimento a 700 °C ocorre no estado não estacionário.
2. O produto final do envelhecimento isotérmico direto a 900 °C e após solubilização a 1050 °C diferem entre si. Após envelhecimento direto a 900 °C ocorre precipitação heterogênea nos contornos de grãos seguida de precipitação homogênea distribuída pela matriz. Após envelhecimento a 900 °C pós-solubilização ocorre precipitação heterogênea nos contornos seguida de precipitação descontínua.
3. No envelhecimento isotérmico a 900 °C pós-solubilização foi verificada a ocorrência de precipitação da fase intermetálica sigma (σ) no contorno de grão concomitantemente às colônias de PD. Os precipitados homogêneos, precipitados heterogêneos e precipitados lamelares da PD observados em ambos as temperaturas utilizadas são ricos em Cr.
4. A liga 33 apresenta microdureza maior na seção do topo em relação à seção transversal. O envelhecimento isotérmico direto tanto a 700 °C como 900 °C resultou num maior aumento na microdureza da seção do topo em relação à seção transversal. Quando o material foi previamente solubilizado a 1050 °C, a microdureza entre a seção do topo e seção transversal apresentou pequena diferença.

5. O processo de soldagem resultou num discreto aumento na microdureza da ZF em relação ao material como recebido. Após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento não foi verificado variação significativa na microdureza da junta soldada.
6. O envelhecimento isotérmico direto a 700 °C durante 100 horas da junta soldada resultou tanto em precipitação descontínua como precipitação homogênea na ZF e na ZTA. A observação de precipitação descontínua em metal de solda após tratamento térmico ainda não foi reportada na literatura. Após este tratamento os valores da microdureza tanto ZF como na ZTA aumentaram.
7. Consequência do acima exposto, reconhecemos nesta liga 33 uma significativa estabilidade mecânica, medida por microdureza, nos diferentes estados microestruturais decorrentes dos tratamentos térmicos e, por tanto, com adequado potencial para soldagem por fusão.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

No decorrer deste trabalho foi verificada a complexidade da liga 33 e dos fenômenos de precipitação envolvidos após ser submetida a tratamentos isotérmicos de envelhecimento. Com base nos resultados obtidos sugerem-se os seguintes estudos complementares:

- Caracterizar estrutural e analiticamente as diferentes fases precipitadas após o envelhecimento isotérmico ao qual a liga 33 foi submetida por meio de difração de raios-X, difração de elétrons e MET, incluindo operação em alta resolução.
- Através da técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons – EELS, avaliar os teores de N e determinar sua partição entre os precipitados lamelares, homogêneos e heterogêneos.
- Avaliar o efeito da precipitação no desempenho mecânico da liga no que se refere a limite de escoamento e tenacidade do material.
- Estudar a evolução microestrutural na faixa de temperatura de 600 °C a 1000 °C para uma maior gama de tempos de envelhecimento e construir a curva TTT para as diversas fases precipitadas na liga 33.
- Realizar análises por difração de elétrons (SAD e CBED) para verificar a relação de orientação entre a matriz e os precipitados homogêneos e lamelas de precipitação descontínua, podendo assim determinar o grau de desajuste entre eles.
- Avaliar por microscopia eletrônica de transmissão os efeitos das variáveis dos processos de soldagem TIG, por feixe de elétrons e a laser em relação a precipitação de segundas fases e sua relação com as propriedades mecânicas do material.
- Avaliar por Microscopia Eletrônica de Transmissão possíveis precipitação de segunda fase na zona fundida e zona termicamente afetada.

- Analisar a influência das precipitações homogênea, heterogênea e da PD na resistência à corrosão e na tenacidade da liga 33.
- Efetuar um estudo termodinâmico e cinético completo da PD nesta liga.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Portella, P.D.; Köhler, M.; Renner, M. – Investigation of microstructure and properties of a chromium-rich austenitic material with high nitrogen content. In: Materials Science Forum Vols. 318-320 (1999) pp 201-208 - (1999) Trans Tech Publications, Switzerland.
- [2] V. C. Delvaux, I.G. Solórzano. Processos de precipitação intergranular e volumétrica na liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N). Rio de Janeiro, 2004. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [3] Köhler, M.; Heubner, U.; Eichenhofer, K.-W.; Renner, M. - Nicrofer 3303 – Alloy 33, A new corrosion resistant austenitic material for many applications, In: VDM Report, Krupp VDM, No 24, Junho, 1998.
- [4] Klöwer, J.; Köhler, M. Alloy 33, a new high strength austenitic alloy for marine applications, In: Corrosion 2000, Paper No 636, NACE International, 2000.
- [5] Nicrofer 3033 – Alloy 33 – Material Data Sheet No 4042, Março, 2000.
- [6] Köhler, M.; Heubner, U.; Eichenhofer, K.-W.; Renner, M. Progress with Alloy 33 (UNS R20033), A new corrosion resistant chromium-based austenitic material, In: CORROSION 96, Paper No 428, NACE International, 1996.
- [7] Köhler, M.; Heubner, U.; Eichenhofer, K.-W.; Renner, M. Alloy 33: A new chromium-based corrosion resistant austenitic material, Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 32, Paper No. 6, 1996.
- [8] Köhler, M.; Heubner, U.; Eichenhofer, K.-W.; Renner, M. Alloy 33: A New material for the handling of HNO₃/HF media in reprocessing of nuclear fuel, In: Corrosion 97, Paper No 115, NACE International, 1997.
- [9] Köhler, M.; Heubner, U.; Eichenhofer, K.-W.; Renner, M. Alloy 33, a new nitrogen-alloyed chromium-based material for many corrosive environments, In: Proc. Int. Conf. Stainless Steels 96, VerlagStahleisen, Düsseldorf, pp. 178 – 181, 1996.
- [10] Paul, L., Alves, H., Alloy 33: A versatile alloy for concentrated mineral acid and other applications, In: Corrosion 2004, Paper No 4226, 2004.
- [11] Standard Welding Terms and Definitions, AWS A3.0M/A3.0:2010 – An American National Standard – American Welding Society, 2009.
- [12] Kou, S. Welding Metallurgy, 2a edição: John Wiley & Sons, New Jersey, 2002.

- [13] Marques, P.V.; Modenesi, P.J.; Bracarense, A.Q. Soldagem: fundamentos e tecnologia, 3a edição, Belo Horizonte, Ed. UFMG, 2009.
- [14] Modenesi, P.J.; Marques, P.V.; Santos, D.B. Introdução à Metalurgia da Soldagem, Belo Horizonte, Ed. UFMG, 2012.
- [15] Wainer, E.; Brandi, S.D.; Mello, F.D.H. Soldagem: Processos e Metalurgia, São Paulo: Edgard Blücher, 2004.
- [16] <http://guias.oxigenio.com/processo-de-soldagem-tig> (acessado em 24/02/2015).
- [17] Apostila de Soldagem – Curso de Inspetor de Dutos Terrestres – Nível 1 – Fundação Brasileira em Soldagem, 2007.
- [18] Porter, D.A.; Easterling, K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys; 2ª Edição, 1992.
- [19] DAVID, S.A.; VITEK, J.M. Correlation between solidification parameters and weld microstructures. In: International Materials Reviews, v. 34, p. 213-245, 1989.
- [20] DAVIES, G.J.; GARLAND, J.G. Solidification structures and Properties of fusion welds. In: International Metallurgical Reviews, v. 20, p. 83-105, 1975.
- [21] DAS NEVES, M.D.M., LOTTO, A.; BERRETTA, J.R.; DE ROSSI, W.; JUNIOR, N.D.V. Solidificação da zona de fusão na soldagem do AISI 304 com Inconel 600 por laser de Nd: YAG. In: Soldagem Insp. São Paulo, v. 14, p. 104-113, 2009.
- [22] Ohno, A. Solidificação de metais. São Paulo, Livraria Ciência e Tecnologia, 1988.
- [23] Calister Jr., W.D. Materials Science and Engineering: an introduction, New York. Wiley & Sons, 1994.
- [24] Abbaschian, R., Abbaschian, L., Reed-Hill, R.E. Physical Metallurgy Principles, 4ª Edição, 2009.
- [25] Haasen, P. Physical Metallurgy. Cambridge University Press, 1986.
- [26] Williams, D.B. and Butler, E.P. Grain boundary discontinuous precipitation reactions, In: International Metals Reviews, No 3, p. 153-183, 1981.
- [27] Kotval, P.S.; Hatwell, H: Trans. AIME, 245, 1821-1824, 1969.
- [28] Manna, I.; Pabi, S. K.; Gust W. Discontinuous reactions in solids, In: International Materials Reviews, Vol. 46, No 2, p. 53-91, 2001.
- [29] N. Ageww and G. Sachs: Z.Phys., 1930, 66, 293-303

- [30] N. Ageew, M.Hansen, G. Sachs: Z. Phys., Vol. 66, 1930, p. 350-376.
- [31] Hagel, W. C.; Beattie, H. J. Trans AIME, 215, 1959, p. 967.
- [32] Bohm, H. Z. Metallk., Vol. 52, 1961, p. 564-571.
- [33] Meyrick, G. On the initiation of discontinuous precipitation. ScriptaMetallurgica, Vol. 10, 1976, p. 649-653..
- [34] Tu, K. N.; Turnbull, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals-I. ActaMetallurgica, Vol. 15, 1967, p. 369-376.
- [35] Tu, K. N.; Turnbull, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals-II. ActaMetallurgica. Vol. 15, 1967, p. 1317-1323.
- [36] Fournelle, R. A.; Clark, J. B. The Genesis of the cellular precipitation reaction Metallurgical Transactions, Vol. 3, 1972, p. 2757-2767.
- [37] Hillert, M.; Purdy, G.R. Chemically induced grain boundary migration. ActaMetallurgica, Vol. 26, 1978, p. 333-340.
- [38] Solórzano, I. G.; Lopes, M. S. F. Diffusion-induced grain boundary migration as precursor of discontinuous precipitation in Al-Zn alloys. Phase Transformations AIME, 1987, p. 242.
- [39] S.F. Baumann, J.Michael, D.B. Williams. Initiation and growth of the grain boundary discontinuous precipitation reaction. In: ActaMetallurgica, Vol. 29, 1981, p. 1343.
- [40] Gust, W.; Chuang, T.H.; Predel, B. Decomposition of alloys: the early stages, (ed. P. Haasen et al.), 1984, p. 208-213.
- [41] Fournelle, R.A. Discontinuous Coarsening of Lamellar Cellular Precipitate in an Austenitic Fe-30wt%Ni-6wt%Ti Alloy-I Morphology. In: ActaMetallurgica, Vol. 27, 1979, pg 1135-1145.
- [42] Frebel, M.; Schenk, J. In: Z. Metall. Vol. 70, 230-240, 1979.
- [43] KIKUCHI, M.; URABE, T.; CLIFF, G.; LORIMER, G.W. The Loss of Driving Force Due to Volume Diffusion Ahead of a Migrating Boundary in a Cellular Precipitation Reaction, In: ActaMetallurgica, Vol. 38, No 6, 1990, p. 1115-1120.
- [44] KIKUCHI, M.; KAJIHARA, M.; CHOY, S.K. Cellular Precipitation Involving both Substitutional and Interstitial Solute: Cellular Precipitation of Cr₂N in Cr-Ni Austenitic Steels, In: Materials Science and Engineering A, Vol. 146, 1991, p. 131-149.

- [45] Huang, C.-S.; Shih, C.-C. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel, In: *Materials Science and Engineering A*, 402, 2005, p. 66.
- [46] Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*, 2^a ed., New York: Springer, 2009.
- [47] Z.Z. Yuan, Q.X. Dai, X.N. Cheng, K.M. Chen - Microstructural thermostability of high nitrogen austenitic stainless steel – In: *Materials Characterization* 58, 2007, p. 87–91.
- [48] Vanderschaeve, F.; Taillard, R.; Foct, J.; Discontinuous precipitation of Cr₂N in a high nitrogen, chromium–manganese austenitic stainless steel. In: *Journal of Materials Science*, Vol. 30, 1995, p. 6035–6046.
- [49] Machado, I.F.; Padilha, A.F. Aging Behaviour of 25Cr–17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel, In: *ISIJ International*, Vol. 40, 2000, No. 7, p. 719–724.
- [50] Tae-Ho, L.; Oh, Chang-Seok, Lee Chang Gil, Kim Sung-Joon, Takaki Setsuo. Precipitation of σ -phase in high nitrogen austenitic 18Cr-18Mn-2Mo-0.9N stainless steel during isothermal aging. In: *Scripta Materialia*, 2004; Vol. 50: p. 1325-1358.
- [51] Lee, T.-H.; Kim, S.-J.; Takaki, S. Time-Temperature-Precipitation Characteristics of High-Nitrogen Austenitic Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N Steel. In: *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 37A, 2006, p. 3445-3454.
- [52] R.D. Knutsen, C.I. Lang, J.A. Basson, Discontinuous cellular precipitation in a Cr–Mn–N steel with niobium and vanadium additions, In: *Acta Materialia*, Vol. 52, 2004, p. 2407.
- [53] Lo, K.H., Shek, C.H., Lai, J.K.L. Recent Developments in Stainless Steels, In: *Materials Science and Engineering R*. Vol. 65, 2009, p. 39-104
- [54] Sasikala, G.; Ray, S.K.; Mannan, S.L. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316 (N) stainless steel weld metal, In: *Materials Science and Engineering A*, Vol. 86, 2003, p. 359.
- [55] L.A. Norstrom, S. Petersson and S. Nordin. In: *Z.Werkstofftech.*, Vol. 12, 1981, p. 229.
- [56] Jiang, Z-h; Zhang, Z-r.; Li, H-b.; Li, Z.; Ma, Q-f. Microstructural evolution and mechanical properties of aging high nitrogen austenitic stainless steels. In: *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 17, No 6, 2010, p. 729-736.

8. Anexo

Resultados dos testes estatísticos Tukey realizados no Programa Origin Pro 8.

- Envelhecimento direta a 700 °C – seção do topo

ANOVAOneWay

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation
700°C (1 h)	10	295,6	12,58924
700°C (100h)	10	286,2	11,29208
700°C (10h)	10	318,9	17,2527
como recebida	10	232,1	8,29257

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
700°C (100h) 700°C (1 h)	-9,4	5,71149	2,32752	0,3667	0,05	0
700°C (10h) 700°C (1 h)	23,3	5,71149	5,76928	0,00131	0,05	1
700°C (10h) 700°C (100h)	32,7	5,71149	8,0968	9,35918E-6	0,05	1
como recebida 700°C (1 h)	-63,5	5,71149	15,72314	5,47732E-8	0,05	1
como recebida 700°C (100h)	-54,1	5,71149	13,39562	0	0,05	1
como recebida 700°C (10h)	-86,8	5,71149	21,49242	0	0,05	1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento direto a 700 °C – seção transversal

ANOVAOneWay

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation
700°C (100h)	10	243,1	10,91838
700°C (10h)	10	238,4	9,83418
700°C (1h)	10	231,4	6,70323
como recebida	10	216,6	7,60409

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
700°C (10h) 700°C (100h)	-4,7	3,99173	1,66514	0,64472	0,05	0
700°C (1h) 700°C (100h)	-11,7	3,99173	4,14515	0,0285	0,05	1
700°C (1h) 700°C (10h)	-7	3,99173	2,48	0,31194	0,05	0
como recebida 700°C (100h)	-26,5	3,99173	9,38858	5,69252E-7	0,05	1
como recebida 700°C (10h)	-21,8	3,99173	7,72344	2,10407E-5	0,05	1
como recebida 700°C (1h)	-14,8	3,99173	5,24343	0,00375	0,05	1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento direto a 900 °C – seção do topo

ANOVAOneWay

+ Notes			
+ Input Data			
- Descriptive Statistics			
	Sample Size	Mean	Standard Deviation
900°C (1 h)	10	285,7	11,61465
900°C (10 h)	10	294,2	9,36661
900°C (100 h)	10	291,8	11,80207
como recebida	10	232,1	8,29257

Means Comparisons

- Tukey Test							
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
900°C (10 h)	900°C (1 h)	8,5	4,64052	2,5904	0,27554	0,05	0
900°C (100 h)	900°C (1 h)	6,1	4,64052	1,85899	0,55994	0,05	0
900°C (100 h)	900°C (10 h)	-2,4	4,64052	0,73141	0,95443	0,05	0
como recebida	900°C (1 h)	-53,6	4,64052	16,33477	0	0,05	1
como recebida	900°C (10 h)	-62,1	4,64052	18,92517	0	0,05	1
como recebida	900°C (100 h)	-59,7	4,64052	18,19376	0	0,05	1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento direto a 900 °C – seção transversal

ANOVAOneWay

+ Notes			
+ Input Data			
- Descriptive Statistics			
	Sample Size	Mean	Standard Deviation
900°C (10 h)	10	254,8	5,2873
900°C (100h)	10	257,3	11,88884
900°C (1h)	10	223,8	9,82966
como recebida	10	216,6	7,60409

Means Comparisons

- Tukey Test							
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
900°C (100h)	900°C (10 h)	2,5	4,02333	0,87876	0,92456	0,05	0
900°C (1h)	900°C (10 h)	-31	4,02333	10,89659	0	0,05	1
900°C (1h)	900°C (100h)	-33,5	4,02333	11,77535	0	0,05	1
como recebida	900°C (10 h)	-38,2	4,02333	13,42741	0	0,05	1
como recebida	900°C (100h)	-40,7	4,02333	14,30617	4,868E-8	0,05	1
como recebida	900°C (1h)	-7,2	4,02333	2,53082	0,29483	0,05	0

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento a 700 °C pós-solubilização – seção do topo

ANOVAOneWay

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation
como recebida	10	232,1	8,29257
Sol + env. 700 °C 100 horas	10	271	7,65942
Sol + env. 700 °C 1 hora	10	256,9	8,97466
Sol + env. 700 °C 10 horas	10	246,2	7,58361
Solubilizada 1050 °C	10	237,1	6,50555

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
Sol + env. 700 °C 100 horas como recebida	38,9	3,50891	15,67806	0	0,05	1
Sol + env. 700 °C 1 hora como recebida	24,8	3,50891	9,99527	7,07397E-8	0,05	1
Sol + env. 700 °C 1 hora Sol + env. 700 °C 100 horas	-14,1	3,50891	5,68279	0,00196	0,05	1
Sol + env. 700 °C 10 horas como recebida	14,1	3,50891	5,68279	0,00196	0,05	1
Sol + env. 700 °C 10 horas Sol + env. 700 °C 100 horas	-24,8	3,50891	9,99527	7,07397E-8	0,05	1
Sol + env. 700 °C 10 horas Sol + env. 700 °C 1 hora	-10,7	3,50891	4,31248	0,02988	0,05	1
Solubilizada 1050 °C como recebida	5	3,50891	2,01518	0,61519	0,05	0
Solubilizada 1050 °C Sol + env. 700 °C 100 horas	-33,9	3,50891	13,66289	0	0,05	1
Solubilizada 1050 °C Sol + env. 700 °C 1 hora	-19,8	3,50891	7,98009	1,02379E-5	0,05	1
Solubilizada 1050 °C Sol + env. 700 °C 10 horas	-9,1	3,50891	3,66762	0,0887	0,05	0

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento a 700 °C pós-solubilização – seção transversal

ANOVAOneWay

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation
Como recebida	10	216,6	7,60409
Sol. + env. 700 °C (1 h)	10	240,5	8,89757
Sol. + env. 700 °C (10 h)	10	232,7	7,94495
Sol. + env. 700 °C (100 h)	10	241,2	7,26942
Solubilizada 1050 °C	10	230,5	6,11465

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
Sol. + env. 700 °C (1 h) Como recebida	23,9	3,4079	9,91805	8,73867E-8	0,05	1
Sol. + env. 700 °C (10 h) Como recebida	16,1	3,4079	6,68119	2,13909E-4	0,05	1
Sol. + env. 700 °C (10 h) Sol. + env. 700 °C (1 h)	-7,8	3,4079	3,23685	0,16744	0,05	0
Sol. + env. 700 °C (100 h) Como recebida	24,6	3,4079	10,20853	3,77624E-8	0,05	1
Sol. + env. 700 °C (100 h) Sol. + env. 700 °C (1 h)	0,7	3,4079	0,29049	0,99959	0,05	0
Sol. + env. 700 °C (100 h) Sol. + env. 700 °C (10 h)	8,5	3,4079	3,52734	0,11005	0,05	0
Solubilizada 1050 °C Como recebida	13,9	3,4079	5,76824	0,00164	0,05	1
Solubilizada 1050 °C Sol. + env. 700 °C (1 h)	-10	3,4079	4,14981	0,03987	0,05	1
Solubilizada 1050 °C Sol. + env. 700 °C (10 h)	-2,2	3,4079	0,91296	0,9666	0,05	0
Solubilizada 1050 °C Sol. + env. 700 °C (100 h)	-10,7	3,4079	4,4403	0,02368	0,05	1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento a 900 °C pós-solubilização – seção do topo

ANOVAOneWay

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation
como recebida	10	232,1	8,29257
Sol + env. 900 °C (1 h)	10	249,5	8,35663
Sol + env. 900 °C (10 h)	10	247,2	12,1271
Sol + env. 900 °C (100 h)	10	254,4	6,09554
Solubilizada	10	237,1	6,50555

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
Sol + env. 900 °C (1 h) como recebida	17,4	3,82175	6,43876	3,71265E-4	0,05	1
Sol + env. 900 °C (10 h) como recebida	15,1	3,82175	5,58766	0,00241	0,05	1
Sol + env. 900 °C (10 h) Sol + env. 900 °C (1 h)	-2,3	3,82175	0,8511	0,97409	0,05	0
Sol + env. 900 °C (100 h) como recebida	22,3	3,82175	8,25197	5,37444E-6	0,05	1
Sol + env. 900 °C (100 h) Sol + env. 900 °C (1 h)	4,9	3,82175	1,81321	0,70331	0,05	0
Sol + env. 900 °C (100 h) Sol + env. 900 °C (10 h)	7,2	3,82175	2,66431	0,34055	0,05	0
Solubilizada como recebida	5	3,82175	1,85022	0,68752	0,05	0
Solubilizada Sol + env. 900 °C (1 h)	-12,4	3,82175	4,58854	0,01797	0,05	1
Solubilizada Sol + env. 900 °C (10 h)	-10,1	3,82175	3,73744	0,07944	0,05	0
Solubilizada Sol + env. 900 °C (100 h)	-17,3	3,82175	6,40175	4,03603E-4	0,05	1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

- Envelhecimento a 900 °C pós-solubilização – seção transversal

ANOVAOneWay

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation
como recebido	10	216,6	7,60409
Sol + env. 900 (1 h)	10	225	9,34523
Sol + env. 900 (10 h)	10	255,6	11,19722
Sol + env. 900 (100 h)	10	254,6	9,46573
solubilizado 1050 °C	10	230,5	6,11465

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig
Sol + env. 900 (1 h) como recebido	8,4	3,98759	2,97909	0,23522	0,05	0
Sol + env. 900 (10 h) como recebido	39	3,98759	13,83149	0	0,05	1
Sol + env. 900 (10 h) Sol + env. 900 (1 h)	30,6	3,98759	10,8524	0	0,05	1
Sol + env. 900 (100 h) como recebido	38	3,98759	13,47683	0	0,05	1
Sol + env. 900 (100 h) Sol + env. 900 (1 h)	29,6	3,98759	10,49774	1,25212E-8	0,05	1
Sol + env. 900 (100 h) Sol + env. 900 (10 h)	-1	3,98759	0,35465	0,99909	0,05	0
solubilizado 1050 °C como recebido	13,9	3,98759	4,92968	0,0093	0,05	1
solubilizado 1050 °C Sol + env. 900 (1 h)	5,5	3,98759	1,95059	0,64379	0,05	0
solubilizado 1050 °C Sol + env. 900 (10 h)	-25,1	3,98759	8,9018	1,10952E-6	0,05	1
solubilizado 1050 °C Sol + env. 900 (100 h)	-24,1	3,98759	8,54715	2,6123E-6	0,05	1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.