ANDRÉ DE ALBUQUERQUE VICENTE

**Estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um aço
inoxidável austenítico microligado ao cério soldado pelo processo mig/mag
com diferentes gases de proteção**

**SÃO PAULO
2017**

ANDRÉ DE ALBUQUERQUE VICENTE

**Estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um aço
inoxidável austenítico microligado ao cério soldado pelo processo mig/mag
com diferentes gases de proteção**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório**

**SÃO PAULO
2017**

ANDRÉ DE ALBUQUERQUE VICENTE

**Estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um aço
inoxidável austenítico microligado ao cério soldado pelo processo mig/mag
com diferentes gases de proteção**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório**

**SÃO PAULO
2017**

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catologação-na-publicação

Vicente, André de Albuquerque

Estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério soldado pelo processo mig/mag com diferentes gases de proteção / A. A. Vicente – versão corr. – São Paulo, 2017.

134 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Oxidação 2.Altas temperaturas 3.Aços inoxidáveis 4.MIG/MAG
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

**Dedico este trabalho ao meu amado
filho Gabriel Cabrera Vicente.**

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo, por tornar possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação firme e precisa e por disponibilizar todos os recursos necessários para a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa por toda orientação, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

À SMT – Sandvik Materials Technology, representada pelo caro colega politécnico Fausto Camargo e pelo caro amigo Luiz Gobbis, por acreditar neste projeto e pela doação do 253 MA® e do consumível de soldagem bem como por sempre apoiar a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo quando existe o interesse em realizar-se estudos envolvendo ligas resistentes à corrosão.

À Prax Air, representada pelos caros colegas Marcos Lobato e Jeferson Costa, por acreditar neste projeto e pela doação dos gases de proteção para a soldagem e do ar sintético para os ensaios de oxidação bem como por sempre apoiar a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo quando existe o interesse em realizar-se estudos envolvendo gases especiais.

A todos os Professores da Escola Politécnica, que desde a graduação fizeram parte de minha formação acadêmica.

A todos os colegas de trabalho do LAREX, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP e do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Aos queridos colegas Dr. Victor Bridi Telles, Dr. Eduardo Junca, Msc. Hugo Hashimoto, Msc. Jorge Luís Coleti e Débora Arruda, pela preciosa ajuda na realização da parte experimental deste trabalho e pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

Ao meu grande amigo e metalógrafo Msc. Dany Michel, pelo impagável auxílio na preparação das análises metalográficas.

Os queridos colegas da PRM – Soudage, Prof. Manuel Saraiva Clara, Rafael Carra Costa, Thiago Manoel Dinis, Carlos Nogueira, Caio Lucas, Luiz Delfino, Luiz Ricardo, Robson, Francisco Mendes, Absalão, Gilson e Canjica, pela parceria diária e, principalmente, por acreditarem em diversos projetos arrojados de manutenção industrial que permitiram a aplicação de conceitos sofisticados de metalurgia e processos de soldagem para execução de reparos em campo extremamente complexos. A todos vocês meu eterno respeito e gratidão!

Aos meus queridos pais, Dr. José Paulo Vicente e Maria da Conceição de Albuquerque Vicente, pelo incentivo, apoio e carinho durante toda a minha vida e, principalmente, pela ajuda nos momentos realmente críticos quando sem o apoio de vocês não teria conseguido superar as dificuldades... Vocês sempre serão meu porto seguro!

Ao meu grande colega politécnico e Engenheiro Metalurgista Adriano de Albuquerque Vicente, meu irmão mais velho, pelo apoio, amizade e, acima de tudo, pelo excelente exemplo de dedicação à metalurgia aplicada.

A minha madrinha Maria Dulce Nunes Roberto, por estar sempre ao meu lado e por ser tão carinhosa com minha família, em particular, com meu filho Gabriel.

Ao meu querido primo e colega politécnico, Msc. Alexandre Nunes Roberto, por todo apoio e amizade e pelos inúmeros encontros com as nossas famílias sempre unidas.

A Mércia Cabrera pela parceria durante 12 anos de casamento e por ter sempre se doado à família e, principalmente, por ser uma mãe extremamente dedicada ao nosso filho Gabriel.

**“A primeira e melhor vitória é
conquistar a si mesmo.”**

(Platão)

RESUMO

A busca por alternativas para aumentar a resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de metais e ligas aumenta a cada dia, devido à necessidade de otimização da vida útil dos equipamentos que operam nestas condições. Novos materiais projetados para trabalhar nestas condições possibilitam reduzir custos de manutenção, aumentando a produtividade dos equipamentos, devido à redução do tempo de paradas programadas. O uso de aços inoxidáveis microligados a elementos terras raras é uma das alternativas adotadas, por exemplo, para tubulações para a indústria de petróleo e gás. Este trabalho estuda a resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de juntas soldadas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério. As juntas soldadas foram confeccionadas através do processo de soldagem MIG/MAG, depositando-se cordões de solda em chapas de aço inoxidável austenítico AISI 304L, variando-se a composição dos gases de proteção e mantendo-se os outros parâmetros de soldagem. Amostras dos diferentes metais depositados foram preparadas através de corte com disco diamantado e submetidas a ensaios de oxidação a altas temperaturas ao ar em balança termogravimétrica. Os corpos de prova oxidados foram estudados usando-se microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura com EDS e difração de raios X. Observaram-se cinéticas de oxidação parabólicas em todas as temperaturas estudadas: 800, 900, 1000 e 1100 °C. Os K_p s encontrados neste trabalho reforçam a tese de que ocorra a formação de películas protetoras de Cr_2O_3 e SiO_2 , o que reforça a hipótese que as mesmas tenham sido efetivamente formadas após os estágios iniciais de oxidação. Em todos os corpos de prova oxidados ao ar nas diferentes temperaturas, observou-se a formação de uma película não protetora de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) e posterior formação de uma camada protetora mais espessa de crômia (Cr_2O_3). Mais internamente observou-se a formação de SiO_2 .

Palavras chave: oxidação, altas temperaturas, aços inoxidáveis, MIG/MAG

ABSTRACT

The search for alternatives to increase the high temperatures oxidation resistance in air of metals and alloys increases every day due to the need to optimization of the life expectancy of equipment operating in these conditions. New materials designed to work in these conditions make it possible to reduce maintenance costs, increasing productivity of equipment due to reduced shutdowns. The use of austenitic stainless steel microalloyed with rare earth elements is adopted an alternative, for example, to tubes and pipes for the oil and gas industry. This work aims to study the high temperature oxidation resistance in air of welded joints of an austenitic stainless steel microalloyed with cerium. The welded joints were welded using MIG / MAG welding process, depositing weld beads on a sheet of austenitic stainless steel AISI 304L by varying the composition of the shielding gases. Samples of the different welded joints were prepared by cutting with a diamond disk and were subjected to high temperatures oxidation testing in thermogravimetric balance. The oxidized specimens were studied using optic microscopy, scanning electron microscope with EDS and X-ray diffraction. Parabolic oxidation kinetics were observed at all temperatures studied: 800, 900, 1000 and 1100 °C. The K_p s found in this work reinforce the thesis that the formation of protective films of Cr_2O_3 and SiO_2 occurs, reinforcing the hypothesis that they have been effectively formed after the initial stages of oxidation. In all specimens oxidized at different temperatures, a formation of a non-protective layer of iron oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeO) and subsequent formation of a thicker protective layer of chromite (Cr_2O_3) was observed. More internally, SiO_2 formation was observed.

Key words: oxidation, high temperature, stainless steels, MIG/MAG

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura típica de aço inoxidável austenítico. Matriz austenítica com ferrita precipitada nos contornos de grão.....	6
Figura 2. – Sistema ternário Fe-Cr-Ni. a) Projeção das isothermas <i>Liquidus</i> . b) Projeção das isothermas <i>Solidus</i>	6
Figura 3 - Região bifásica $\gamma + \delta$ no sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	7
Figura 4 - Corte de concentração no sistema ternário Fe-Cr-Ni para teores de 70% e 78% de ferro base.....	8
Figura 5 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para 70 % Fe.....	8
Figura 6 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para AISI 308.....	9
Figura 7 – Detalhe do sistema ternário Fe-Cr-Ni mostrando os campos nos quais a fase σ aparece como termodinamicamente viável.....	10
Figura 8 – Diagrama de Schaeffler.....	12
Figura 9- Fração de ferrita primária em função do C_{eq}	13
Figura 10 - Diagramas de Schaeffler modificado para velocidades de resfriamento de cerca de 10^6 K/s.....	15
Figura 11 – Cinéticas de oxidação (ganho de massa x tempo).....	19
Figura 12 – Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio.....	23
Figura 13 – Produtos de reação e morfologias dos óxidos formados para a oxidação a alta temperatura de uma superliga à base de níquel, tendo alumínio e cromo como principais elementos de liga.....	26
Figura 14 – Análise metalográfica de uma liga resistente a corrosão oxidada a alta temperatura, destacando a camada externa de óxido e o oxidação interna.....	27
Figura 15 – Camadas de óxidos formadas em ligas resistentes a corrosão oxidadas a alta temperatura. a) Camada protetora. b) Camada não protetora.....	27
Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo MIG/MAG.....	29
Figura 17 - Efeito da polaridade no processo MIG/MAG no formato e na diluição do cordão de solda.....	30
Figura 18 - Efeito dos gases e misturas de proteção, usualmente aplicados no processo MIG/MAG, nos formatos dos cordões de solda.....	31
Figura 19 – Esquema da confecção dos corpos de prova soldados através de processo de soldagem MIG/MAG.....	35

Figura 20 – Fotos do CPs soldados. a) Vista superior b) Vista frontal. Os gases de proteção utilizados são: CP Ar: 100% Ar, CP Ar2C: Ar + 2% CO ₂ , CP Ar4C: Ar + 4% CO ₂ e CP Ar20C: Ar + 20% CO ₂	36
Figura 21 – Fotos de um CP soldado cortado. a) Vista superior b) Vista explodida.	37
Figura 22 – Região alvo de um CP soldado para a retirada das amostras para os ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas.....	37
Figura 23 – Regiões alvo dos CPs soldados para as análises microestruturais na transversal e longitudinal.....	38
Figura 24 – Esquema de funcionamento de uma balança termogravimétrica.....	40
Figura 25 - Teores de C, Si, Mn e Cr (% massa) do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.....	43
Figura 26 - Ceq (% massa) do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.....	43
Figura 27 - Creq e Nieq (% massa) e da relação Creq/Nieq do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.....	44
Figura 28 – Micrografias do corte transversal dos corpos de prova soldados. a) CP Ar, b) CP Ar2C, c) CP Ar4C e d) CP Ar20C. Ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.....	45
Figura 29 – Micrografias do corte longitudinal dos corpos de prova soldados. a) CP Ar, b) CP Ar2C, c) CP Ar4C e d) CP Ar20C. Ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.....	46
Figura 30 - Frações Volumétricas de Ferrita δ dos Corpos de Prova Soldados.....	47
Figura 31 - Ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®).....	48
Figura 32 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.....	49
Figura 33 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.....	49
Figura 34 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.....	51
Figura 35 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.....	51
Figura 36 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do tubo (253 MA®) nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.....	53
Figura 37 - Valores do log (K _p) do tubo (253 MA®) em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.....	54
Figura 38 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar.....	56

Figura 39 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.....	56
Figura 40 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.....	57
Figura 41 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.....	58
Figura 42 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.....	59
Figura 43 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.....	61
Figura 44 - Valores do log (K_p) do CP Ar em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.....	62
Figura 45 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C.....	63
Figura 46 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.....	64
Figura 47 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.....	64
Figura 48 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.....	65
Figura 49 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.....	66
Figura 50 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar2C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.....	68
Figura 51 - Valores do log (K_p) do CP Ar2C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.....	69
Figura 52 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C.....	70
Figura 53 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.....	71
Figura 54 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.....	71
Figura 55 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.....	72
Figura 56 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.....	73

Figura 57 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar4C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.....	75
Figura 58 - Valores do log (K_p) do CP Ar4C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.....	76
Figura 59 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C.....	77
Figura 60 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.....	78
Figura 61 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.....	78
Figura 62 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.....	79
Figura 63 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.....	80
Figura 64 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar20C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.....	82
Figura 65 - Valores do log (K_p) do CP Ar20C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.....	83
Figura 66 - Valores de log (K_p) em função da temperatura recíproca para os óxidos SiO_2 e Cr_2O_3 (47) e para as amostras estudadas.....	84
Figura 67 - Difrátograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	86
Figura 68 - Difrátograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	86
Figura 69 - Difrátograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	87
Figura 70 - Difrátograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	87
Figura 71 - Difrátograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	88
Figura 72 - Difrátograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.	88
Figura 73 - Difrátograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	89
Figura 74 - Difrátograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a	

1100°C por 24 horas.....	89
Figura 75 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	90
Figura 76 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	91
Figura 77 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	91
Figura 78 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	92
Figura 79 - Difratoograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	92
Figura 80 - Difratoograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	93
Figura 81 - Difratoograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	93
Figura 82 - Difratoograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	94
Figura 83 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	94
Figura 84 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	95
Figura 85 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	95
Figura 86 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	96
Figura 87 – Diagrama de Ellingham de formação de óxidos.....	98
Figura 88 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	99
Figura 89 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	100
Figura 90 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	100
Figura 91 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	101
Figura 92 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas (2800 X).....	101

Figura 93 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	102
Figura 94 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	102
Figura 95 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	103
Figura 96 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	103
Figura 97 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	104
Figura 98 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	105
Figura 99 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	105
Figura 100 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	106
Figura 101 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	106
Figura 102 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas (2800 X).....	107
Figura 103 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	107
Figura 104 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	108
Figura 105 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	108
Figura 106 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	109
Figura 107 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	109
Figura 108 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	110
Figura 109 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	111
Figura 110 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	111

Figura 111 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	112
Figura 112 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas (2800 X).....	112
Figura 113 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	113
Figura 114 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	113
Figura 115 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	114
Figura 116 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	114
Figura 117 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	115
Figura 118 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	116
Figura 119 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	116
Figura 120 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	117
Figura 121 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	117
Figura 122 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas (4000 X).....	118
Figura 123 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	118
Figura 124 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	119
Figura 125 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	119
Figura 126 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	120
Figura 127 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	120
Figura 128 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	121

Figura 129 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	122
Figura 130 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	122
Figura 131 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	123
Figura 132 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas (2800 X).....	123
Figura 133 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.....	124
Figura 134 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.....	124
Figura 135 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.....	125
Figura 136 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.....	125
Figura 137 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.	126
Figura 138 – Mapeamento de raios X do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas, destacando-se os elementos químicos silício e cromo.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Expressões de cromo e níquel equivalentes sugeridas por diferentes pesquisadores.....	14
Tabela 2 - Composições químicas do aços inoxidáveis austeníticos microligados ao cério 253 MA®, EN 1.4835 e UNS S30815.....	16
Tabela 3 – Propriedades Termodinâmicas de Alguns Óxidos a 1000°C.....	25
Tabela 4 - Características gerais dos modos de transferência metálica no processo MIG.....	31
Tabela 5 - Composição química nominal do consumível Sandvik 22.12.HT.....	32
Tabela 6 - Composições químicas do tubo laminado (253 MA®) e do consumível de soldagem (22.12.HT) utilizados conforme certificados de qualidade do fabricante..	35
Tabela 7 - Composições químicas do metal de adição 22.12.HT e dos corpos de prova soldados (% em massa).....	42
Tabela 8 - Fração Volumétrica de Ferrita δ dos Corpos de Prova Soldados.....	46
Tabela 9 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do tubo (253 MA®).....	50
Tabela 10 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®).....	52
Tabela 11 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®).....	52
Tabela 12 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) para tempos acima de 10000 segundos.....	53
Tabela 13 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do tubo (253 MA®) para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 17.....	55
Tabela 14 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar.	57
Tabela 15 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar.....	59
Tabela 16 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar.....	60

Tabela 17 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar para tempos acima de 10000 segundos.....	61
Tabela 18 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 20.....	63
Tabela 19 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar2C.....	65
Tabela 20 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C.....	66
Tabela 21 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C.....	67
Tabela 22 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C para tempos acima de 10000 segundos.....	68
Tabela 23 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar2C para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 22.....	70
Tabela 24 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar4C.	72
Tabela 25 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C.....	73
Tabela 26 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C.....	74
Tabela 27 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C para tempos acima de 10000 segundos.....	75
Tabela 28 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar4C para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 24.....	76
Tabela 29 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar20C.....	79
Tabela 30 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C.....	80

Tabela 31 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C.....	81
Tabela 32 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C para tempos acima de 10000 segundos.....	82
Tabela 33 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar20C para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 26.....	83
Tabela 34 - Composições químicas do tubo laminado (253 MA®), do metal de adição 22.12.HT e dos corpos de prova soldados (% em massa).....	85
Tabela 35 – Energias de ativação aparentes do tubo laminado (253 MA®) e dos corpos de prova soldados.....	85
Tabela 36 – Fichas JCPDS utilizadas na análise dos difratogramas.....	97

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1 REVISÃO DA LITERATURA	4
1.1 Aços inoxidáveis	4
1.1.1 Um pouco da história dos aços inoxidáveis	4
1.1.2 Diagramas de equilíbrio	6
1.1.3 Modos de solidificação dos aços inoxidáveis	10
1.1.4 Principais variáveis que influenciam a microestrutura do estado bruto de fundição	11
1.1.4.1 Composição química	11
1.1.4.2 Velocidade de resfriamento	14
1.1.5 Aços inoxidáveis austeníticos microligados ao cério	16
1.1.6 Efeitos do cério e do silício como elementos de liga do aço inoxidável austenítico microligado ao cério (253 MA®)	16
1.2 Oxidação a altas temperaturas	18
1.2.1 Termodinâmica das reações de oxidação	20
1.2.2 Cinética das reações de oxidação	21
1.2.3 Cinética de oxidação a alta temperatura	22
1.2.4 Oxidação a alta temperatura de ligas resistentes à corrosão	23
1.3 Processo de soldagem MIG/MAG	28
1.3.1 Polaridade no processo MIG/MAG	29
1.3.2 Gases de proteção e modos de transferência metálica	30
1.3.3 Consumíveis de soldagem	32
2 OBJETIVOS	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34

3.1 Processos de soldagem e preparação dos corpos de prova soldados	34
3.2 Corte das amostras soldadas	36
3.3 Microscopia óptica	37
3.4 Análises químicas dos metais depositados	39
3.5 Furação das amostras para ensaio de oxidação ao ar a altas temperaturas...	39
3.6 Medição da área das amostras	39
3.7 Limpeza das amostras	40
3.8 Ensaios de oxidação	40
3.9 Difração de raios X	40
3.10 Embutimento das amostras oxidadas ao ar a altas temperaturas	41
3.11 Preparação metalográfica dos corpos de prova antes e após os ensaios de oxidação	41
3.12 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS	41
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 42
4.1 Análises químicas dos metais depositados	42
4.2 Caracterização microestrutural dos corpos de prova soldados	45
4.3 Ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas	47
4.4 Difração de raios X dos corpos de prova oxidados	86
4.5 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS	99
 5 CONCLUSÕES	 128
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 129

INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico laminado 253MA, também conhecido como liga 253MA, é um aço inoxidável austenítico desenvolvido para aplicações em altas temperaturas. O teor de silício e as adições de cério, que reduzem a taxa de oxidação, resultam em uma liga para aplicações industriais até 1100 °C, apesar do teor de níquel ser apenas 12% em massa. Este aço é um aço inoxidável austenítico do tipo 22%Cr 12%Ni microligado ao cério, sendo uma opção para aplicações em altas temperaturas ao aço inoxidável austenítico AISI 310, que é considerado pela indústria como a opção, entre os diversos aços inoxidáveis, para aplicações em altas temperaturas.

O aço inoxidável austenítico AISI 310 é um aço inoxidável austenítico do tipo 25%Cr 20%Ni.

Comparando-se as composições químicas do 253MA e do AISI 310, observa-se que o aço 253MA apresenta teor de níquel 8% em massa inferior àquele do AISI 310. Sendo o níquel o elemento de liga que é responsável pelo maior custo entre as matérias primas para a confecção dos aços inoxidáveis austeníticos, uma redução de 8% em massa de níquel resulta em economia nos custos fabris. Apesar do custo do cério, o impacto econômico no custo da liga 253MA é referente a teores de apenas 50 ppm, o que é compensado pela economia de 8% de níquel.

O aço inoxidável austenítico laminado 253MA apresenta melhor resistência à oxidação a altas temperaturas e ao desprendimento das camadas protetoras de óxidos sob condições cíclicas no ar, em comparação com AISI 310.

A resistência à fluência de 253MA é superior à do AISI 310 a temperaturas acima de 900 °C. A alta resistência à fluência é atribuída ao seus teores de nitrogênio e carbono. O nitrogênio também reduz a tendência para a formação da fase sigma evitando, portanto, que ocorra perda de resistência à corrosão na matriz austenítica devido à precipitação desta fase deletéria.

Para a soldagem do aço inoxidável austenítico 253MA® através do processo MIG, sugere-se como gás de proteção, 100% Ar para o modo de transferência do tipo “Spray”.

Para o modo de transferência globular, sugere-se uma mistura de 75% He e 25% Ar.

Os gases de proteção são necessários para proteger a poça de fusão da

atmosfera oxidante, bem como para facilitar a ionização e formação do arco voltaico. O gás de proteção tem influência no modo de transferência metálica e, conseqüentemente, influência na deposição do metal fundido e na poça de fusão.

A soldagem pelo processo MIG com argônio puro apresenta algumas dificuldades operacionais visto que a molhabilidade da poça, nestas condições, é desfavorecida. Adições de dióxido de carbono ao argônio melhoram a molhabilidade da poça e ajudam a estabilizar o arco elétrico. Na soldagem MIG/MAG com adições de dióxido de carbono um nível de corrente ligeiramente maior deve ser atingido para estabelecer e manter uma transferência de metal estável em aerossol através do arco.

A utilização de misturas Ar+CO₂ como gases de proteção na soldagem do aço inoxidável austenítico 253MA pelo processo MIG/MAG, pode gerar mudanças nas composições químicas dos metais depositados devido à oxidação de elementos de liga do arame consumível de solda. Desta forma, as vantagens operacionais de utilizar-se misturas Ar+CO₂ como gases de proteção, como a estabilidade do arco e a melhor molhabilidade da poça, podem perder o sentido caso os metais depositados apresentem perdas de resistência à oxidação a altas temperaturas.

Desta forma, o presente trabalho detalha as variações das composições químicas dos metais depositados através do processo MIG/MAG com diferentes gases de proteção, utilizando-se o mesmo arame consumível de soldagem (22.12HT). Estas diferenças de composições químicas dos metais depositados com diferentes gases de proteção, resultam em juntas soldadas que apresentam diferentes resistências à oxidação a altas temperaturas.

Neste trabalho, foram estudadas as cinéticas de oxidação a altas temperaturas ao ar do um aço inoxidável austenítico laminado 253MA e de quatro juntas soldadas produzidas através do processo MIG/MAG com diferentes gases de proteção, dentro de um projeto que visava estudar o comportamento de juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos a altas temperaturas. Utilizou-se um tubo laminado 253MA, o consumível de soldagem 22.12.HT e diferentes concentrações de gases de proteção: 100% Ar, Ar + 2% CO₂, Ar + 4% CO₂ e Ar + 20% CO₂.

Este conhecimento possibilita que melhores práticas para montagem e manutenção industrial sejam utilizadas, principalmente no que se refere à escolha dos gases de proteção para soldagem do aço inoxidável 253MA. Como resultado, a

vida útil de equipamentos fabricados com este aço inoxidável aumenta e, conseqüentemente, os custos com paradas fabris das indústrias que trabalham com processos onde a oxidação a altas temperaturas ocorre, diminuem.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Aços inoxidáveis

Uma liga à base de ferro com adições de cromo acima de 12% em massa apresenta resistência à oxidação ao ar em condições normais de temperatura e pressão devido à formação de uma camada superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3) que é impermeável ao O_2 . Estas ligas são normalmente denominadas como sendo “Aços Inoxidáveis”. **(1)**

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura à temperatura ambiente sendo agrupados em cinco grupos: martensíticos, ferríticos, austeníticos, ferrítico-austeníticos (duplex) e os endurecíveis por precipitação. **(1)**

Neste trabalho, será dada ênfase aos aços inoxidáveis austeníticos devido à particular característica dos mesmos de apresentarem boa resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas.

1.1.1 Um pouco da história dos aços inoxidáveis

Em 1821, o francês P. Berthier constatou que quando se adicionava cromo (1 a 1,5 %) ao ferro, este se tornava mais resistente ao ataque de ácidos e que esta resistência aumentava com o aumento do teor de cromo. Berthier foi também o primeiro pesquisador a produzir uma liga ferro-cromo e utilizá-lo na produção de aço. Suas ligas ferro-cromo continham 17 a 60 % de cromo e alto teor de carbono. Em 1891, H. Goldschmidt patenteou, na Alemanha, o processo de produção por aluminotermia de ligas ferro-cromo e cromo metálico com baixos teores de carbono. Em 1906, L. Guillet publica um estudo na Reue de Metalurgie sobre a constituição dos “aços ternários” ao cromo e níquel. O francês A. M. Portevin publica em 1909 na Inglaterra um estudo sobre os aços martensíticos e ferríticos, sendo que um deles continha 17,4% de cromo e 0,12% de carbono, ou seja, o atual aço AISI 430. Ainda em 1909, o alemão W. Giesen publica também um trabalho sobre aços austeníticos ao cromo e níquel. Em 1911, P. Monnartz publica seu trabalho clássico “Estudo das ligas ferro-cromo, com ênfase na sua resistência ao ataque por ácidos”. Este trabalho mostrou com clareza que, a partir de 12 % de cromo, os aços se tornam resistentes à corrosão em ácido nítrico e em uma série de outros meios corrosivos.

Pode-se dizer que estes pesquisadores estabeleceram o embasamento científico para o descobrimento e utilização dos aços inoxidáveis. (1)

Finalmente em 1919, Harry Brearley descrevia suas experiências com ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8 % de cromo e 0,24 % de carbono. Ele notou que ao preparar as amostras para análise micrográfica as mesmas não eram atacadas pelo reagente ou quando eram atacadas que o ataque era lento. Estavam descobertos os aços inoxidáveis martensíticos. Posteriormente, vieram os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos respectivamente. (1)

O descobrimento dos aços inoxidáveis significou um importante avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. Os aços austeníticos eram susceptíveis à corrosão intergranular, devido ao empobrecimento em cromo das regiões da matriz austenítica próximas aos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ precipitados nos contornos de grão. No intuito de solucionar o problema da sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos, duas abordagens foram tentadas por volta de 1930: redução do teor de carbono e adição de elementos estabilizadores, ou seja, com maior afinidade pelo carbono do que o cromo, principalmente nióbio e titânio. (1)

Diferentes fases, tais como carbonetos, nitretos, carbonitretos, boretos, sulfetos, ferrita δ , martensita induzida por deformação, fases intermetálicas, podem estar na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. Fica portanto evidente que matriz austenítica não determina por si só as propriedades físicas e químicas destes materiais. A morfologia, o tamanho, a quantidade e a distribuição destas fases precipitadas na matriz austenítica, apresentam influência nas propriedades do material. (1)

O desenvolvimento de matrizes “completamente austeníticas” tem sido estratégico para a indústria mundial. Muitas vezes isto só é possível depois que o aço for trabalhado. A maioria dos aços inoxidáveis austeníticos apresenta, no seu estado bruto de fundição, a presença de ferrita δ , dependendo do seu modo de solidificação. (1)

A figura 1 mostra uma matriz austenítica típica com ferrita precipitada nos contornos de grão. (2)

Figura 1 - Microestrutura típica de aço inoxidável austenítico. Matriz austenítica com ferrita precipitada nos contornos de grão. (2)

1.1.2 Diagramas de equilíbrio

Os principais elementos dos aços inoxidáveis são ferro, cromo e níquel. O conhecimento do sistema Fe-Cr-Ni é, desta forma, uma condição prévia para a previsão das fases de equilíbrio que podem ocorrer nestes aços.

A figura 2 apresenta as projeções das isotermas das superfícies *Liquidus* e *Solidus* para o sistema ternário Fe-Cr-Ni. (3)

Figura 2. – Sistema ternário Fe-Cr-Ni.

a) Projeção das isotermas *Liquidus*. b) Projeção das isotermas *Solidus*. (3-5)

A solidificação das ligas ricas em cromo inicia-se com a formação de ferrita δ , que é CCC e ferromagnética. No caso das ligas ricas em níquel a solidificação inicia-se com a formação de austenita γ , que é CFC e paramagnética. (3)

Os elementos de liga encontrados nos inoxidáveis austeníticos podem ser ferritizantes (alfagênicos) ou austenitizantes (gamagênicos). O molibdênio e o silício são fortes ferritizantes, ou seja, estes elementos de liga reduzem o campo da austenita. Já o manganês e o níquel são fortes austenitizantes, ou seja, favorecem a formação da austenita. (3)

A figura 3 apresenta, tridimensionalmente, a região bifásica $\gamma + \delta$ no sistema ternário Fe-Cr-Ni. (3)

Figura 3 - Região bifásica $\gamma + \delta$ no sistema ternário Fe-Cr-Ni. (3)(6)

Os teores em massa de Cr e Ni somados situam-se entre 20 a 30 % na maioria dos aços inoxidáveis. A figura 4 mostra as seções de concentrações no sistema ternário Fe-Cr-Ni para teores de 70 e 78% de ferro em massa. (3)

Figura 4 - Corte de concentração no sistema ternário Fe-Cr-Ni para teores de 70% e 78% de ferro base. (3)(7)

Para facilitar a compreensão da sequência de solidificação e das transformações de fase no estado sólido utilizam-se diagramas pseudo-binários. **(3)**

Estes diagramas pseudo-binários são seções verticais do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com teores de ferro definidos. Utilizando-se diagramas pseudo-binários deste tipo, é possível classificar diferentes tipos de seqüências de solidificação, em função da variação dos teores de cromo e níquel. **(3)**

A figura 5 apresenta uma seção vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni fixando o teor de ferro em 70% em massa. **(3)**

Figura 5 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para 70 % Fe. (3)(8)

Em trabalho anterior, Vitek, Dasgupta e David (2), apresentaram o diagrama pseudo-binário Cr-Ni para um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 308. Este diagrama é apresentado na figura 6.

Figura 6 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para AISI 308. (2)

Observa-se nas figuras 5 e 6 que, para certas composições de ligas do sistema ternário Fe-Cr-Ni, em faixas de temperaturas definidas, torna-se termodinamicamente viável a formação de fase σ (sigma). As diferenças nos tamanhos e formatos dos campos onde a fase σ aparece como termodinamicamente viável são devidas às diferentes composições químicas dos aços estudados e apresentados nestas figuras.

A figura 7 detalha a presença de fase σ no sistema ternário Fe-Cr-Ni.

Figura 7 – Detalhe do sistema ternário Fe-Cr-Ni mostrando os campos nos quais a fase σ aparece como termodinamicamente viável. (3)(6)

Durante o resfriamento de uma liga do sistema Fe-Cr-Ni, a cinética de formação de fase σ é, normalmente, lenta. O cromo sendo um átomo substitucional nos aços inoxidáveis, que são ligas à base de ferro, difunde-se lentamente durante o resfriamento. Entretanto, quando os aços inoxidáveis ficam expostos a altas temperaturas pode haver difusão suficiente para que forme-se fase σ , resultando em diminuição do teor de cromo e, conseqüentemente, perda da resistência à corrosão nas regiões da matriz próximas à precipitação desta fase deletéria. (3)

1.1.3 Modos de solidificação dos aços inoxidáveis

Os modos de solidificação possíveis no sistema Fe-Cr-Ni são:

I) Solidificação austenítica ($L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$): a única fase sólida a se formar é a austenita. Na solidificação austenítica (tipo I) não ocorre nenhuma outra transformação de fases a alta temperatura. (3)

II) Solidificação austenítica-ferrítica ($L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\delta \rightarrow \gamma+\delta$): a austenita solidifica como fase primária de modo dendrítico ou celular. Com a diminuição da temperatura, forma-se ferrita δ a partir do líquido restante. A solidificação ocorre através de reação peritética ($L+\delta \rightarrow \gamma$). (3)

III) Solidificação ferrítica-austenítica ($L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \delta+\gamma$): a ferrita δ solidifica como fase primária de modo dendrítico ou celular. Com a diminuição da temperatura, forma-se austenita por meio de uma reação peritética ($L+\delta \rightarrow \gamma$) ou

eutética ($L \rightarrow \delta + \gamma$). No caso de reação peritética, a austenita formada inicialmente circunda completamente a ferrita e cresce subsequentemente, para a ferrita e para o líquido. Dependendo da velocidade de difusão através da austenita, a reação pode se completar ou não, e ao final da solidificação poderá restar ferrita envolvida por austenita. Entre as duas reações - peritética e eutética - ocorre a transição na qual, durante a formação inicial de austenita por reação peritética, elementos ferritizantes segregam para o líquido, provocando o seu enriquecimento nestes elementos e, conseqüentemente, a formação simultânea de ferrita e austenita por meio de uma reação eutética. (3)

IV) Solidificação ferrítica ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$): a única fase sólida a se formar é a ferrita. Na solidificação ferrítica (tipo IV), a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação e, dependendo da composição química, a austenita pode nuclear somente no estado sólido nos contornos de grão ferríticos. (3)

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam teores de cromo acima de 15 % em massa. As solidificações destas ligas podem ocorrer de acordo com os três primeiros modos de solidificação sendo, portanto, possível obter-se uma matriz “completamente austenítica” de acordo com o diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni. Para ligas do sistema ternário Fe-Cr-Mo que solidifiquem conforme os modos de solidificação II e III, a obtenção de microestrutura 100% austenítica somente é possível através de tratamentos térmicos de homogeneização.

1.1.4 Principais variáveis que influenciam a microestrutura do estado bruto de fundição

1.1.4.1 Composição química

Os elementos de ligas nos aços inoxidáveis dividem-se em dois grupos: elementos de liga ferritizantes e elementos de liga austenitizantes. Schaeffler (9) agrupou estes elementos em duas expressões denominadas de cromo equivalente e níquel equivalente. O diagrama de Schaeffler apresenta o valor de cromo equivalente no eixo das abscissas e o valor de níquel equivalente no eixo das ordenadas. O diagrama de Schaeffler foi determinado experimentalmente com o objetivo de prever-se o teor de ferrita delta em soldas de aços inoxidáveis. Desta forma, não é um diagrama de equilíbrio.

Schaeffler **(9)** definiu as clássicas expressões de cromo equivalente ($C_{req} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$) e de níquel equivalente ($N_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C$).

Várias outras expressões de cromo e níquel equivalentes incorporando outros elementos de liga, diferentes condições de solidificação e composições químicas são encontradas na literatura. **(1-3)(5)(10-13)(14-15)**

A figura 8 apresenta o diagrama de Schaeffler. **(3)(5)(9)**

Figura 8 – Diagrama de Schaeffler. (3)(5)(9)

Dando continuidade ao trabalho de Schaeffler **(9)**, a primeira alteração marcante na expressão de níquel equivalente foi feita por Delong **(16)** que inclui o efeito austenitizante do nitrogênio.

Tomando-se como exemplo um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 316, o qual solidifica através de uma solidificação ferrítica-austenítica (modo III), O. Hammar e U. Svensson **(12)** mostraram que a adição de carbono e nitrogênio no aço diminui a fração de ferrita δ primária até chegar ao ponto em que se formava austenita primária. Existe, portanto, um valor de carbono equivalente que pode mudar o modo de solidificação deste aço. A figura 9 mostra a variação da fração de

ferrita primária em função do carbono equivalente segundo a fórmula $C_{eq} = \%C + 0,65 \%N$ em massa.

Figura 9- Fração de ferrita primária em função do C_{eq} . (12)

Assim, O. Hammar e Svensson (12) propuseram uma nova relação para valores de cromo e níquel equivalentes colocando o efeito do nitrogênio e do carbono para o níquel e o efeito do titânio para o cromo.

Afim de prever o modo de solidificação dos aços inoxidáveis através das expressões de cromo e de níquel equivalentes propostas por O. Hammar e Svensson (12)(17), Suutala e Moisio (18) rearranjaram os resultados obtidos em diversos trabalhos (11)(13)(19-23) com diferentes velocidades de solidificação.

Quando a relação $C_{req}/N_{eq} < 1,5$ a solidificação poderá ser austenítica (modo I) ou austenítica-ferrítica (modo II). Quando a relação $1,5 < C_{req}/N_{eq} < 2,0$ a solidificação será ferrítica-austenítica (modo III). E, finalmente, quando $C_{req}/N_{eq} > 2,0$ a solidificação será ferrítica (modo IV). (3)

A tabela 1 apresenta as expressões de cromo e de níquel equivalentes sugeridas por diferentes pesquisadores. (9)(12)(16-17)(24-26)

Tabela 1 – Expressões de cromo e níquel equivalentes sugeridas por diferentes pesquisadores. (3)

Autor		Schaeffler	DeLong	Pryce e Andrews (1)	Giraldeng	Potak e Sagalevich apud Hull	Hull (2)	Hammar e Svensson
Condições		Soldagem	Soldagem a Quente	Laminados	Fundidos	Fundidos	Fundidos em Coquilha	Análises Térmicas
Fatores para Constantes dos Elementos Ferritizantes	Cr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Mo	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,21	1,37
	Si	1,50	1,50	3,00	1,50	2,00	0,48	1,50
	Nb	0,50	0,50	4 Nb'	-	0,90	0,14	2,00
	Ti	-	-	10 Ti'	4,00	4,00	2,20	3,00
	W	-	-	-	-	0,50	0,72	-
	V	-	-	-	-	1,50	2,27	-
	Al	-	-	-	3,00	4,00	2,48	-
	Ta	-	-	-	-	-	0,21	-
Fatores para Constantes dos Elementos Austenitizantes	Ni	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Mn	0,50	0,50	0,50	-	0,50	Mn'	0,31
	C	30,00	30,00	21,00	30,00	27,00	24,50	22,00
	N	-	30,00	11,50	20,00	27,00	18,40	14,20
	Cu	-	-	0,44	-	0,33	0,44	1,00
	Co	-	-	-	-	0,40	0,41	-

$$1) \text{ Nb}' = \text{Nb} - 8 [(C-0,03)+N]$$

$$\text{Ti}' = \text{Ti} - 4 [(C-0,03)+N]$$

$$2) \text{ Mn}' = 0,11 \text{ Mn} - 0,0086 \text{ Mn}^2$$

1.1.4.2 Velocidade de resfriamento

A velocidade de resfriamento é de fundamental importância na microestrutura resultante da solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos. **(2)(3)(5)(12)(15)(17)(23)(27-28)**

Nos processos de solidificação rápida, ocorrem modificações microestruturais como tamanho de grão ultra fino, formação de fases metaestáveis cristalinas e amorfas e redução da segregação química no produto solidificado. **(3)**

A figura 10 apresenta as alterações no diagrama de Schaeffler propostas por Johnson, Grabaek, Johansen, Sarholt-Kristensen e Wood **(29)** que evidenciam aumento do campo austenítico com velocidades de resfriamento ultra-rápidas.

Figura 10 - Diagramas de Schaeffler modificado para velocidades de resfriamento de cerca de 10^6 K/s. (3)(29)

Em trabalhos realizados com um aço AISI 304 (18,5%Cr - 8,8%Ni) que solidifica do modo ferrítico-austenítico (modo III), Fredriksson **(11)** conclui que, o aumento da velocidade de resfriamento de 10 K/s para 103 K/s aumenta o teor de ferrita primária na liga. **(3)** Tal observação é coerente quando consideramos que, com o aumento da velocidade de resfriamento não haja tempo suficiente para que ocorra a partição de soluto e a consequente precipitação de austenita visto que a difusão diminui com a diminuição da temperatura.

Na solidificação de um aço AISI 310 (26,7%Cr - 21,5%Ni) que é do tipo austenítica (modo I), a velocidade de resfriamento não afeta tanto a solidificação destes aços. Já em um aço AISI 308 (20,5%Cr - 10,5%Ni) a velocidade de resfriamento é decisiva na estrutura bruta de fundição deste aço. **(2)**

Conforme trabalhos de Suutala **(18-19, 21, 30)**, a relação C_{req}/N_{ieq} é fundamental na determinação do modo de solidificação de aços inoxidáveis austeníticos.

1.1.5 Aços inoxidáveis austeníticos microligados ao cério

Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados na indústria devido à resistência à corrosão, soldabilidade e tenacidade.

O aço inoxidável austenítico microligado ao cério 253 MA® foi desenvolvido pelas empresas Sandvik, Avesta e Outokumpu. O cério apresenta importante papel na resistência à ciclagem térmica das camadas superficiais de óxidos protetores. A tabela 2 apresenta as composições químicas dos aços inoxidáveis austeníticos microligados ao cério 253 MA®, EN 1.4835 e UNS S30815. **(31)**

Tabela 2 - Composições químicas do aços inoxidáveis austeníticos microligados ao cério 253 MA®, EN 1.4835 e UNS S30815. (31)

Grau	C	Cr	Ni	Si	N	Ce
253 MA®	0,05-0,10	20,0-22,0	10,0-12,0	1,4-2,0	0,14-0,20	0,03-0,08
EN 1.4835	0,05-0,12	20,0-22,0	10,0-12,0	1,4-2,5	0,12-0,20	0,03-0,08
UNS S30815	0,05-0,10	20,0-22,0	10,0-12,0	1,4-2,0	0,14-0,20	0,03-0,08

1.1.6 Efeitos do cério e do silício como elementos de liga do aço inoxidável austenítico microligado ao cério (253 MA®)

As camadas de óxido têm uma estrutura cristalina ou não cristalina. Os materiais não cristalinos podem ser amorfos ou vítreos. O termo amorfo refere-se a uma estrutura não cristalina na qual não há ordem de curta nem de longa distância. O termo vítreo denota materiais cuja estrutura atômica apresenta ordem de curta distância, mas sem ordem de longa distância. **(32)**

As camadas de óxido vítreo não são restringidas por efeitos epitaxiais, podendo assim formar-se em vários tipos de substratos, incluindo substratos policristalinos. **(32)** Embora vários óxidos tenham uma estrutura vítrea a baixas temperaturas, o único óxido a ter uma estrutura vítrea a alta temperatura é a sílica (SiO_2), de modo que a formação de camadas de óxidos policristalinos é um aspecto muito importante na corrosão a alta temperatura. **(32, 33)**

Epitaxia refere-se ao crescimento de um óxido que alinha sua estrutura cristalina para ser compatível com a estrutura do substrato de metal, e encontra o melhor ajuste ao invés de um ajuste perfeito. **(33)** As tensões na camada de óxido epitaxial aumentam à medida que a camada de óxido cresce devido a um desajuste entre o

óxido e os cristais metálicos. Caso a camada de óxido torne-se policristalina, a epitaxia é perdida, o que raramente ocorre em uma espessura acima de 100 nm.

(33)

Desta forma, considerando-se que a sílica seja vítrea a altas temperaturas, a hipótese da camada de sílica servir como substrato para o crescimento da crômia é bastante razoável para as ligas estudadas. **(32, 33)**

Inclusões criadas durante o processo de produção dos aços inoxidáveis podem ser esperadas mesmo nas melhores aciarias. As inclusões originam-se durante parte do processo de fabricação de aço e são usadas para remover elementos não metálicos, como oxigênio do aço na solidificação. Não só a quantidade de inclusões é importante para as propriedades do aço, mas também o seu tamanho, forma, composição e distribuição. O tipo de inclusão mais prejudicial para propriedades mecânicas é o sulfeto de manganês (MnS), seguido por inclusões de Al_2O_3 e aluminatos de cálcio. **(34,35)**

A presença de inclusões não metálicas nos aços inoxidáveis pode resultar em propriedades anisotrópicas. A adição de elementos terras raras, como é o caso do cério, pode ser usada para eliminar as inclusões, particularmente sulfeto de manganês e alumina. Elementos como o cério têm uma maior afinidade com o enxofre do que o manganês e os sulfetos de terras raras resultantes têm morfologia e características diferentes das inclusões usuais. Os sulfetos de terra rara são sólidos no momento da solidificação e são pequenos e dispersos dentro na matriz de ferro. Eles são mais duros e, portanto, menos deformáveis do que os sulfetos de manganês, o que reduz a anisotropia das propriedades mecânicas. **(34)**

O aço inoxidável austenítico laminado Sandvik 253MA, também conhecido como liga 253MA, é um aço inoxidável austenítico desenvolvido para aplicações em altas temperaturas. O teor de silício e as adições de cério, que reduzem a taxa de oxidação, resultam em uma liga adequada a temperaturas até 1100 °C, apesar do teor de níquel ser apenas 12% em massa. **(36)** A resistência à fluência de 253MA é superior à do AISI 310 a temperaturas acima de 900 °C. A alta resistência à fluência é atribuída ao seus teores de nitrogênio e carbono. **(36, 37)** O nitrogênio também reduz a tendência para a formação da fase sigma evitando, portanto, que ocorra perda de resistência à corrosão na matriz austenítica devido à precipitação desta fase deletéria. **(37)** *Andersson e Odelstam* **(37)** observaram que o tratamento

isotérmico a 800 °C durante 1000 horas resultou na precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos e nitretos Cr_2N dentro dos grãos. Verificou-se que os tempos mais longos resultavam na precipitação da fase sigma, mas em menor grau do que no aço inoxidável austenítico AISI 310. **(37)**

A adição de silício e de cério contribui para a resistência à oxidação do 253MA. O cério reduz a taxa de crescimento do óxido promovendo o crescimento de uma “subcamada” contínua de sílica (SiO_2) sob a camada de crômia (Cr_2O_3). **(37)** As adições de silício melhoram a cinética de oxidação, e uma camada de óxido de silício (SiO_2) retarda a difusão de cátions de ferro através da camada de óxido. **(38)** No entanto, o silício mostrou aumentar a tendência ao desprendimento da camada de óxidos durante a oxidação cíclica. **(38, 39)**

O aço inoxidável austenítico laminado 253MA apresenta melhor resistência à oxidação a altas temperaturas e ao desprendimento das camadas protetoras de óxidos sob condições cíclicas no ar, em comparação com AISI 310. **(37)**

Maode e Sandstrom **(40)**, observaram que micro adições de metais terras raras, como o cério, contribuem para aumentar a resistência à oxidação das ligas de Cr-Ni austeníticas, diminuindo a taxa de crescimento de óxidos, promovendo a nucleação e o crescimento inicial da camada de óxido de silício, criando um tamanho de grão de óxido mais fino e uma maior aderência da camada protetora de óxidos. É importante salientar que tais observações são empíricas e requerem maiores estudos para a melhor compreensão do fenômeno. **(40)**

1.2 Oxidação a altas temperaturas

Quando um metal é exposto a um gás oxidante a temperatura elevada, pode ocorrer corrosão por reação direta com o gás sem a necessidade da presença de um eletrólito líquido. **(41,42-45)**

A velocidade da reação aumenta com a temperatura. **(41)**

A película superficial normalmente aumenta sua espessura como resultado da reação na interface película/gás ou metal/película devido ao transporte de cátions e ânions através da película, que se comporta como um eletrólito sólido. **(41,42-44)**

Para a formação de películas contínuas e não porosas, o transporte iônico através da película é a etapa controladora do processo. A estabilidade

termodinâmica e certas características morfológicas da película formada são fatores chave na determinação da resistência de uma determinada liga a um meio específico. (41)

O crescimento inicial da película é normalmente rápido. (41)

Se a película for sólida, não porosa e cobrir completamente a superfície do metal, a velocidade de reação irá diminuir quando a espessura da película atingir alguns milhares de angstroms conforme o transporte de massa através da camada se tornar a etapa controladora do processo. (41)

A subsequente taxa de oxidação depende dos detalhes do mecanismo de transporte, que pode ser por potencial ou gradientes de concentração ou por migração por caminhos preferenciais. (41, 46-56)

Quando a difusão for a etapa controladora do processo, a cinética normalmente segue uma lei parabólica, na qual a velocidade da reação cai progressivamente com o tempo. (41, 46-56)

A figura 11 apresenta as possíveis cinéticas de crescimento da película. (55)

Figura 11 – Cinéticas de oxidação (ganho de massa x tempo). (55)

1.2.1 Termodinâmica das reações de oxidação

Considere-se a reação:

A constante de equilíbrio desta reação será:

$$K = \frac{[MeO_2]}{[Me][O_2]} \quad (\text{Eq. 2}) \quad (46-56)$$

Como: $[MeO_2] = [Me] = 1$ (fases distintas) e $[O_2] = P_{O_2}$ = pressão parcial de O_2 em atm, resulta:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{Eq. 3}) \quad (46-56)$$

Pode-se demonstrar que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{Eq. 4}) \quad (46-56)$$

Onde: ΔG^0 = Variação de energia livre padrão da reação

R = Constante universal dos gases e T = Temperatura em graus Kelvin

A pressão parcial de oxigênio, P_{O_2} , correspondente ao equilíbrio da equação 1, chama-se pressão de dissociação do óxido e ela pode ser calculada por meio da equação 3.

Se num dado meio a pressão de oxigênio for P'_{O_2} , a correspondente variação de energia livre da equação 1 será:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P'_{O_2}}{P_{O_2}} \right) \quad (\text{Eq. 5}) \quad (46-56)$$

Se $P'_{O_2} = P_{O_2}$ então $\Delta G = 0$, isto é, a reação estará em equilíbrio e tanto o metal como o óxido serão igualmente estáveis. Quando $P'_{O_2} < P_{O_2}$, então $\Delta G > 0$, e o óxido se torna instável, sofrendo dissociação (daí o nome para P_{O_2}). Finalmente, para $P'_{O_2} > P_{O_2}$, o valor de ΔG será negativo e o metal sofrerá oxidação espontânea. **(46-56)**

Quando vários óxidos se formam (por exemplo, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO), os mesmos terão pressões parciais de dissociação diferentes e o óxido que for mais rico em oxigênio se dissociará antes no óxido menos rico e somente depois no metal. **(46-56)**

As condições de equilíbrio de outros tipos de reações de oxidação podem ser tratadas de modo semelhante. Assim, por exemplo, para a reação:

tem-se:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (\text{Eq. 7) (46-56)}$$

onde P_{H_2O} e P_{H_2} são as pressões parciais do vapor de água e do hidrogênio, respectivamente. Observa-se, que neste caso, as condições de equilíbrio dependem da relação P_{H_2O}/P_{H_2} e não da pressão parcial individual de H_2O ou H_2 . Se a relação inicial de pressões parciais desses gases for inferior à da existente nas condições de equilíbrio, então a mistura irá reduzir o óxido metálico. Em caso contrário, ocorrerá oxidação do metal. Para muitos óxidos, a relação de equilíbrio é muito pequena para ser atingida na prática.

1.2.2 Cinética das reações de oxidação

Apesar das considerações de variação de energia livre indicarem o produto de reação mais estável, elas não podem prever o resultado final de uma reação. Os fatores termodinâmicos não incluem os parâmetros cinéticos e estes são de importância fundamental.

Vários são os fatores que afetam a cinética das reações de oxidação. Entre estes, destacam-se a temperatura e a pressão parcial de oxigênio (P'_{O_2}).

Para películas finas formadas à temperatura ambiente ou próximo dela, as seguintes relações são observadas:

- Logarítmica: $y = A \ln t$ (Eq. 8) (46-56)

- Inversa logarítmica: $\frac{1}{y} = A - B \ln t$ (Eq. 9) (46-56)

- Assintótica: $y = A[1 - \exp(-Bt)]$ (Eq. 10) (46-56)

Para películas grossas formadas em altas temperaturas, as leis de crescimento observadas tem sido as seguintes:

- Parabólica: $y^2 = At$ (Eq. 11) (46-56)

- Linear: $y = At$ (Eq. 12) **(46-56)**

1.2.3 Cinética de oxidação a alta temperatura

A cinética de oxidação a alta temperatura é em geral parabólica. **(41,45-54)**

Para alguns metais, existe uma faixa de temperatura intermediária entre a oxidação logarítmica e a parabólica, na qual:

$$y^n = At \quad (\text{Eq. 13}) \quad \mathbf{(46-56)}$$

onde $n > 2$.

Na oxidação parabólica existem dois fatores que promovem a reação:

- Existe um gradiente de concentração através da película (responsável pela difusão de íons através da película);
- Existe um gradiente de potencial elétrico (responsável pela migração dos íons através da película). **(46-56)**

Uma vez que a velocidade dos dois é inversamente proporcional à espessura, a velocidade de crescimento do óxido será:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K_{\text{difusão}} + K_{\text{migração}}}{y} \quad (\text{Eq. 14}) \quad \mathbf{(46-56)}$$

Com $K_{\text{difusão}} + K_{\text{migração}} = K_p = \text{constante de crescimento parabólico}$.

Em temperaturas mais elevadas, $K_{\text{migração}}$ é desprezível com relação à $K_{\text{difusão}}$, de modo que $K_p = K_{\text{difusão}}$. **(46-56)**

O valor de K_p é dado pela equação 15, que é uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente:

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 15}) \quad \mathbf{(46-56)}$$

Onde Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\ln K_p$ em função de $1/T$. **(46-56)**

Se apenas um íon se difunde através do óxido durante o crescimento, Q será a energia de ativação para a difusão deste íon. (46-56)

1.2.4 Oxidação a alta temperatura de ligas resistentes à corrosão

O estudo da oxidação de ligas é mais complexo que o da oxidação de metais puros. Isto ocorre devido a um ou mais fatores listados a seguir: (57)

- Os metais presentes na liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio. Por isso, observam-se diferentes energias livres de formação dos óxidos;
- A oxidação de ligas pode gerar óxidos ternários e/ou quaternários;
- Os óxidos formados podem formar soluções sólidas;
- Os diversos íons metálicos apresentam diferentes mobilidades nos óxidos formados;
- Os diferentes metais formadores da liga apresentam coeficientes de difusão diferentes na liga;
- A dissolução do oxigênio na liga pode resultar em oxidação seletiva de um ou mais elementos de liga, ou de fases menos resistentes à corrosão (oxidação interna). (57)

O uso de constantes de crescimento parabólicas, é uma forma conveniente de comparar taxas de crescimento de películas de óxido com comportamento aproximadamente parabólico. A figura 12 apresenta constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos para a reação direta com o oxigênio.

Figura 12 – Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio. (57)

A resistência à oxidação a alta temperatura é conseguida nas ligas resistentes a corrosão através de oxidação seletiva dos elementos de liga Al, Cr e Si, cujos óxidos formados representam barreiras para a difusão dos reagentes envolvidos no processo de oxidação. **(41,45-54,58)**

Fatores termodinâmicos devem ser considerados na oxidação seletiva dos elementos de liga. Apenas aqueles elementos de liga cujos óxidos apresentem energias livres de formação mais baixas podem ser seletivamente oxidados. **(54,58)**

Nos casos de atmosferas contendo mais de um gás reagente, a formação seletiva de camadas protetoras é o meio pelo qual a resistência à corrosão a alta temperatura é obtida. Nestes casos, o processo de formação de películas é mais complexo, uma vez que estes outros gases competem para reagir com os elementos de liga metálicos. **(41,45-54,58)**

Quando depósitos líquidos forem formados na superfície das superligas, a formação de camadas protetoras é ainda mais difícil. O líquido torna as películas de óxido formadas não protetoras. Neste caso, a resistência à corrosão pode ser favorecida através de aumento da concentração de elementos de liga para tornar possível o processo de oxidação seletiva e tornar as películas de óxidos formadas menos suscetíveis a trincas e desprendimentos. **(41,45-54,58)**

A oxidação a alta temperatura das ligas resistentes a corrosão afeta a vida útil dos componentes fabricados utilizando tais materiais. São listados alguns processos induzidos por oxidação que afetam a integridade das superligas oxidadas a alta temperatura:

- **Oxidação superficial:** conversão direta do metal a óxido que diminui a área da seção da peça levando à diminuição da capacidade de carga;
- **Oxidação interna:** Gera concentrações de tensão que reduzem a resistência à fadiga da peça;
- **Desprendimento superficial de óxidos:** Crescimento heterogêneo da camada de óxido resultando em desprendimento da mesma e consequentemente aumento da velocidade de oxidação;
- **Vaporização de óxidos:** Perda de camadas protetoras de óxidos como o Cr_2O_3 por vaporização, reduzindo a área da seção da peça, diminuindo a concentração de cromo na região adjacente à formação dos óxidos e levando a maiores taxas de oxidação. **(41,45-54,58)**

As estabilidades termodinâmicas de alguns óxidos são ilustradas na tabela 3. As taxas de crescimento de películas de óxidos de níquel, cromo e suas ligas não são controladas por suas propriedades termodinâmicas, mas sim pelos gradientes de concentração e pela mobilidade dos elementos envolvidos na reação. **(41,45-54,58)**

Os coeficientes de difusão para o oxigênio e para os íons metálicos através dos óxidos NiO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ são limitadores da velocidade de crescimento dos óxidos. **(58)**

Na oxidação de metais puros a altas temperaturas, a taxa de crescimento dos óxidos será controlada por difusão iônica através de defeitos na camada de óxido se algumas condições forem satisfeitas:

1. A camada é macroscopicamente densa;
2. A camada apresentar boa condutibilidade elétrica;
3. A camada apresentar aderência uniforme ao metal.

Se estas condições forem observadas a taxa de oxidação do metal a altas temperaturas deverá ser parabólica. **(41,45-54,58)**

É importante frisar que o crescimento a alta temperatura das películas de óxidos têm apresentado comportamentos parabólicos em diversos trabalhos anteriores. **(41,45-54,58)**

Tabela 3 – Propriedades termodinâmicas de alguns óxidos a 1000°C. (58)

Elemento Químico	Óxido Formado	Energia Livre de Formação (kJ/mole de O₂ reagido)	Log P_{O2}
Ni	NiO	-60.0	-10.3
Co	CoO	-69.3	-11.9
W	WO ₂	-85.7	-14.7
Fe	FeO	-86.5	-14.8
Mo	MoO ₂	-86.6	-14.9
Cr	Cr ₂ O ₃	-127	-21.8
Mn	MnO	-139	-23.9
Ta	Ta ₂ O ₅	-142	-24.2
Nb	NbO	-146	-25.1
Si	SiO ₂	-163	-28.0
Ti	TiO	-190	-32.7
Al	Al ₂ O ₃	-202	-34.7

Obs: P_{O2} = Pressão de dissociação do óxido

Na oxidação de ligas, a formação seletiva de um óxido específico é governada

pela reação preferencial dos elementos de liga que formam o composto termodinamicamente mais estável, como mostra a tabela 3.

É importante ressaltar que a termodinâmica não especifica a morfologia nem tampouco a taxa de crescimento da camada de óxido. Algum óxido termodinamicamente estável pode não ser formado por problemas cinéticos.

Oxidação interna é geralmente observada quando a concentração de um dado elemento de liga é menor que aproximadamente 10-15 at. %. Este fenômeno é observado em superligas complexas contendo cromo, alumínio, titânio e silício como principais elementos de liga. **(41,45-54,58)**

O rápido crescimento do NiO contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica. Ao mesmo tempo, a camada de Al_2O_3 e/ou Cr_2O_3 vai sendo formada a uma baixa taxa de crescimento parabólica. O crescimento das camadas protetoras desejadas através dos contornos de grão próximos à superfície ajuda a eliminar a formação do NiO. **(41,45-54,58)**

A figura 13 mostra, esquematicamente, os produtos de reação e as respectivas morfologias dos óxidos esperados para a oxidação a alta temperatura de uma liga resistente à corrosão a altas temperaturas, tendo alumínio e cromo como principais elementos de liga. **(58)**

Muitas ligas resistentes à oxidação a altas temperaturas são baseadas nos sistemas binário Ni-Cr e ternário Ni-Cr-Al.

Figura 13 – Produtos de reação e morfologias dos óxidos formados para a oxidação a alta temperatura de uma superliga à base de níquel, tendo alumínio e cromo como principais elementos de liga. (58)

A figura 14 mostra a análise metalográfica de uma liga resistente à corrosão oxidada a alta temperatura, destacando a camada externa de óxido e o oxidação

interna da liga. Verifica-se que a oxidação interna é preferencial nos contornos de grão. (58)

Figura 14 – Análise metalográfica de uma liga resistente a corrosão oxidada a alta temperatura, destacando a camada externa de óxido e o oxidação interna. (58)

Pequenas adições de cério e ítrio aumentam o tempo para o qual as ligas resistentes à corrosão podem suportar oxidação a altas temperaturas. Estes elementos de liga aumentam a aderência das camadas de óxidos formadas. (51, 59-62)

A figura 15 apresenta exemplos de camadas de óxidos protetoras e não protetoras em função da morfologia das mesmas. (41)

Figura 15 – Camadas de óxidos formadas em ligas resistentes a corrosão oxidadas a alta temperatura. a) Camada protetora. b) Camada não protetora. (41)

As características de uma película protetora de óxido são mostradas a seguir: (41)

- Estabilidade termodinâmica (energia livre de Gibbs de formação negativa) para que a reação de formação do óxido seja preferencial;

- Baixa pressão de vaporização para que o óxido seja formado como sólido e não evapore;
- Baixo coeficiente de difusão das espécies envolvidas na reação para que a película apresente uma baixa taxa de crescimento;
- Temperatura de fusão 1/3 maior que a temperatura de operação;
- Boa aderência à superfície metálica.

As ligas resistentes à corrosão formadoras de crômia não apresentam resistência à oxidação para temperaturas acima de 1000°C, pois a volatilização dos óxidos de cromo torna-se uma realidade. **(62,63)**

Whitney, Simkovich & Fink **(63)** estudaram os efeitos degradantes da volatilização da camada de Cr₂O₃ formada para as ligas 625 e 738. Nos estágios iniciais de oxidação a alta temperatura, a volatilização da crômia é aparentemente insignificante, entretanto, para tempos acima de 100 horas ela pode tornar-se muito importante conforme mostra a equação 16.

A volatilização da crômia pode ser a causa da perda da resistência à oxidação a temperaturas abaixo de 1000°C se a velocidade dos gases reagentes for maior que 100 m/s. **(62)**

Pettit & Meier **(62)** observaram formação de CrO₃ gasoso a 870°C para velocidade de 300 m/s dos gases reagentes em queimadores de turbinas.

1.3 Processo de soldagem MIG/MAG

A soldagem MIG (Metal Inert Gas) é um processo de soldagem a arco com eletrodo consumível em forma de arame. Neste processo, são utilizados gases inertes para proteção da poça de fusão, como o argônio (Ar), hélio (He) ou a mistura destes. A soldagem pode ser feita em Corrente Contínua Polaridade Direta (CC-) ou Corrente Contínua Polaridade Reversa (CC+). **(64-69)**

Para a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos através de processo MIG, a CC+ é mais utilizada devido à melhor qualidade do cordão de solda, melhor penetração, redução da probabilidade de ocorrer falta de fusão e minimização de

respingos. **(64-69)**

Quando utiliza-se gases de proteção reativos o processo chama-se MAG (Metal Active Gas). **(64-69)**

A figura 16 ilustra o esquema de soldagem pelo processo MIG/MAG. **(64)**

Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo MIG/MAG. **(64)**

1.3.1 Polaridade no processo MIG/MAG

Para a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos através de processo MIG, utiliza-se, usualmente, CC+, ou seja, eletrodo como pólo positivo (catodo) e peça como pólo negativo (anodo). **(64-69)**

A CC+ é utilizada por resultar em melhor qualidade do cordão de solda, melhor penetração, redução da probabilidade de ocorrer falta de fusão e minimização de respingos. **(64-69)**

A utilização de corrente (CC-), independentemente do tipo de gás de proteção e dos ajustes de tipo de corrente e tensão, só é recomendada para a execução de revestimento. **(64-69)**

A razão é que nas transferências metálicas as gotas sofrem influência da ação das forças geradas pelo vapor metálico, que criam uma certa turbulência no interior

do jato de plasma e que repelem as gotas desviando-as da trajetória para a poça de fusão. (64,69)

A figura 17, ilustra o efeito da polaridade no processo MIG no formato e na diluição do cordão de solda. (64,70)

Figura 17 - Efeito da polaridade no processo MIG/MAG no formato e na diluição do cordão de solda. (64)

1.3.2 Gases de proteção e modos de transferência metálica

Os gases de proteção são necessários para proteger a poça de fusão da atmosfera oxidante, bem como para facilitar a ionização e formação do arco voltaico. O gás de proteção tem influência no modo de transferência metálica e, conseqüentemente, influencia na deposição do metal fundido e na poça de fusão. (64-69)

Dessa forma, ele interage junto às características finais do cordão de solda com relação a penetração e geometria. (64-69)

Para a soldagem do aço inoxidável austenítico 253MA® através do processo MIG, a Sandvik sugere 100% Ar para o modo de transferência do tipo "Spray". Para o modo de transferência globular, uma mistura de 75%He25%Ar é indicada.

A utilização do Argônio (Ar) ou misturas ricas em Ar, como gás de proteção e com os ajustes adequados dos parâmetros de soldagem, como o tipo e intensidade de corrente e tensão, pode-se obter os quatro modos de transferência metálica. (64-69)

A utilização de dióxido de carbono (CO₂) e hélio (He) ou suas misturas como gases de proteção é possível no processo MIG/MAG, porém nestes casos obtém-se somente transferência metálica globular ou por curto-circuito. (64-65, 67, 69)

A tabela 4 resume, qualitativamente, algumas características para o processo MIG, em função dos modos de transferência metálica aplicáveis ao mesmo. (64)

Tabela 4 - Características gerais dos modos de transferência metálica no processo MIG. (64)

Tipo de transferência metálica	Gás de proteção	Posição de soldagem	Energia de soldagem (kJ) **	Estabilidade do arco
Globular	Todos	Plana	1,2	Intermediária
Curto-circuito	Todos	Todas	1,0	Ruim
Pulverização axial	Argônio e misturas ricas em Argônio	Plana/horizontal (em ângulo)	1,8	Boa
Arco pulsado		Todas	1,2-1,6	Boa

**** Valores relativos tomando como base a transferência por curto-circuito**

A figura 18, ilustra os efeitos de alguns gases e misturas de proteção que usualmente são aplicados ao processo MIG, no formato final do cordão de solda. (64)

Figura 18 - Efeito dos gases e misturas de proteção, usualmente aplicados no processo MIG/MAG, nos formatos dos cordões de solda. (64)

Com o avanço tecnológico dos equipamentos aliado ao aprimoramento das técnicas de soldagem, foi desenvolvido o MIG pulsado que apresenta como características vantajosas ganhos de produtividade e qualidade da solda. (64, 68-69)

O processo é semiautomático, possibilita a soldagem em todas as posições, apresenta versatilidade, pois possibilita a soldagem da maioria das ligas metálicas em uma ampla faixa de espessuras dos materiais a serem unidos. Com relação às características da transferência metálica, este processo reuniu as características do

modo de transferência por curto-circuito e pulverizado axial. Como resultado obteve-se uma transferência mais estável, com um nível reduzido de respingos, com redução dos valores de corrente de soldagem e consequentemente redução do aporte de energia térmica na junta. **(64, 69)**

1.3.3 Consumíveis de soldagem

Os consumíveis utilizados no processo de soldagem MIG são desenvolvidos em forma de arame e acondicionados em bobinas. **(71)**

A Sandvik desenvolveu o arame sólido Sandvik 22.12.HT para soldagem do aço inoxidável 253 MA®. A composição química do consumível é compatível com a do 253MA®. A tabela 5 apresenta a composição química do consumível Sandvik 22.12.HT. **(71)**

Tabela 5 - Composição química nominal do consumível Sandvik 22.12.HT. (71)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Ce
0,08	1,60	0,50	≤ 0,025	≤ 0,015	21,00	10,00	≤ 0,30	0,17	0,06

Para soldagem deste aço, não são necessários tratamentos térmicos de pré-aquecimento e pós-aquecimento. **(71)**

2 OBJETIVOS

O presente trabalho visa o estudo comparativo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um tubo laminado de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério (253 MA®) e de 4 juntas soldadas utilizando-se como consumível de soldagem um aço inoxidável austenítico (22.12.HT) através do processo de soldagem MIG/MAG utilizando-se diferentes gases de proteção.

Desta forma, o presente trabalho detalha as variações das composições químicas dos metais depositados através do processo MIG/MAG com diferentes gases de proteção, utilizando-se o mesmo arame consumível de soldagem (22.12HT). Estas diferenças de composições químicas dos metais depositados com diferentes gases de proteção, resultam em juntas soldadas que apresentam diferentes resistências à oxidação a altas temperaturas.

Utilizando-se uma balança termogravimétrica e diferentes técnicas de análise microestrutural como microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado e difração de raios X, objetiva-se o levantamento das curvas de ganho de massa em função do tempo a altas temperaturas ao ar, bem como, uma melhor compreensão dos mecanismos de formação e crescimento das camadas de óxidos protetoras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Estudou-se a oxidação a altas temperaturas ao ar de um tubo de aço inoxidável austenítico laminado, chamado de 253 MA®, e de quatro juntas soldadas pelo processo MIG/MAG com diferentes gases de proteção utilizando-se o arame consumível de soldagem 22.12 HT.

Estudou-se, inicialmente, as composições químicas e as microestruturas dos metais depositados após soldagem.

A oxidação ao ar a altas temperaturas foi estudada através de ganho de massa em termo balança gravimétrica.

Para o 253 MA® bem como para cada junta soldada com diferente gás de proteção, estudou-se as cinéticas de crescimento das camadas superficiais de óxidos protetores formadas ao ar a 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Estudou-se, por fim, após os tratamentos isotérmicos supracitados, as microestruturas das camadas de óxidos formadas nas superfícies dos corpos de prova oxidados.

Técnicas complementares de análise microestrutural foram utilizadas tais como difração de raios X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

3.1 Processo de soldagem e preparação dos corpos de prova soldados

Para a confecção dos corpos de prova, utilizou-se como metal base chapas de aço inoxidável austenítico AISI 304L com 6 mm de espessura, cortadas nas dimensões 70 X 50 mm. Esta escolha justifica-se para que a composição química do metal base tenha pequena influência nas composições químicas dos metais depositados.

Foram utilizados o consumível Sandvik 22.12.HT e diferentes concentrações de gases de proteção: 100% Ar, Ar + 2% CO₂, Ar +4% CO₂ e 80% Ar + 20% CO₂. Para cada mistura gasosa, foi soldado um corpo de prova.

A tabela 6 apresenta as composições químicas do tubo laminado (253 MA®) e do consumível de soldagem (Sandvik 22.12.HT) utilizados neste trabalho, conforme certificados de qualidade do fabricante dos mesmos.

Tabela 6 - Composições químicas do tubo laminado (253 MA®) e do consumível de soldagem (22.12.HT) utilizados conforme certificados de qualidade do fabricante.

Grau	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Ce
253 MA®	0,072	1,58	0,62	0,023	0,000	20,92	10,84	0,16	0,05
22.12.HT	0,068	1,58	0,52	0,016	0,000	20,90	10,17	0,17	0,03

Ajustou-se o equipamento MIG/MAG de forma a permitir uma soldagem estável para os quatro gases de proteção.

Para confecção dos corpos de prova soldados definiu-se o dimensional dos corpos de prova conforme a figura 19, sendo:

- **Comprimento do depósito:** 50 mm
- **Altura do depósito:** 25 mm
- **Largura do depósito:** 30 mm
- **Quantidade de camadas depositadas:** 6

Utilizou-se MIG/MAG convencional com os seguintes parâmetros de soldagem:

- **Vazão de gás de proteção:** 20 l/min
- **Tensão:** 19-22 V
- **Corrente:** 150-210 A
- **Velocidade de soldagem:** 240-300 mm/min

A figura 19 descreve como os corpos de prova foram confeccionados.

Figura 19 – Esquema da confecção dos corpos de prova soldados através de processo de soldagem MIG/MAG.

Foram preparadas 4 juntas soldadas pelo processo MIG/MAG utilizando-se o consumível de soldagem (Sandvik 22.12.HT) com diferentes gases de proteção.

Desta forma, identificaram-se corpos de prova soldados como CP Ar, CP Ar2C, CP Ar4C e CP Ar20C em função do gás de proteção utilizado, como segue: CP Ar: 100% Ar, CP Ar2C: Ar + 2% CO₂, CP Ar4C: Ar + 4% CO₂ e CP Ar20C: Ar + 20% CO₂.

A figura 20, apresenta os corpos de prova soldados.

Figura 20 – Fotos do CPs soldados. a) Vista superior b) Vista frontal.
Os gases de proteção utilizados são: CP Ar: 100% Ar, CP Ar2C: Ar + 2% CO₂, CP Ar4C: Ar + 4% CO₂ e CP Ar20C: Ar + 20% CO₂.

3.2 Corte das amostras soldadas

Inicialmente, os CPs soldados foram cortados utilizando-se um *cut-off* com um disco para corte de aços inoxidáveis da marca Norton modelo BNA 12 de 178 X 1,6 mm.

Objetivaram-se as regiões centrais dos CPs cortados.

A figura 21 mostra um CP soldado cortado.

Figura 21 – Fotos de um CP soldado cortado.
a) Vista superior b) Vista explodida.

A figura 22 ilustra a região alvo de um CP soldado para a retirada das amostras para os ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas.

Figura 22 – Região alvo de um CP soldado para a retirada das amostras para os ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas.

As regiões centrais dos CPs soldados cortados, foram usinadas de forma a possibilitar retirar-se laminas dos metais depositados a 20 mm do metal base e sempre perpendiculares à chapa de AISI 304.

Utilizando-se equipamento de corte da marca Isomet, modelo Precision Saw 1000, e disco de diamante foi possível obter corpos de prova com espessura de aproximadamente 1mm.

3.3 Microscopia óptica

A figura 23 apresenta os corpos de prova soldados cortados, indicando as regiões alvo das análise microestruturais na transversal e na longitudinal dos mesmos.

Figura 23 – Regiões alvo dos CPs soldados para as análises microestruturais na transversal e longitudinal.

Empregou-se o polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh). Posteriormente realizou-se o polimento em pano com pasta abrasiva de diamante de 9, 3 e 1 μm , nessa sequência.

As amostras foram atacadas através de ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

Todas as amostras foram analisadas em um microscópio óptico com 100 e 400X de aumento.

Realizou-se a medição das frações volumétricas de ferrita e austenita em todos os corpos de prova sempre a 20 mm do metal base nos sentidos longitudinal e transversal dos depósitos.

Preparou-se micrografias de cada corpo de prova nos sentidos transversal e longitudinal.

As análises metalográficas quantitativas, em microscópio óptico, para a determinação das frações volumétricas de ferrita e austenita foram realizadas conforme proposto pela norma ASTM E 562-02 **(72)** utilizando-se uma grade de 4X5 (20 pontos) com aumento de 400X em 10 regiões distintas por corpo de prova.

Utilizou-se também o programa de computador analisador de imagens “ImageJ” para a determinação das frações volumétricas de ferrita e austenita. Este programa é especializado no tratamento das imagens obtidas em microscópio óptico em um computador. Inicialmente, converte-se a imagem colorida para tons de cinza. O programa faz a medição das fases por faixa de tons de cinza e define assim a fração volumétrica das mesmas. O programa mostrou-se bastante eficaz para a determinação das frações volumétricas de ferrita e austenita nos depósitos soldados onde a austenita é a fase clara e a ferrita a fase escura.

3.4 Análises químicas dos metais depositados

Realizou-se as análises químicas em todos os corpos de prova nas superfícies paralelas sempre a 20 mm do metal base, através de espectrômetro de emissão ótica, conforme a norma ASTM E 1086-08. **(73)**

3.5 Furação das amostras para ensaio de oxidação ao ar a altas temperaturas

As amostras foram furadas utilizando-se uma furadeira de bancada de marca Dremel, modelo 395 tipo 5, e brocas de 1mm de diâmetro, para poder fixa-las à haste da balança termogravimétrica.

Empregou-se o polimento manual convencional utilizando-se lixas d’água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh) com o objetivo de se padronizar o acabamento superficial das amostras.

3.6 Medição da área das amostras

As espessuras e dimensões das amostras foram determinadas com o auxílio de um micrômetro.

Através destas medições pode-se padronizar os ensaios de oxidação e obter-se os valores de ganho de massa por unidade de área.

3.7 Limpeza das amostras

Antes do início dos ensaios de oxidação, todas as amostras foram limpas com álcool e, posteriormente, com acetona em aparelho de ultrassom.

Esta etapa da preparação é muito importante pois é uma forma de padronizar-se o acabamento superficial das amostras retirando resíduos de fluido de corte e/ou das lixas.

3.8 Ensaios de oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados utilizando-se balança termogravimétrica da marca Setaram. Foram realizados ensaios isotérmicos ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000, 1100°C.

Todos os ensaios foram realizados ao ar. O tempo de duração dos ensaios foi de 24 horas.

As áreas de todas as amostras foram medidas antes do respectivo ensaio de oxidação para determinar o ganho de massa por unidade de área de forma a padronizar os ensaios.

É importante salientar que imediatamente antes do início dos ensaios de oxidação, todas as amostras foram limpas com álcool e, posteriormente, com acetona em aparelho de ultrassom.

A figura 24 apresenta o esquema de funcionamento de uma balança termogravimétrica.

Figura 24 – Esquema de funcionamento de uma balança termogravimétrica.

3.9 Difração de raios X

As amostras oxidadas foram estudadas utilizando-se difração de raios X.

Para isto utilizou um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo MiniFlex.

As amostras retiradas das termo balanças após o ensaio de oxidação foram acondicionadas em saquinhos plásticos e levadas para a análise no difratômetro.

Deve-se mencionar que as fases presentes em frações volumétricas menores que 5% dificilmente são detectadas por esta técnica.

3.10 Embutimento das amostras oxidadas ao ar a altas temperaturas

Após a análise no difratômetro as amostras foram embutidas em resina de cura a frio. Isto permitiu a caracterização microestrutural das amostras através de microscopia óptica e observação no MEV das fases presentes nas camadas oxidadas para as diferentes ligas ensaiadas nas diversas temperaturas de oxidação.

3.11 Preparação metalográfica dos corpos de prova após os ensaios de oxidação

Empregou-se o polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh).

Decidiu-se não fazer o polimento com pasta abrasiva para evitar a possível contaminação das camadas de óxidos nas superfícies oxidadas.

As amostras foram atacadas através de ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

3.12 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS

Todas as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Phenom, modelo Pro X, operado com tensão de aceleração do feixe de elétrons de 15 KV.

As imagens foram obtidas operando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo BSE (elétrons retro-espalhados) para obter-se uma melhor distinção das camadas de óxidos formadas.

A técnica permite avaliar a composição dos óxidos formados durante os ensaios de oxidação utilizando-se análise por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), além de análise metalográfica das camadas de óxidos formadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises químicas dos metais depositados

Realizaram-se as análises químicas dos corpos de prova soldados

A tabela 7 apresenta as composições químicas do metal de adição utilizado e dos corpos de prova soldados, bem como os valores de cromo e níquel equivalentes utilizando-se as expressões de DeLong (16) e os valores de carbono equivalente utilizando-se a expressão de O. Hammar e U. Svensson. (12)

- $C_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$ (16)
- $Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N$ (16)
- $C_{eq} = \%C + 0,65\%N$ (12)

Tabela 7 - Composições químicas do metal de adição 22.12.HT e dos corpos de prova soldados (% em massa).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Ce	Creq	Nieq	Cr _{eq} /Ni _{eq}	Ceq
22.12.HT	0,068	1,58	0,52	20,90	10,17	0,170	0,03	23,27	17,57	1,32	0,179
CP Ar	0,059	1,51	0,50	20,12	10,31	0,172	0,03	22,39	17,49	1,28	0,171
CP Ar2C	0,069	1,45	0,48	20,10	10,33	0,166	0,03	22,28	17,62	1,26	0,177
CP Ar4C	0,072	1,38	0,46	20,10	10,32	0,162	0,03	22,17	17,57	1,26	0,177
CP Ar20C	0,093	1,36	0,45	20,04	10,33	0,162	0,03	22,08	18,21	1,21	0,198

$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$ (16)

$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N$ (16)

$C_{eq} = \%C + 0,65\%N$ (12)

O aumento da concentração de CO₂ nos gases de proteção aumenta o Ni_{eq} da liga através do aumento da concentração de C no metal depositado, apesar da oxidação seletiva do Mn. Os resultados obtidos sugerem que com aumento da concentração de CO₂ nos gases de proteção ocorra uma diminuição no Cr_{eq} das ligas devido à oxidação seletiva dos elementos Cr e Si.

A figura 25 apresenta os teores de C, Si, Mn e Cr (% massa) do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.

Figura 25 - Teores de C, Si, Mn e Cr (% massa) do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.

A Figura 26 apresenta as variações dos valores de C_{eq} (% massa) do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.

Figura 26 - C_{eq} (% massa) do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.

Analisando-se as variações dos teores de carbono mostradas na figura 25 e as variações dos C_{eq} mostradas na figura 26, observam-se diminuições destes valores no CP Ar, aproximadamente 13% do teor de carbono e 4,5% do C_{eq} , em relação à composição química do consumível de soldagem. Este resultado evidencia a perda de carbono no metal depositado em relação ao consumível de soldagem quando

utiliza-se argônio puro como gás de proteção em soldagem MIG. A menor diminuição do C_{eq} está diretamente ao teor de nitrogênio no CP Ar que apresentou um pequeno aumento de aproximadamente 1% em relação ao consumível de soldagem utilizado.

No caso dos CP Ar2C e CP Ar4C, observa-se que os teores de carbono e os carbonos equivalentes ficam muito próximos aos do consumível de soldagem, entretanto, existe uma diminuição nos teores de nitrogênio.

No caso do CP Ar20C, observam-se aumentos destes valores, aproximadamente 37% do teor de carbono e 11% do C_{eq} , em relação à composição química do consumível de soldagem. O teor de nitrogênio ficou igual ao do CP Ar4C.

Os valores de carbono equivalente foram calculados utilizando-se a expressão de O. Hammar e U. Svensson: $C_{eq} = \%C + 0,65\%N$. (12)

A Figura 27 apresenta as variações dos valores de C_{eq} e N_{eq} (% massa) e da relação C_{eq}/N_{eq} do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.

Figura 27 - C_{eq} e N_{eq} (% massa) e da relação C_{eq}/N_{eq} do consumível de soldagem e dos corpos de prova soldados.

Verifica-se que com o aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção ocorre diminuição do C_{eq} e aumento do N_{eq} , resultando na diminuição da relação C_{eq}/N_{eq} das ligas.

Conforme discutido anteriormente por GAZIRE (3), quando a relação $C_{eq}/N_{eq} < 1,5$ a solidificação poderá ser austenítica (modo I) ou austenítica-ferrítica (modo II). Todas as ligas estudadas apresentaram relação $C_{eq}/N_{eq} < 1,5$. Os resultados obtidos sugerem que a solidificação das ligas estudadas seja austenítica-ferrítica (modo II).

4.2 Caracterização microestrutural dos corpos de prova soldados

A figura 28 apresenta as micrografias obtidas a aproximadamente 20 mm do metal base no sentido transversal dos corpos de prova soldados.

Figura 28 – Micrografias do corte transversal dos corpos de prova soldados.

a) CP Ar, b) CP Ar2C, c) CP Ar4C e d) CP Ar20C.

Ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

As análises metalográficas revelaram microestrutura austenítica-ferrítica bruta de solidificação para todos os corpos de prova soldados, sendo a austenita a fase clara e a ferrita a fase escura nos contornos de grãos.

A figura 29 apresenta as micrografias obtidas a aproximadamente 20 mm do metal base no sentido longitudinal dos corpos de prova soldados.

Figura 29 – Micrografias do corte longitudinal dos corpos de prova soldados. a) CP Ar, b) CP Ar2C, c) CP Ar4C e d) CP Ar20C.
Ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

A tabela 8 apresenta as frações volumétricas de ferrita δ dos corpos de prova soldados nos sentidos transversal e longitudinal.

Tabela 8 - Frações volumétricas de ferrita δ dos corpos de prova soldados.

Fração Volumétrica de Ferrita δ	Média	95%CI	%RA
CP Ar Transversal	8,4	1,2	14,3
CP Ar Longitudinal	6,9	1,1	15,9
CP Ar Média	7,6	1,4	18,4
CP Ar2C Transversal	8,0	1,1	13,7
CP Ar2C Longitudinal	6,1	0,7	11,5
CP Ar2C Média	7,1	1,3	18,3
CP Ar4C Transversal	6,3	1,2	19,0
CP Ar4C Longitudinal	5,2	0,6	11,5
CP Ar4C Média	6,0	1,1	18,3
CP Ar20C Transversal	3,6	0,5	13,9
CP Ar20C Longitudinal	4,5	0,6	13,3
CP Ar20C Média	4,4	1,2	27,3

As frações volumétricas de ferrita δ verificadas no sentido longitudinal são menores que aquelas verificadas para o sentido transversal nos quatro corpos de prova soldados.

A figura 30 apresenta as frações volumétricas de ferrita δ dos corpos de prova soldados.

Figura 30 - Frações volumétricas de ferrita δ dos corpos de prova soldados.

A análise metalográfica dos corpos de prova soldados revelou que o aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção diminui a fração volumétrica de ferrita δ no metal depositado.

Conforme discutido anteriormente, estes resultados são coerentes com as análises químicas dos depósitos. Na Figura 27, verifica-se que com o aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção ocorre diminuição do Cr_{eq} e aumento do Ni_{eq} , resultando na diminuição da relação $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ das ligas.

4.3 Ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas

Foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C para as 5 amostras. As 5 amostras são 1 amostra do aço inoxidável austenítico laminado 253 MA®, que será chamado de tubo (253 MA®), e 4 amostras de juntas soldadas pelo processo MIG/MAG com diferentes gases de proteção utilizando-se o consumível de soldagem Sandvik 22.12.HT. Todos os ensaios foram realizados ao ar e tiveram um tempo de duração de 24 horas.

- **253 MA®.**

A figura 31 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a amostra do tubo (253 MA®) para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas estudadas, de 800 até 1100°C.

Figura 31 - Ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®).

Na figura 31, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de ensaio de 800 até 1100°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos do tubo (253 MA®) mostrou uma cinética de oxidação complexa, passando de logarítmica nos instantes iniciais para um posterior comportamento parabólico.

Nas figuras 32 e 33, são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 32) e para o comportamento parabólico (figura 33) para a oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.

Figura 32 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.

Figura 33 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.

O tubo (253 MA®) apresentou comportamento parecido quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

A tabela 9 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do tubo (253 MA®).

Tabela 9 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do tubo (253 MA®).

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	0,92	0,34	0,92
900	0,92	0,34	0,92
1000	0,99	0,48	0,90
1100	0,95	0,10	0,90

Pode-se observar na tabela 9 que os comportamentos parabólico e logarítmicos são os que apresentam os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) quando analisa-se o ensaio completo.

Na oxidação a alta temperatura de aços inoxidáveis austeníticos, o rápido crescimento inicial dos óxidos de ferro contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica e ao mesmo tempo a camada de Cr_2O_3 e SiO_2 vai sendo formada a uma baixa taxa de crescimento parabólica. **(37-39)**

Devido às grandes velocidades de oxidação observadas nas etapas iniciais da formação dos óxidos, dividiu-se a curva de ganho de massa em função do tempo em dois períodos. Para tempos inferiores a 10.000 segundos, definiu-se o período inicial de oxidação.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 34 e 35.

A figura 34 apresenta a regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.

A figura 35 apresenta a regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C.

Figura 34 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C .

Figura 35 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) a 800°C .

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento logarítmico ($R^2=0,98$).

A tabela 10 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos

parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 10 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®).

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	0,84	0,98
900	0,83	0,98
1000	0,72	0,98
1100	0,77	0,98

Pode-se observar na tabela 10 que o comportamento logarítmico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido, o que sugere a formação de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) a uma alta taxa inicial de crescimento. **(37-38)**

A tabela 11 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 11 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®).

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	1,00	0,96
900	1,00	0,97
1000	1,00	0,98
1100	1,00	0,97

Observa-se na tabela 11 que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação.

A figura 36 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações parabólicas do tubo (253 MA®) nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 36 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do tubo (253 MA®) nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.

A tabela 12 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 12 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do tubo (253 MA®) para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	R^2
800	$7,69 \times 10^{-7}$	1,00
900	$1,57 \times 10^{-6}$	1,00
1000	$3,78 \times 10^{-6}$	1,00
1100	$8,47 \times 10^{-6}$	1,00

A figura 37 mostra os valores dos logaritmos de K_p do tubo (253 MA®) em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 37 - Valores do log (K_p) do tubo (253 MA®) em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

O valor de K_p é dado pela equação 15, que é uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente.

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 15}) \quad (46-56)$$

Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\log(K_p)$ versus $1/T$.

Na figura 37, plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para do tubo (253 MA®), obtendo-se a equação 17.

$$\text{Log}(K_p) = [-0,51 \times 10^4 \left(\frac{1}{T}\right) - 7,37] \quad (\text{Eq. 17})$$

A tabela 13 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C calculados utilizando-se a equação 17.

Tabela 13 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do tubo (253 MA®) para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 17.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)
800	$7,53 \times 10^{-13}$
900	$1,92 \times 10^{-12}$
1000	$4,20 \times 10^{-12}$
1100	$8,23 \times 10^{-12}$

A equação 18 baseia-se na equação 15, fornecendo o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura.

$$E_a = \frac{2,303 \times R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \times \text{Log} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \quad (\text{Eq. 18}) \quad (74)$$

R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), K_1 e K_2 são as constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente.

Aplicando-se os valores da tabela 13 na equação 18, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura do tubo (253 MA®), mostrada na equação 19.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073}\right)} \times \text{Log} \left(\frac{7,53 \times 10^{-13}}{8,23 \times 10^{-12}} \right) \cong 97,66 \text{ kJ} \quad (\text{Eq. 19})$$

- **CP Ar**

A figura 38 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a amostra do CP Ar para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas estudadas, de 800 até 1100 °C.

Figura 38 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar.

Na figura 38, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de ensaio de 800 até 1100°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos do CP Ar mostrou uma cinética de oxidação parabólica desde os instantes iniciais de oxidação.

Nas figuras 39 e 40, são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 39) e para o comportamento parabólico (figura 40) para a oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

Figura 39 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

Figura 40 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

O CP Ar apresentou comportamento parecido quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

A tabela 14 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar.

Tabela 14 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar.

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	0,98	0,78	0,85
900	0,98	0,78	0,85
1000	0,98	0,78	0,85
1100	0,98	0,78	0,85

Pode-se observar na tabela 14 que o comportamentos parabólico e logarítmicos são os que apresentam os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) quando analisa-se o ensaio completo.

No caso aço inoxidável austenítico laminado, observou-se o rápido crescimento inicial que contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica e que ao mesmo tempo a camada de e/ou Cr_2O_3 e/ SiO_2 vai sendo formada a uma baixa taxa de crescimento parabólica. No caso dos metais depositados através de processo de soldagem MIG/MAG, não foi observado este comportamento. O comportamento parabólico foi evidenciado desde o início da oxidação.

No intuito de padronizar-se os estudos comparativos com o 253 MA®, dividiu-se a curva de ganho de massa em função do tempo em dois períodos. Para tempos inferiores a 10.000 segundos definiu-se o período inicial de oxidação.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 41 e 42.

A figura 41 apresenta a regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

A figura 42 apresenta a regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

Figura 41 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

Figura 42 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar a 800°C.

Pode-se notar que, mesmo para este estágio inicial de oxidação, o melhor ajuste se dá para o comportamento parabólico ($R^2=1,00$).

A tabela 15 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 15 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	1,00	0,98
900	0,99	0,98
1000	1,00	0,98
1100	1,00	0,98

Pode-se observar, na tabela 15, que o comportamento parabólico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido, o que sugere que a microestrutura

bruta de fundição favorece este tipo de comportamento mesmo nas etapas iniciais de formação dos óxidos. O resultado observado é diferente daquele para o tubo 253 MA apresentado na tabela 9. Esta diferença justifica-se pelo fato do tubo 253 MA ser laminado e apresentar microestrutura refinada. No caso do tubo 253 MA, nas etapas iniciais de oxidação, é bastante razoável concluir que a formação de óxidos de ferro seja favorecida pelo fato desta microestrutura refinada apresentar mais contornos de grão e, portanto, favorecer a difusão do oxigênio e dos íons de ferro até que formem-se as camadas protetivas de óxidos de cromo e de silício.

A tabela 16 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 16 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	1,00	0,95
900	1,00	0,94
1000	1,00	0,94
1100	1,00	0,95

Observa-se, na tabela 16, que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação.

A figura 43 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações parabólicas do CP Ar nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 43 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.

A tabela 17 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 17 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	R^2
800	$1,38 \times 10^{-6}$	1,00
900	$2,81 \times 10^{-6}$	1,00
1000	$6,98 \times 10^{-6}$	1,00
1100	$1,08 \times 10^{-5}$	1,00

A figura 44 mostra os valores dos logaritmos de K_p do CP Ar em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 44 - Valores do log (K_p) do CP Ar em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

O valor de K_p é dado pela equação 15, que é uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente.

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 15}) \quad (46-56)$$

Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\log(K_p)$ versus $1/T$.

Na figura 44 plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para do CP Ar, obtendo-se a equação 20.

$$\text{Log}(K_p) = [-0,45 \times 10^4 \left(\frac{1}{T}\right) - 7,64] \quad (\text{Eq. 20})$$

A tabela 18 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C calculados utilizando-se a equação 20.

Tabela 18 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 20.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)
800	$1,47 \times 10^{-12}$
900	$3,34 \times 10^{-12}$
1000	$6,68 \times 10^{-12}$
1100	$1,21 \times 10^{-11}$

Aplicando-se os valores da tabela 18 na equação 18, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura do CP Ar, mostrada na equação 21.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073}\right)} \times \text{Log} \left(\frac{1,47 \times 10^{-12}}{1,21 \times 10^{-11}} \right) \cong 86,08 \text{ kJ} \quad (\text{Eq. 21})$$

• CP Ar2C

A figura 45 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a amostra do CP Ar2C para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas estudadas, de 800 até 1100 °C.

Figura 45 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C.

Na figura 45, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de ensaio de 800 até 1100°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos do CP Ar2C mostrou cinéticas de oxidação parabólicas desde os instantes iniciais para todas as temperaturas ensaiadas.

Nas figuras 46 e 47, são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 46) e para o comportamento parabólico (figura 47) para a oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

Figura 46 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

Figura 47 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

O CP Ar2C apresentou comportamento parecido quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

A tabela 19 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar2C.

Tabela 19 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar2C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	1,00	0,53	0,89
900	1,00	0,54	0,88
1000	1,00	0,67	0,87
1100	1,00	0,63	0,89

Pode-se observar, na tabela 19, que os comportamentos parabólico são os que apresentam os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) quando analisa-se o ensaio completo.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 48 e 49.

A figura 48 apresenta a regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

Figura 48 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

A figura 49 apresenta a regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

Figura 49 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar2C a 800°C.

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento logarítmico ($R^2=1,00$).

A tabela 20 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 20 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	0,98	0,97
900	0,99	0,98
1000	0,95	0,98
1100	0,98	0,98

Pode-se observar, na tabela 20, que os comportamentos logarítmico parabólicos apresentam valores para os coeficientes das regressões (R^2) muito próximos de 1,00 nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido, o que sugere a formação

de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) a uma alta taxa inicial de crescimento.

A tabela 21 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 21 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	1,00	0,97
900	1,00	0,96
1000	1,00	0,98
1100	1,00	0,98

Observa-se, na tabela 21, que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação.

A figura 50 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações parabólicas do CP Ar2C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 50 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar2C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.

A tabela 22 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 22 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar2C para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p ($\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)	R^2
800	$1,47 \times 10^{-6}$	1,00
900	$3,42 \times 10^{-6}$	1,00
1000	$9,47 \times 10^{-6}$	1,00
1100	$2,42 \times 10^{-5}$	1,00

A figura 51 mostra os valores dos logaritmos de K_p do CP Ar2C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 51 - Valores do log (K_p) do CP Ar2C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

O valor de K_p é dado pela equação 15, que é uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente.

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 15}) \quad (46-56)$$

Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\log(K_p)$ versus $1/T$.

Na figura 51 plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para o CP Ar2C, obtendo-se a equação 22.

$$\text{Log}(K_p) = [-0,60 \times 10^4 \left(\frac{1}{T}\right) - 6,29] \quad (\text{Eq. 22})$$

A tabela 23 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C calculados utilizando-se a equação 22.

Tabela 23 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar2C para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 22.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)
800	$1,31 \times 10^{-12}$
900	$3,43 \times 10^{-12}$
1000	$9,92 \times 10^{-12}$
1100	$2,12 \times 10^{-11}$

Aplicando-se os valores da tabela 23 na equação 18, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura do CP Ar2C, mostrada na equação 23.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073}\right)} \times \text{Log} \left(\frac{1,31 \times 10^{-12}}{2,12 \times 10^{-11}} \right) \cong 115,01 \text{ kJ} \quad (\text{Eq. 23})$$

• CP Ar4C

A figura 52 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a amostra do CP Ar4C para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas estudadas, de 800 até 1100 °C.

Figura 52 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C.

Na figura 52, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de ensaio de 800 até 1100°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as

cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos do CP Ar4C mostrou uma cinética de oxidação parabólica.

Nas figuras 53 e 54, são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 53) e para o comportamento parabólico (figura 54) para a oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

Figura 53 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

Figura 54 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

O CP Ar4C apresentou comportamento parecido quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

A tabela 24 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar4C.

Tabela 24 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar4C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	1,00	0,67	0,98
900	1,00	0,58	0,98
1000	1,00	0,46	0,98
1100	1,00	0,49	0,98

Pode-se observar na tabela 24 que os comportamentos parabólico e logarítmicos são os que apresentam os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) quando analisa-se o ensaio completo.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 55 e 56.

A figura 55 apresenta a regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

Figura 55 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

A figura 56 apresenta a regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

Figura 56 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar4C a 800°C.

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento logarítmico ($R^2=0,98$).

A tabela 25 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 25 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	0,97	0,98
900	0,98	0,98
1000	0,99	0,99
1100	0,99	0,98

A tabela 26 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 26 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	1,00	0,98
900	1,00	0,98
1000	1,00	0,98
1100	1,00	0,98

Observa-se na tabela 26 que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação.

A figura 57 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações parabólicas do CP Ar4C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 57 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar4C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.

A tabela 27 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 27 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar4C para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p ($\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)	R^2
800	$1,81 \times 10^{-6}$	1,00
900	$5,30 \times 10^{-6}$	1,00
1000	$1,67 \times 10^{-5}$	1,00
1100	$3,19 \times 10^{-6}$	1,00

A figura 58 mostra os valores dos logaritmos de K_p do CP Ar4C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 58 - Valores do log (K_p) do CP Ar4C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Na figura 58 plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para do CP Ar4C, obtendo-se a equação 24.

$$\text{Log}(K_p) = \left[-0,63 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) - 5,91 \right] \quad (\text{Eq. 24})$$

A tabela 28 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C calculados utilizando-se a equação 24.

Tabela 28 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar4C para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 24.

Temperatura (°C)	$K_p \text{ (g}^2\text{/cm}^4\text{.s)}$
800	$1,65 \times 10^{-12}$
900	$5,24 \times 10^{-12}$
1000	$1,38 \times 10^{-11}$
1100	$3,17 \times 10^{-11}$

Aplicando-se os valores da tabela 28 na equação 18, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura do CP Ar4C,

mostrada pela equação 25.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073}\right)} \times \text{Log} \left(\frac{1,65 \times 10^{-12}}{3,17 \times 10^{-11}} \right) \cong 120,69 \text{ kJ} \quad (\text{Eq. 25})$$

- **CP Ar20C**

A figura 59 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a amostra do CP Ar20C para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas estudadas, de 800 até 1100 °C.

Figura 59 - Ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C.

Na figura 59, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de ensaio de 800 até 1100°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos do CP Ar20C mostrou uma cinética de oxidação parabólica.

Nas figuras 60 e 61, são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 60) e para o comportamento parabólico (figura 61) para a oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

Figura 60 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

Figura 61 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

O CP Ar20C apresentou comportamento parecido quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

A tabela 29 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas

do CP Ar20C.

Tabela 29 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas do CP Ar20C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	1,00	0,62	0,88
900	1,00	0,62	0,88
1000	1,00	0,62	0,88
1100	1,00	0,61	0,88

Pode-se observar, na tabela 29, que o comportamento parabólico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) quando analisa-se o ensaio completo.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 62 e 63.

A figura 62 apresenta a regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

Figura 62 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

A figura 63 apresenta a regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

Figura 63 – Regressão linear do comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar do CP Ar20C a 800°C.

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento logarítmico ($R^2=0,98$).

A tabela 30 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 30 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	0,97	0,98
900	0,98	0,98
1000	0,98	0,97
1100	0,97	0,98

Pode-se observar, na tabela 30, que o comportamento logarítmico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido, o que sugere a formação de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) a uma alta taxa inicial de crescimento.

A tabela 31 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 31 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
800	1,00	0,98
900	1,00	0,98
1000	1,00	0,98
1100	1,00	0,98

Observa-se, na tabela 31, que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação.

A figura 64 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações parabólicas do CP Ar20C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 64 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas do CP Ar20C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C e d) 1100°C.

A tabela 32 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 32 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar do CP Ar20C para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	R^2
800	$1,95 \times 10^{-6}$	1,00
900	$6,17 \times 10^{-6}$	1,00
1000	$2,20 \times 10^{-5}$	1,00
1100	$3,81 \times 10^{-5}$	1,00

A figura 65 mostra os valores dos logaritmos de K_p do CP Ar20C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 65 - Valores do log (K_p) do CP Ar20C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Na figura 65, plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para do CP Ar20C, obtendo-se a equação 26.

$$\text{Log}(K_p) = [-0,66 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) - 5,60] \quad (\text{Eq. 26})$$

A tabela 33 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C calculados utilizando-se a equação 26.

Tabela 33 - Constantes parabólicas de crescimento K_p do CP Ar20C para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da equação 26.

Temperatura (°C)	$K_p \text{ (g}^2\text{/cm}^4\text{.s)}$
800	$1,77 \times 10^{-12}$
900	$5,93 \times 10^{-12}$
1000	$1,64 \times 10^{-11}$
1100	$3,92 \times 10^{-11}$

Aplicando-se os valores da tabela 33 na equação 18, obtém-se a energia de

ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura do CP Ar20C, mostrada pela equação 27.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073}\right)} \times \text{Log} \left(\frac{1,77 \times 10^{-12}}{3,92 \times 10^{-11}} \right) \cong 126,50 \text{ kJ} \quad (\text{Eq. 27})$$

A figura 66 mostra que os valores de K_p s encontrados neste trabalho estão de acordo com os observados na figura 12 quando há formação de películas protetoras de Cr_2O_3 e SiO_2 , o que reforça a hipótese que as mesmas tenham sido efetivamente formadas após os estágios iniciais de oxidação.

Os comportamentos logarítmicos encontrados não significam que o controle do processo seja por potencial elétrico. Mostram apenas os melhores ajustes para as cinéticas observadas.

Figura 66 - Valores de $\log(K_p)$ em função da temperatura recíproca para os óxidos SiO_2 e Cr_2O_3 (47) e para as amostras estudadas.

Nota-se que há uma maior oxidação das amostras soldadas com gases de proteção com teores crescentes de CO_2 . Este efeito pode ser atribuído ao fato do Cr_{eq} cair nos metais depositados com gases de proteção com teores crescentes de CO_2 . Conforme mencionado anteriormente, nestas ligas o principal elemento formador de camada de óxido protetora é o cromo.

A tabela 34 apresenta as composições químicas do tubo laminado (253 MA®), do metal de adição 22.12.HT e dos corpos de prova soldados.

Tabela 34 - Composições químicas do tubo laminado (253 MA®), do metal de adição 22.12.HT e dos corpos de prova soldados (% em massa).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Ce	Creq	Nieq	Creq/Nieq	Ceq
253 MA	0,072	1,58	0,62	20,92	10,84	0,16	0,05	23,29	18,11	1,29	0,176
22.12.HT	0,068	1,58	0,52	20,90	10,17	0,170	0,03	23,27	17,57	1,32	0,179
CP Ar	0,059	1,51	0,50	20,12	10,31	0,172	0,03	22,39	17,49	1,28	0,171
CP Ar2C	0,069	1,45	0,48	20,10	10,33	0,166	0,03	22,28	17,62	1,26	0,177
CP Ar4C	0,072	1,38	0,46	20,10	10,32	0,162	0,03	22,17	17,57	1,26	0,177
CP Ar20C	0,093	1,36	0,45	20,04	10,33	0,162	0,03	22,08	18,21	1,21	0,198

$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$ (16)

$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N$ (16)

$C_{eq} = \%C + 0,65\%N$ (12)

O aumento da concentração de CO₂ nos gases de proteção aumenta o Ni_{eq} da liga através do aumento da concentração de C no metal depositado. Os resultados obtidos sugerem que com aumento da concentração de CO₂ nos gases de proteção ocorra uma diminuição no Cr_{eq} das ligas devido à oxidação seletiva dos elementos Cr e Si. Verifica-se que com o aumento da concentração de CO₂ nos gases de proteção ocorre diminuição do Cr_{eq} e aumento do Ni_{eq}, no metal depositado, resultando na diminuição da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} das ligas.

O aumento da concentração de CO₂ nos gases de proteção resulta em juntas soldadas menos resistentes à corrosão a altas temperaturas quando comparadas com o 253MA devido à diminuição do Creq.

A tabela 35 apresenta os valores das energias de ativação aparentes das ligas estudadas.

Tabela 35 – Energias de ativação aparentes do tubo laminado (253 MA®) e dos corpos de prova soldados.

Corpo de Prova	Energia de Ativação Aparente (kJ)
253 MA	97,66
CP Ar	86,08
CP Ar2C	115,01
CP Ar4C	120,69
CP Ar20C	126,50

4.4 Difração de raios X dos corpos de prova oxidados

Realizaram-se as análises das amostras retiradas dos ensaios de oxidação ao ar através de difração de raios X de forma a identificar as fases presentes nas camadas oxidadas nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

- **253 MA®.**

A figura 67 apresenta o difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 67 - Difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO e Fe_2O_3 .

A figura 68 apresenta o difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 68 - Difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO e Fe_2O_3 .

A figura 69 apresenta o difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 69 - Difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 .

A figura 70 apresenta o difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 70 - Difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

- **CP Ar**

A figura 71 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas. O CP Ar é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 100% Ar.

Figura 71 - Difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 . Não observaram-se picos bem definidos de óxidos de ferro.

A figura 72 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 72 - Difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 .

A figura 73 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 73 - Difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 .

A figura 74 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 74 - Difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Surgiram picos bem definidos do óxido $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$.

- **CP Ar2C**

A figura 75 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas. O CP Ar2C é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 98% Ar + 2% CO_2 .

Figura 75 - Difratograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

A figura 76 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 76 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

A figura 77 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 77 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 .

A figura 78 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 78 - Difratoograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 . Não observaram-se picos bem definidos do óxido $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$.

• CP Ar4C

A figura 79 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas. O CP Ar4C é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 96% Ar + 4% CO_2 .

Figura 79 - Difratoograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 .

A figura 80 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 80 - Difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 .

A figura 81 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 81 - Difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 .

A figura 82 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 82 - Difratoograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO e Fe_3O_4 . Não observaram-se picos bem definidos do óxido $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$.

- **CP Ar20C**

A figura 83 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas. O CP Ar20C é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 80% Ar + 20% CO_2 .

Figura 83 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 .

A figura 84 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de

oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 84 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 .

A figura 85 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 85 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 .

A figura 86 apresenta o difratograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 86 - Difratoograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Surgiram picos bem definidos do óxido $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$.

A difração de raios X é uma técnica bastante útil para análise de depósitos em superfícies metálicas, como no caso de camadas de óxido formadas a altas temperaturas. **(75)**

Se a camada de óxido formada for muito fina, a sua remoção pode não gerar material suficiente para análise. Devido à baixa penetração dos raios X, a análise do depósito in situ é a técnica ideal. Depósitos bastante finos podem gerar linhas de difração bem definidas, resultando em uma identificação qualitativa positiva das fases presentes mesmo quando houver orientação pronunciada nestas fases. **(75)**

É importante ressaltar que análise por difração de raios X terá maior eficiência quando combinada com microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado. **(75)**

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 800, 900, 1000 e 1100°C de todas as amostras estudadas, não foram identificados picos bem definidos de ferrita. Foram identificadas apenas as fases γ , que corresponde à matriz cúbica de faces centradas dos aços inoxidáveis austeníticos, e óxidos de silício (SiO_2), cromo (Cr_2O_3) e ferro (FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3) além de óxidos do tipo $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$.

Não foram encontrados carbonetos. Isto se justifica uma vez que tais fase, caso existam, estariam dispersas na matriz e pelos contornos de grãos em frações

volumétricas bastante inferiores a 5% não sendo, portanto, detectáveis pela técnica de difração de raios X.

As análises dos difratogramas de todas as ligas estudadas apresentaram resultados bastante parecidos.

A tabela 36 apresenta o número das ficha JCPDS **(76)** usadas na análise dos difratogramas.

Tabela 36 – Fichas JCPDS utilizadas na análise dos difratogramas. (76)

Composto	Ficha JCPDS
SiO ₂	01-086-2331
SiO ₂	01-081-0069
Cr ₂ O ₃	00-038-1479
FeO	01-079-1967
FeO	01-079-2178
Fe ₃ O ₄	01-075-1372
Fe ₂ O ₃	00-039-1088
(Cr,Fe) ₂ O ₃	00-035-1112
Austenita γ	00-033-0397
Austenita γ	00-023-0298

Os aços inoxidáveis austeníticos, quando submetidos a oxidação ao ar a altas temperaturas, podem formar uma camada externa de espinélio do tipo (Cr,Fe)₂O₃ e uma camada interna de crômia (Cr₂O₃). Para que estes aços apresentem boa resistência à corrosão a altas temperaturas, esta camada de crômia deve crescer rapidamente e não deve conter óxidos de ferro, uma vez que uma camada de óxido rica em ferro não é protetora. Se não houver cromo disponível na superfície, suficiente para formar uma camada de Cr₂O₃, o ferro presente no aço será oxidado e ocorrerá rápido crescimento de óxidos de ferro e óxidos mistos de ferro e cromo serão formados. **(77, 78)**

Uma consequência da oxidação preferencial do cromo em relação ao ferro, que leva ao desenvolvimento de uma camada de crômia protetora sobre uma liga, é o surgimento de micro regiões pobres em cromo próximas à superfície da liga apresentando menor resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas. Estas micro regiões são particularmente vulneráveis quando uma camada de óxido de cromo apresenta rachaduras ou se desprende. **(79)**

Conforme já citado anteriormente, Kofstad **(32)** ressalta que a reoxidação da

crômia a altas temperaturas é de suma importância na resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas. Nos estágios iniciais de oxidação a alta temperatura a volatilização da crômia é aparentemente insignificante, entretanto, para tempos acima de 100 horas ela pode tornar-se importante conforme mostra a equação 16.

Os difratogramas mostram que todos os corpos de prova apresentaram picos bem definidos de SiO_2 nos óxidos formados.

Tal fenômeno pode ser explicado pela maior tendência à formação de óxidos que apresentem variação de energia livre de Gibbs mais negativas.

A figura 87 apresenta o Diagrama de Ellingham para formação de óxidos. Observa-se que o silício é oxidado preferencialmente ao cromo e ao ferro devido ao fato da energia livre de Gibbs de formação da sílica (SiO_2) ser mais negativa que as energias livres de Gibbs de formação da crômia (Cr_2O_3) e dos óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO).

Energia livre de Gibbs de formação do SiO_2 mais negativa que a energia livre de Gibbs de formação do Cr_2O_3 .

Figura 87 – Diagrama de Ellingham de formação de óxidos. (80)

4.5. Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS

Durante o processo de oxidação das ligas estudadas ocorre a formação de uma película não protetora de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) e posterior formação de uma camada protetora mais espessa de crômia Cr_2O_3 . Mais internamente observa-se a formação de SiO_2 . Esta sequência de oxidação em todas as ligas estudadas pode ser verificada através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado, e utilizando-se os dados anteriores obtidos através da interpretação dos difratogramas.

- **253MA**

A caracterização microestrutural das camadas de óxidos formadas foi feita através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado na superfície dos corpos de prova oxidados e em cortes das amostras oxidadas.

As figura 88, 89, 90 e 91 apresentam as micrografias e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície dos corpos de prova do tubo (253 MA®).

Figura 88 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 89 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 90 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 91 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Para todas as temperaturas de ensaio, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras do tubo (253 MA®). As análises químicas qualitativas sugerem que os óxidos superficiais sejam óxidos de cromo. Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas. A figura 92 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do tubo (253 MA®) após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 92 – Micrografia de topo da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. (2800 X)

As figuras 93, 94, 95 e 96 apresentam as micrografias dos cortes dos corpos de prova do tubo (253 MA®) após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas, detalhando o 253 MA® e os óxidos formados.

Figura 93 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 94 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 95 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 96 – Micrografia do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

A figura 97 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do tubo (253 MA®) após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 97 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Na figura 70 apresenta-se o difratograma da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Utilizando-se as informações obtidas nos difratogramas e as análises quantitativas obtidas através de microscopia eletrônica com EDS acoplado, foi possível compreender a distribuição de óxidos na superfície dos corpos de prova oxidados ao ar a altas temperaturas.

O modelo apresentado na figura 97 repetiu-se para todos os corpos de prova da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100°C por 24 horas.

- **CP Ar**

A caracterização microestrutural das camadas de óxidos formadas foi feita através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado na superfície dos

corpos de prova oxidados e em cortes das amostras oxidadas.

As figuras 98, 99, 100 e 101 apresentam as micrografias e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície dos corpos do CP Ar após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas. O CP Ar é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 100% Ar.

Figura 98 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 99 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 100 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 101 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Para todas as temperaturas de ensaio 800, 900, 1000 e 1100°C, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras do CP Ar. As análises químicas qualitativas sugerem que os óxidos superficiais sejam óxidos de cromo. Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas. A figura 102 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na

superfície do corpo de prova do CP Ar após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 102 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. (2800 X)

As figuras 103, 104, 105 e 106 apresentam as micrografias dos cortes dos corpos de prova do CP Ar após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas, detalhando o metal depositado e os óxidos formados.

Figura 103 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 104 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 105 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 106 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

A figura 107 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 107 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Na figura 74 apresenta-se o difratograma da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Utilizando-se as informações obtidas nos difratogramas e as análises quantitativas obtidas através de microscopia eletrônica com EDS acoplado, foi possível compreender a distribuição de óxidos na superfície dos corpos de prova oxidados ao ar a altas temperaturas.

O modelo apresentado na figura 107 repetiu-se para todos os corpos de prova da amostra do CP Ar após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100°C por 24 horas.

• CP Ar2C

A caracterização microestrutural das camadas de óxidos formadas foi feita através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado na superfície dos corpos de prova oxidados e em cortes das amostras oxidadas.

As figuras 108, 109, 110 e 111 apresentam as micrografias e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície dos corpos do CP Ar2C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas. O CP Ar2C é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 98% Ar + 2% CO_2 .

Figura 108 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 109 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 110 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 111 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Para todas as temperaturas de ensaio 800, 900, 1000 e 1100°C, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras do CP Ar2C. As análises químicas qualitativas sugerem que os óxidos superficiais sejam óxidos de cromo. Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas. A figura 112 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar2C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 112 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. (2800 X)

As figuras 113, 114, 115 e 116 apresentam as micrografias dos cortes dos corpos de prova do CP Ar2C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas, detalhando o metal depositado e os óxidos formados.

Figura 113 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 114 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 115 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 116 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

A figura 117 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar2C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 117 – Micrografia e EDSs do corte da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Na figura 78, apresenta-se o difratograma da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como do óxido de ferro Fe_2O_3 . Não identificaram-se picos dos óxidos de ferro FeO e Fe_3O_4 . Utilizando-se as informações obtidas nos difratogramas e as análises quantitativas obtidas através de microscopia eletrônica com EDS acoplado, foi possível compreender a distribuição de óxidos na superfície dos corpos de prova oxidados ao ar a altas temperaturas.

O modelo apresentado na figura 117 repetiu-se para todos os corpos de prova da amostra do CP Ar2C após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100°C por 24 horas.

- **CP Ar4C**

A caracterização microestrutural das camadas de óxidos formadas foi feita

através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado na superfície dos corpos de prova oxidados e em cortes das amostras oxidadas.

As figuras 118, 119, 120 e 121 apresentam as micrografias e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície dos corpos do CP Ar4C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas. O CP Ar4C é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 96% Ar + 4%CO₂.

Figura 118 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 119 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 120 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 121 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Para todas as temperaturas de ensaio 800, 900, 1000 e 1100°C, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras do CP Ar4C. As análises químicas qualitativas sugerem que os óxidos superficiais sejam óxidos de cromo. Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas. A figura 122 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar4C após ensaios isotérmicos de oxidação ao

ar a 1100 °C.

Figura 122 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. (4000 X)

As figura 123, 124, 125 e 126 apresentam as micrografias dos cortes dos corpos de prova do CP Ar4C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas, detalhando o metal depositado e os óxidos formados.

Figura 123 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 124 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 125 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 126 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

A figura 127 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar4C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 127 – Micrografia e EDSSs do corte da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Na figura 82, apresenta-se o difratograma da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO e Fe_3O_4 . Não observam-se picos bem definidos de Fe_2O_3 . Utilizando-se as informações obtidas nos difratogramas e as análises quantitativas obtidas através de microscopia eletrônica com EDS acoplado, foi possível compreender a distribuição de óxidos na superfície dos corpos de prova oxidados ao ar a altas temperaturas.

O modelo apresentado na figura 127 repetiu-se para todos os corpos de prova da amostra do CP Ar4C após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100°C por 24 horas.

- **CP Ar20C**

A caracterização microestrutural das camadas de óxidos formadas foi feita através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado na superfície dos corpos de prova oxidados e em cortes das amostras oxidadas.

As figuras 128, 129, 130 e 131 apresentam as micrografias e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície dos corpos do CP Ar20C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas. O CP Ar20C é o corpo de prova soldado através do processo MIG/MAG utilizando-se como gás de proteção 80% Ar + 20% CO_2 .

Figura 128 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 129 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 130 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 131 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Para todas as temperaturas de ensaio 800, 900, 1000 e 1100°C, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras do CP Ar20C. As análises químicas qualitativas sugerem que os óxidos superficiais sejam óxidos de cromo. Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas. A figura 132 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar20C após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 132 – Micrografia de topo da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. (2800 X)

As figuras 133, 134, 135 e 136 apresentam as micrografias dos cortes dos corpos de prova do CP Ar após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas, detalhando o metal depositado e os óxidos formados.

Figura 133 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 134 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 135 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 136 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

A figura 137 apresenta a micrografia e a análise química qualitativa dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do CP Ar20C após ensaios isotérmicos de

oxidação ao ar a 1100 °C.

Figura 137 – Micrografia do corte da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Na figura 86, apresenta-se o difratograma da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetores SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Utilizando-se as informações obtidas nos difratogramas e as análises quantitativas obtidas através de microscopia eletrônica com EDS acoplado, foi possível compreender a distribuição de óxidos na superfície dos corpos de prova oxidados ao ar a altas temperaturas.

O modelo apresentado na figura 137 repetiu-se para todos os corpos de prova da amostra do CP Ar20C após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100°C por 24 horas.

A figura 138 apresenta o mapeamento de raios X da amostra do tubo 253 MA mostrada na figura 97. Nesta figura destacam-se os elementos químicos silício e cromo, confirmando o modelo de crescimento de camadas de óxidos sugerido neste trabalho.

Figura 138 – Mapeamento de raios X do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas, destacando-se os elementos químicos silício e cromo.

5 CONCLUSÕES

1) O aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção aumenta o Ni_{eq} do metal depositado, diminuindo a fração volumétrica de ferrita δ .

2) O aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção provoca diminuição do Cr_{eq} e aumento do Ni_{eq} no metal depositado, resultando na diminuição da relação $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ das ligas.

3) O aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção diminui o Cr_{eq} do metal depositado devido à oxidação seletiva dos elementos Cr e Si durante a transferência metálica.

4) O aumento da concentração de CO_2 nos gases de proteção resulta em juntas soldadas menos resistentes à oxidação a altas temperaturas quando comparadas com o 253 MA devido à diminuição do Cr_{eq} .

5) Em todas as ligas, observou-se o crescimento de uma “subcamada” contínua de sílica (SiO_2) sob a camada de crômia (Cr_2O_3). As adições de silício diminuem a cinética de oxidação, e uma camada de óxido de silício (SiO_2) retarda a difusão de cátions de ferro através da camada de óxido.

6) O tubo 253 MA® apresentou a melhor resistência à oxidação a altas temperaturas quando comparado com as juntas soldadas em todas as temperaturas estudadas. Este resultado deve-se ao fato do aço laminado 253MA® apresentar o maior valor de Cr_{eq} quando comparado às juntas soldadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) PADILHA, A. F.. Algumas observações sobre o descobrimento e o desenvolvimento dos aços inoxidáveis. **1º Seminário Brasileiro Sobre Aços Inoxidáveis, ABM, São Paulo**, p. 3-15; 1989.
- 2) VITEK, J. M.; DASGUPTA, A.; DAVID, S. A.. Microstructural Modification of Austenitic Stainless Steels by Rapid Solidification. **Metalurgical Transactions A**, vol **14 A**, p.1833-1841, 1983.
- 3) GAZIRE, R.C.. Efeito da Velocidade de Resfriamento na Microestrutura de solidificação de Aço Inoxidável Austenítico Tipo AISI 316L com Adições de Boro. Dissertação de Mestrado. **Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica, São Paulo**, 1993.
- 4) SPEICH, G.R.. Constitution of ternary alloys Cr-Fe-Ni (Chromium-Iron-Nickel). In: Metals Handbook. **Metallography and Microstructures**, vol. **8**, 8a ed., **ASM, EUA**, p. 424-426, 1973.
- 5) KOU, S.. Welding Metallurgy. **John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, EUA, 2a ed.**, p. 216-242, 2003.
- 6) ECKSTEIN, H. J.. Das System Fe-Cr-Ni als Grundlage Fuer die Abschaetzung der Gefuegebildung. **Korrosionsbestaendige Staehle. 1a ed., Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig**, Cap. 1, p. 18-26, 1990:
- 7) GYSEL, W.; DYBOWSKI, G.; et al. Hochlegierte Duplex und vollustenitische Legierungen fuer Qualitaets-Stahlgusstuecke. **Konstruieren und Giessen**, vol. **12**, n.1, **Alemanha**, p. 12-27, 1987.
- 8) SCHAFMEISTER, P.; ERGANG, R.. Das Zustandsschaubild Eisen-Chrom-Nickel unter besonderer Beruecksichtigung des nach Dauergluehung auftretenden sproeden Gefuegebestandteils. **Archiv fuer Eisenhuettenwesen**, vol. **12**, p. 459-464, 1939.
- 9) SCHAEFFLER, A. L.. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**, vol. **56**, n.5, p. 680-680B, 1949.
- 10) COLOMBIER, L.; HOCHMANN, J..Stainless and Heat Resisting Steels. **Edward Arnold Publisher, EUA**, p 532-540, 1967.
- 11) FREDRIKSSON, H.. The Solidification Sequence in a 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification. **Metalurgical Transactions**, vol **3**, p. 2989-2997, nov., 1972.
- 12) HAMMAR, O.; SVENSSON, U.. Influence of Steel Composition on Segregation and Microstructure During Solidification of Austenitic Stainless Steels. **Solidification and Casting Metals, London**, Metals Society, p. 401- 410, 1979.
- 13) SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T.. Ferritic-Austenitic Solidification mode in Austenitic Stainless Welds. **Metalurgical Transactions A**, vol **11A**, p. 717-725, 1980.

- 14) WOLYNEC, S.. Corrosão e Proteção. Apostila do Curso PMT-592, **Escola Politécnica da USP**, p. 4.8-4.9, 1994.
- 15) PADILHA, A. F., L.C. GUEDES.. **Aços inoxidáveis austeníticos - Microestrutura e Propriedades. São Paulo**, Ed. Hemus, p.147-162, 1994.
- 16) DeLONG, W. T.. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. *Metal Progress*, p. 98-100B, 1960.
- 17) HAMMAR, O. ; SVENSSON, U.. **A Guide of solidification, Jernkontoret, Stockholm**, p. 269, 1977.
- 18) SUUTALA, N.; MOISIO, T.. Use of chromium and nickel equivalents in considering solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Solidification and Casting Metals, London**, The Metals Society, p. 310- 314, 1979.
- 19) SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T.. The relationship between solidification and microstructure in austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 10A, p.512-514, 1979.
- 20) TAKALO, T.; SUUTALA, N.; et al.. Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 10A, p. 1173-1181, 1979.
- 21) SUUTALA, N.; TAKALO, T.; et al.. Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 10A, p. 1183-1190, 1979.
- 22) BLANC, G.; TRICOT, R.. Solidification, ségrégation et homogénéisation des aciers inoxydables austénitiques contenant de la ferrite delta. **Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.**, vol. 11, p. 735-753, 1971.
- 23) FREDRIKSSON, H.. Transition from peritectic to eutectic reaction in iron-base alloys. **Solidification and Casting of Metals, London**, Metals Society, p. 131-138, 1979.
- 24) PRYCE, L.; ANDREWS, K. W.. Practical estimation of composition balance and ferrite content in stainless steels. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p. 415-417, 1960.
- 25) GUIRALDENQ, P. Action alphagène et gammagène des principaux elements d'addition dans le aciers inoxydables nickel-chrome derives du type 18-10. **Mémoires Scientifiques Rev, Métallurg.**, vol.11, p.907-939, 1967.
- 26) HULL, F.C.. Delta ferrite and martensite formation in stainless steels. **Welding Research Supplement**, vol. 52, n. 5, p. 193s-203s, 1973.
- 27) PEREIRA, O. J.; BEECH, J.. Factors influencing the delta ferrite content of cast austenitic stainless steels. **Solidification and casting of metals, London**, Metals Society, p. 315-321, 1979.
- 28) PEREIRA, O. J.; BEECH, J.. **Solidification Technology in the Foundry and Cast House. Coventry**, Metals Society, p. 315, 1980.

- 29) JOHNSON, E.; GRABAEK, L.; et al. Microstructure of rapidly solidified stainless steel. **Materials Science and Engineering**, vol. 98, p. 301-303, 1988.
- 30) SUUTALA, N.. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, vol. 14, p. 191-195, 1983.
- 31) OUTOKUMPU 253 MA® - High Temperature Resistant Welded Stainless Tubes.
- 32) KOFSTAD, P. - **High Temperature Corrosion**, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1988.
- 33) DAVIS, J. R. - ASM International. Handbook Committee. **Heat-resistant materials**, ASM International, Materials Park, Ohio, 1997.
- 34) OLETTE, M., GATELLIER, C. - Effect of Additions of Calcium, Magnesium or Rare Earth Elements on the Cleanness of Steels, presented at **Clean Steel**, Balatonfured, Hungary, 1981.
- 35) LESLIE, W.C. Inclusions and mechanical properties. **Transactions of the Iron and Steel Society**, v.2, p.1-24, 1983.
- 36) SANDSTROM, R., MAODE, Y., Influence of Carbon and Nitrogen Content on The Creep Properties of the Austenitic Stainless Steel 253 MA, **Scandinavian Journal of Metallurgy**, Vol. 17, pag 156, 1988.
- 37) ANDERSSON, T., ODELSTAM T. – Sandvik 253MA (UNS S30815) – The Problem Solver for High Temperature Applications, A Sandvik Publication, Oct. 1984.
- 38) VANGELI, P., IVARSSON, B. - Investigation of a new methodology in high temperature oxidation application to commercial austenitic steels. **Materials Science Forum**, vol. 369-372, pag. 785-792, 2001,.
- 39) BASU, S. N., NATH, D., TEBBETS, J., Microstructural evolution of multilayered oxide scales on stainless steels. **MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS; 280; 541-544; Evolution of surface and thin film microstructure by Materials Research Society, Pittsburgh, PA; 1993.**
- 40) MAODE, Y., SANDSTROM, R.. Influence of cerium on the creep properties of the austenitic stainless steel 253MA. **High Temperature Technology**, Volume 6, Issue 3, pag. 153-157, 1988.
- 41) WRIGTH, I. G. High-Temperature Corrosion. **Metals Handbook**, 9. ed., v. 13, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 97-103;
- 42) BIRKS, N. ; MEIER, G. H. Mechanisms of Oxidation: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, p.31-65, 1983.
- 43) BETTERIDGE, W.. Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions, chapter 7. **High Temperature Corrosion**, v. 1, p. 7:3-7:12, 1979.

- 44) BETTERIDGE, W.. Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions, chapter 7. **High Temperature Corrosion, 3. Ed., vol. 1**, p. 7:3-7:15, 1995.
- 45) TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.; GROTH, J. L.; REBELLO, M. C. Oxidação a Alta Temperatura de Ligas à base de Ni. **2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo**, 1997;
- 46) BARRET, C. A. The Effect of Variations of Cobalt Content on the Cyclic Oxidation Resistance of Selected Ni-Base Superalloys, Alternate Alloying for Environmental Resistance. **Proceedings of the Symposium sponsored by the Corrosion and Environmental Effects Committee of The Metallurgical Society of AIME, Louisiana**, p. 211-231, 1986.
- 47) SANTORELLI, R.; NORTON, J. F.; et al. High Temperature Corrosion of Some Fe-Ni-Cr Commercial Alloys in Gaseous Environments with Relevance to Coal Conversion Processes. **11th International Corrosion Congress, Florence, v.4**, p. 4.1-4.10, 1990;
- 48) DOYCHAK, J. K.; MITCHELL, T. E; et al. High Temperature Oxidation of β -NiAl, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, **Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 39**, p. 475-484, 1984.
- 49) BARNES, J. J.; SRIVASTAVA, S. K. Oxidation of Gas Turbine Seal Ring Alloys and Its Effect on Mechanical Properties. **7th International Symposium on Superalloys. TMS, ASM, ASME**, p. 825-833, 1992.
- 50) BRILL, U. ; KLÖWER, J. High Temperature Corrosion of Intrmetallic Phases Based on Ni₃Al. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV. **Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213**, p. 963-968, 1990.
- 51) PINT, B. A.; JAIN, A.; et al. The Effect of Yttrium Ion Implantation on the High Temperature Oxidation Properties of NiAl, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV. **Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213**, p. 981-986, 1990.
- 52) WOLYNEC, S. **Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra Corrosão de Metais.. (Publicação IPT N° 1127), Coordenador Deniol K. Tanaka, IPT, São Paulo**, p. 75-104, 1981.
- 53) NARDOU, F.; RANAIVONIARIVO, L.; et al. Relaxation of the Mechanical Stresses Developed Through Oxide Scales During Oxidation of Metals, High Temperature Alloys-Their Exploitable Potential, **Commission of The European Communities**, p. 89-96.
- 54) MCKEE, D. W.; FLEISCHER, R. L. Oxidation Behavior of Advanced Intermetallic Compounds, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, **Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213**, 1990, p. 969-974.
- 55) R.D. Kane, High-Temperature Gaseous Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, **ASM Handbook, Vol.13A, ASM International**, p 228–235, 2003.

- 56) RIZZO, F. C.; ZENG, C.; MONTEIRO, M. J.; WU, W. Oxidation of Fe-2 and 5 at.%Ce Binary Alloys at 600-800 °C in Air. **2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, 1997.**
- 57) BIRKS, N.; MEIER, G. H. ; et. al. High Temperature Corrosion, .Superalloys, Supercomposites and Superceramics, **Materials Science Series**, p. 439-489, 1989.
- 58) WASIELEWSKI, G. E. ; RAPP, R. A. High-Temperature Oxidation, The Superalloys. **Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power**, p. 287-316, 1972.
- 59) JEDLINSKI, J. The Influence of Reactive Elements on the Oxidation Behaviour of Alumina Formers – Review Paper. **11th International Corrosion Congress, Florence**, v.4, p. 4.21-4.28, 1990;
- 60) RAMANATHAN, L. V. Influence of Rare Earth Oxides on the Oxidation of Chromia Forming Alloy. **11th International Corrosion Congress, Florence**, v.4, p 4.177-4.184, 1990;
- 61) AIMONE, P. R.; MCCORMICK, R. L. The Effects of Yttrium and Sulfur on the Oxidation Resistance of an Advanced Single Crystal Nickel Based Superalloy. **7th International Symposium on Superalloys. TMS, ASM, ASME**, p. 817-823, 1992.
- 62) PETTIT, F. S.; MEIER, G. H. Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys, Superalloys. **Proceedings of The Fifth International Symposium on Superalloys sponsored by The High Temperature Alloys Committee of The Metallurgical Society of AIME, Seven Springs Mountain Resort**, p. 651-687, 1984.
- 63) WHITNEY, E.; SIMKOVICH, G.; et al. High Temperature Oxidation of a Modified Alloy 625, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, **Proceedings of The International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives sponsored by The Minerals, Metals & Materials Society**, p. 695-704, 1997.
- 64) WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELO, F. D. H. **Soldagem: Processos e Metalurgia. São Paulo: Edgar Blücher**, p. 1 - 8, 9 - 30, 99 – 132, 1995.
- 65) LINNERT, G. E. **Welding Metallurgy Carbon and Alloy Steels, Volume I Fundamentals, American Welding Society, Miami Florida, 4 Ed., EUA**, p. 445 – 501, p.653 – 703, 1994.
- 66) LANCASTER, J. F. The Physics of Fusion Welding. Part 2: Mass Transfer and Heat Flow. **IEE PROCEEDINGS B (electric Power Applications), Vol 134**, Issue 6, p. 297 – 316, November 1987.
- 67) **ASM – Metals Handbook; vol. 6, 10 ed.**, p.15 – 270, 1993.
- 68) LYTTLE, K.A. et al. Physic of welding. **American Welding Society. The Welding Handbook. V. 1, 8ª Ed., USA**, Cap. 2, p. 32-63, 1987.
- 69) SCOTTI, A., PONOMAREV. V. – **Soldagem MIG/MAG: melhor entendimento, melhor desempenho. Artliber Editora, São Paulo**, 284 p., p.96 – 108; p.121 – 156; p.187 - 235.

- 70) BAUM, L. & FICHTER, V. – Der Schutzgas Schweisser – teil II: MIG/MAG – Schweißen; **DVS, 2a.ed.**, 1981.
- 71) SANDVIK 22.12 HT. Sandvik 22.12 HT Welding wire.
- 72) ASTM E 562-02: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, **ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA**, 2002.
- 73) ASTM E 1086-08: Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Stainless Steel by the Point-to-Plane Excitation Technique, **ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA**, 2008.
- 74) BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E.. **Química Geral, Trad. de Ubirajara da Silva e Pedro Paulo Nunes, Rio de Janeiro**, p. 359-362, 1985. (Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.)
- 75) CULLITY, B. D. **Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Elements of X-Ray Diffraction, 2ª Ed.**, p. 397-420, 1978.
- 76) SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA SEARCH MANUAL – Metals & Alloys. 1ª Ed., Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International
- 77) OSTWALD, C.; GRABKE, H.J. - Initial Oxidation and Chromium Diffusion. I. Effects of Surface Working on 9–20% Cr Steels. **Corrosion Science**; 46(5):1113-1127, 2004.
- 78) TRINDADE, V. B.; KRUPP, U.; CHRIST, H.; MONTEIRO, M. J.; RIZZO, F. C. - Experimental Characterization and Computer-Based Simulation of Thermodynamics and Kinetics of Corrosion of Steels at High Temperatures. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 36, 471, 2005.
- 79) EVANS, H.E.; LOBB, R.C. - Conditions for The Initiation of Oxide-Scale Cracking and Spallation. **Corrosion Science**, 24(3), p. 209-222, 1984.
- 80) JONES, D. A.. **Atmospheric Corrosion and Elevated Temperature Oxidation, Principles and Prevention of Corrosion, 2a Ed., Macmillan Ed.**, p.398-436, 1992.