

DÉBORA ARRUDA CABRAL

**Estudo da resistência à oxidação ao ar em altas temperaturas de um aço
inoxidável austenítico microligado ao cério e soldado pelo processo
MIG/MAG com diferentes gases de proteção.**

**São Paulo
2016**

DÉBORA ARRUDA CABRAL

**Estudo da resistência à oxidação ao ar em altas temperaturas de um aço
inoxidável austenítico microligado ao cério e soldado pelo processo
MIG/MAG com diferentes gases de proteção.**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto
Soares Tenório

São Paulo
2016

DÉBORA ARRUDA CABRAL

**Estudo da resistência à oxidação ao ar em altas temperaturas de um aço
inoxidável austenítico microligado ao cério e soldado pelo processo
MIG/MAG com diferentes gases de proteção.**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalúrgica.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto
Soares Tenório

São Paulo
2016

CABRAL, DÉBORA. Estudo da resistência à oxidação ao ar em altas temperaturas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério e soldado pelo processo MIG/MAG com diferentes gases de proteção. / D. Cabral - São Paulo, 2016. 64 p.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, pais e irmão, que sempre me apoiaram e me deram todo o suporte necessário para que eu pudesse buscar os meus sonhos.

Gostaria de agradecer a atenção, apoio e orientação durante a realização deste trabalho dada pelo professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e também ao doutorando André de Albuquerque Vicente por toda a colaboração ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também a amizade, paciência e colaboração dos membros do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de resíduos e Extração – LAREX e também aos amigos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Por fim, agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo – FAPESP – pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida durante a iniciação científica realizada no assunto que culminou na elaboração deste trabalho.

"Para ser grande, sé inteiro: nada

Teu exagera ou exclui.

Sê todo em cada coisa. Põe quanto és

No mínimo que fazes.

Assim em cada lago a lua toda

Brilha, porque alta vive."

Fernando Pessoa – Odes de Ricardo Reis

RESUMO

A busca por alternativas para aumentar a resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas dos materiais aumenta a cada dia devido à necessidade de otimização da vida útil dos equipamentos que operam nestas condições. O uso de aços inoxidáveis austeníticos é uma das alternativas adotadas, contudo, a sua utilização é limitada pela durabilidade da camada de proteção, esta camada não resiste à ciclagens térmicas. Assim, uma alternativa encontrada é a adição em baixíssima quantidade de elementos de terras raras as ligas, formando os aços microligados que apresentam maior resistência mecânica quando comparados a aços de baixo carbono idênticos, além de manter a ductilidade e soldabilidade do material. Este tipo de aço é muito importante quando se deseja aumentar a resistência do material e também a resistência à oxidação. Neste trabalho estudou-se a resistência à oxidação ao ar em altas temperaturas de juntas soldadas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério que passaram por um processo de soldagem MIG/MAG com diferentes gases de proteção. As juntas soldadas passaram por ensaios de oxidação e posterior análise por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). Dos resultados obtidos foi possível concluir que houve a formação da camada protetora, que foram nas maiores temperaturas que se obteve mais oxidação e por fim, que a composição dos gases de proteção tem forte influência sobre a oxidação da amostra uma vez que as juntas soldadas com maiores quantidades de CO₂ na composição do gás de proteção oxidam mais superficialmente e tiveram maiores problemas com a oxidação interna.

Palavras chaves: aços inoxidáveis austeníticos, altas temperaturas, oxidação, soldagem, gás de proteção.

ABSTRACT

The search for alternatives to increase the high temperatures oxidation resistance in air of the materials increases every day due to the need to optimization of the life expectancy of equipment operating in these conditions. The use of austenitic stainless steel is adopted an alternative, but, this utilization is limited by the durability of protection scale, this scale is not resistant to thermal cycling. Therefore, an alternative found is the addition, in very low amount, of rare earth elements on the alloys composition, causing microalloyed steels; this type of steel has high mechanical resistance when we compare then with a similar low carbon steel, beyond they maintain the ductility and weldability of the material. Microalloyed steels are very important when we want to increase the material resistance and increase the oxidation resistance. This work studied the high temperature oxidation resistance in air of welded joints of an austenitic stainless steel microalloyed with cerium. The welded joints are welded using MIG / MAG welding process with different composition of shielding gas and after this process, the joints were subjected to experiments of oxidation and further analysis on X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and X-ray spectroscopy by dispersive energy. With the results it was possible concluded that occur the protection scale formation and this was preponderant in the higher temperatures, where the oxidation is stronger. And finally, it was possible concluded that the composition of shielding gases has strong influence on the oxidation process, since that welded joints with higher amounts of CO₂ on the shielding gas composition oxidize more superficially and had more problems with internal oxidation.

Key words: austenitic stainless steel, high temperatures, oxidation, welding, shielding gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparaçāo do ganho de massa de um aço ao ar com o acrēscimo de cromo ⁽¹⁸⁾	3
Figura 2 – Isoterma do sistema ternário Fe-Cr-Ni ⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾	4
Figura 3 – Efeito da adiāo de níquel em ligas Fe-Cr em diversas temperaturas ⁽¹⁸⁾	5
Figura 4 - Regiāo bifásica γ + δ no sistema ternário Fe-Cr-Ni ⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾	5
Figura 5 - Corte de concentraçāo no sistema ternário Fe-Cr-Ni para teores de 70% e 78% de ferro base ⁽¹¹⁾⁽¹⁹⁾	6
Figura 6 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para 70 % Fe ⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾	6
Figura 7 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para AISI 308 ⁽⁴⁾	7
Figura 8 – Diagrama de Schaeffler ⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾	8
Figura 9 - Fraçāo de ferrita primária em função do C_{eq} ⁽¹²⁾	9
Figura 10 - Diagramas de Schaeffler modificado para velocidades de resfriamento de cerca de 106 K/s ⁽¹⁰⁾⁽³⁰⁾	10
Figura 11 - Esquema da confecçāo dos corpos de prova soldados através de processo de soldagem MIG/MAG.	17
Figura 12 – Corpos de prova soldados seguindo os parâmetros de confecçāo descritos na Figura 11.....	18
Figura 13 – Regiāo alvo de um corpo de prova soldado para a retirada das amostras para os ensaios de oxidaçāo ao ar em altas temperaturas.	18
Figura 14 – Corpo de prova dissecado conforme o indicado na Figura 13.	19
Figura 15 - Amostras de 253MA ensaiadas a 900, 1000 e 1100 °C embutidas em resina de cura frio.....	21
Figura 16 – Variaçāo do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.....	24
Figura 17 – Variaçāo do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-0 soldadas com 100% Ar e oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.	24
Figura 18 – Variaçāo do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-2 soldadas com 98% Ar + 2% CO ₂ e oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.....	25

Figura 19 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-4 soldadas com 96% Ar + 4% CO ₂ e oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.....	25
Figura 20 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-20 soldadas com 80% Ar + 20% CO ₂ e oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.....	26
Figura 21 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA soldadas com diferentes gases de proteção e oxidadas isotermicamente ao ar a 900 °C.	27
Figura 22 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA soldadas com diferentes gases de proteção e oxidadas isotermicamente ao ar a 1000 °C.	28
Figura 23 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA soldadas com diferentes gases de proteção e oxidadas isotermicamente ao ar a 1100 °C.	28
Figura 24 – Espectro de difração de raios-X da amostra 253MA – 2 ensaiada a 1100 °C.	29
Figura 25 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA ensaiada a 900 °C durante 24 horas.....	31
Figura 26 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA - 4 ensaiada a 900 °C durante 24 horas.	32
Figura 27 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA ensaiada a 1000 °C durante 24 horas.....	33
Figura 28 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA ensaiada a 1100 °C durante 24 horas.	35
Figura 29 - Imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra 253MA-20 ensaiada a 900 °C durante 24 horas e embutida em resina com uma camada protetora e grãos sensitizados.	37
Figura 30 - Imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra 253MA-20 ensaiada a 1000 °C durante 24 horas e embutida em resina com grãos sensitizados.....	38

Figura 31 - Imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra 253MA - 20 ensaiada a 1100 °C durante 24 horas e embutida em resina com grãos não sensitizados.....	39
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química nominal do aço inoxidável austenítico microligado ao cério 253MA® ⁽²⁰⁾	15
Tabela 2- Parâmetros de soldagem do processo MIG/MAG utilizados na preparação dos corpos de prova.....	16
Tabela 3 - Composição química nominal do consumível Sandvik 22.12. HT- Composição química nominal do consumível Sandvik 22.12. HT ⁽²¹⁾	16
Tabela 4 – Corpo de prova e composição do gás de proteção utilizado em sua soldagem.....	17
Tabela 5 – Composições químicas do aço laminado 253MA, do consumível 22.12 HT e dos corpos de prova soldados.....	23

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Aços Inoxidáveis	3
2.1.1. Diagramas de Equilíbrio e Modos de Solidificação dos Aços Inoxidáveis:	4
2.1.2. Principais Variáveis que Influenciam a Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austeníticos:	7
2.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos Microligados ao Cério (Ce)	11
2.3. Processo de Soldagem MIG	11
2.3.1. Consumíveis de Soldagem	11
2.3.2. Gases de Proteção	11
2.4. Oxidação	12
2.5. Sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos	13
3. OBJETIVOS.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1. Preparação das amostras.....	15
4.1.1. Descrição da liga utilizada	15
4.1.2. Processo de soldagem e preparação dos corpos de prova	15
4.1.3. Corte das amostras	18
4.1.4. Furação das amostras	19
4.1.5. Polimento.....	19
4.1.6. Medição da área das amostras.....	19
4.1.7. Limpeza	20
4.2. Ensaios de oxidação.....	20
4.3. Difratometria de raios-X.....	20
4.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	21
4.5. Embutimento das amostras	21
4.6. Polimento das amostras embutidas	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23

5.1. Composição química das juntas soldadas	23
5.2. Ensaios de oxidação.....	23
5.3. Difratometria de raios-X.....	29
5.4. Microscopia eletrônica da varredura.....	30
5.5. Microscopia eletrônica de varredura das amostras embutidas....	35
6. CONCLUSÃO	41
7. BIBLIOGRAFIA	43

1. INTRODUÇÃO

Um dos desafios da engenharia é aumentar a durabilidade dos equipamentos quando estes trabalham sob condições adversas. A resistência a oxidação é uma das considerações primárias que determinam a durabilidade das ligas ⁽¹⁾⁽²⁾. O surgimento dos aços inoxidáveis contribuiu para o desenvolvimento de materiais mais resistentes à oxidação ao ar a altas temperaturas, aumentando a vida útil das instalações e tornando-se um importante objeto de estudo da engenharia.

A corrosão dos aços baixo carbono e dos aços baixa-liga é caracterizada pela presença de uma camada de oxidação permeável. Em um meio corrosivo, estes aços sofrem oxidação contínua, até a completa desintegração do componente. A adição do cromo, acima de 12%, confere a característica de "inoxidabilidade" aos aços. Isto ocorre pela formação de uma película, denominada camada protetora, composta por óxidos de cromo, esta camada impede o transporte de oxigênio da atmosfera para o metal, o reduz a susceptibilidade a ataques corrosivos localizados ⁽³⁾. Tal camada é transparente, aderente e impermeável ⁽¹⁾⁽⁴⁾. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com a sua microestrutura em: austeníticos, martensíticos, ferríticos, ferríticos-austeníticos e endurecíveis por precipitação, sendo que cada um deles apresenta um comportamento diferente quando submetido ao processo de soldagem ⁽⁵⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas do sistema ternário Fe-Cr-Ni que apresentam alta resistência à oxidação, aliada a ductilidade, boa soldabilidade e um bom desempenho em uma ampla faixa de temperaturas ⁽⁴⁾⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾. Sendo assim, são muito usados, por exemplo, na produção de tubos expostos a ciclagem térmica ⁽⁸⁾. Entretanto, a durabilidade destes aços fica comprometida quando os mesmos são submetidos a ciclagens térmicas. Os ciclos térmicos geram trincas e desprendimento das camadas de óxidos protetores, facilitando a corrosão e limitando a utilização dos aços inoxidáveis austeníticos.

Sabe-se que é possível interferir nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos alterando-se a composição química e também interferindo na

velocidade de resfriamento desse aço, uma vez que este passo é decisivo na microestrutura resultante da solidificação ^{(1) (9-15)}. O aço inoxidável austenítico neste trabalho foi submetido a uma mudança em sua composição química.

A adição de elementos terras raras, encontrados na série dos lantanídeos da tabela periódica, à composição química dos aços inoxidáveis austeníticos auxilia a camada protetora a não romper quando o material for submetido à ciclagem térmica. Na liga estudada, adicionou-se o elemento Cério (Ce) formando-se então um aço inoxidável austenítico microligado ao cério; onde o termo "microligado" refere-se ao fato de que o Cério é um elemento de liga adicionado em pequena quantidade (usualmente em um teor inferior a 0,15%)⁽¹⁶⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos microligados são destinados à aplicações onde a soldabilidade e resistência a corrosão são características importantes. Dessa forma, este trabalho pretende estudar a resistência à oxidação ao ar em altas temperaturas de juntas soldadas (regiões naturalmente fragilizadas devido a alteração microestrutural e formação de óxidos ⁽¹⁷⁾ de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério obtidas através do processo de soldagem MIG/MAG utilizando diferentes gases de proteção.

Para o estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas das juntas soldadas realizou-se ensaios em diferentes temperaturas e posteriormente analisou-se a camada de óxido formada por meio de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas à base de ferro com adições de cromo acima de 12% em peso e várias categorias apresentam a adição de outros elementos de liga como níquel, molibdênio, manganês, nitrogênio, entre outros. Esses aços apresentam uma boa 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 , como pode ser visto na Figura 1. Observa-se que quando atinge-se 12-14% de cromo, a corrosão é praticamente desprezível na atmosfera⁽¹⁸⁾.

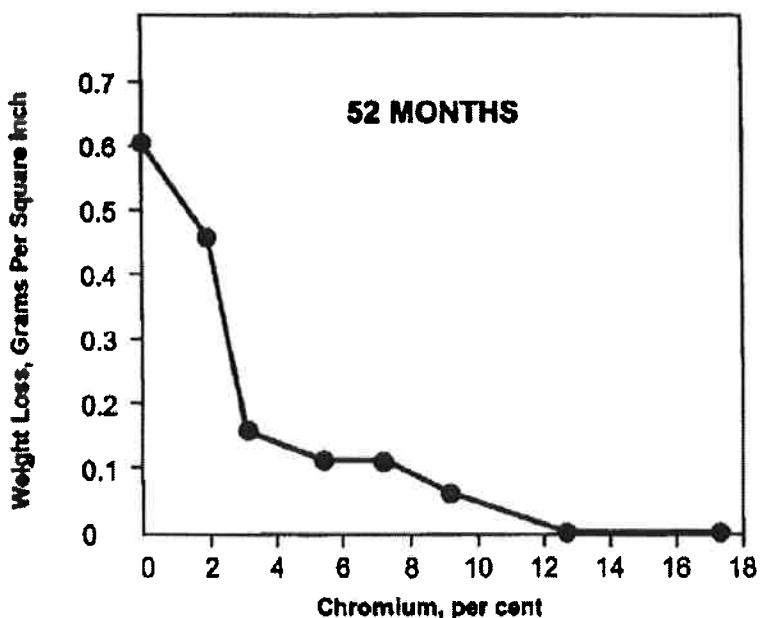


Figura 1 – Comparação do ganho de massa de um aço ao ar com o acréscimo de cromo⁽¹⁸⁾.

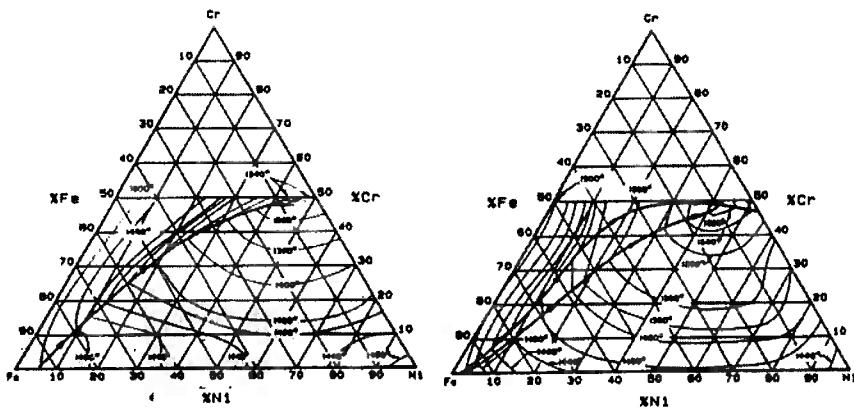
Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura à temperatura ambiente sendo agrupados em cinco grupos: martensíticos, ferríticos, austeníticos, ferrítico-austeníticos (duplex) e os endurecíveis por precipitação.

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, além da boa soldabilidade⁽¹⁸⁾.

2.1.1. Diagramas de Equilíbrio e Modos de Solidificação dos Aços Inoxidáveis:

Os principais elementos dos aços inoxidáveis austeníticos são ferro, cromo e níquel. O conhecimento do sistema Fe-Cr-Ni é, portanto, 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 (19).



a) Projeção das isotermas Liquidus b) Projeção das isotermas solidus

Figura 2 – Isotermas do sistema ternário Fe-Cr-Ni (9) (16) (19).

Ao observarmos o diagrama fica claro que nas ligas ricas em cromo, a solidificação se inicia com a formação de ferrita δ , que é CCC e ferromagnética. Já nas ligas ricas em níquel, a primeira fase a solidificar é a austenita γ , que é CFC e paramagnética. Deve-se destacar que adições de elementos de liga tais como molibdênio e silício, que são encontradas nos inoxidáveis austeníticos, reduzem o campo da austenita; ao contrário do manganês e o níquel, que quando adicionados favorecem a formação da austenita e a estabilizam na temperatura ambiente. A Figura 3 ilustra o efeito da adição de níquel em ligas Fe-Cr em determinadas temperaturas.

Effect of Nickel Addition to Fe-Cr Alloys

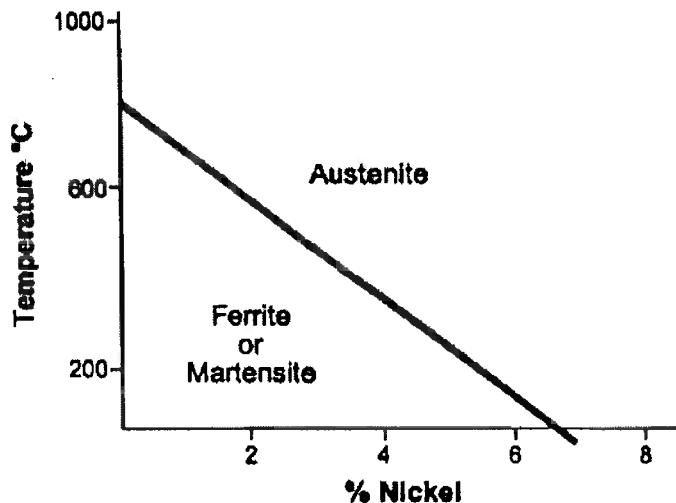


Figura 3 – Efeito da adição de níquel em ligas Fe-Cr em diversas temperaturas ⁽¹⁸⁾.

A Figura 4 apresenta, tridimensionalmente, a região bifásica $\gamma + \delta$ no sistema ternário Fe-Cr-Ni.

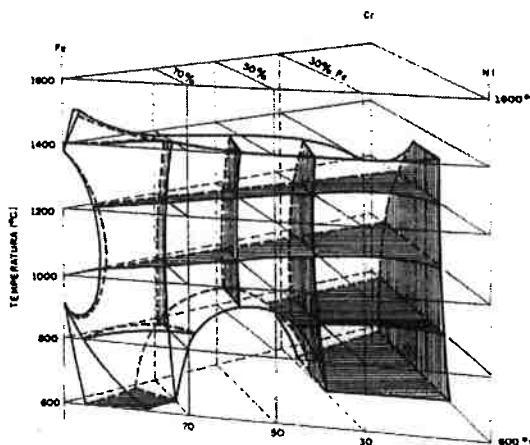


Figura 4 - Região bifásica $\gamma + \delta$ no sistema ternário Fe-Cr-Ni ^{(10) (19)}.

Para a maioria dos aços inoxidáveis, os teores de Cr e Ni somados situam-se entre 20 a 30 %. A Figura 5 mostra, esquematicamente, as seções de concentrações no sistema ternário Fe-Cr-Ni para teores de 70 e 78% de ferro com solidificação eutética e peritética.

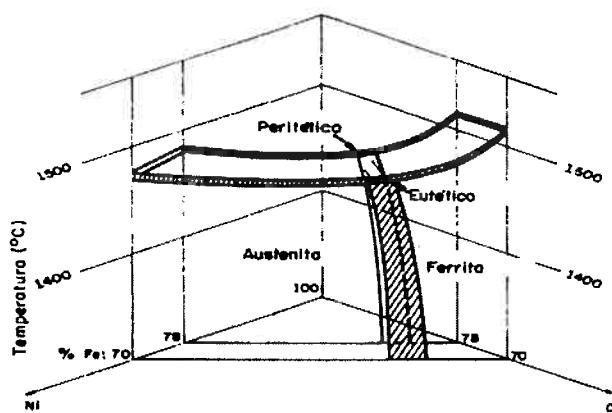


Figura 5 - Corte de concentração no sistema ternário Fe-Cr-Ni para teores de 70% e 78% de ferro base (11) (19).

Para melhor visualização da sequência de solidificação bem como das transformações de fase no estado sólido é conveniente o uso de diagramas pseudo-binários, ou seja, seções verticais do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A Figura 6 apresenta uma seção vertical fixando o teor de ferro em 70%. Com o auxílio de diagramas deste tipo, é possível classificar diferentes tipos de sequências de solidificação em função da variação da composição química.

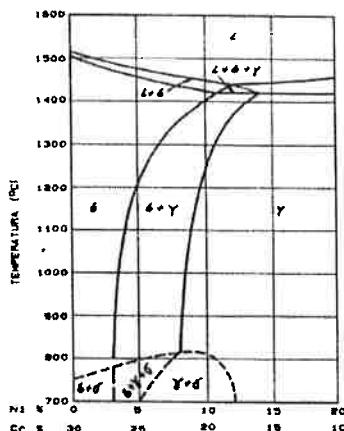


Figura 6 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para 70 % Fe (13) (19).

O diagrama pseudo-binário Cr-Ni (Figura 7) para um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 308 foi apresentado em uma das literaturas⁽⁹⁾ e contribui para a compreensão do sistema Fe-Cr-Ni.

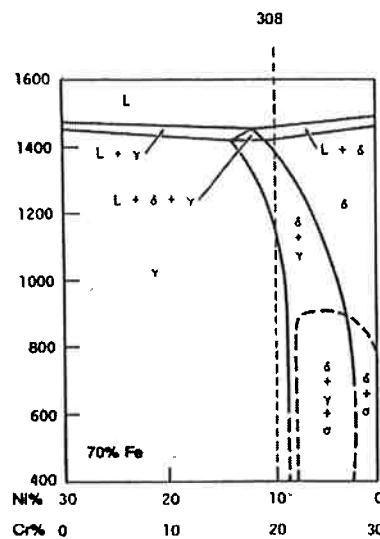


Figura 7 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni para AISI 308 ⁽⁴⁾.

Deve-se destacar também que para certas composições de ligas do sistema ternário Fe-Cr-Ni, a temperaturas abaixo de 960°C, torna-se termodinamicamente viável a formação de fase σ (sigma), a qual causa grande endurecimento do material além de comprometer propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

Nos diagramas pseudo-binários apresentados nas Figuras 6 e 7 acima, observa-se uma diferença nos tamanhos e formatos dos campos onde a fase σ aparece como termodinamicamente viável.

Durante o resfriamento, a cinética de formação de fase σ no sistema Fe-Cr-Ni é, normalmente, lenta. Isto se explica pelo fato do cromo, um átomo substitucional, difundir-se lentamente pelo ferro durante o resfriamento sendo que o tempo a temperaturas entre 900 e 800 °C é insuficiente para que se atinja o equilíbrio. Todavia, se estes aços forem utilizados durante um longo tempo a altas temperaturas pode haver difusão suficiente para que se forme fase σ e, consequente, prejuízo às propriedades do material.

2.1.2. Principais Variáveis que Influenciam a Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austeníticos:

- Composição Química:

Como já foi citado anteriormente, além do ferro, cromo e níquel, os aços inoxidáveis têm em sua composição outros elementos químicos que podem estabilizar a ferrita e a austenita. Levando em conta os seus efeitos ferritizantes e austenitizantes, agrupou-se estes elementos em duas expressões denominadas: expressão de cromo equivalente e expressão de níquel equivalente (Equações 1 e 2) ⁽¹²⁾. Além disso, um diagrama foi proposto e é apresentado na Figura 8. Tal diagrama foi determinado experimentalmente com o objetivo de prever-se o teor de ferrita delta em soldas de aços inoxidáveis.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (12) \quad (\text{Equação 1})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N \quad (12) \quad (\text{Equação 2})$$

Outras expressões foram propostas na literatura para o cálculo do cromo equivalente e do níquel equivalente, tais expressões incorporaram outros elementos de liga utilizando diversas condições de solidificação e diferentes composições ^{(1) (4) (9) (14-15) (19) (20-22)}.

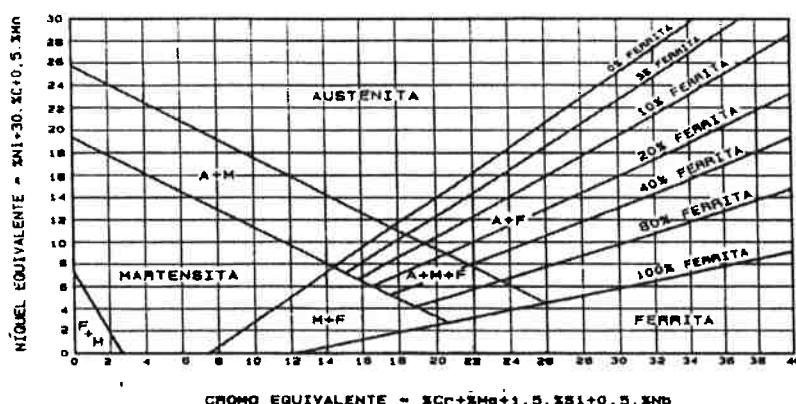


Figura 8 – Diagrama de Schaeffler ^{(6) (9) (12)}.

Uma primeira grande alteração inclui o efeito austenitizante do nitrogênio ⁽²³⁾. Deve-se levar em conta as condições de solidificação, já que isso influencia nos fatores dos elementos das expressões de cromo e níquel equivalentes. Alguns elementos que não são usualmente considerados podem passar a influenciar nas expressões quando se trata de diferentes modos de solidificação.

Tendo-se como exemplo um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 316, que se solidifica por meio de uma solidificação ferrítica-austenítica, alguns autores ⁽¹²⁾ mostraram que ao adicionar carbono e nitrogênio no aço a fração de

ferrita δ primária diminui até que seja possível a formação da austenita primária. Dessa maneira, existe, portanto, um valor de carbono equivalente a partir do qual o modo de solidificação do aço pode mudar. Na Figura 9 observa-se a variação da fração de ferrita primária em função do carbono equivalente.

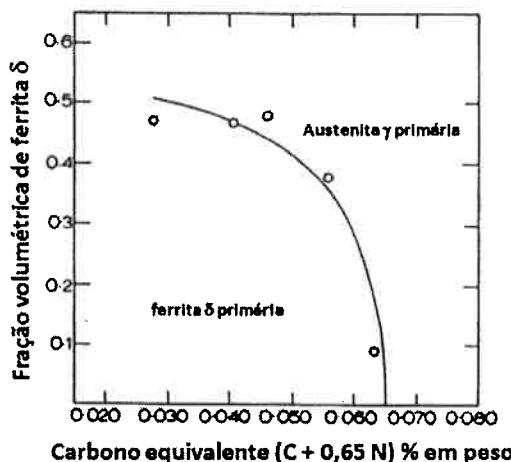


Figura 9 - Fração de ferrita primária em função do C_{eq} ⁽¹²⁾.

Assim, uma nova expressão de cromo e níquel equivalente foi proposta. Nessa nova relação, colocou-se o efeito do nitrogênio e do carbono para o níquel e do titânio para o cromo⁽¹²⁾.

Para que se pudesse prever o modo de solidificação de aços inoxidáveis por meio das expressões de cromo e níquel equivalentes reformuladas⁽¹²⁻¹³⁾, rearranjou-se os resultados obtidos em diversos trabalhos^{(14) (24-29)} que consideravam diferentes velocidades de solidificação. Dessa forma, quando a relação C_{eq}/Ni_{eq} for menor do que 1,5, a solidificação poderá ser austenítica ou austenítica-ferrítica. Quando a relação C_{eq}/Ni_{eq} estiver entre 1,5 e 2,0 a solidificação será ferrítica-austenítica. E, por fim, quando a relação C_{eq}/Ni_{eq} for maior do que 2, a solidificação será ferrítica.

b) Velocidade de Resfriamento:

Tão importante como a composição do aço, a velocidade de resfriamento é decisiva na microestrutura resultante da solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos^{(1) (9-15)}.

Os processos de solidificação podem ser divididos em processos tradicionais, cujas velocidades se encontram na faixa de 10^{-6} K/s e 10^3 K/s, e processos de solidificação rápida com velocidades entre 10^3 K/s e 10^9 K/s ⁽¹⁾⁽¹⁰⁾.

Nos processos de solidificação rápida ocorrem significantes modificações microestruturais. Dentre elas podemos citar: redução da segregação química no produto solidificado, tamanho de grão ultrafino, formação de novas fases metaestáveis cristalinas e vítreas e, finalmente, um aumento da solubilidade além dos teores de equilíbrio no estado sólido devido ao pouco tempo disponível para o processo de difusão resultando na formação de soluções sólidas metaestáveis supersaturadas.

A Figura 10 apresenta as alterações no diagrama de Schaeffler propostas por alguns autores ⁽³⁰⁾ que evidenciam aumento do campo austenítico com ultra-rápidas velocidades de resfriamento.

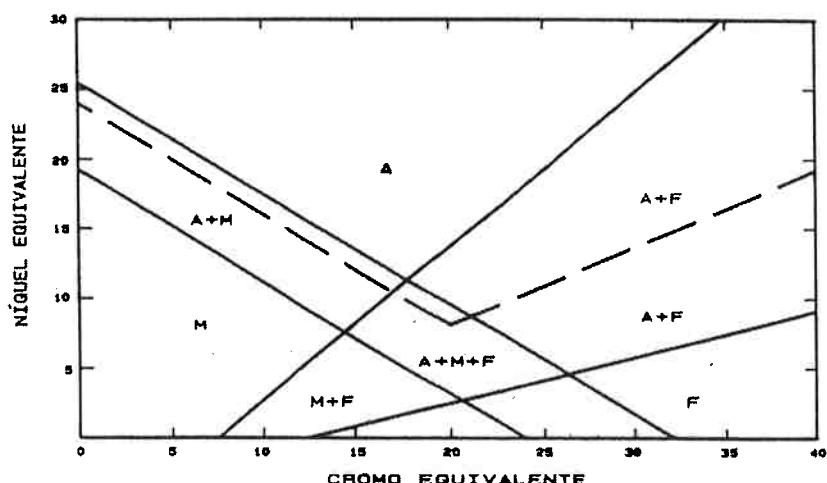


Figura 10 - Diagramas de Schaeffler modificado para velocidades de resfriamento de cerca de 106 K/s ⁽¹⁰⁾⁽³⁰⁾.

Em trabalhos realizados com um aço AISI 304 (18,5%Cr - 8,8%Ni) que solidifica do modo ferrítico-austenítico, concluiu-se que para velocidades médias de resfriamento, o aumento da velocidade de resfriamento de 10 K/s para 10^3 K/s aumenta o teor de ferrita primária na liga ⁽²⁹⁾.

Na solidificação de um aço AISI 310 (26,7%Cr - 21,5%Ni), a qual é do tipo austenítica, 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 ⁽⁹⁾.

2.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos Microligados ao Cério (Ce)

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados na indústria devido à boa resistência à corrosão, boa soldabilidade e elevada tenacidade. Contudo, pode-se melhorar algumas propriedades desses aços com a adição de elementos de terras raras.

A adição de cério a aços inoxidáveis austeníticos contribui para o aumento da resistência das camadas protetoras de óxidos em operações que sofram com a ciclagem térmica.

2.3. Processo de Soldagem MIG

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+). 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.

2.3.1. Consumíveis de Soldagem

Os consumíveis utilizados no processo de soldagem MIG são desenvolvidos em forma de arame e acondicionados em bobinas. A composição química do eletrodo deve ser a mais próxima possível do metal base, uma vez que essa composição determina o metal fundido no momento da soldagem e, por sua vez, determinará as características das juntas soldadas. É válido ressaltar que os gases de proteção também devem ser adequados a composição do arame.

A AWS (American Welding Society) classifica os consumíveis de acordo com o processo e o metal de base.

2.3.2. Gases de Proteção

Os gases de proteção são necessários para proteger a poça de fusão da atmosfera oxidante. Tais gases influenciam as características do arco, na

transferência de metal, na penetração da solda, na morfologia do cordão de solda, na velocidade de soldagem e nos custos do processo.

Utiliza-se geralmente gases inertes como argônio e hélio. Todavia, a adição de alguns gases ativos como CO₂, por exemplo, auxilia a estabilizar o arco de solda e a transferência de metal para a junta na soldagem de metais ferrosos.

2.4. Oxidação

A oxidação é uma reação do tipo Arrhenius, ou seja, termicamente ativada. A Equação de Arrhenius permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura. É uma equação bastante utilizada na cinética química, onde é utilizada também para a determinação da energia de ativação de reações.

A Equação de Arrhenius é determinada por:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

k = constante de velocidade;

A = constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato);

E_a = Energia de ativação;

R = constante dos gases;

T = temperatura;

Escrevendo a expressão utilizando-se logaritmo natural, temos:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 4})$$

Neste caso, a utilização do expoente neperiano não é necessária para a equação. Esta expressão é mais simples para se trabalhar numericamente. Nesta situação, podemos expressar o logaritmo natural de K em função de 1/T em um plano cartesiano. Como resultado, o coeficiente angular da própria reta determina a energia de ativação.

Conforme explicado anteriormente, a cinética de oxidação em altas temperaturas é, portanto, mais rápida.

As camadas de óxidos superficiais podem ser contínuas ou descontínuas. As contínuas, como é o caso da cromita (Cr_2O_3) representam barreiras para que o oxigênio da atmosfera oxide o metal de base. Dessa forma, camadas de óxidos protetivas como é o caso da cromita (Cr_2O_3), alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) impedem a reação entre o Ferro (Fe) e o Oxigênio (O).

Já as camadas de óxidos descontínuas, como é o caso da hematita (Fe_2O_3), são porosas, possibilitando a passagem de oxigênio da atmosfera e, consequentemente, a reação com o Fe.

2.5. Sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos

Entende-se por "sensitização" nos aços inoxidáveis a formação de carbonetos de cromo, gerados a partir da combinação do cromo com o carbono livre nos aços; estes carbonetos precipitam nos contornos de grão e empobrecem a matriz em cromo, prejudicando a formação da camada passiva rica em óxidos de cromo e favorecendo a corrosão intergranular.

Tal fenômeno ocorre quando os aços Fe-Cr-Ni são submetidos a temperaturas entre 450 °C e 850 °C, por tempo suficiente para que ocorra a precipitação de carbonetos de cromo ⁽³¹⁾, há de se considerar que o tempo no intervalo de temperatura crítica é fator preponderante uma vez que em altas temperaturas a difusão é favorecida e há migração de átomos ao longo dos contornos de grão. Tratamentos térmicos ou soldagem, na faixa de temperatura crítica contribui para que a sensitização ocorra.

A sensitização torna-se mais intensa conforme o teor de carbono no aço aumenta ou quanto mais tempo o material permanecer na temperatura crítica. Pode-se afirmar que qualquer construção soldada provocará alguma sensitização nos aços inoxidáveis com teor normal de carbono (até 0,08% C) ⁽³¹⁾. É válido ressaltar que a precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos nos aços inoxidáveis não provocará corrosão sem que haja um meio agressivo, uma vez que muitos desses aços são utilizados onde a resistência total à corrosão não é requerida ⁽³²⁾.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo comparativo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas das juntas soldadas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério por meio do processo de soldagem MIG/MAG com diferentes gases de proteção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação das amostras

4.1.1. Descrição da liga utilizada

No desenvolvimento do trabalho utilizou-se um aço austenítico microligado ao Cério 253MA® desenvolvido pela empresa Sandvik e Outokumpu. O Cério contribui para a resistência das camadas superficiais de óxidos protetores quando estas são submetidas à ciclagem térmica. A Tabela 1 contém a composição química do aço inoxidável austenítico A253MA®⁽²⁰⁾.

Tabela 1 - Composição química nominal do aço inoxidável austenítico microligado ao cério 253MA®⁽²⁰⁾.

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

4.1.2. Processo de soldagem e preparação dos corpos de prova

Na soldagem dos corpos de prova utilizou-se o processo MIG (*Metal Inert Gas*) com parâmetros de soldagem conforme a Tabela 2. O processo consiste num processo de soldagem a arco com um eletrodo consumível em forma de arame. Neste processo são utilizados gases inertes para proteger da poça de fusão da atmosfera oxidante, como o Argônio (Ar), Hélio (He) ou uma mistura destes.

Tabela 2– Parâmetros de soldagem do processo MIG/MAG utilizados na preparação dos corpos de prova.

Parâmetros de soldagem	
Vazão de gás de proteção	20 L/min
Tensão	19-22 Volts
Corrente	150-200 Ampéres
Velocidade de soldagem	240-300 mm/min

Na soldagem do aço inoxidável austenítico 253MA®, a Sandvik sugere que a composição do gás de proteção seja 100% Ar para o modo de transferência do tipo "Spray" e uma mistura de 75% He e 25% Ar para o modo de transferência globular⁽²⁰⁾. Além das especificações para os gases de proteção, a Sandvik desenvolveu o arame sólido Sandvik 22.12.HT para ser utilizado como consumível na soldagem do aço inoxidável 253MA®, o arame possui composição química compatível com a do metal base (Tabela 3)⁽²¹⁾.

Tabela 3 - Composição química nominal do consumível Sandvik 22.12. HT- Composição química nominal do consumível Sandvik 22.12. HT⁽²¹⁾.

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 a soldagem dos corpos de prova, o eletrodo consumível indicado foi utilizado. Contudo, alterações na composição dos gases de proteção foram feitas com relação àquelas recomendadas. Assim, nomeou-se os corpos de prova conforme a composição do gás de proteção como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 – Corpo de prova e composição do gás de proteção utilizado em sua soldagem.

Corpo de prova	Composição do gás de proteção
253MA (metal base)	-
253MA - 0	100%Ar
253MA - 2	Ar + 2% CO ₂
253MA - 4	Ar + 4% CO ₂
253MA - 20	Ar + 20% CO ₂

O metal base utilizado na produção das amostras foram chapas de aço inoxidável austenítico AISI 304L com 6 mm de espessura, cortadas nas dimensões 70 x 50 (mm) como pode ser observado na Figura 11.



Figura 11 - Esquema da confecção dos corpos de prova soldados através de processo de soldagem MIG/MAG.

As dimensões dos corpos de prova seguindo a Figura 11 foram:

Comprimento do depósito: >50 mm

Altura do depósito: >20 mm

Largura do depósito: >30 mm

Quantidade de camadas depositadas: > 5.

A Figura 12 mostra como ficaram os corpos de prova soldados.

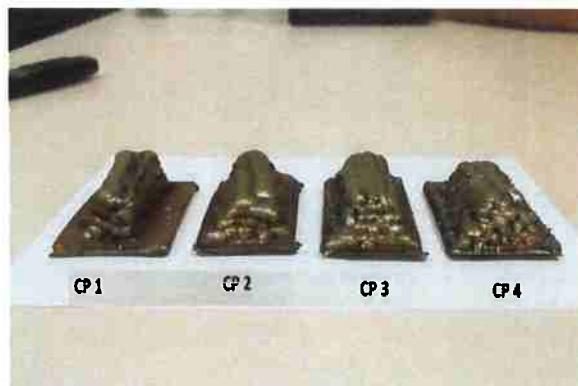


Figura 12 – Corpos de prova soldados seguindo os parâmetros de confecção descritos na Figura 11.

4.1.3. Corte das amostras

As amostras que foram utilizadas nos ensaios de oxidação foram obtidas por meio de cortes de corpos de prova de um tubo do metal base (253MA) desenvolvido pela empresa Sandvik e também a partir dos corpos de prova soldados através do processo MIG/MAG utilizando-se diferentes gases de proteção.

Os corpos de prova foram inicialmente cortados utilizando-se um "cut-off". Para os ensaios de oxidação ao ar em altas temperaturas, objetivou-se as regiões centrais dos corpos de prova já cortados como mostra a Figura 13. A Figura 14 ilustra como ficaram os corpos de prova após os cortes serem feitos.

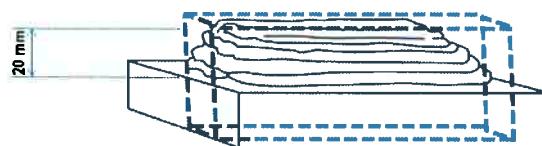


Figura 13 – Região alvo de um corpo de prova soldado para a retirada das amostras para os ensaios de oxidação ao ar em altas temperaturas.



Figura 14 – Corpo de prova cortado conforme o indicado na Figura 13.

As regiões centrais dos corpos de prova soldados e cortados foram usinadas e retirou-se lâminas dos metais depositados a aproximadamente 20 mm do metal base. Por fim, utilizou-se um equipamento de corte da marca Isomet, modelo Precision Saw 1000 e disco de diamante para obter amostras com espessuras de aproximadamente 1 mm.

4.1.4. Furação das amostras

As amostras foram furadas para que pudessem ser fixadas à haste da balança termogravimétrica. Para tal, utilizou-se uma furadeira de bancada de marca Dremel (modelo 395, tipo 5) e brocas de 1 mm de diâmetro.

4.1.5. Polimento.

Os corpos de prova foram submetidos ao polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 *mesh*) a fim de padronizar o acabamento superficial das amostras.

4.1.6. Medição da área das amostras

As espessuras e dimensões das amostras foram determinadas com o auxílio de um micrômetro. Essas medições tornaram possível a padronização dos ensaios de oxidação e a obtenção dos valores de ganho de massa por unidade de área.

4.1.7. Limpeza

Antes do início dos ensaios de oxidação e observações no microscópio eletrônico de varredura (MEV), todas as amostras foram limpas com álcool e, posteriormente com acetona em aparelho de ultrassom.

4.2. Ensaios de oxidação.

Os ensaios de oxidação foram realizados utilizando-se uma balança termogravimétrica da marca Setaram. Esta balança permitiu uma pesagem contínua das amostras em função da temperatura e do tempo de ensaio.

Os ensaios duraram 24 horas para cada temperatura, foram isotérmicos e realizados ao ar nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C. A partir dos dados coletados foi possível relacionar o ganho de massa das amostras com o tempo de ensaio sabendo que a temperatura manteve-se constante durante todo o processo.

4.3. Difratometria de raios-X.

A análise por difratometria de raios-X permite a identificação das fases presentes nas camadas oxidadas das diferentes amostras ensaiadas. Assim, após o ensaio de oxidação, as amostras foram acondicionadas em saquinhos plásticos e levadas para análise até o difratômetro de raios X de bancada da marca Rigaku, modelo Miniflex300, com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Os dados obtidos a partir da difratometria foram analisados com o auxílio do software PDLX2 e assim foi possível identificar as fases presentes na camada oxidada em frações volumétricas maiores do que 5%, uma vez que frações volumétricas menores do que 5% dificilmente são detectadas por essa técnica.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura

Para uma melhor identificação das fases presentes nas camadas oxidadas, todas as amostras (sem recobrimento) foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Phenon World, modelo ProX, operado com tensão de aceleração de feixe de elétrons de 20 KV.

As imagens foram obtidas operando-se o MEV no modo BSE (elétrons retro-espalhados) e percorrendo-se a superfície das amostras a fim de identificar fases distintas na camada oxidada. Além das imagens, a técnica permitiu avaliar qualitativamente a composição química dos óxidos formados durante os ensaios de oxidação utilizando-se a análise EDS.

4.5. Embutimento das amostras

Após uma primeira análise das amostras oxidadas no MEV, as amostras foram cortadas na direção transversal e embutidas em resina de cura a frio (Figura 15), o que permitiu uma melhor observação das fases presentes nas camadas oxidadas e também de precipitados em contornos de grão para as diferentes ligas ensaiadas nas diversas temperaturas de oxidação.



**Figura 15 - Amostras de 253MA ensaiadas a 900, 1000 e 1100 °C
embutidas em resina de cura frio.**

4.6. Polimento das amostras embutidas

Após o embutimento foi empregado o polimento metalográfico convencional utilizando-se lixas de alumina com granulometria de 180, 220, 320, 400 e 600 mesh. Não foi aplicado nenhum tipo de polimento com pasta de diamante para evitar o desprendimento das camadas de óxidos formadas. Alguns riscos provenientes do lixamento feito com a lixa de 600 mesh podem continuar nas amostras, contudo, estes riscos não interferem em nada nas micrografias, uma vez que não podem ser observados no MEV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição química das juntas soldadas

Após o processo de soldagem fez-se uma análise química das juntas soldadas a fim de que se pudesse avaliar a variação do teor de alguns elementos nessas juntas conforme alterou-se o gás de proteção. A variação mencionada pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composições químicas do aço laminado 253MA, do consumível 22.12 HT e dos corpos de prova soldados.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Ce	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr/Ni	C _{eq}
253MA	0,072	1,58	0,62	0,023	0,000	20,92	10,84	0,160	0,05	23,29	18,11	1,29	0,176
22.12 HT	0,068	1,58	0,52	0,016	0,000	20,90	10,17	0,170	0,03	23,27	17,57	1,32	0,179
253MA-0	0,059	1,51	0,50	0,016	0,000	20,12	10,31	0,172	0,03	22,39	17,49	1,28	0,171
253MA-2	0,069	1,45	0,48	0,016	0,000	20,10	10,33	0,166	0,03	22,28	17,62	1,26	0,177
253MA-4	0,072	1,38	0,46	0,016	0,000	20,10	10,32	0,162	0,03	22,17	17,57	1,26	0,177
253MA-20	0,093	1,36	0,45	0,016	0,000	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 ⁽¹²⁾

*Ni_{eq}=%Ni+0,5%Mn+30%C+30%N ⁽¹²⁾

*Ce_{eq} = %C + 0,65%N ⁽¹²⁾

De acordo com a tabela, observa-se que cada junta apresenta uma composição química diferente, tal diferença é provocada pela diferença no teor de CO₂ em cada uma delas, considerando que o arame consumível utilizado na soldagem é o mesmo para todas. Nota-se um aumento do carbono e níquel equivalentes ao passo que o cromo equivalente diminuiu conforme aumenta-se a quantidade de CO₂ no gás.

5.2. Ensaios de oxidação.

Combinando os dados gerados pela balança termogravimétrica (ganho de massa e tempo de ensaio) foram feitas figuras que expressam o ganho de massa das amostras em função do tempo.

A partir das figuras geradas é possível observar que houve um ganho de massa conforme a temperatura foi aumentada, ou seja, a formação da camada

de óxidos na superfície da amostra foi favorecida pelo aumento da temperatura. Tal afirmação pode ser observada pela análise das Figuras 16, 17, 18, 19 e 20.

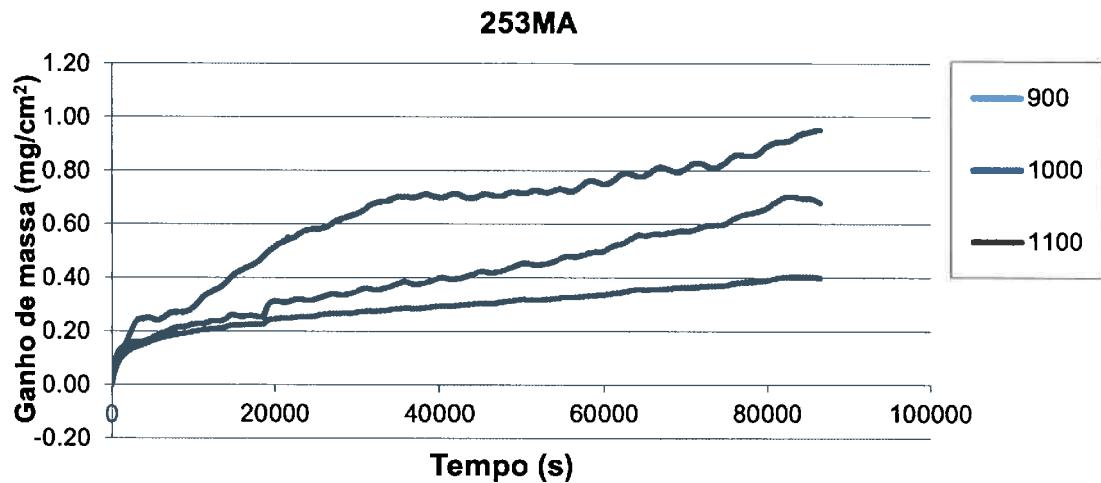


Figura 16 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.

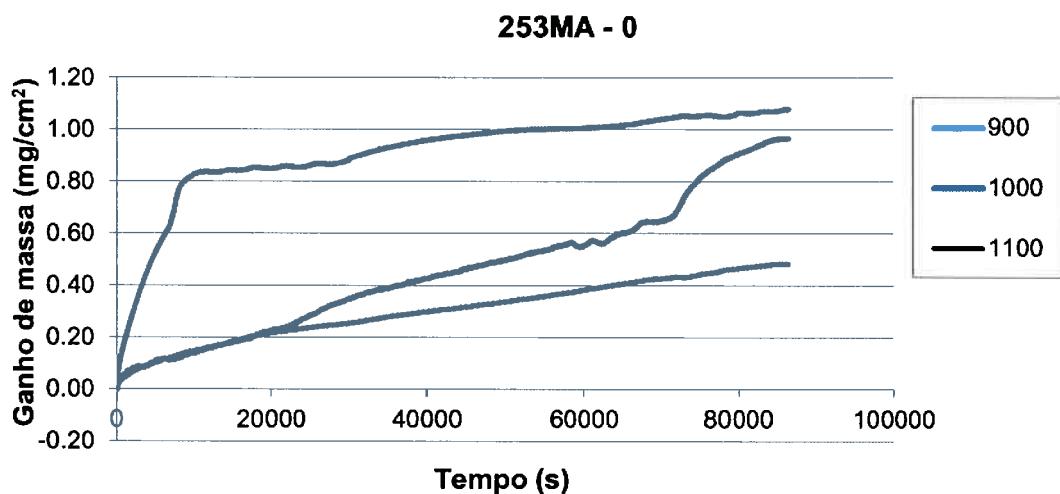


Figura 17 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-0 soldadas com 100% Ar e oxidadas isotermicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.

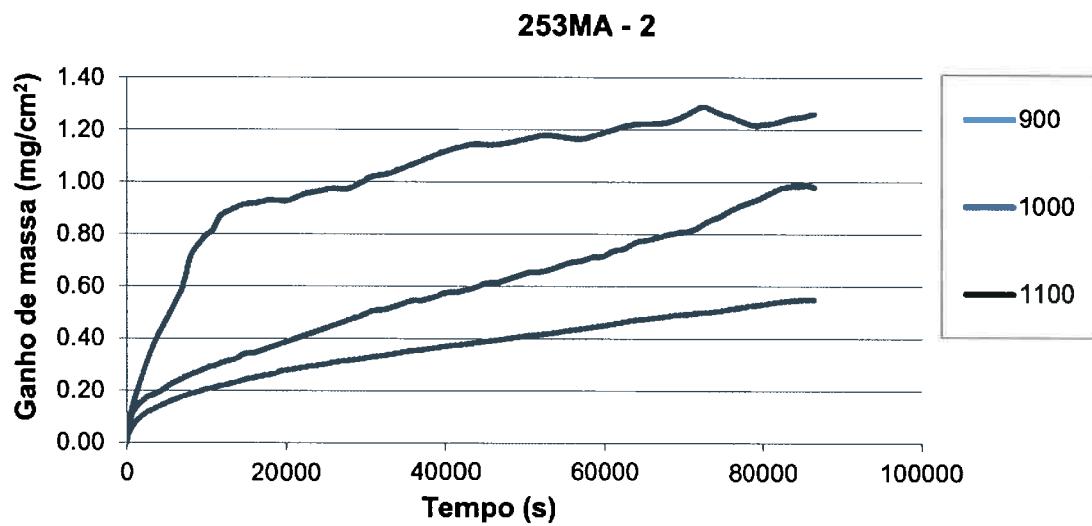


Figura 18 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-2 soldadas com 98% Ar + 2% CO₂ e oxidadas isoteradicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.

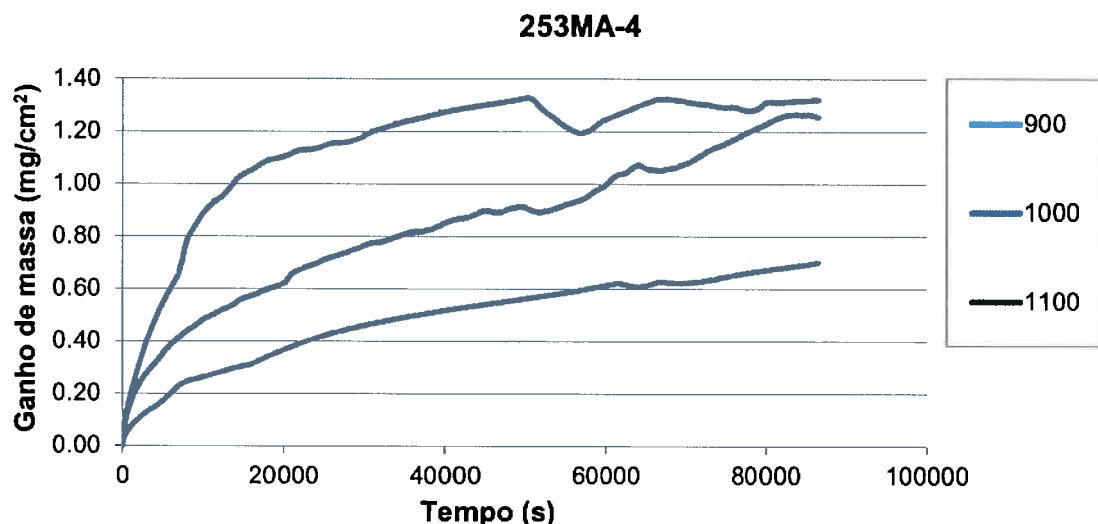


Figura 19 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-4 soldadas com 96% Ar + 4% CO₂ e oxidadas isoteradicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.

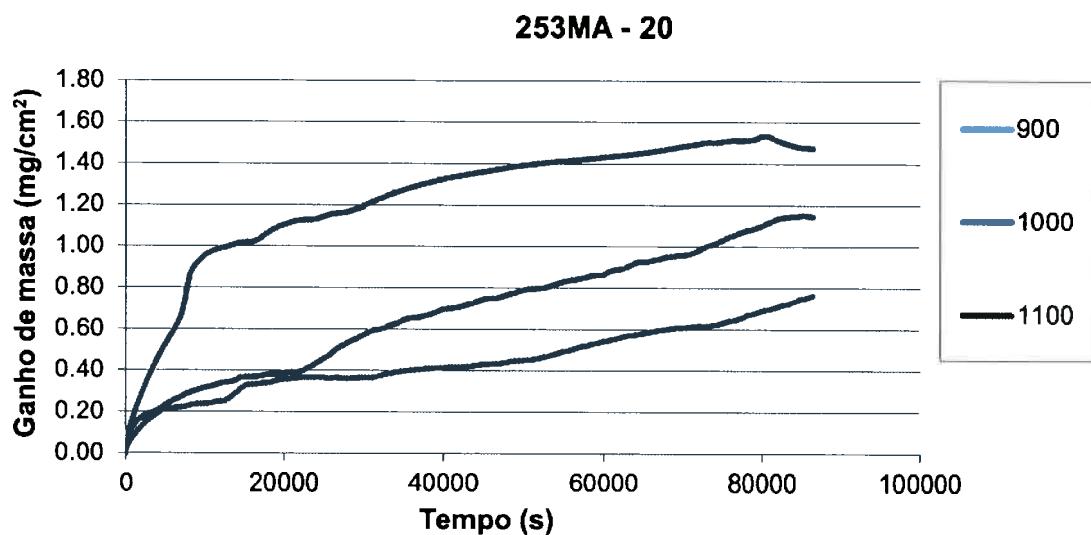


Figura 20 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA-20 soldadas com 80% Ar + 20% CO₂ e oxidadas isoteradicamente ao ar a 900, 1000 e 1100 °C.

Além do ganho de massa favorecido pelo aumento da temperatura, observa-se uma certa influência da composição do gás de proteção na oxidação das amostras. As amostras que foram soldadas com uma quantidade maior de CO₂ (4% e 20%) foram as amostras que mais ganharam massa, ou seja, oxidaram mais, tal afirmação pode ser comprovada a partir da análise das Figuras 21, 22 e 23 abaixo.

Quanto maior a concentração de CO₂ no gás de proteção, menor é o teor de cromo e silício no metal depositado. Assim, as amostras soldadas com uma quantidade maior de CO₂ no gás de proteção possuem uma menor resistência à oxidação no metal depositado; uma vez que o CO₂ decompõe-se em O₂ e CO e o gás oxigênio combina-se ao cromo e ao silício.

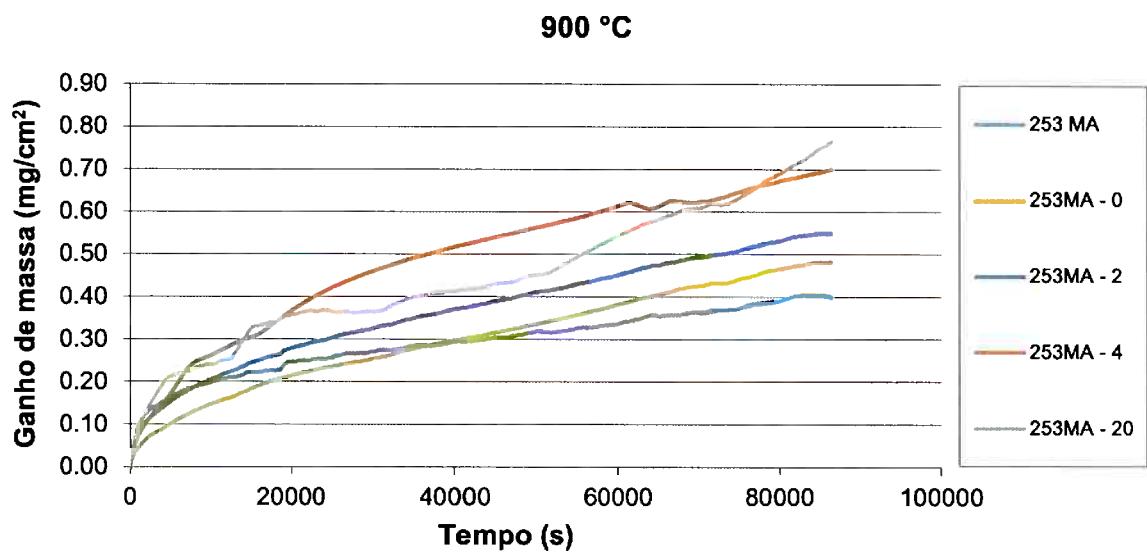


Figura 21 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA soldadas com diferentes gases de proteção e oxidadas isotermicamente ao ar a 900 °C.

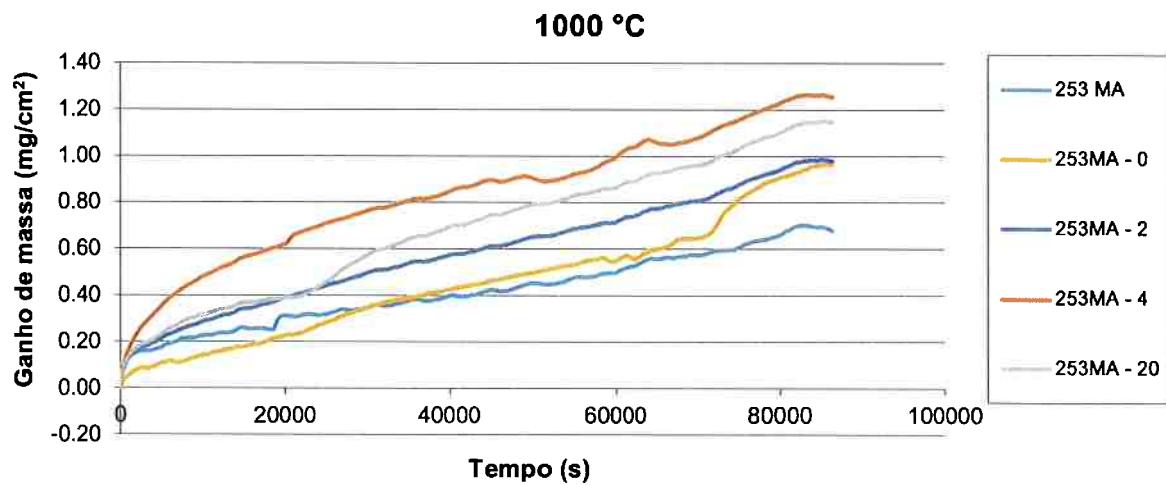


Figura 22 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA soldadas com diferentes gases de proteção e oxidadas isoteradicamente ao ar a 1000 °C.

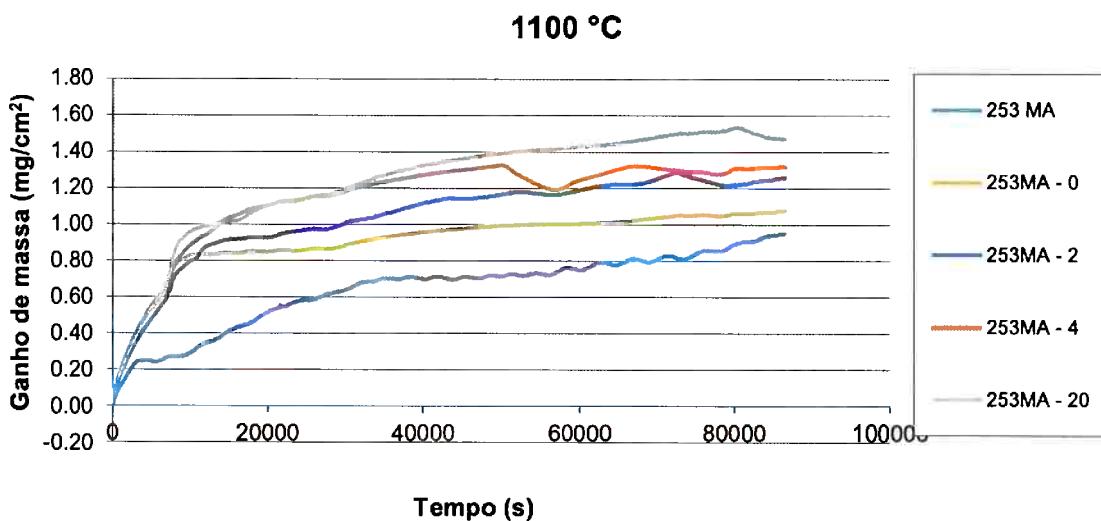
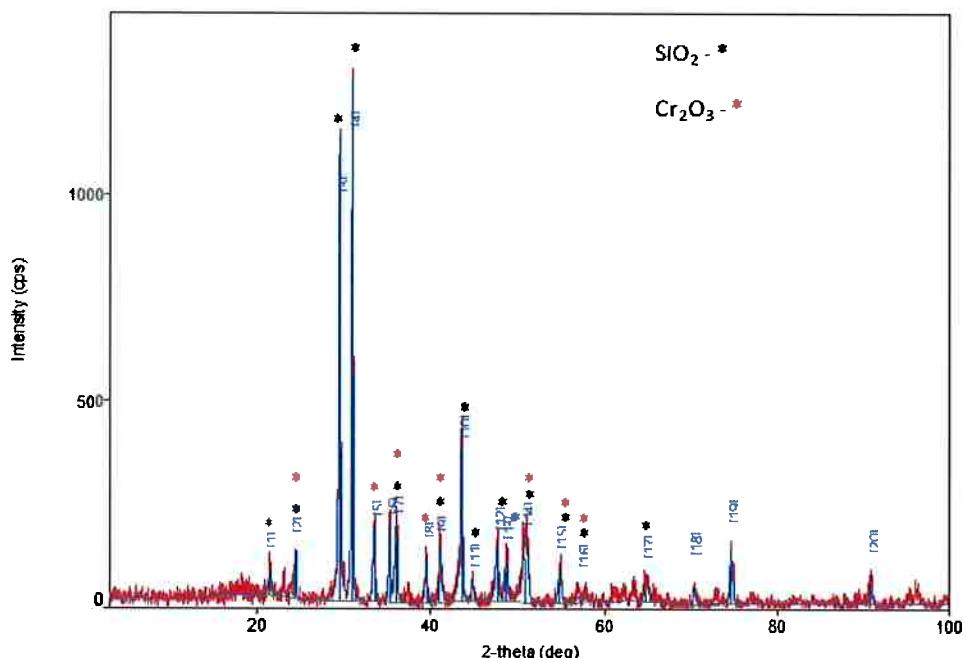


Figura 23 – Variação do ganho de massa em função do tempo para amostras de 253MA soldadas com diferentes gases de proteção e oxidadas isoteradicamente ao ar a 1100 °C.

5.3. Difratometria de raios-X.

A interpretação dos difratogramas foi feita com a ajuda do programa PDXL2 e permitiu que as fases presentes na amostra em frações volumétricas maiores que 5% fossem detectadas. Dessa forma, analisando os dados observou-se que houve a formação de óxidos de cromo (Cr_2O_3 - cromita), silício (SiO_2 - sílica) como pode ser visto no espectro de difração de raios-X da amostra 253MA - 2 ensaiada a 1100°C durante 24 horas (Figura 24).

Os espectros de difração de raios-X encontrados para as demais amostras assemelham-se ao da Figura 24; assim, pode-se concluir que os óxidos de silício e cromo foram encontrados em todas as amostras nas diferentes temperaturas de ensaio.



**Figura 24 – Espectro de difração de raios-X da amostra 253MA – 2
ensaizada a 1100 °C.**

5.4. Microscopia eletrônica da varredura.

As amostras foram observadas no MEV sem recobrimento e as micrografias foram feitas de forma que toda a amostra fosse percorrida.

Percorrendo a amostra 253MA (amostra obtida a partir do corte de um tubo do aço 253MA) ensaiada a 900 °C, em algumas das micrografias (Figura 25), nota-se duas regiões: uma delas mais clara e outra aparentemente formada por grânulos e mais escura. A análise por EDS em toda a região capturada pela micrografia indicou a presença dos elementos de liga: Fe, Cr e Si; além dos elementos de liga, um pico correspondente ao oxigênio também foi observado. Esse pico correspondente ao oxigênio indica que houve a formação de óxido na superfície da amostra. Realizando-se uma análise por EDS pontual na região mais clara, o pico de ferro aparece bem definido e se sobressai em comparação com os outros e, além disso, não foi detectada a presença de oxigênio, o que indica que houve pouca ou nenhuma oxidação na região mais clara, ou seja, a camada de óxido se desprendeu nesse local. Já na análise por EDS feita pontualmente na região mais escura, picos de cromo e oxigênio bem definidos foram detectados, indicando que houve a formação de óxido de cromo na superfície oxidada. Esse resultado está de acordo com o que foi observado nos ensaios de difração de raios-X.

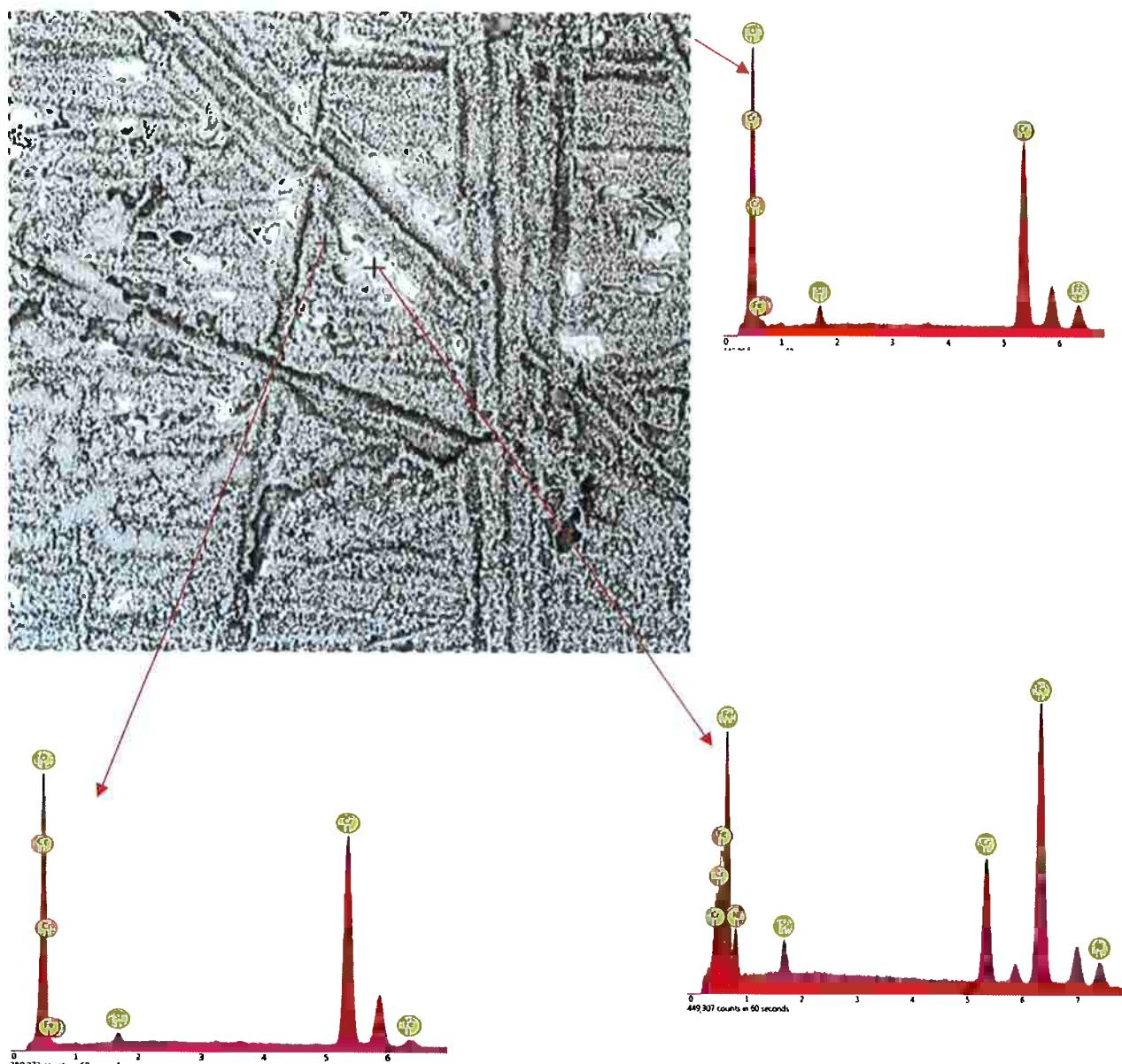


Figura 25 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA ensaiada a 900 °C durante 24 horas.

Nas micrografias das outras amostras ensaiadas a 900 °C observou-se um comportamento semelhante ao da amostra 253MA ensaiada a 900 °C, todas apresentaram duas regiões: uma região mais clara, na qual a análise por EDS indicou que houve pouca ou nenhuma oxidação e outra região formada por grânulos mais escuros, na qual a análise por EDS indicou a forte presença de cromo e oxigênio. Contudo, em uma das micrografias realizadas no 253MA - 4

(Figura 26) ensaiado a 900 °C, uma terceira região pode ser observada, e realizando-se uma análise por EDS nessa área, os espectros apresentaram picos bem definidos de silício e oxigênio, podendo-se supor que houve a formação de óxidos de silício nessa região. A incidência das regiões nas quais pode-se supor a formação de óxido de silício foi baixa e pouco observada nas micrografias. Aparentemente a camada de óxidos de silício formada encontra-se abaixo da camada de óxidos de cromo e devido a isso é difícil de ser encontrada em uma análise superficial das amostras.

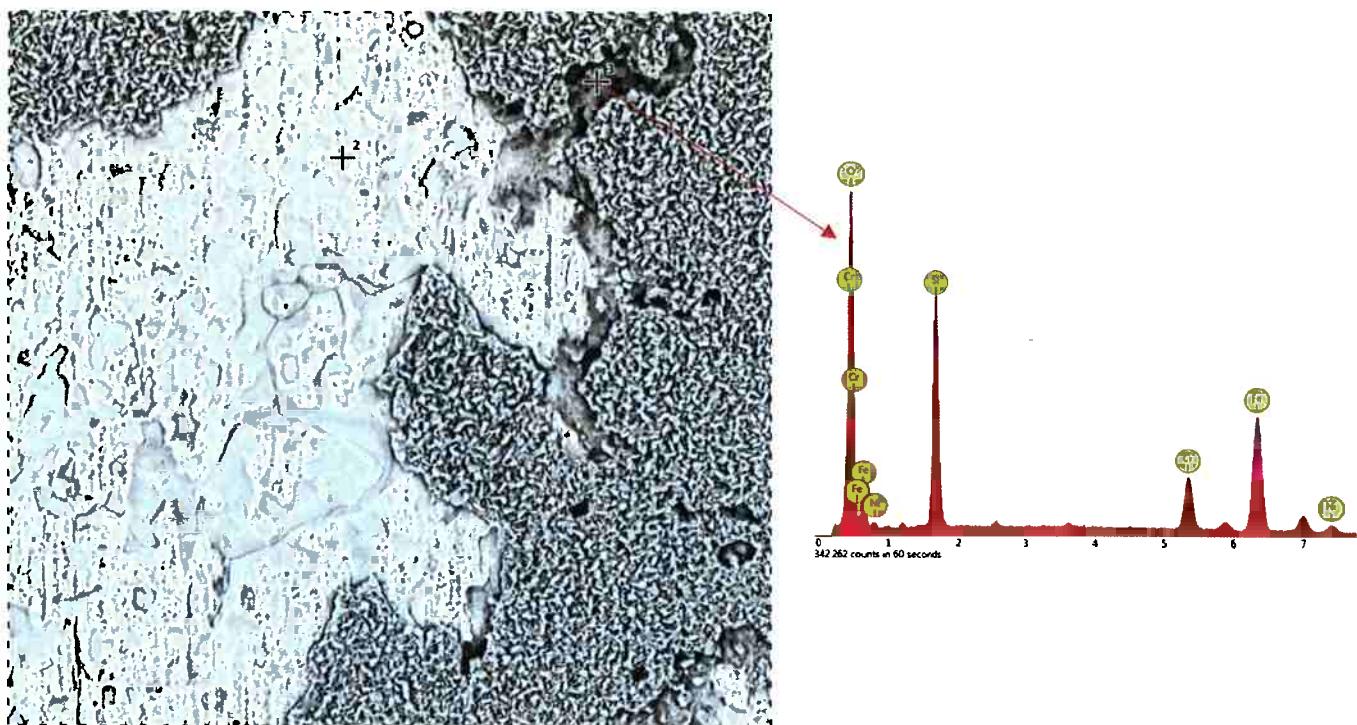


Figura 26 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA - 4 ensaiada a 900 °C durante 24 horas.

Nas micrografias das amostras ensaiadas a 1000 °C, observa-se que a frequência com a qual as regiões mais claras, que foram largamente observadas nas micrografias das amostras ensaiadas a 900 °C, diminui; mas ainda assim, aparecem. A região predominante nessas amostras são as regiões formadas por grânulos mais escuros. A micrografia abaixo (Figura 27) referente a amostra 253MA ensaiada a 1000 °C retrata exatamente o que foi comentado ainda há pouco: uma região mais clara e outra região predominante formada por grânulos mais escuros. Realizando-se uma análise por EDS na região mais clara,

observa-se picos bem definidos de ferro indicando que houve pouca ou nenhuma oxidação nessa área; já na análise por EDS feita na região com grânulos mais escuros observa-se picos de cromo e oxigênio que se sobressaem em relação aos outros, levando-nos a hipótese de que houve formação de óxidos de cromo.

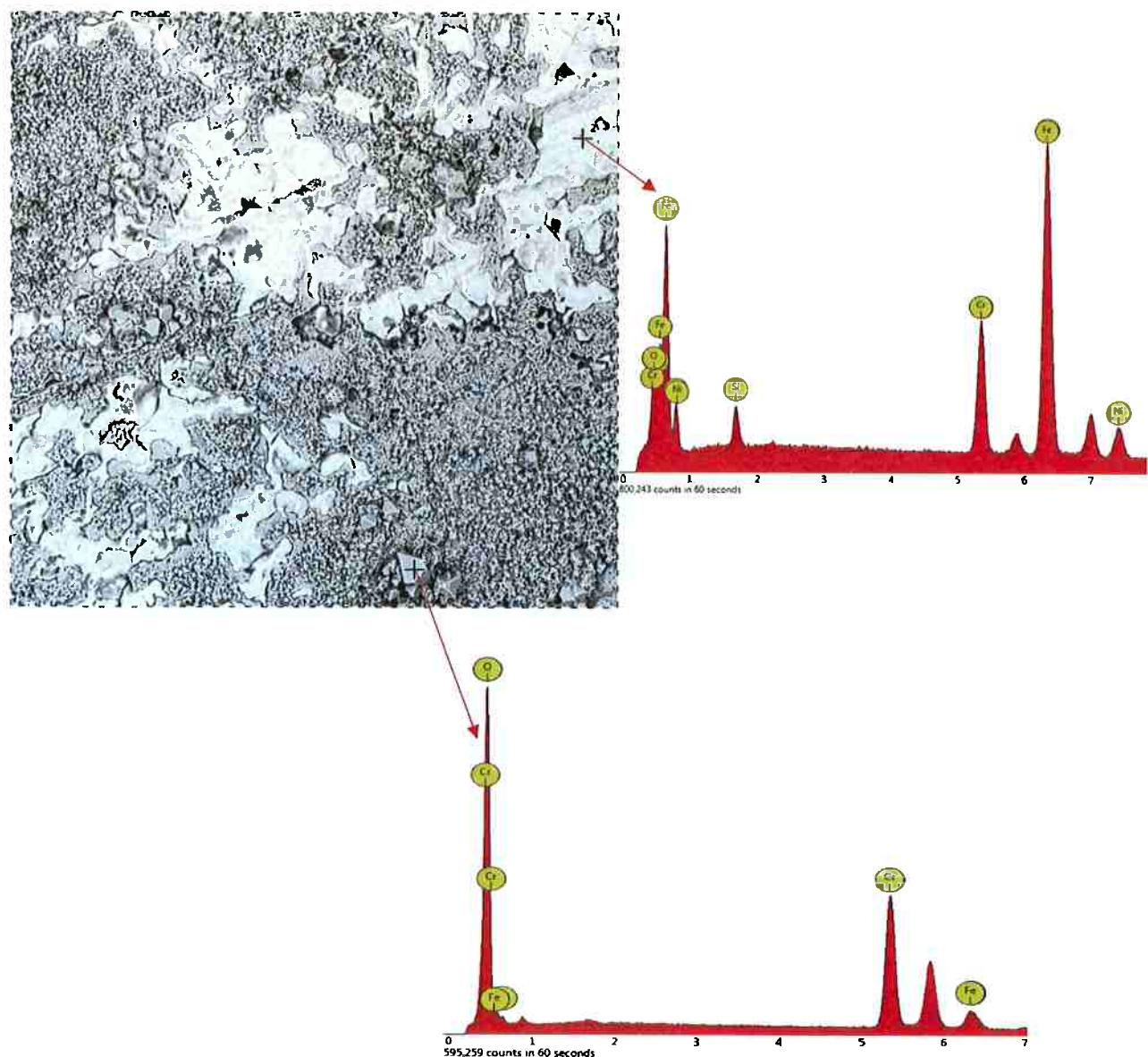


Figura 27 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA ensaiada a 1000 °C durante 24 horas.

Observando-se as micrografias das amostras ensaiadas a 1100 °C nota-se que as regiões mais claras são praticamente inexistentes, a frequência com

a qual elas aparecem é muito pequena e a área que elas ocupam também é bastante pequena, ou seja, as áreas nas quais houve pouca ou nenhuma oxidação são raras nas amostras ensaiadas a 1100 °C; a região predominante, portanto, é a região formada por grânulos mais escuros e na qual as análises por EDS indicam a formação de óxidos de cromo ou em outras pequenas regiões, formadas por grânulos ainda mais escuros do que aqueles citados anteriormente, nas quais as análises por EDS indicam a formação de óxidos de silício.

O que foi comentado no parágrafo acima pode ser observado em uma das micrografias da amostra 253MA ensaiada a 1100 °C (Figura 28), na qual nota-se a predominância dos grânulos mais escuros já descritos. Realizando-se uma análise por EDS nessa região capturada pela microografia, é possível observar no espectro ao lado da figura que os picos de cromo e oxigênio sobressaem-se em relação aos demais indicando que houve a formação de óxidos de cromo; quando se faz uma análise por EDS pontual em um dos grânulos, como era esperado, nota-se que os picos de cromo e oxigênio novamente sobressaem-se em relação aos outros.

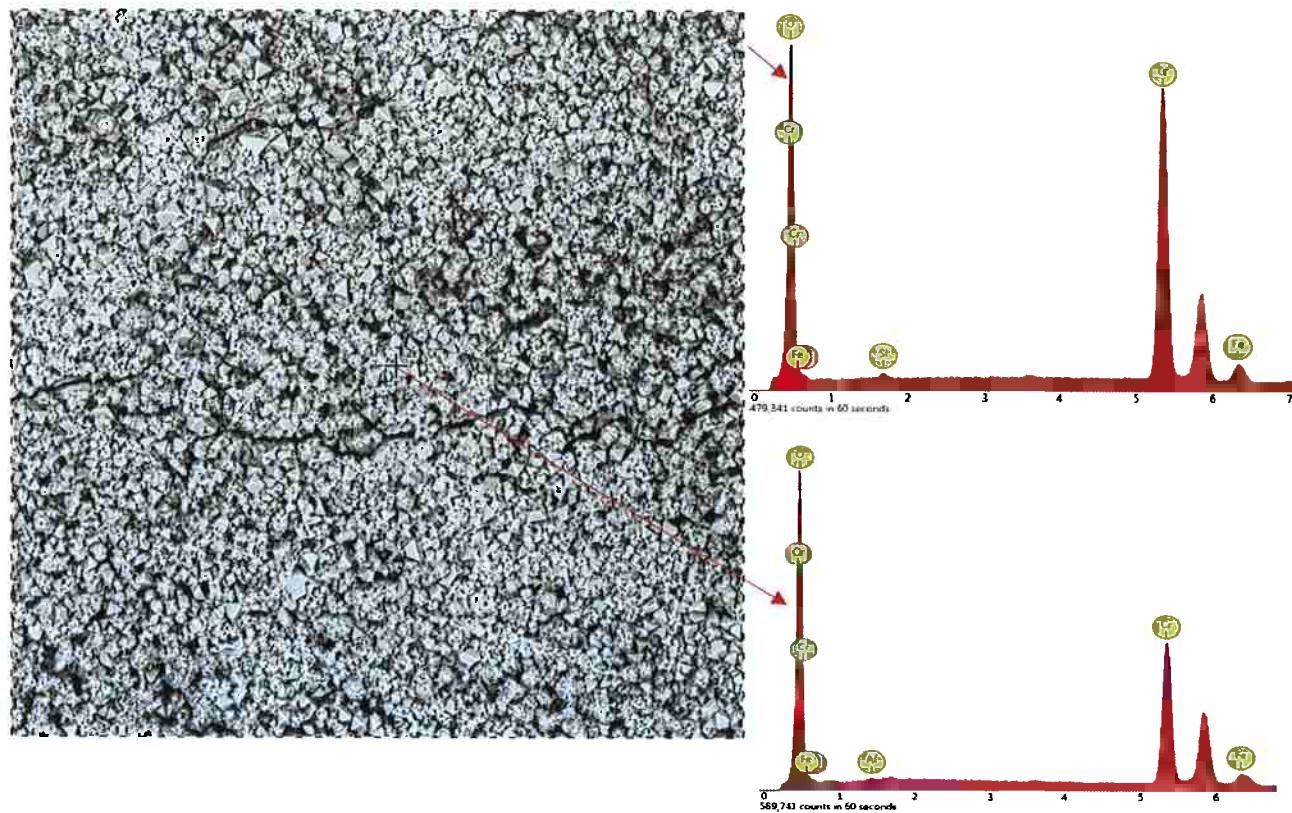


Figura 28 – Imagem de elétrons retro-espalhados típica da superfície da amostra 253MA ensaiada a 1100 °C durante 24 horas.

Através das micrografias acima é possível perceber que conforme as temperaturas dos ensaios aumentaram, as regiões mais claras nas quais houve pouca ou nenhuma oxidação diminuíram. Dessa forma, sabendo-se que o processo de oxidação é um processo termicamente ativado, uma vez que obedece à uma equação do tipo Arrhenius (Equação 3) e baseado nos resultados gerados pelos ensaios na balança termogravimétrica juntamente com a análise das micrografias obtidas no MEV, pode-se afirmar que as amostras que ganharam maior massa e, portanto, oxidaram mais apresentaram uma camada superficial de óxidos mais contínua e rica em óxidos de cromo com pequenas regiões nas quais existiam óxidos de silício. A presença desses dois óxidos confirma os resultados obtidos na difratometria de raios-X.

5.5. Microscopia eletrônica de varredura das amostras embutidas

Analizando as micrografias das amostras embutidas e ensaiadas a 900 °C (Figura 29) é possível identificar a camada oxidada como uma região mais clara e com espessura de aproximadamente 10 micrometros. Uma análise por EDS na região da camada de óxidos indica a presença de cromo, silício e oxigênio indicando que houve a formação de óxidos de cromo e silício como já havia sido observado na difratometria e na análise microscópica antes do embutimento. Uma pequena descontinuidade na camada de óxidos também pode ser notada e está indicada por uma seta; tais descontinuidades foram mencionadas anteriormente apareceram recorrentemente nas amostras ensaiadas na menor temperatura.

Além da camada de óxidos, observa-se um alto grau de sensitização, ou seja, grãos que possuíam carbonetos de cromo precipitados em seus contornos. A precipitação desses carboneto provoca um empobrecimento em cromo na região vizinha a esses contornos, facilitando fenômenos de oxidação interna. Uma análise por EDS em alguns pontos próximos aos contornos indica a presença de carbono e cromo, reforçando a ideia de que houve sensitização dos grãos.

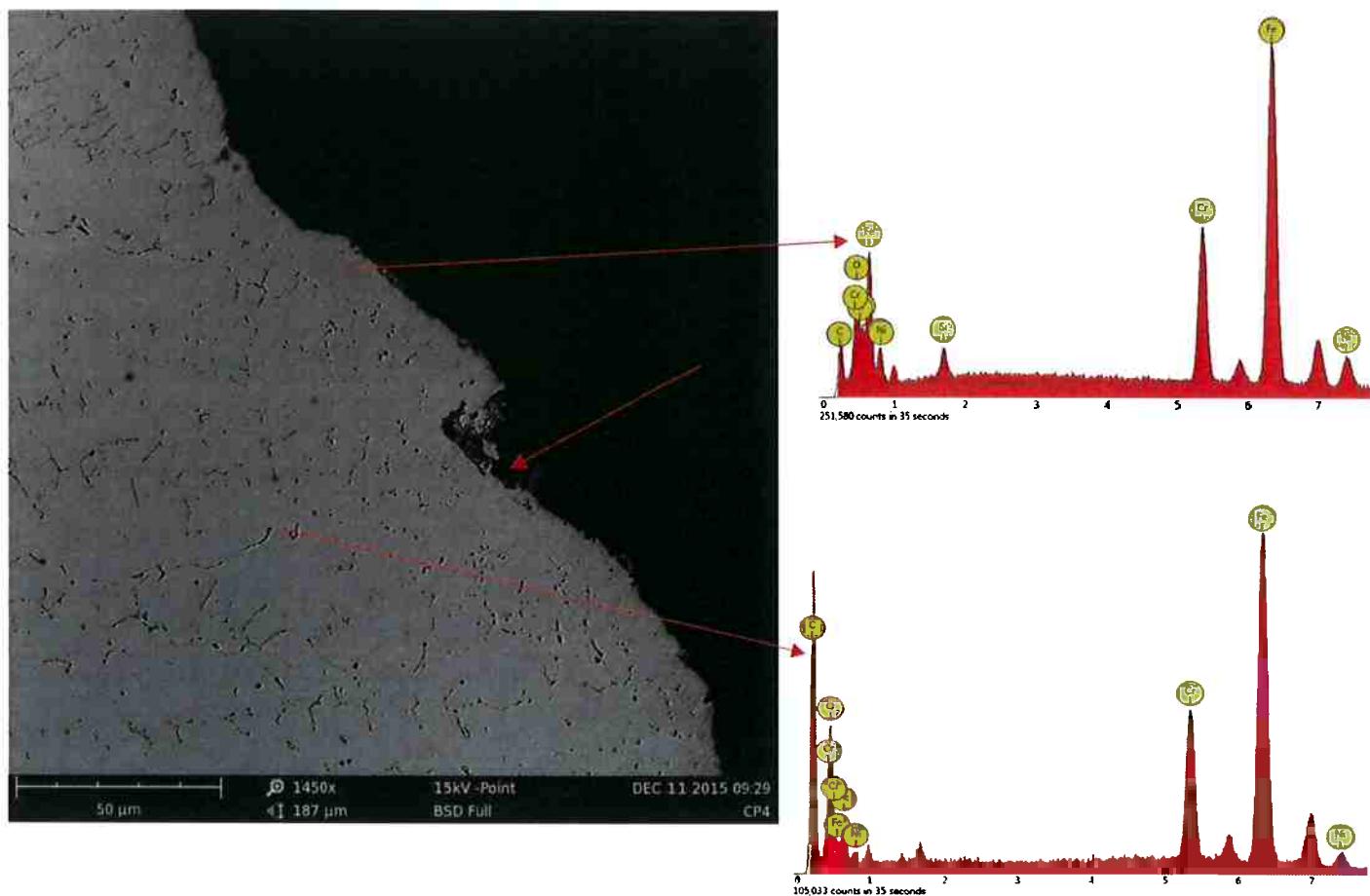


Figura 29 - Imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra 253MA-20 ensaiada a 900 °C durante 24 horas e embutida em resina com uma camada protetora e grãos sensitizados.

Nas micrografias das amostras ensaiadas a 1000 °C nota-se que o grau de sensitização é menor, já que não é possível observar com tanta clareza os contornos de grão. Contudo, tal fenômeno ainda ocorre (Figura 30). Na análise por EDS foi identificado em alguns pontos a presença de cromo nos precipitados nos contornos de grão, indicando, mais uma vez que a sensitização de fato ocorreu.

Já a configuração da camada oxidada das amostras ensaiadas a 1000 °C é bastante similar àquela encontrada nas amostras ensaiadas a 900 °C, assim como a análise feita por EDS na região indicando que houve a formação de óxidos de silício e cromo. Contudo, nota-se uma diferença em relação a

continuidade da camada de óxido das amostras ensaiadas a 1000 °C, uma vez que elas são mais contínuas e são raras as regiões de descontinuidade.

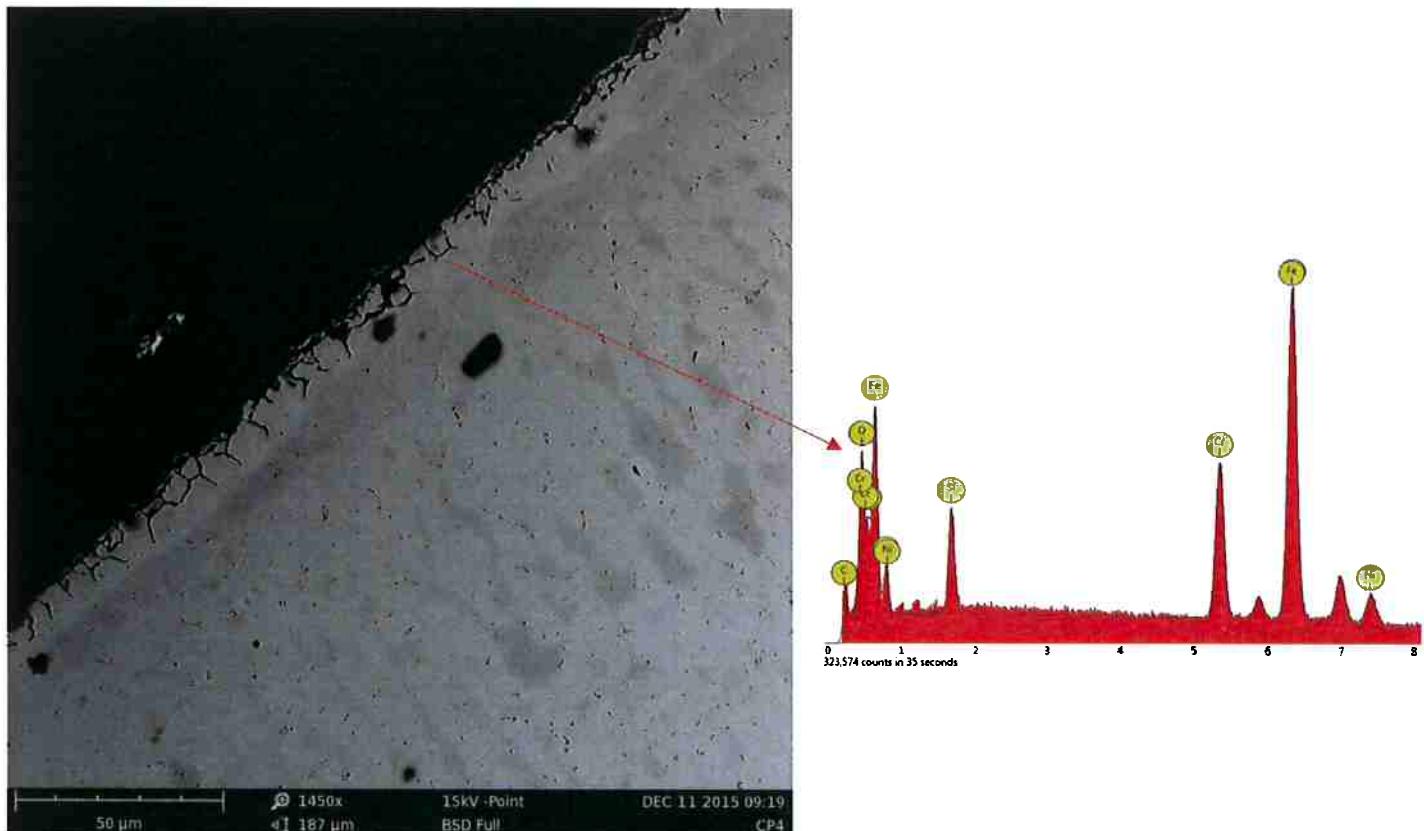


Figura 30 - Imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra 253MA-20 ensaiada a 1000 °C durante 24 horas e embutida em resina com grãos sensitizados

Em micrografias de amostras ensaiadas a 1100 °C não se observou grãos sensitizados (Figura 31) e uma provável explicação para isso é a de que os carbonetos foram solubilizados nessa temperatura. Com respeito à camada oxidada, nota-se que esta assemelha-se às camadas oxidadas de amostras ensaiadas em outras temperaturas, com a exceção de que as amostras ensaiadas a 1100 °C não apresentam descontinuidade ao longo da película de óxidos, e a análise por EDS indica que também houve a formação de óxidos de cromo e silício.

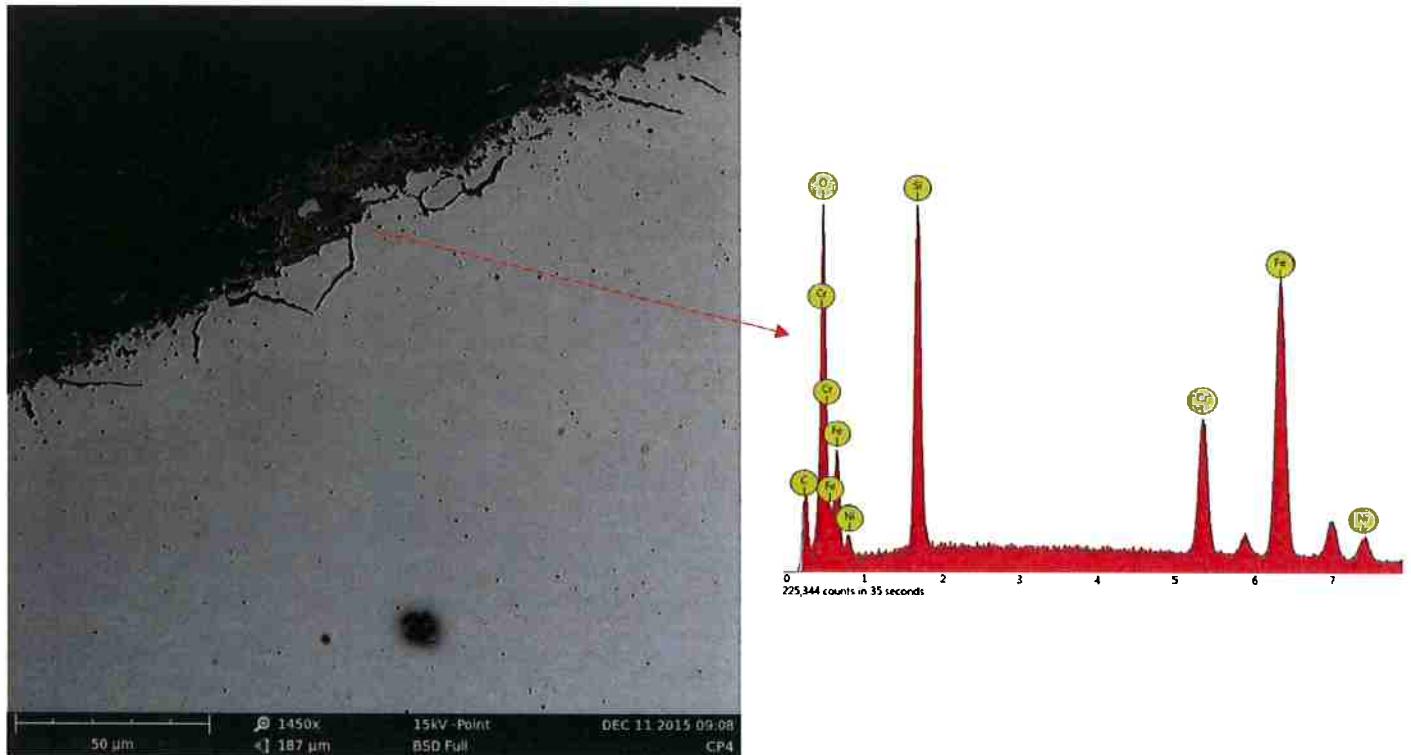


Figura 31 - Imagem de elétrons retro-espalhados de uma amostra 253MA - 20 ensaiada a 1100 °C durante 24 horas e embutida em resina com grãos não sensitizados.

Observa-se que a camada de óxidos é semelhante em todas as amostras e temperaturas. Já a sensitização ocorreu preferencialmente nas amostras ensaiadas a 900 e 1000 °C independente da quantidade de CO₂ no gás de proteção e nota-se que as regiões próximas a camada oxidada sofrem alterações, uma vez que os grãos sensitizados alcançam essas áreas.

Apesar da sensitização ter sido observada em todas as amostras, é notável que as amostras soldadas com maior quantidade de CO₂ em sua composição sensitizaram mais. Isso pode ser explicado pelo fato de que estes corpos de prova apresentam maior teor de carbono em solução sendo, portanto, mais suscetíveis a sensitização quando submetidos a altas temperaturas. A amostra 253MA-0 soldada apenas com argônio também sofreu sensitização ainda que não tenha tido contato com CO₂ no gás de proteção, o metal depositado possui um teor de carbono relativamente alto em sua composição, o que torna este corpo de prova também suscetível a sensitização. O mesmo

ocorreu com a amostra de metal base 253MA, contudo, a sua sensitização relaciona-se com o teor de carbono em solução na liga já que este grupo de amostras não foi soldado.

6. CONCLUSÃO

Com a composição química das juntas soldadas observou-se que utilizando-se o mesmo arame consumível e alterando-se o teor de CO₂ no gás de proteção, o cromo equivalente diminuiu, porém em contrapartida, o níquel e carbono equivalentes aumentaram.

Analizando-se dados obtidos após o ensaio de oxidação ao ar em diferentes temperaturas foi possível concluir através da difratometria de raios-X que ocorreu a formação de uma camada de óxidos na superfície das amostras; encontrou-se óxidos de cromo e silício nos difratogramas e com a análise superficial dos corpos de prova no MEV combinadas com uma análise por EDS em algumas regiões reafirmou aquilo que foi encontrado na difratometria.

O estudo das micrografias além de permitir a comprovação da formação de óxidos, permitiu também a conclusão de que a camada de óxidos tornava-se mais contínua conforme a temperatura dos ensaios aumentava; a descontinuidade das camadas pôde ser observada devido ao aparecimento de regiões nas quais houve pouca ou nenhuma oxidação e observou-se que a frequência com que essas regiões apareciam diminuiu conforme aumentou-se a temperatura de ensaio, essas observações são indícios de que a oxidação aumentou com o aumento da temperatura.

A comprovação de que a camada de óxidos formava-se com mais facilidade conforme a temperatura dos ensaios aumentava pôde ser observada na análise dos gráficos construídos a partir dos dados obtidos nos ensaios de oxidação, estes gráficos relacionavam ganho de massa e tempo de ensaio e notou-se um maior ganho de massa na medida em que se aumentou a temperatura.

Além do notável ganho de massa com o aumento da temperatura, conclui-se que a composição dos gases de proteção utilizados na soldagem influenciou fortemente no ganho de massa, consequentemente, na oxidação das amostras. Amostras que foram soldadas com uma maior porcentagem de CO₂ em sua composição tiveram um ganho de massa maior, logo, sofreram maior oxidação. Isso se deve ao fato de que o CO₂ do gás de proteção dissocia-se e o gás oxigênio disponível combina-se ao cromo e ao silício existentes no metal

depositado formando os óxidos e reduzindo a resistência à oxidação desse metal. Quanto maior a concentração de CO₂ e maior a temperatura mais favorecida será a reação de oxidação e formação dos óxidos.

Com o embutimento das amostras em resina e a posterior observação no MEV, pôde-se concluir que houve sensitização nas amostras ensaiadas a 900 e 1000 °C. Nas amostras ensaiadas a 1100 °C os grãos sensitizados não foram observados e a partir desta constatação pôde-se concluir que nas amostras ensaiadas nesta temperatura houve solubilização dos carbonetos e, portanto, não foi possível observar os grãos sensitizados.

Quanto a camada óxidos, por meio das micrografias das amostras embutidas concluiu-se que a mesma formou-se em todas as temperaturas independentemente da composição do gás de proteção; e com a ajuda das análises por EDS foi possível concluir que a camada possui a composição prevista pela difratometria de raios-X.

Por fim, através das micrografias notou-se que conforme a composição do gás de proteção é alterada e a quantidade de CO₂ aumentada, a sensitização dos grãos é maior. Isso ocorre porque tais corpos de prova possuem maior quantidade de carbono em solução sendo, portanto, mais suscetíveis à sensitização e ficando mais vulneráveis a fenômenos de oxidação interna.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] PADILHA, A. F.; L.C. GUEDES. **Aços inoxidáveis austeníticos - Microestrutura e Propriedades**. São Paulo, Ed. Hemus, p.147-162, 1994.
- [2] BRADY, MP; YAMAMOTO, Y; SANTELLA, ML; MAZIASZ, PJ; PINT, BA; LIU, CT; LU, ZP; BEI, H . **The development of alumina-forming austenitic stainless steels for high-temperature structural use**. In: JOM, Vol: 60, Ed: 7, p.12-18, 2008.
- [3] WESTIN, EM; OLSSON, COA; HERTZMAN, S. **Weld oxide formation on lean duplex stainless steel**. In: Corrosion Science, Vol: 50, Ed: 9, p. 2620-2634, 2008.
- [4] MOREIRA, F. M.; LEBRÃO, M.G. **Aços inoxidáveis**. p.1-7. Notas de aula. PDF.
- [5] DUPONT, JN. **Microstructural evolution and high temperature failure of ferritic to austenitic dissimilar welds**. In: International materials reviews, Vol: 57, Ed: 4, p. 208-234, 2012.
- [6] RAMOS, E. A. **Caracterização da estabilidade de aços inoxidáveis austeníticos sem a adição de níquel**. Dissertação de mestrado. Escola de engenharia da universidade federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, 2009.
- [7] JEONG, HS. **The Effect of Alloying Elements on Weldability and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels**. In: Journal of The Korean Welding and Joining Society, Vol: 30, Ed: 3, p.57-65, 2012.
- [8] SEOK, AJ. **Effect on the Stabilizing Heat Treatment to Weld Joint for the USC Coal Boiler Tubes (SA213 TP347H)**. In: Journal of The Korean Welding and Joining Society, Vol: 33, Ed: 4, p. 30-36, 2015.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] KOU, S. **Welding Metallurgy.** 2a ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, EUA, p. 216-242, 2003.
- [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] HAMMAR, O.; SVENSSON, U. IN: **A Guide of solidification.** Jernkontoret, Stockholm, p. 269, 1977.
- [14] FREDRIKSSON, H. **Transiction from peritetic to eutectic reaction in iron-base alloys.** In: Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, p. 131-138, 1979.
- [15] PEREIRA, O. J; BEECH, J. **Factors influencing the delta ferrite content of cast austenitic stainless steels.** In: Solidification and casting of metals, London, Metals Society, p. 315-321, 1979.
- [16] PIMENTA, R.J; SILVESTRE, L.M. **Benefícios do uso de aços microligados ao Nióbio em edifícios industriais.** Curso-CBMM. Disponível em< <http://www.abcem.org.br/construmetal/2012/arquivos/Cont-tecnicas/24-25-Construmetal2012-beneficios-do-uso-de-acos-microligados-ao-niobio-em-edificios-industriais.pdf>>. Acessado em: 5 out. 2015.
- [17] KUMAR, BS; KAIN, V; BANERJEE, K; MANIYAR, PD; SRIDHAR, S; KUMAR J. **Effect of Oxidation on Corrosion behavior of Austenitic Stainless Steel 304L Welds.** In: Advanced Materials Research, Mumbai, Vol: 794, p. 598-605, 2013.
- [18] COVERT, R.A; TUTHILL, A.H. **Stainless Steels: An Introduction to Their Metallurgy and Corrosion Resistance.** In: Dairy, Food and Environmental Sanitation, Vol: 20, Nº. 7, p. 508-517.
- [19] RAMOS, E. A. **Caracterização da estabilidade de aços inoxidáveis austeníticos sem a adição de níquel.** Dissertação de mestrado. Escola de

engenharia da universidade federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, 2009.

[20] SANDIVIK. **Austenitic Stainless Steel Sandvik 253MA**. Data sheet S1743. Junho, 2005.

[21] SANDIVIK. **Welding wire Sandvik 22.12 – HT**. Data sheet. Dezembro, 2010.

[22] KOFSTAD, P. **High temperature corrosion**. University of Oslo, Norway, p. 324-385, 1988.

[23] DELONG, W. T. **A modified phase diagram for stainless steel weld metals**. *Metal Progress*. p. 98-100B, 1960.

[24] 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.

[25] 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.

[26] TAKALO, T.; SUUTALA, N.; MOISIO, T. **Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds**. Metallurgical Transactions A, vol. 10A, p. 1173-1181, 1979.

[27] SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. **Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds**. Metallurgical Transactions A, vol. 10A, p. 1183-1190, 1979.

[28] BLANC, G.; TRICOT, R. **Solidification, ségrégation et homogénéisation des aciers inoxydables austénitiques contant de la ferrite delta**. Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg., vol. 11, p. 735-753, 1971.

[29] FREDRIKSSON, H. **The Solidification Sequence in a 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification**. Metalurgical Transactions, vol 3, p. 2989-2997, nov., 1972.

[30] JOHNSON, E.; GRABAEK, L.; JOHANSEN, A.; SARHOLT-KRISTENSEN, L.; WOOD, J. V. **Microstructure of rapidly solidified stainless steel**. Materials Science and Engineering, vol. 98, p. 301-303, 1988.

[31] ZANETIC, S.T; FALLEIROS, N.A. **Determinação do grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos pelo método DL-EPR**. Disponível em:

<<http://bt.fatecsp.br/system/articles/133/original/trabalho22.pdf>>. Acesso em: 17 Fev. 2016

[32] VALOSIO, H.J; DA SILVA, J; OLIVEIRA, J.M; SABOR, W.C. **Corrosão intergranular em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos.**

Disponível em :

<<http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME733/Semin%20rio%20Inox%20e%20Alum%20Dnio%20P%20F3s/Sensitiza%20Inox.pdf>>. Acesso em: 12 Set. 2016.

[33] PIMENTA, R.J; SILVESTRE, L.M. **Benefícios do uso de aços microligados ao Nióbio em edifícios industriais.** Curso-CBMM. Disponível em< <http://www.abcem.org.br/construmetal/2012/arquivos/Cont-tecnicas/24-25-Construmetal2012-beneficios-do-uso-de-acos-microligados-ao-niobio-em-edificios-industriais.pdf>>. Acessado em: 5 out. 2015.

[34] KIM; JUN, M; HO, S; GU, JK. **Effect of Weld Oxide on the Corrosion Resistance of Gas Metal Arc Welded Ferritic Stainless Steel Exposed to Simulated Exhaust Condensate.** Oxidation of metals, Vol: 84, Ed: 3-4, p. 397-411, 2015.

[35] HONG, M; GUOLIANG,Q ; PEIHAO,G; FEI, L; XIANGMENG, M; BANGLONG, F. **Effect of post-weld heat treatment on friction welded joint of carbon steel to stainless steel.** In: Journal of materials processing technology, Vol: 227, p. 24-33, 2016.

[36] WRIGTH, I. G. **High-Temperature Corrosion,** Metals Handbook, 9. ed., v. 13, p. 97-103;

[37] BIRKS, N. ; MEIER, G. H. **Mechanisms of Oxidation: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals,** p.31-65, 1983.

[38] BETTERIDGE, W. **Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions,** chapter 7, High Temperature Corrosion, v. 1, p. 7:3-7:12, 1979.

[39] BETTERIDGE, W.. **Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions,** chapter 7, High Temperature Corrosion, 3. Ed., vol. 1, p. 7:3-7:15, 1995.

[40] 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.

- [41] RAMALHO, G.L; PINHEIRO, V.M; GUIMARÃES, R.F; FREITAS, F.N. **Avaliação quantitativa do grau de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos por imagem.** VII CONNEPI, Palmas, 2012. p. 1-3
- [42] 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.
- [43] SANTORELLI, R.; NORTON, J. F.; BREGANI, F. **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;
- [44] DOYCHAK, J. K.; MITCHELL, T. E; SMIALEK, J. L. **High Temperature Oxidation of β -NiAl, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys.** Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 39, p. 475-484, 1984.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] PINT, B. A.; JAIN, A.; HOBBS, L. W. **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.
- [48] WOLYNEC, S. **Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra Corrosão de Metais.** IPT 1981. (Publicação IPT N° 1127), Coordenador Deniel K. Tanaka, p. 75-104.
- [49] NARDOU, F.; RANAIVONIARIVO, L.; RAYNAUD, P.; BILLY M. **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.
- [50] 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.
- [51] BAGNALL, C. ; BREHM, W. F. **Corrosion in Liquid Metals.** Metals Handbook, 9. ed., v. 13, p. 91-97.
- [52] 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.
- [53] BIRKS, N.; MEIER, G. H. ; PETTIT, F. S. **High Temperature Corrosion, Superalloys, Supercomposites and Superceramics.** Materials Science Series, p. 439-489, 1989.
- [54] 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.
- [55] 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;
- [56] 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;
- [57] 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.
- [58] PETTIT, F. S.; MEIER, G. H. **Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys.** Superalloys 1984, 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.
- [59] WHITNEY, E.; SIMKOVICH, G.; FINK, J. **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 Mineral.** Metals & Materials Society, p. 695-704, 1997.
- [60] CULLITY, B. D. **Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Elements of X-**

Ray Diffraction. 2^a Ed., p. 397-420, 1978.

[61] SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA SEARCH MANUAL – Metals & Alloys. 1^a Ed., Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International