



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

GLERYSTON THIAGO GOMES DA SILVA

**Cinética de Oxidação em Altas Temperaturas de Revestimentos de Aço
Inoxidável AISI 347LSi em Substrato de Aço 2,25 Cr – 1 Mo**

Recife

2024

GLERYSTON THIAGO GOMES DA SILVA

**Cinética de Oxidação em Altas Temperaturas de Revestimentos de Aço
Inoxidável AISI 347LSi em Substrato de Aço 2,25 Cr – 1 Mo**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) do Centro de Tecnologias e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos

Coorientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Gleryston Thiago Gomes da.

Cinética de Oxidação em Altas Temperaturas de Revestimentos de Aço Inoxidável AISI 347LSi em Substrato de Aço 2,25 Cr - 1 Mo / Gleryston Thiago Gomes da Silva. - Recife, 2024.
126f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologias e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientação: Tiago Felipe de Abreu Santos.

Coorientação: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. oxidação; 2. altas temperaturas; 3. revestimentos; 4. aços inoxidáveis; 5. GMAW. I. Santos, Tiago Felipe de Abreu. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 621

GLERYSTON THIAGO GOMES DA SILVA

**Cinética de Oxidação em Altas Temperaturas de Revestimentos de Aço
Inoxidável AISI 347LSi em Substrato de Aço 2,25 Cr – 1 Mo**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) do Centro de Tecnologias e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dra. Dayanne Diniz de Souza Moraes (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Prof. Dr. André de Albuquerque Vicente (Examinador Externo)
Hyundai Welding

Prof. Dr. Aureliano Xavier Dos Santos (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração a todas as pessoas que contribuíram de maneira significativa para a realização deste trabalho e para a conclusão deste importante ciclo em minha vida acadêmica e profissional.

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha esposa Maurina Lima Porto e à nossa filha Marianne Gomes Porto, por seu amor incondicional, apoio constante e compreensão ao longo de toda essa jornada. Sem vocês ao meu lado, nada disso seria possível.

Ao meu estimado orientador, Professor Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos, sou imensamente grato por sua orientação, paciência, dedicação e pelo compartilhamento de seu vasto conhecimento. Sua orientação foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento como profissional.

À minha família, meu pai, irmãos e especialmente à minha mãe, Maria Gracilete Gomes da Silva, agradeço por todo o apoio, incentivo e amor incondicional ao longo de toda minha vida. Vocês são minha inspiração e motivação.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) por disponibilizar toda infraestrutura necessária para o desenvolvimento do projeto de doutorado.

Aos pesquisadores e colegas do grupo Soldamat da UFPE, aos professores do PPGEM/UFPE e a todos os técnicos do INTM/UFPE, expresso minha gratidão pela colaboração, troca de experiências e pelo ambiente acadêmico enriquecedor que proporcionaram.

À FACEPE, pelo financiamento deste projeto de tese de doutorado, meu sincero agradecimento. Sem o suporte financeiro fornecido por vocês, este trabalho não teria sido possível.

Por último, e o mais importante, agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado, me dando forças, sabedoria e perseverança para enfrentar todos os desafios ao longo deste caminho.

RESUMO

A cinética de oxidação em altas temperaturas de revestimentos de aço inoxidável AISI 347LSi é um processo importante para simular o desempenho desse material em aplicações críticas, como caldeiras, vasos de pressão e no setor óleo e gás. O objetivo desta tese foi avaliar a cinética de oxidação em altas temperaturas de revestimentos de aços inoxidáveis AISI 347LSi depositados pelo processo Gas Metal Arc Welding (GMAW) em substrato de aço 2,25Cr – 1Mo, identificando os óxidos formados em altas temperaturas na atmosfera de ar sintético. O estudo foi realizado com variação dos gases de proteção no processo de soldagem. A cinética de oxidação do revestimento foi analisada por termogravimetria e as características dos óxidos formados foram identificadas por técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV com EDS e Espectrometria por Fluorescência de Raios X - FRX. Os resultados indicam que a temperatura de 800 °C apresentou a formação mais eficaz de películas protetoras de óxido, especialmente nas amostras com 4% e 25% de CO_2 , onde foi observada a formação de películas compactas e com poucos defeitos. Porém, em temperaturas mais elevadas (1000 °C e 1100 °C), houve a degradação do metal AISI 347LSi devido ao empobrecimento de cromo na matriz próximo a interface metal/óxido, resultando na formação de óxido de ferro na superfície o que pode comprometer a resistência à oxidação da liga em ambientes agressivos. As análises por MEV com EDS revelaram a presença de elementos como ferro, cromo, oxigênio, níquel e manganês nas superfícies das amostras, com a possível formação de espinélio e óxidos mistos em diferentes temperaturas.

Palavras-chaves: oxidação, altas temperaturas, revestimentos, aços inoxidáveis, GMAW

ABSTRACT

The kinetics of oxidation at high temperatures of AISI 347LSi stainless steel coatings is an important process for simulating the performance of this material in critical applications such as boilers, pressure vessels, and the oil and gas sector. The aim of this thesis was to evaluate the kinetics of oxidation at high temperatures of AISI 347LSi stainless steel coatings deposited by the Gas Metal Arc Welding (GMAW) process on a 2.25Cr - 1Mo steel substrate, identifying the oxides formed at high temperatures in a synthetic air atmosphere. The oxidation kinetics of the coating were analyzed by thermogravimetry, and the characteristics of the formed oxides were identified by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF). The results indicate that a temperature of 800°C presented the most effective formation of protective oxide films, especially in the samples with 4% and 25% CO₂, where the formation of compact films with few defects was observed. However, at higher temperatures (1000°C and 1100°C), the AISI 347LSi metal degraded due to chromium depletion near the metal/oxide interface, resulting in the formation of iron oxide on the surface, which could compromise the oxidation resistance of the alloy in aggressive environments. The analysis by SEM-EDS revealed the presence of elements such as iron, chromium, oxygen, nickel, and manganese on the sample surfaces, with the possible formation of spinels and mixed oxides at different temperatures.

Keywords: oxidation, high temperatures, coatings, stainless steels, GMAW

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico ilustrando o efeito do cromo na resistência dos aços à oxidação em altas temperaturas. A curva mostra o aumento da corrosão em cubos de 1\2” em função da quantidade de cromo para aços aquecidos durante 48 horas a 1000°C no ar.	20
Figura 2 - Processo de soldagem MIG/MAG.	24
Figura 3 - a) Evolução em função da temperatura da entalpia livre padrão de formação de óxidos para diferentes combinações metal/óxido e b) Evolução em função do inverso da temperatura da pressão parcial de equilíbrio para diferentes combinações metais/óxido em função da temperatura.	30
Figura 4 - Diagrama de Ellingham/Richardson da energia livre de formação dos óxidos em função da temperatura.	31
Figura 5 - Ilustração esquemática dos estágios iniciais de oxidação de uma superfície metálica limpa. De (1) a (3): adsorção de gás oxigênio, nucleação de óxido e crescimento lateral seguido pelo aumento da espessura da camada de óxido por difusão de íons.	33
Figura 6 - Ilustração gráfica comparando as diferentes taxas de reação da oxidação.	36
Figura 7 - Fluxograma da metodologia aplicada para o desenvolvimento do estudo	41
Figura 8 - Rebaixo usinado com profundidade 3 mm × largura 50 mm (ângulo de saída 60°) para depósito do revestimento.	43
Figura 9 - Equipamentos utilizados durante a soldagem dos revestimentos, (a) Fonte multiprocesso (b) Pirômetro e (b) Multímetro.	43
Figura 10 - Ferritoscópio utilizado para medição de porcentagem de ferrita nas camadas de revestimento.	45
Figura 11 - Croqui de localização dos pontos de medição de ferrita.	46
Figura 12 - Imagem dos revestimentos após deposição da primeira camada de 309L e da terceira camada de 347LSi.	46
Figura 13 - Ilustração das etapas de produção de revestimentos de aço inoxidável 347LSi em um substrato de aço 2,25Cr - 1,0Mo usando o processo GMAW.	47
Figura 14 - Ilustração das secções de corte nas chapas revestidas para fabricação dos corpos de prova.	48
Figura 15 - Microscópio ótico invertido da marca Carl Zeiss, modelo Axio Observer.	49
Figura 16 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da TESCAN Mira3.	50
Figura 17 - Microdurômetro automático emcoTest DuraScan com penetrador Vickers.	51

Figura 18 - Equipamento HORIBA MESA 50 para análises por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	51
Figura 19 - Croqui dos corpos de prova para os ensaios de oxidação em elevadas temperaturas.	52
Figura 20 - Máquina de eletroerosão a fio Mitsubishi MD+PROIII.	52
Figura 21 - Cortadeira de precisão Accutom – 100, (STRUERS).	53
Figura 22 - Limpeza das amostras por ultrassom para ensaios de oxidação em altas temperaturas.....	53
Figura 23 - Esquema das partes e funções do equipamento STA 449 F3 Jupiter da NETZSCH.	54
Figura 24 - Equipamentos análises térmicas: (1) computador com software Proteus, (2) gerador de vapor d'água, (3) fluxômetros e (4) STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH).....	55
Figura 25 – (a) Posicionamento do corpo de prova antes do ensaio de oxidação e (b) região ampliada do porta-amostra.	55
Figura 26 – Curvas de aquecimento utilizadas para as amostras oxidadas nas temperaturas isotérmicas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.....	56
Figura 27 - MEV com EDS da superfície dos corpos de prova oxidados.	56
Figura 28 - Macroestruturas das seções transversais de revestimento 347LSi e 309L utilizadas para calcular a diluição nas condições: a) RV0, b) RV2, c) RV4 e d) RV25 com o processo GMAW. Ataque de ácido oxálico.	57
Figura 29 - (a) A região inferior do grão (309L) para a mistura de 4% de CO ₂ , e (b) a interface entre os grãos 309L-347LSi para a mistura de 4% de CO ₂ . Ataque com cloreto férrico.....	59
Figura 30 - MEV da interface entre o MB (Cr-Mo) e o 309L para a mistura com 2% de CO ₂ . Ataque de cloreto férrico.	60
Figura 31 - Micrografias da linha de fusão (LF) entre o MB (2,25 Cr – 1 Mo) e 309L, mostrando a zona de transição (ZT) nas amostras: a) RV0, b) RV2, c) RV4 e d) RV25. Ataque água régia.	61
Figura 32 - MEV da interface 309L-347LSi para a condição RV4. Ataque oxálico.	62
Figura 33 - Imagem MO da microestrutura no depósito de 347LSi: (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25. Ataque de ácido oxálico.	63
Figura 34 - Evolução da porcentagem de ferrita após a deposição da 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a camada do revestimento para as amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.....	64
Figura 35 - a) Variação da porcentagem de ferrita por camada de revestimento. b) Variação da porcentagem de ferrita na última camada de revestimento.....	66

Figura 36 - O diagrama WRC, de acordo com a composição, indica as microestruturas da camada 347LSi (círculo) e da camada 309L (quadrado). Adaptado de AWS [52].	67
Figura 37 - Análise de fluorescência de raios X (XRF) do revestimento de aço inoxidável 347LSi para as amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.	68
Figura 38 - Os resultados do EDS foram realizados na zona mistura do revestimento que utilizou gás de proteção com 2% de CO ₂ (1) dentro da região atacada e (2) na matriz (região não atacada). Ataque água régia.	70
Figura 39 - Padrão de difração de raios-X (DRX) dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi das amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.	71
Figura 40 - Imagens MO dos cordões depositados com 25% de CO ₂ : (a) região próxima à interface e (b) aumento da região mostrada em (a). Ataque de cloreto férrico.	72
Figura 41 - Imagens MEV do revestimento com 4% de CO ₂ . a) A região central do cordão depositado e b) o aumento da região indicada em a). Ataque de cloreto férrico.	73
Figura 42 - Imagens de MEV da amostra com 0% de CO ₂ : (a) região superior do talão. b) Alargamento do pormenor da região na alínea a). Ataque de cloreto férrico.	74
Figura 43 - Resultados de microindentação de Vickers das amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.	75
Figura 44 - Variação de dureza nas camadas de revestimento em função da adição de CO ₂ no gás de proteção.	76
Figura 45 - Ensaios de oxidação em atmosfera de ar sintético nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100 °C. (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.	78
Figura 46 - Curvas TG das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 em função de cada temperatura.	79
Figura 47 - Curvas TG da região de aquecimento (20 °C/min) das amostras em relação a cada temperatura. (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1100 °C.	80
Figura 48 - Regressão polinomial para a amostra RV0 nas diferentes temperaturas.	81
Figura 49 - Regressão linear da cinética de oxidação parabólica para a amostra RV0 nas diferentes temperaturas isotérmicas.	83
Figura 50 - Distribuição dos valores de Ln kp das amostras estudadas (a) RV0, (b) RV2. (c) RV4 e (d) RV25, em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10 ⁴ segundos.	86
Figura 51 - MEV da superfície das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidadas nas temperaturas (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000°C e (d) 1100 °C.	88

Figura 52 - MEV com diferentes morfologias de óxidos da parte superior da superfície das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidadas nas temperaturas (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000°C e (d) 1100 °C.....	89
Figura 53 - MEV com EDS da superfície externa da amostra RV0 para as temperaturas (a) 800 °C, (b) 900 °C e RV4 para as temperaturas (c) 1000°C e (d) 1100 °C.	91
Figura 54 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 800 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.	93
Figura 55 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 900 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.	94
Figura 56 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 1000 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.	95
Figura 57 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 1100 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.	95
Figura 58 - MEV da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidadas nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100°C. (a) região analisada da seção transversal e (b) ampliação da região.	97
Figura 59 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 800 °C.	99
Figura 60 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 900 °C.	100
Figura 61 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 1000 °C.	101
Figura 62 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 1100 °C.	102
Figura 63 - MEV da seção transversal da RV0 oxidada a (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1100 °C.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Razões Pilling-Bedworth de alguns metais comuns.....	34
Tabela 2 - Constantes de alguns metais e óxidos comuns.....	35
Tabela 3 - Composição química do metal de base.	42
Tabela 4 - Propriedades mecânicas do aço ASTM A 387 Gr 22 Cl 2 (2,25Cr-1Mo).	42
Tabela 5 - Composição química do metal de adição.	42
Tabela 6 - Variáveis do procedimento dos revestimentos.....	44
Tabela 7 - Parâmetros de depósito.....	45
Tabela 8 - Ciclos de tratamento térmico para alívio de tensões.	47
Tabela 9 - Medidas das áreas de armadura diluídas (309L) e a diluição média dos depósitos.....	57
Tabela 10 - Relação da entrada de calor (HI) com a área da zona de transição ZT (MB/309L).	62
Tabela 11 - Porcentagem de ferrita para as três camadas depositadas de todas as amostras. ..	64
Tabela 12 - Relação Creq/Nieq e teor de ferrita para diferentes valores de diluição.....	67
Tabela 13 - Análise por fluorescência de raios-X (XRF) dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi: comparação da composição química entre as amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.....	69
Tabela 14 - Dureza Vickers dos materiais em função da adição de CO ₂ no gás de proteção. .	76
Tabela 15 - Coeficientes de determinação (R^2) para os comportamentos parabólico das amostras nas diferentes temperaturas.	82
Tabela 16 - Coeficientes de determinação (R^2) e constante de crescimento parabólico k_p para das amostras nas diferentes temperaturas em tempos acima de 104 segundos.	84
Tabela 17 - Constante de crescimento parabólico k_p para as amostras nas diferentes temperaturas em tempos acima de 10 ⁴ segundos.	85
Tabela 18 - Energia de ativação (formação dos óxidos) aparente em altas temperaturas para as amostras RV0, RV2, RV4 e RV25.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASM	<i>Advanced Semiconductor Materials</i>
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AT	Aporte Térmico
atm	Atmosfera
AWS	<i>American Welding Society</i>
BS	Bainita Superior
BSE	<i>Backscattered Electron</i>
CC	Corrente Contínua
CP	Corpo de Prova
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FA	Ferrita - Austenita
FP	Ferrita Poligonal
FRX	Espectrometria por Fluorescência de Raios X
GMAW	<i>Gas Metal Arc Welding</i>
HI	<i>Heat Input</i>
HV	<i>Hardness Vickers</i>
INTM	Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais
LF	Linha de Fusão
LP	Líquido Penetrante
MAG	<i>Metal Active Gas</i>
MB	Material de Base
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MIG	<i>Metal Inert Gas</i>
MO	Microscopia Ótica
RPB	Razão Pilling Bedworth
TG	Termogravimetria
TIG	<i>Tungsten Inert Gás</i>
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
WRC	<i>Welding Research Council</i>
ZAC - GF	Zona Afetada Pelo Calor de Grão Fino

ZAC - GG	Zona Afetada Pelo Calor de Grão Grosso
ZAC - IC	Zona Intercrítica Afetada Pelo Calor
ZT	Zona de Transição
ZTA	Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VI
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Aços Inoxidáveis	20
3.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	22
3.2 Processo de Soldagem.....	23
3.2.1 GMAW	24
3.3 Soldagem de Revestimentos.....	26
3.3.1 Revestimentos de Aço Inoxidável em Substrato de Aço Cr-Mo	26
3.4 Oxidação de Metais em Altas Temperaturas	27
3.4.1 Mecanismos de Oxidação	28
3.4.2 Termodinâmica na Oxidação de Metais.....	28
3.4.3 Formação e Crescimento da Camada	31
3.4.4 Tensões Mecânicas nas Camadas de Óxido.....	33
3.5 Cinética de Oxidação.....	35
3.5.2 Lei de Velocidade Logarítmica.....	37
3.5.3 Lei de Velocidade Parabólica	38
3.5.4 Outros Fatores que Influenciam a Taxa de Oxidação	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Caracterização dos Materiais de Base e de Adição	42
4.2 Processos de Soldagem dos Revestimentos.....	43
4.3 Caracterização Microestrutural.....	48
4.3.1 Microscopia Ótica.....	49
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49

4.3.3 Ensaio de Microdureza Vickers	50
4.4 Fabricação do Corpos de Prova para Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas.	52
4.5 Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas	54
4.3.2 Análise da Cinética de Oxidação a partir das Curvas de Ganho de Massa (g/cm²) versus Tempo (s)	54
4.4 Análise MEV com EDS dos Corpos de Prova Após Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
<i>5.1 Avaliação Geométrica e Diluição na Soldagem de Revestimentos.....</i>	<i>57</i>
<i>5.2 Microestrutura dos Revestimentos Depositados pelo Processo GMAW.....</i>	<i>58</i>
<i>5.3 Análise Quantitativa da Ferrita</i>	<i>63</i>
<i>5.5 Testes de Microdureza Vickers.....</i>	<i>74</i>
<i>5.6 Análise da Cinética de Oxidação a partir das Curvas de Ganho de Massa (g/cm²) versus Tempo (s).....</i>	<i>77</i>
<i>5.7 Análise MEV com EDS dos Corpos de Prova Após Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas.....</i>	<i>86</i>
<i>5.7.1 Caracterização Morfológica e Composicional dos Óxidos Formados em Elevadas Temperaturas nas Superfícies Externas dos Corpos de Prova</i>	<i>87</i>
<i>5.7.2 Caracterização Composicional dos Óxidos Formados em Elevadas Temperaturas nas Superfícies Transversais dos Corpos de Prova</i>	<i>96</i>
6 CONCLUSÕES.....	106
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
APÊNDICE A - Gráficos de Regressão Polinomial para as Amostras RV2, RV4 e RV25 nas Diferentes Temperaturas	121
APÊNDICE B - Gráficos de Regressão Linear da Cinética de Oxidação Parabólica para as Amostras RV2, RV4 e RV25 nas Diferentes Temperaturas Isotérmicas.....	124

1 INTRODUÇÃO

Em uma sociedade cada vez mais dependente de fontes de energia sustentáveis, é fundamental buscar novas tecnologias que possam oferecer soluções diferenciadas. Em diversas indústrias, os equipamentos e componentes estão expostos a condições adversas, incluindo altas temperaturas, pressões de operação elevadas, meios altamente corrosivos e cargas mecânicas intensas. Devido às exigências impostas por essas condições, a seleção de materiais a serem utilizados nessas situações deve ser minuciosa, a fim de garantir a confiabilidade e segurança no seu funcionamento (F. Dehnavi, A. Eslami, & F. Ashrafizadeh, 2017).

A necessidade de desenvolvimento de materiais para aplicações de alta exigência (atmosferas corrosivas e altas temperaturas, por exemplo) é evidente, no entanto, isso implica em aumento significativo dos custos fabris. Uma abordagem alternativa para mitigar esses custos, sem comprometer as propriedades mecânicas do material, é a aplicação de tratamentos superficiais ou deposição de revestimentos. A deposição de revestimentos sobre a superfície de um material é uma estratégia viável, visando melhorar as propriedades físico-químicas e mecânicas do material, aumentando a vida útil do componente e diminuindo os custos de produção. O revestimento atua como uma barreira protetora do substrato contra possíveis condições que possam causar sua deterioração (Pereira *et al.*, 2015; Shaigan *et al.*, 2010).

A deposição de revestimentos por processos de soldagem é amplamente utilizada para aplicar revestimentos protetores em superfícies metálicas. Um dos processos mais utilizado é o GMAW (Gas Metal Arc Welding), a qual consiste na aplicação do revestimento através do arco elétrico gerado entre o eletrodo de solda e a peça a ser revestida. Esse processo permite a aplicação de camadas de revestimento, com alta precisão e qualidade. Além disso, a soldagem GMAW é capaz de depositar diversos tipos de materiais, como aços inoxidáveis, níquel, cobalto, alumínio, etc. A deposição de revestimentos por soldagem GMAW é amplamente utilizada em aplicações industriais, como caldeiras, vasos de pressão, equipamentos de petróleo e gás, entre outras (Liu; Hu, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

A compreensão sobre o processo da cinética de oxidação em aços inoxidáveis aplicados em altas temperaturas é crucial para a avaliação do desempenho de revestimentos destes materiais em aplicações críticas, como caldeiras, vasos de pressão e no setor óleo e gás. Dentre os aços inoxidáveis austeníticos o AISI 347LSi é um material indicado para aplicações em elevadas temperaturas, devido as suas excelentes propriedades mecânicas e a presença do nióbio na sua composição química, prevenindo a sensibilização que ocorre pela precipitação do

carbeto $(\text{Fe, Cr})_{23}\text{C}_6$. No entanto, a oxidação em altas temperaturas pode ser um desafio para esses revestimentos, uma vez que pode causar a degradação do material e comprometer sua integridade (Wei *et al.*, 2018; Sabioni *et al.*, 2003).

Neste contexto, a oxidação em altas temperaturas pode afetar significativamente a vida útil dos componentes e equipamentos que operam em ambientes com atmosferas corrosivas/oxidativas e elevadas temperaturas. A oxidação em altas temperaturas é um processo complexo e multifatorial, que envolve interações entre o substrato, o revestimento e a atmosfera. Este processo é fortemente influenciado pela cinética de oxidação, que é a taxa de formação da camada de óxido no substrato/revestimento.

A cinética de oxidação em altas temperaturas de revestimentos de aço inoxidável AISI 347LSi é um tema de grande interesse para a indústria, especialmente no setor de caldeiras, vasos de pressão e óleo e gás, devido à sua importância para aumentar a vida útil e manter a confiabilidade e segurança em operação desses equipamentos.

Com base no exposto, a presente tese de doutorado tem como objeto principal, analisar a cinética de oxidação e identificar os óxidos formados em altas temperaturas e em atmosfera de ar sintético, nos revestimentos de aço inoxidável AISI 347LSi depositados pelo processo GMAW em substrato de aço 2,25Cr – 1Mo, para compreender a influência dessas condições na cinética de oxidação e propor recomendações para a utilização desse material em aplicações críticas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar a cinética de oxidação e identificar os óxidos formados em altas temperaturas e em atmosfera de ar sintético, nos revestimentos de aços inoxidáveis AISI 347LSi depositados pelo processo GMAW em substrato de aço 2,25Cr – 1Mo, para compreender a influência dessas condições na cinética de oxidação e propor recomendações para a utilização desse material em aplicações críticas.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliação dos revestimentos produzidos pelo processo GMAW, visando analisar a extensão da zona de transição e o teor de ferrita formado durante o processo.
- Caracterização microestrutural da zona de transição e do revestimento por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza por micro indentação (HV) após soldagem e tratamento térmico, visando a quantificação e a caracterização das fases presentes.
- Quantificação e comparação do teor de ferrita formado pelo uso do ferritoscópio e por metalografia quantitativa.
- Investigar as cinéticas de oxidação de revestimentos de aço inoxidável AISI 347LSi depositados pelo processo GMAW em substrato de aço 2,25Cr – 1Mo, em altas temperaturas (800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C), utilizando a técnica de termogravimetria.
- Identificar os óxidos formados em altas temperaturas na atmosfera de ar sintético, utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de espectroscopia de raios X (EDS), fluorescência de raios X (FRX).
- Analisar a influência das variações nos gases de proteção no processo de soldagem GMAW (100% argônio, 98% argônio + 2% CO₂, 96% argônio + 4% CO₂ e 75% argônio + 25% CO₂) e na resistência à oxidação em altas temperaturas.
- Propor recomendações para a utilização do revestimento de aço inoxidável 347LSi em aplicações críticas, com base nos resultados obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

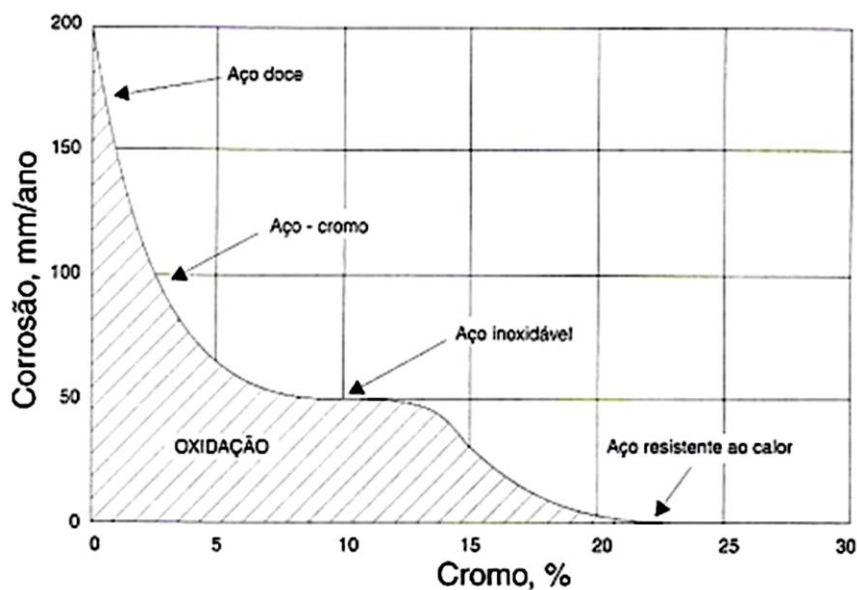
Este capítulo abordará os conceitos e estudos acadêmicos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável é uma liga de ferro possuindo como elementos principais o níquel (Ni) e o cromo (Cr), o que garante sua alta resistência à oxidação e corrosão em diversos ambientes agressivos. A alta resistência à corrosão se deve sobretudo pela presença do cromo, que em certa quantidade (variando de 10,5% a 30% em peso) e em contato com o oxigênio no ambiente, forma uma fina camada de óxido de cromo na superfície da liga, esta camada é aderente e densa. Esta fina camada de óxido protege o metal de atmosferas e ambientes corrosivos. Os filmes de óxido de cromo são formados espontaneamente, variando sua espessura de 0,1 a 10 μm e são mantidos na superfície do metal por forças atômicas. (Lippold e Kotecki, 2005; Chiaverini, 2012).

A Figura 1, apresenta o efeito do cromo na resistência dos aços à oxidação em altas temperaturas. O gráfico evidencia que com o aumento do teor de cromo, aumenta-se drasticamente a resistência à oxidação em elevadas temperaturas (Chiaverini, 2012).

Figura 1 - Gráfico ilustrando o efeito do cromo na resistência dos aços à oxidação em altas temperaturas. A curva mostra o aumento da corrosão em cubos de 1/2" em função da quantidade de cromo para aços aquecidos durante 48 horas a 1000°C no ar.



Fonte: Chiaverini, (2012).

O elemento cromo (Cr) é fundamental para a formação da camada passivadora nos aços inoxidáveis, aumentando sua resistência à corrosão. O níquel (Ni) também é importante, pois estabiliza a austenita e melhora a soldabilidade. Outros elementos de liga, como Mo, Ti, Mn, Al, N, Si, Nb e Ta, são adicionados para obter propriedades específicas nos aços inoxidáveis. A presença desses elementos pode afetar as propriedades do aço, como resistência à corrosão, soldabilidade e dureza. (ASM International, 1996; Viswanathan, 2013). É apresentado a seguir, a influência de alguns elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis.

- *Cromo* – O cromo desempenha um papel essencial nas propriedades dos aços inoxidáveis, influenciando diretamente na sua resistência à corrosão, resistência à elevadas temperaturas e dureza. Com a formação de uma camada passivadora de óxido de cromo (Cr_2O_3), esses materiais são resistentes a diversos meios corrosivos/oxidativos sem perder suas características físicas e microestruturais. Além disso, a presença do cromo contribui para a maior resistência mecânica e facilidade de produção dos aços inoxidáveis, tornando-os ideais para uma ampla gama de aplicações industriais.
- *Alumínio e Silício* – aumentam a resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas. O alumínio e o silício são elementos de liga adicionados ao aço para melhorar sua resistência à corrosão. O alumínio forma uma película de óxido de alumínio (Al_2O_3) e o silício uma película de óxido de silício (SiO_2) na superfície do material, ambas apresentam características de películas passivadora assim com óxido de cromo (Cr_2O_3).
- *Manganês* – facilita a formação da austenita, assim como o níquel (elementos austenitizantes). Além disso, o manganês contribui para a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, especialmente em ambientes corrosivos como ambientes marinhos ou na presença de ácidos. Também pode melhorar a resistência mecânica do material, aumentando sua resistência à tração e à fluência. Porém, a quantidade de manganês deve ser controlada, pois altas concentrações podem causar fragilidade, principalmente em baixas temperaturas.
- *Titânio, Níobio e Tântalo* – Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo prevenindo a não formação de carbonetos de cromo evitando a corrosão intergranular, um dos tipos de corrosão mais danosos para os aços inoxidáveis (Demiroren, 2009).

- *Nitrogênio* – para aços inoxidáveis austeníticos a presença deste elemento aumenta a resistência à corrosão por pites, retarda a formação da fase sigma e endurece o aço. Ele é essencial nos tipos duplex para aumentar a fração volumétrica de austenita, diminuir a segregação de cromo e molibdênio e elevar a resistência à corrosão da fase austenita.
- *Molibdênio* – tem a finalidade de melhorar a resistência à corrosão em meios não oxidantes e a resistência à corrosão por pites em todos os meios. Também tem a função formadora de ferrita e de carbonetos (Modenesi, 2001).

Os aços inoxidáveis são divididos em grupos e classificados conforme a microestrutura resultante à temperatura ambiente. A partir deste princípio os aços inoxidáveis são divididos em: Aços Inoxidáveis martensíticos (endurecíveis por tratamento térmico de têmpera), Ferríticos (não endurecíveis, possuem teores elevados de cromo de 16 a 30%), Austeníticos (não endurecíveis), Duplex e Endurecíveis por Precipitação (Lippold e Kotecki, 2005).

3.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

O aço inoxidável austenítico foi descoberto em 1911 por cientistas da empresa alemã Krupp. O aço formado continha cromo (20%), níquel (7%) e carbono (0,25%) e era austenítico à temperatura ambiente. Naquela época, eles obtiveram uma patente para o aço inoxidável austenítico V2A (Versuch Austenit). Essa descoberta proporcionou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação (Lippold e Kotecki, 2005).

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas de Fe-Cr-Ni não magnéticas e não endurecíveis por tratamento térmico, o que faz este tipo de aço ser utilizado tanto em aplicações de baixas temperaturas por não sofrerem transição dúctil-frágil, como em aplicações à temperatura elevada em função da resistência ao amolecimento e resistência à deformação a quente, estando atribuído à instabilidade da austenita que sob efeito de tensões do encruamento transforma-se parcialmente e gradativamente em ferrita supersaturada de carbono, contribuindo para um maior endurecimento do aço. Possuem elevada tenacidade e boa soldabilidade (Lippold e Kotecki, 2005; Chiaverini, 2012).

Podemos encontrar os aços inoxidáveis austeníticos comumente usados nas séries 300 (Cr-Ni) e 200 (Cr-Mn-Ni) sendo este último fabricados com a substituição de parte do níquel por manganês ou nitrogênio. A composição básica do aço inoxidável austenítico da série 300 é de cerca de 18% de Cr e 8% de Ni. Esses aços geralmente são solubilizados a aproximadamente

1050 °C e resfriados rapidamente para diminuir a possibilidade da precipitação de carbonetos, mantendo assim uma estrutura metaestável (Lippold e Kotecki, 2005).

Nesta classe de aços inoxidáveis, a adição do níquel proporciona uma microestrutura austenítica estável, além de melhorar a resistência à corrosão e oxidação em altas temperaturas, estas também são melhoradas com o aumento dos teores de cromo e molibdênio. A característica de resistente a corrosão atribuída a esse tipo de aço inoxidável existe pela combinação de fatores como, teores de cromo significativos (acima de 16%) e estabilidade da camada passivadora (Cr_2O_3) gerada por elementos de liga como o molibdênio presentes nestes aços. (Chiaverini, 2012).

Algumas utilizações exigem uma composição mais nobre desses materiais, dando origem à classe L. Desenvolvidos especificamente para soldagem e outras operações a quente, onde possuem teor máximo de carbono de 0,03 %, que é compensado pelo aumento de níquel para que se consiga estabilizar a austenita ou ainda nióbio ou titânio, que formam precipitados mais estáveis que o carboneto de cromo (Chiaverini, 2012; Tavares *et al.*, 2018).

3.2 Processo de Soldagem

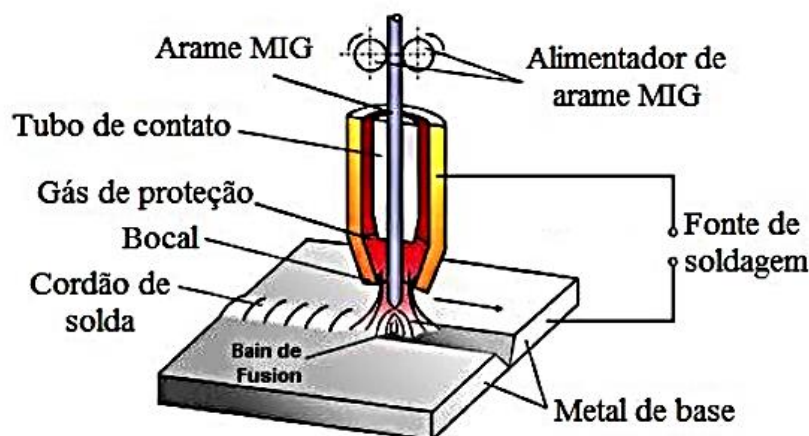
Os processos de soldagem comumente utilizados são os de eletrodo revestido, MIG/MAG (Metal Inert Gas/Metal Active Gas) e TIG (Tungsten Inert Gás). O segundo caso, também conhecido como GMAW é executado a partir da fusão através do arco elétrico estabelecido entre o substrato e um eletrodo consumível na forma de arame, onde o consumível é fundido continuamente à medida que é alimentado na poça de fusão, associa-se um fluxo de gás (puro ou mistura) ativo ou não como método de proteção para o metal de solda (Mondenesi, 2009).

O processo GMAW apresenta vantagens bastante interessantes como alta taxa de deposição e produtividade (quando comparados aos processos manuais), grande versatilidade quanto ao tipo de material e espessuras aplicáveis. Outros fatores notáveis são a automatização do processo (proveniente da alimentação contínua do arame), redução de trincas a frio e taxa de hidrogênio, sendo este último um fator intrínseco de fragilização em microestruturas ferríticas e principalmente em microestruturas martensíticas, diminuindo a tenacidade do aço e consequentemente provocando o descolamento da interface entre o revestimento e o substrato (Fusari et al, 1995).

3.2.1 GMAW

A Soldagem GMAW (Gas Metal Arc Welding) é um processo de soldagem elétrica que utiliza um arco elétrico entre o eletrodo e a peça de trabalho para fundir os metais (Figura 2). O processo é conhecido também como MIG (Metal Inert Gas) ou MAG (Metal Active Gas) dependendo do gás de proteção utilizado. A GMAW é amplamente utilizada na indústria, devido à sua alta velocidade e facilidade de operação. O processo GMAW é composto por três componentes principais: o material de adição, o gás de proteção e a fonte de energia. O material de adição pode ser de diversos materiais como, aço carbono, alumínio, aço inoxidável e é fornecido em forma de bobina ou rolo. O gás de proteção auxilia na formação e estabilização do arco elétrico e evita a contaminação do metal fundido por oxigênio e nitrogênio presentes no ar. O gás mais comumente usados é o dióxido de carbono (CO_2) ou misturas de argônio e CO_2 (Wainer, 1995). A fonte de energia é responsável por fornecer a corrente elétrica necessária para iniciar e manter o arco elétrico (Scotti, 2008). A Figura 2 ilustra o esquema de soldagem do processo MIG/MAG.

Figura 2 - Processo de soldagem MIG/MAG.



Fonte: Adaptado de Costa et al, (2015).

A soldagem GMAW é amplamente utilizada na fabricação de revestimentos de aço inoxidável devido à sua alta velocidade e qualidade de solda. O processo é especialmente útil para soldagem de juntas longas e para aplicações de soldagem de alto rendimento.

Os revestimentos de aço inoxidável fabricados com GMAW são amplamente utilizados em aplicações como construção naval, indústria petroquímica, indústria de alimentos, entre outros. O GMAW também é frequentemente utilizado na fabricação de equipamentos de processamento de alimentos, como cozinhas industriais e equipamentos de refrigeração. Além

disso, o GMAW é um processo altamente automatizável, o que o torna o ideal para a fabricação em massa de revestimentos de aço inoxidável (Scotti, 2008).

3.2.2 Gases de Proteção e Modos de Transferência Metálica

Os gases de proteção são amplamente utilizados na soldagem para proteger o metal fundido contra a oxidação e a contaminação. Os gases mais comuns utilizados na soldagem incluem o gás argônio (Ar), dióxido de carbono (CO_2), hélio (He), oxigênio (O_2) e os gases de proteção misto como Ar/ CO_2 por exemplo (Scotti, 2008; Linnert, 1994).

O Argônio (Ar) é amplamente utilizado como gás de proteção na soldagem e, com a configuração adequada dos parâmetros, como tipo (CC+ ou CC-) e intensidade de corrente e tensão, pode-se obter os quatro modos de transferência metálica: curto-circuito, globular, spray e pulsante. Esses modos afetam o desempenho e a qualidade da solda e devem ser selecionados de acordo com as necessidades específicas da aplicação. É importante notar que, além do Argônio puro, misturas de gases, como o dióxido de carbono (CO_2), podem ser usadas para obter propriedades específicas de soldagem. (Lyttle, 1987).

Em relação ao processamento da soldagem em aços inoxidáveis, Stenbacka e Persson, (1992), relataram que na soldagem GMAW de aço inoxidável é comumente utilizado gás de proteção com argônio (Ar) e um oxidante em baixas proporções (O_2 ou CO_2). A mistura do argônio com os gases oxidantes pode proporcionar a estabilidade do arco e do processo de transferência de metal.

A adição de CO_2 na mistura do gás de proteção na soldagem de aços inoxidáveis austeníticos, oferece ainda a vantagem de redução dos custos no processo. Porém, a quantidade de CO_2 na mistura deve ser controlada, pois o aumento do percentual deste gás oxidante gera uma diminuição do percentual de ferrita, já que a difusão do carbono, advindo da decomposição do gás, promove um aumento do níquel equivalente (AWS, 2011)

A utilização de dióxido de carbono (CO_2) e hélio (He), ou suas misturas, como gases de proteção é uma prática comum no processo MIG/MAG, especialmente em aplicações de soldagem de aço inoxidável. No entanto, é importante notar que o uso desses gases resulta em transferência metálica principalmente no modo globular ou por curto-circuito (Linnert, 1994). A transferência metálica globular é caracterizada por gotas grandes e irregulares que se desprendem do eletrodo, enquanto a transferência por curto-circuito ocorre quando o eletrodo entra em contato com a peça de trabalho, resultando em curtos-circuitos repetidos e a formação de pequenas gotas.

Embora a transferência metálica globular e por curto-circuito sejam menos eficientes do que outros modos de transferência, como o modo spray ou pulso, esses modos podem ser apropriados para certas aplicações. Por exemplo, a transferência metálica globular pode ser útil em aplicações de soldagem com penetração reduzida, enquanto a transferência por curto-circuito pode ser vantajosa para a soldagem de materiais finos ou em posições de soldagem difíceis. Em geral, a seleção do gás de proteção e do modo de transferência metálica deve levar em consideração as propriedades dos materiais a serem soldados, as necessidades de penetração e as especificações de qualidade da solda (Scotti, 2008).

3.3 Soldagem de Revestimentos

Há uma ampla possibilidade para união de metais dissimilares sendo a mesma representada pela soldagem por fusão, por pressão, por explosão, por fricção, por difusão, por brasagem, sendo a soldagem dissimilar por fusão de aço inoxidável sobre aço carbono uma combinação interessante em virtude das características de resistência à corrosão e relativo baixo custo, este último proveniente do substrato de aço carbono frente as propriedades adquiridas com a deposição do aço inoxidável. Entretanto, em virtude do mesmo ser um processo complexo, é necessário averiguar fatores como a união dos metais individualmente, a combinação das ligas de diferentes composições e a relação das camadas com diferentes tipos de metais de adição (Gittos, 1992).

3.3.1 Revestimentos de Aço Inoxidável em Substrato de Aço Cr-Mo

A aplicação de revestimentos de aços inoxidáveis em aços estruturais tem sido largamente utilizada, principalmente em ambientes corrosivos e onde existe a necessidade de uma proteção adicional, para mitigar problemas que podem surgir, como por exemplo, degradação por oxidação em aços estruturais utilizados nos equipamentos das indústrias petroquímicas, nuclear e em termoeletricas (Husain, 2018; Heider, 2020).

A soldagem de revestimento de aço inoxidável em aço carbono é caracterizada por diferentes gradientes de temperaturas e mudanças microestruturais (Lei; Niu; Zhang; Fu; Feng, 2014; Bhaduri, 2001). É um processo mais complexo de soldagem que além das dificuldades normalmente associadas às aplicações de soldagem, também apresenta os problemas já conhecidos da união dos metais de mesma composição individualmente e os problemas particulares que surgem quando se combinam ligas de diferentes composições (Kaçar, 2004).

As propriedades do revestimento são muito sensíveis a variação da microestrutura, a falta de controle das fases formadas nessa região pode limitar sua aplicação (Gittos, 1992).

A seleção correta do gás de proteção, proporciona um arco estável, contribui para uma transferência metálica uniforme, pode melhorar também a eficiência do processo e consequentemente a qualidade da aplicação, pode influenciar na geometria do cordão de solda e sua penetração. Cada componente do gás de proteção afeta as propriedades do metal soldado de maneiras diferentes. Assim, diferentes composições de gases de proteção são escolhidas para diferentes métodos de soldagem na união dos diversos tipos de metais (Arunkumar.; Duraisamy e Veeramanikandan, 2012).

A formação da ferrita é um dos problemas metalúrgicos de difícil controle durante o processo de soldagem de revestimentos, devendo apresentar teor mínimo de 3% e máximo de 9%, caso os valores sejam diferentes destes o descolamento de revestimentos aplicados em aços estruturais pode ocorrer (PETROBRAS, 2017). O controle da formação da ferrita é necessário de tal maneira a se evitar o aumento da susceptibilidade de trinca a quente, a qual ocorre para teores de ferrita abaixo de 3% na primeira camada de solda e a formação excessiva desta fase, acima de 9%, que pode levar a fragilização do revestimento após um longo período de exposição a temperaturas elevadas, devido a precipitação da fase sigma (σ) e alfa linha (α') como produto de decomposição da ferrita (PETROBRAS, 2017).

3.4 Oxidação de Metais em Altas Temperaturas

Corrosão seca é uma expressão usada para descrever a corrosão em temperaturas elevadas (Gemelli, 2001), enquanto a oxidação é uma reação química entre um metal ou liga metálica e gases como o ar, oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água. A oxidação resulta na formação de uma película de óxido, que pode ter um caráter protetor ou não, dependendo de suas características.

A velocidade de oxidação é determinada pelas leis da termodinâmica e pela cinética das reações, e a formação de um óxido depende da atividade dos elementos de liga, da pressão parcial de oxigênio, da estabilidade termodinâmica dos óxidos, da temperatura e do tempo de oxidação (Gemelli, 2001). A oxidação seletiva é provocada pela maior afinidade dos elementos de uma liga frente ao oxigênio. Na oxidação dos metais e ligas em temperaturas elevadas, a reação é mais favorecida cineticamente (aumentando a velocidade da reação com o aumento da temperatura), porém a variação da energia livre de Gibbs se torna menos negativa, ou seja, o aumento de temperatura torna os óxidos menos estáveis quanto maior a temperatura (Gentil,

2003).

A formação de um óxido sobre um material metálico pode ser determinada termodinamicamente pelo cálculo da variação de energia livre de Gibbs do respectivo sistema. A oxidação dos aços inoxidáveis é controlada pelo difusor de vários íons metálicos, sendo que o cromo é oxidado preferencialmente ao ferro. A camada de óxido de cromo funciona como uma barreira protetora e previne a corrosão do aço, mas pode volatilizar em temperaturas acima de 1000°C, reduzindo a sua função protetora (Spotorno et al., 2022). Os mecanismos de oxidação dos aços e ligas apresentam certa semelhança com a oxidação dos metais puros, e a difusão em volume e nos contornos dos grãos no metal ou na camada de óxido são os mecanismos de transporte preponderantes.

3.4.1 *Mecanismos de Oxidação*

A oxidação de metais ou ligas é a mais importante reação em altas temperaturas, ocorrendo quando os materiais são aquecidos ao ar ou em uma atmosfera altamente oxidante. A oxidação dos metais é comumente causada por uma reação do metal com oxigênio, o que faz com que o metal se transforme gradualmente em óxido de metal. Todos os metais, exceto metais preciosos como o ouro, oxidam-se sob condições ambientais e eventualmente voltarão a uma forma semelhante aos minérios de onde foram originalmente refinados. A razão pela qual muitos metais parecem não ser afetados em condições secas normais é que eles formam finas camadas invisíveis de óxido de metal na superfície que protege o metal base da exposição ao oxigênio. No entanto, por difusão de íons metálicos ou oxigênio através desta camada, a oxidação ainda ocorre, embora em um ritmo insignificante. Quando a temperatura aumenta bem acima da temperatura ambiente, as taxas de reação aceleram exponencialmente e a corrosão se torna um problema. Em temperaturas mais altas podem ocorrer outros problemas, como volatilização ou fusão da camada de óxido protetor ou fissuras devido a tensões induzidas no material.

3.4.2 *Termodinâmica na Oxidação de Metais*

Em pressão constante, a energia livre de Gibbs (equação 3.1), pode ser usada para determinar se uma reação é espontânea ou não a uma certa temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde G é a energia livre de Gibbs, H é a entalpia, T é a temperatura e S é entropia. Se $\Delta G = 0$, a reação está em equilíbrio, se $\Delta G > 0$ a reação não é espontânea e se $\Delta G < 0$ a reação é espontânea. A energia livre de Gibbs também pode ser expressa em termos do quociente de reação, Q_p :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde ΔG° é a mudança de energia livre quando todas os elementos estão em seus estados padrão e R é a constante de gás ideal. A oxidação do metal pode ser descrita como:



onde M representa um metal arbitrário. Combinando as equações 3.2 e 3.3, obtém-se a seguinte expressão para a energia livre de Gibbs da oxidação de um metal:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a(M_xO_y)}{a(M)^x a(O_2)^{\frac{y}{2}}} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde a é a atividade termodinâmica de um elemento específico. A atividade de sólidos puros, neste caso o metal e seu óxido, pode ser aproximada como uma unidade ($a=1$). Quando a reação está em equilíbrio ΔG é igual a zero e a equação pode então ser escrita como:

$$p_{O_2} = \exp \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

E se a atividade de oxigênio for aproximada como pressão parcial de oxigênio, isso se torna (Birks, Meier e Pettit, 2006):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{p_{O_2}^{\frac{y}{2}}} \right) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

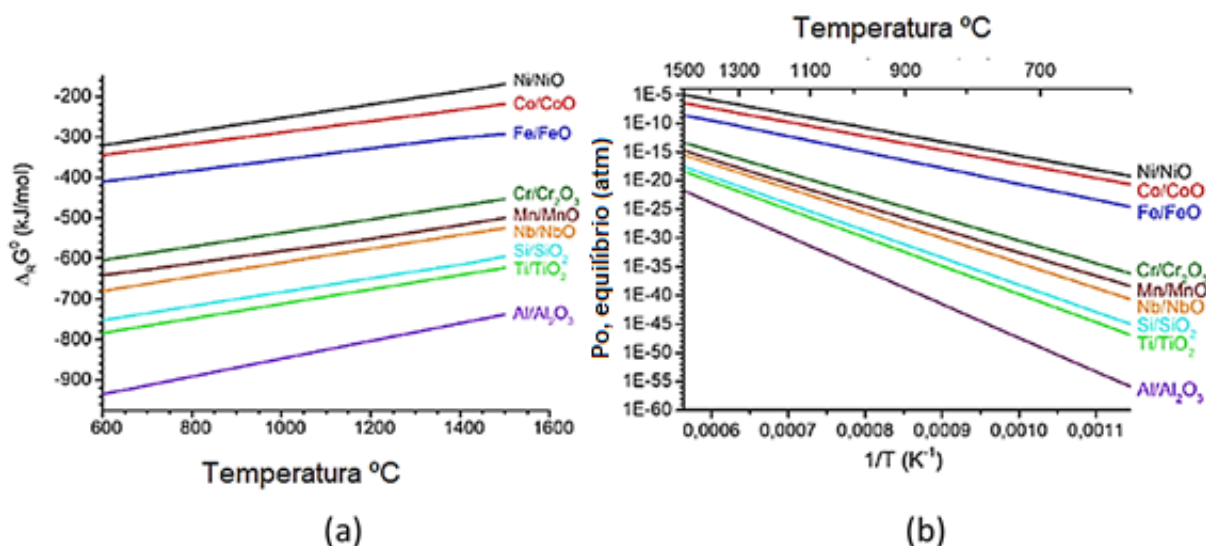
Esta equação permite calcular se um metal ou óxido é termodinamicamente estável ou não, a uma certa temperatura e pressão parcial de oxigênio. A pressão de oxigênio onde o metal e o óxido estão em equilíbrio é chamada de pressão de dissociação. Em uma pressão parcial de oxigênio abaixo da pressão de dissociação o óxido é reduzido a metal, e acima da pressão de dissociação o metal é oxidado.

A evolução da entalpia livre de formação de vários óxidos, calculada para um 1 mol de oxigênio, é dada na Figura 3 (a). Usando a Equação 3.5, e considerando metais e óxidos como substâncias puras com atividade unitária, a pressão parcial de equilíbrio das combinações metal/óxido pode ser plotada em função da temperatura (Figura 3b).

A estabilidade relativa de diferentes pares de metal/óxido pode ser comparada. Quanto mais a entalpia livre padrão da reação de oxidação estiver localizada na parte inferior deste diagrama, mais este metal estará reduzindo e, inversamente, mais o óxido correspondente será estável nessas condições de temperatura e pressão.

Do ponto de vista termodinâmico, nenhum dos metais apresentados nestes exemplos é estável em condições atmosféricas comuns (abaixo de 0,2 atm O_2).

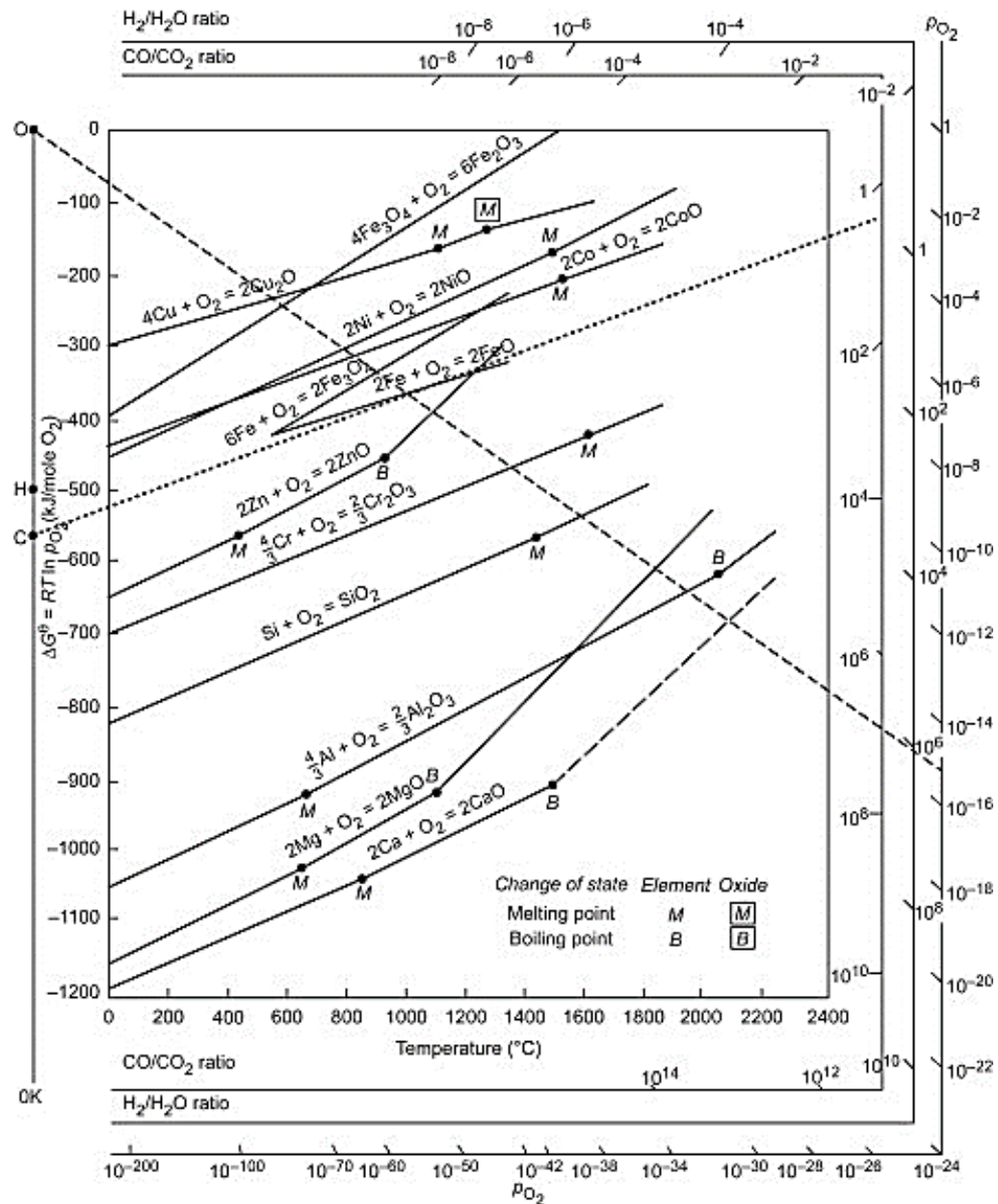
Figura 3 - a) Evolução em função da temperatura da entalpia livre padrão de formação de óxidos para diferentes combinações metal/óxido e b) Evolução em função do inverso da temperatura da pressão parcial de equilíbrio para diferentes combinações metais/óxido em função da temperatura.



Fonte: adaptado de Perez (2019).

Ellingham e Richardson construíram um diagrama representando a correlação da equação 3.6 (Figura 4). Neste diagrama, a energia livre padrão de formação é plotada versus a temperatura. Além disso, há pontos orientadores e eixos circundantes representando pressão parcial de oxigênio que permite o cálculo rápido da pressão de dissociação, desenhando linhas dos pontos orientadores através da interseção temperatura-metal para um metal específico. O diagrama Ellingham/Richardson também pode ser usado para comparação entre a estabilidade de diferentes metais e óxidos. Quanto menor a linha estiver no diagrama, mais estável é o óxido e, conseqüentemente, um metal é mais nobre quanto mais alto sua linha estiver no diagrama.

Figura 4 – Diagrama de Ellingham/Richardson da energia livre de formação dos óxidos em função da temperatura.



Fonte: Young, (2016).

3.4.3 Formação e Crescimento da Camada

Em uma superfície metálica limpa ideal, a oxidação ocorre em três estágios:

- adsorção de gás oxigênio na superfície;
- formação de núcleos de óxido e crescimento lateral desses núcleos até que uma

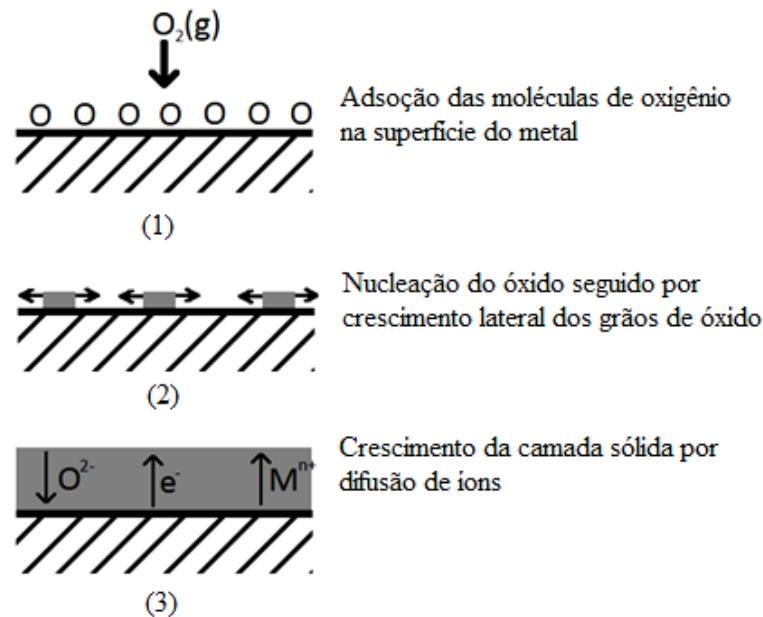
película de óxido contínua seja formada;

- crescimento da película de óxido perpendicular à superfície metálica.

Isto é esquematicamente ilustrado na Figura 5. Em condições atmosféricas, os dois primeiros estágios acontecem em um instante e só podem ser observados em pressões parciais de oxigênio mais baixas. Uma vez que uma película de óxido contínua é formada, a oxidação prossegue pelo espessamento deste. Nesta fase, o mecanismo de crescimento contínuo do óxido torna-se completamente alterado. Oxigênio e metal se separam por uma película de óxido, e toda a reação adicional tem que continuar por meio de difusão de estado sólido através da película de óxido. A difusão pode ser difusão de cátion metálico, difusão de ânion de oxigênio ou ambos (Kofstad, 1988).

No ar, a difusão através da camada de óxido é frequentemente o passo determinante para o processo de oxidação, que leva a uma redução da taxa de oxidação à medida que a camada fica mais espessa (comportamento protetor do óxido). Deve ser observado, no entanto, que nem todos os metais formam camadas densas de óxido, mas podem ter estruturas de óxido poroso que permitem o transporte do gás através da camada e, portanto, oferecem menos proteção contra a oxidação contínua. Estruturas de óxido podem ser cristalinas, amorfas ou vítreas. Um exemplo de um filme de óxido vítreo é o SiO_2 , que é um dos poucos óxidos que mantém sua forma não cristalina a temperaturas mais altas. Filmes de Cr_2O_3 são vítreos à temperatura ambiente, mas tornam-se cristalinos a temperaturas mais altas. Uma vez que a escala é inicialmente formada por muitos núcleos de óxido, ela consistirá em múltiplos cristais e, portanto, será policristalina. Os filmes policristalinos têm fronteiras incoerentes entre os núcleos de óxido chamados limites de grãos. Esses limites de grãos podem fornecer caminhos de difusão mais fáceis através da película de óxido, o chamado curto-circuito de difusão (Birks, Meier, Pettit, 2006).

Figura 5 - Ilustração esquemática dos estágios iniciais de oxidação de uma superfície metálica limpa. De (1) a (3): adsorção de gás oxigênio, nucleação de óxido e crescimento lateral seguido pelo aumento da espessura da camada de óxido por difusão de íons.



Fonte: Adaptado de Alnegren, (2018).

3.4.4 Tensões Mecânicas nas Camadas de Óxido

Para que um filme de óxido ofereça boa proteção contra corrosão, ele precisa ser denso e cobrir a superfície metálica. Em uma escala maior de crescimento de óxido, há uma série de outros mecanismos que podem afetar o seu crescimento, o que pode levar a mudanças nas tensões no óxido ou metal que podem fazer com que o filme se frature, esfarele ou se abra. Uma regra geral é que, quanto mais espessa a camada de óxido é, maiores são as tensões que atuam sobre ela e maior a probabilidade de fratura. Abaixo estão alguns mecanismos que induzem tensão durante o crescimento do filme de óxido.

(a) Razão Pilling-Bedworth

Os metais e seus óxidos correspondentes raramente têm o mesmo volume específico. Quando a oxidação ocorre através do crescimento interno, essa diferença de volume entre o óxido e o metal resulta em tensões de crescimento induzido. Em 1923, Pilling e Bedworth propuseram um método para classificar as tensões de crescimento em metais e óxidos com proporções conhecidas de óxido para volume de metal (Pilling e Bedworth, 1923). A razão do volume específico do óxido dividido pelo volume específico do metal é chamada de Razão

Pilling Bedworth (RPB). Algumas proporções de volume óxido-metal estão listadas na Tabela 1.

Se uma RPB estiver acima de 1, as tensões de crescimento são compressivas e o óxido será inicialmente protetor, pois a película de óxido é não porosa. Se um RPB estiver abaixo de 1, as tensões de crescimento são trativas e o óxido não cobrirá a superfície metálica, apresentando porosidade. A RPB pode, portanto, ser usada como ferramenta para antecipar o comportamento de crescimento do óxido, mas é apenas um dos muitos fatores que afetam as tensões de crescimento do óxido.

Tabela 1 - Razões Pilling-Bedworth de alguns metais comuns.

Óxido	Razão Volume – Óxido - metálico
K ₂ O	0.45
MgO	0.81
Na ₂ O	0.97
Al ₂ O ₃	1.28
ThO ₂	1.30
ZrO ₂	1.56
Cu ₂ O	1.64
NiO	1.65
FeO (α -Fe)	1.68
TiO ₂	1.70-1.78
CoO	1.86
Cr ₂ O ₃	2.07
Fe ₃ O ₄ (α -Fe)	2.10
Fe ₂ O ₃ (α -Fe)	2.14
Ta ₂ O ₅	2.50
Nb ₂ O ₅	2.68
V ₂ O ₅	3.19
WO ₃	3.30

Fonte: Adaptado de Birks, Meier, Pettit, (2006).

(b) Tensões térmicas

As tensões térmicas são causas comuns de trincas nos filmes de óxido, mas não estão relacionadas ao mecanismo de crescimento do óxido. Quando um sistema de óxido de metal é resfriado, as tensões podem ser induzidas devido a diferenças no coeficiente de expansão térmica entre óxido e o metal. A Tabela 2 mostra uma lista dos coeficientes de expansão para alguns metais e óxidos correspondentes. Por exemplo, camadas de Cu₂O podem se romper violentamente quando resfriadas rapidamente à temperatura ambiente, devido a grande

diferença dos coeficientes de expansão térmica entre Cu_2O e Cu. A resistência da camada de óxido ao ciclo térmico, não depende apenas da razão dos coeficientes de expansão do metal e do óxido, mas também de fatores como a adesão do filme de óxido ao metal e da espessura desta (Birks, Meier, Pettit, 2006).

Tabela 2 - Constantes de alguns metais e óxidos comuns.

Coeficiente de Expansão Térmica Linear de Alguns Sistemas Metal/Óxidos					
<i>Sistema</i>	<i>Coeficiente Óxido $\times 10^{-6}$</i>	<i>Faixa de Temperatura (°C)</i>	<i>Coeficiente Metálico $\times 10^{-6}$</i>	<i>Faixa de Temperatura (°C)</i>	<i>Razão</i>
Fe/FeO	12.2	100-1000	15.3	0-900	1.25
Fe/Fe ₂ O ₃	14.9	20-900	15.3	0-900	1.03
Ni/NiO	17.1	20-1000	17.6	0-1000	1.03
Co/CoO	15.0	20-900	14.0	0-350	0.93
Cr/Cr ₂ O ₃	7.3	100-1000	9.5	0-1000	1.30
Cu/Cu ₂ O	4.3	20-750	18.6	0-800	4.32

Fonte: Adaptado de Alnegren, (2018).

3.5 Cinética de Oxidação

A cinética de oxidação de ligas metálicas é uma área importante da ciência dos materiais, pois o controle do processo de oxidação é fundamental para garantir a integridade e a durabilidade dos materiais em ambientes corrosivos (Bharadwaj, 2005). A camada de óxido formada na superfície do material pode desempenhar um papel importante na proteção contra a corrosão, mas também pode afetar negativamente suas propriedades mecânicas (Sabioni *et al.*, 2003; Wei, Zheng e Chen, 2018).

O estudo da cinética de oxidação envolve a determinação da velocidade de formação da camada de óxido, bem como a identificação das variáveis que influenciam nesse processo, como a composição química da liga, a temperatura e a presença de impurezas (Bharadwaj, 2005). Essas informações permitem o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevem o processo de oxidação, facilitando a previsão da vida útil do material em ambientes corrosivos (Alnegren, 2018).

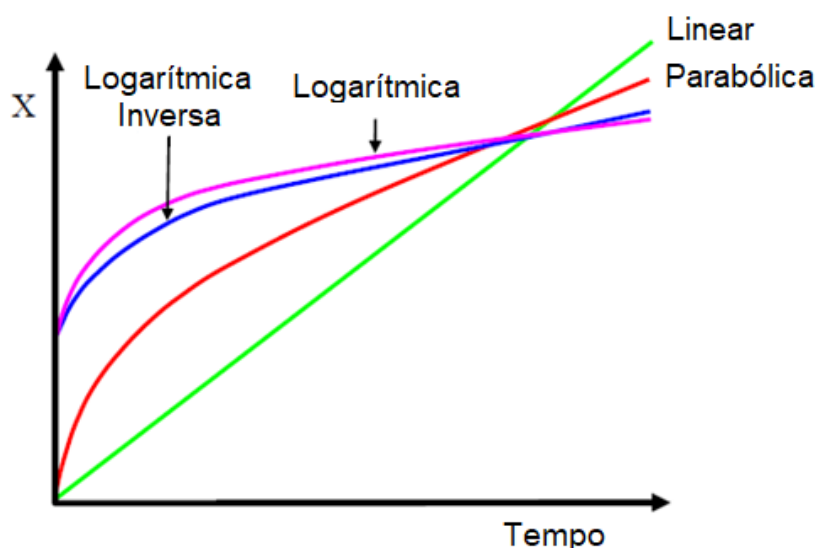
Para determinar a taxa de oxidação de metais, é comum realizar ensaios que envolvem medir o ganho de massa por unidade de área ao longo do tempo, já que o produto da oxidação

permanece sobre o substrato (Singhal e Kendall, 2003). A termogravimetria é o método mais utilizado para estudar a cinética de oxidação em altas temperaturas. O corpo de prova, que tem massa e dimensões conhecidas, é colocado em um forno com atmosfera controlada e suspenso em uma microbalança que registra continuamente as variações de sua massa com sensibilidade de até $1\mu\text{g}$. A quantificação da reação pode ser realizada por meio da quantidade de metal consumido, quantidade de oxigênio consumido ou quantidade de óxido produzido.

As leis da cinética de oxidação variam de acordo com as condições experimentais em condições isotérmicas e sob pressão de gás constante. Diversas leis de crescimento (velocidade) podem ser identificadas, incluindo a lei de crescimento linear, a parabólica e logarítmica (Birks, Meier, Pettit, 2006).

As reações de oxidação mais simples são descritas pelos modelos logarítmicos, parabólicos ou lineares, que representam casos ideais e limitantes. No entanto, em aplicações do mundo real é comum ocorrer desvios desses modelos ideais, tornando necessário o uso de equações de taxa intermediárias e/ou a combinação dos modelos ideais para ajustar os dados de taxa. Na Figura 6 são apresentadas diversas taxas de reação simples, em que X representa a variação do parâmetro de interesse, como a espessura do óxido ou o peso da amostra.

Figura 6 - Ilustração gráfica comparando as diferentes taxas de reação da oxidação.



Fonte: Adaptado de ASM, (2003).

3.5.1 Lei de Velocidade Linear

A cinética de oxidação linear é característica de metais em que se forma uma película porosa ou trincada, permitindo que o oxigênio esteja sempre disponível para reagir com a

superfície metálica. Nesses casos, o óxido não atua como barreira para a reação, o que favorece o processo (Perez, 2019). O crescimento da película de óxido é controlado por reações interfaciais rápidas e independentes da espessura da película. Essas reações podem ser descritas por meio da seguinte equação 3.7 (Birks, Meier, Pettit, 2006):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right) = k_l \times t \quad \text{Eq. (3.7)}$$

Onde, $(\Delta M/S)$ significa o ganho de massa por unidade de área e k_l é a constante linear de oxidação expressa em $g \times cm^{-2} \times s^{-1}$ e t é o tempo de oxidação expresso em segundos (s).

Esta lei é aplicada a metais que formam películas porosas ou voláteis, ou seja, não impede a difusão de elementos como Fe, Na, Ca, Mg e K, que formam películas porosas, ou Mo, W e Fe, Ti e W, que formam películas voláteis. Além disso, a equação é aplicada aos metais que possuem uma relação entre o volume do óxido formado e o volume do metal consumido menor do que um (relação de Pilling-Bedworth).

3.5.2 Lei de Velocidade Logarítmica

A lei logarítmica é observada frequentemente na oxidação inicial de muitos metais, os quais apresentam um rápido processo oxidativo no início e, posteriormente, uma oxidação mais lenta que resulta em uma espessura da película praticamente constante ao longo do tempo (Vicente, 2017). Esse comportamento também pode ser notado em camadas finas de óxidos, que são comumente formados em temperatura ambiente por metais como alumínio, ferro, cromo e cobre. Além disso, filmes extrafinos com espessura entre 2 e 4nm crescem de acordo com a lei logarítmica, que é descrita pela equação (Birks, Meier, Pettit, 2006):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right) = k_e \times \log (at + b) \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Onde, $(\Delta M/S)$ é o ganho de massa por unidade de área; k_e é a constante logarítmica e a e b são constantes.

Este tipo de crescimento é comumente observado na oxidação inicial de metais como Cu, Fe, Ni, Zn e Al. Nesses casos, ocorre uma rápida oxidação inicial seguida por uma oxidação mais lenta, fazendo com que a espessura da película formada se torne praticamente constante. Isso ocorre em temperaturas específicas, como 400°C para Zn, 200°C para Fe e em temperatura

ambiente para Al. Esse tipo de crescimento é geralmente observado em películas impermeáveis, como as formadas sobre o Al e o Cr.

3.5.3 Lei de Velocidade Parabólica

É comum observar uma lei parabólica no processo de difusão de íons através da camada de óxido, resultando em uma desaceleração do crescimento do filme ao longo do tempo. Esse comportamento é frequente em óxidos que apresentam uma função protetora. Dessa forma, após a formação do óxido inicial, é possível separar a "oxidação posterior" em duas etapas distintas, como descrito por Kane (2003):

- A primeira etapa envolve reações nas interfaces entre o metal/óxido e óxido/oxigênio, controlando a velocidade inicial do processo;
- A segunda etapa consiste no transporte de material na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons através do óxido.

A cinética de oxidação parabólica é descrita pela seguinte expressão (Birks, Meier, Pettit, 2006):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_{p0} + k_p \times t \quad \text{Eq. 3.9}$$

Onde, $(\Delta M/S)^2$ significa o quadrado do ganho de massa por unidade de área, k_{p0} é uma constante de oxidação que depende de cada material; k_p é a constante parabólica de oxidação, expressa em $g^2 \times cm^{-4} \times s^{-1}$ e t é o tempo de oxidação expresso em s .

A constante parabólica permite uma comparação simples e rápida da taxa de oxidação. Também pode ser expressa em função da espessura do filme pela relação:

$$x^2 = k_{p0} + k_c \times t \quad \text{Eq. 3.10}$$

Em que, x^2 é o quadrado da espessura do filme formado; k_c é a constante parabólica de oxidação, expressa em $cm^2 \times s^{-1}$ e t é o tempo de oxidação expresso em s . Pelas equações 3.9

e 3.10, verifica-se que os gráficos de $(\Delta M/S)^2$ ou x^2 , em função do tempo, fornecem uma relação linear de coeficiente angular igual a k_p e k_c , respectivamente.

A relação entre k_p e k_c para um óxido M_aO_b é dada por meio da seguinte expressão:

$$k_c = \left(\frac{M_{ox}}{b \times \rho_{ox} \times M_o} \right)^2 \times k_p \quad \text{Eq. 3.11}$$

onde M_{ox} é a massa molar do óxido; ρ_{ox} é a massa específica do óxido e M_o é a massa de um mol de oxigênio.

Outras leis cinéticas podem existir além das mencionadas anteriormente, e durante os ensaios, as leis podem sofrer desvios devido a impurezas, inclusões, porosidade ou fissuras nos filmes. O processo que limita a velocidade de oxidação pode mudar durante o ensaio, o que pode resultar em uma mudança na cinética. Em baixas temperaturas, a cinética de oxidação geralmente segue uma lei logarítmica, enquanto em temperaturas intermediárias, a cinética pode ser uma combinação das leis logarítmica e parabólica. Em altas temperaturas, a lei linear ou parabólica é mais comum, dependendo da composição e estrutura das camadas formadas (Birks, Meier, Pettit, 2006; Singhal e Kendall, 2003).

3.5.4 Outros Fatores que Influenciam a Taxa de Oxidação

Assim como em todas as reações químicas, a oxidação de metais possui energias de ativação associadas. Dessa forma, uma relação de Arrhenius entre a constante da taxa de reação e a temperatura pode ser assumida, esta constante de taxa pode ser descrita por:

$$k_p = k_0 \times e^{(-Q/RT)} \quad \text{Eq. 3.12}$$

onde Q representa a energia de ativação. Na teoria de oxidação parabólica de Wagner (Wagner, 1933), a constante de taxa nessa expressão pode ser relacionada com o coeficiente de auto-difusão dos íons no óxido (Kofstad, 1988).

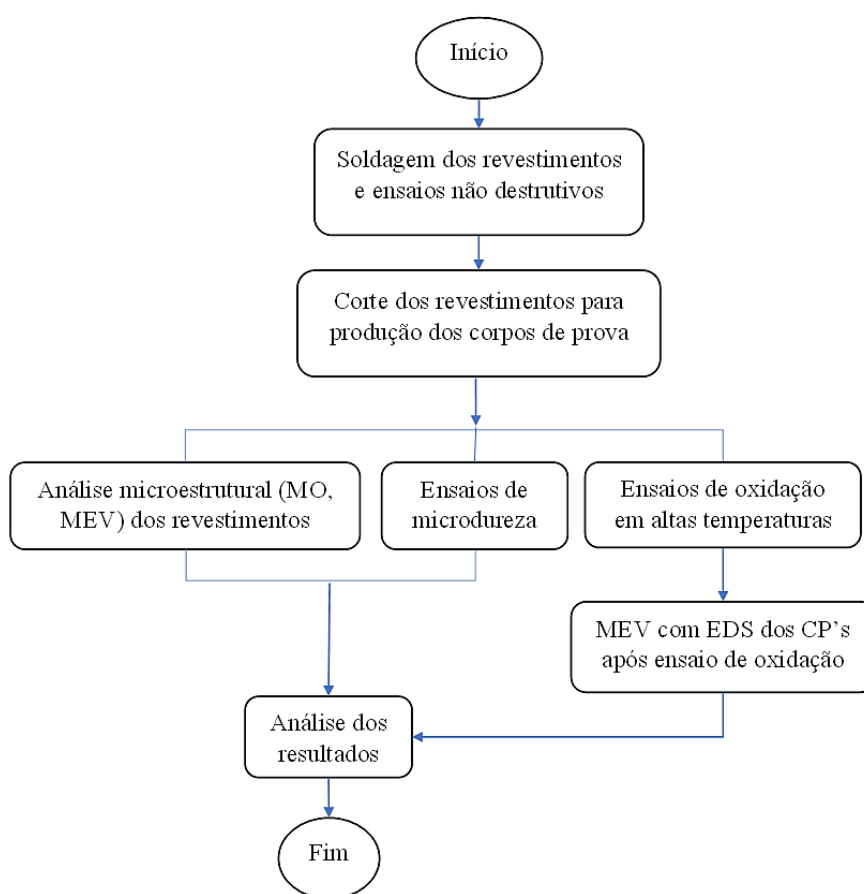
A pressão parcial de oxigênio pode afetar a constante de taxa de oxidação, uma vez que os defeitos do óxido estão em equilíbrio com o oxigênio na atmosfera, dependendo das condições e do tipo de óxido. Óxidos mais estequiométricos, como Cr_2O_3 e Al_2O_3 , possuem menos defeitos e, portanto, apresentam taxas de difusão mais baixas do que óxidos não

estequiométricos, como FeO e Fe₂O₃. É importante mencionar que prever a cinética de oxidação pode ser muito difícil, já que muitos parâmetros precisam ser considerados, desde a estrutura de defeitos na rede cristalina em escala atômica até as propriedades mecânicas da camada de óxido, que podem causar trincas ou esfoliações em escala macroscópica (Kane. 2003; Vicente, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto seguiu as etapas descritas no fluxograma da Figura 7. Inicialmente, os revestimentos foram produzidos durante o pós-doutorado de Hermenegildo (2019), abrangendo a caracterização dos materiais de base e de adição, determinação dos parâmetros de soldagem, execução dos revestimentos, medição dos teores de ferrita em cada camada, corte das chapas para produção dos corpos de prova e caracterização microestrutural do material base e da zona de transição com o aço inoxidável 309L. Nesta tese, foram realizadas as seguintes etapas: caracterização das camadas 309L e 347LSi dos revestimentos por MO, MEV com EDS e FRX; avaliação da dureza na seção transversal dos revestimentos; análise da influência dos teores de ferrita em relação à variação dos gases de proteção durante a soldagem; corte dos corpos de prova para ensaios de oxidação em altas temperaturas; ensaios de oxidação em altas temperaturas por termogravimetria (TG) em atmosfera de ar sintético; e caracterização dos óxidos formados após os ensaios de TG por MEV com EDS.

Figura 7 – Fluxograma da metodologia aplicada para o desenvolvimento do estudo



Fonte: Autor, (2024).

4.1 Caracterização dos Materiais de Base e de Adição

Para o processamento dos revestimentos por soldagem a arco foram utilizados como substrato metálico uma chapa de aço 2,25 Cr – 1 Mo com 12,7 mm de espessura, e 150 x 300 mm de largura e comprimento, na condição de normalizado e revenido conforme norma ASTM A387 Gr. 22 C 1.2 (ASTM A387, 2011). A composição química validada pela técnica de espectroscopia por emissão ótica realizada após recebimento para certificação da composição química, está na Tabela 3, onde consta também o valor do fator-J.

Tabela 3 - Composição química do metal de base.

Composição química (%peso)												
Material	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Nb	J
2.25Cr1Mo	0,10	0,44	0,011	0,006	0,17	2,25	0,91	0,01	0,01	-	-	67

Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades mecânicas conforme certificado fornecido pelo fabricante, assim como são apresentados os requisitos mínimos da norma associada.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do aço ASTM A 387 Gr 22 Cl 2 (2,25Cr-1Mo).

	Limite de Resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Al % (50 mm/mín.)	Redução de área (% mín.)	Impacto (J) - 46 °C (média de 3)
2.25Cr-1Mo*	515 a 690	310	18	45	54 (min)
2.25Cr-1Mo	632	486	25	52	345

Fonte: (ASTM. A387, 2011)*.

Como metais de adição, foram utilizados arames sólidos com 1,2 mm de diâmetro de aços inoxidáveis austeníticos AWS A5.9 ER309LSi e ER347LSi. A composição química fornecida pelo fabricante está especificada na Tabela 5.

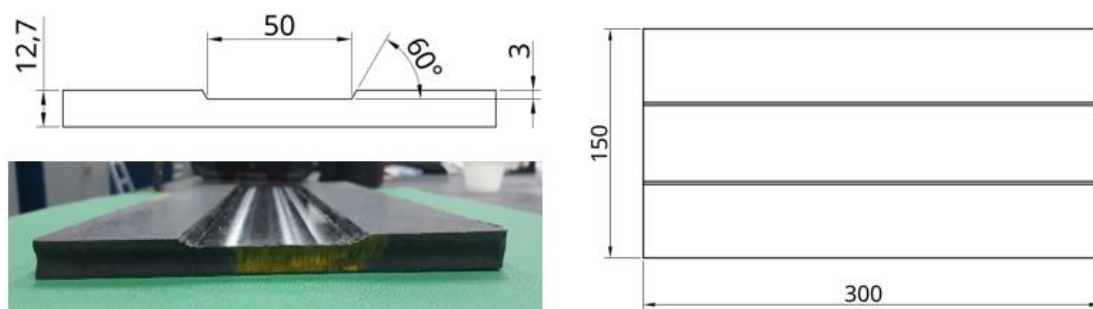
Tabela 5 -Composição química do metal de adição.

Composição química (%peso)										
Material	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Cu	Ni	Nb
ER 309L	0,01	1,63	0,02	0,001	0,80	23,05	0,11	0,11	13,87	0,01
ER 347LSi	0,04	1,39	0,01	0,02	0,74	19,17	0,06	0,04	9,65	0,46

4.2 Processos de Soldagem dos Revestimentos

Para os depósitos por GMAW foi utilizada uma máquina multiprocesso PipeWorx 400(Miller) Figura 9 (a). Para deposição da primeira camada do revestimento (ER 309L), foi realizada a usinagem do rebaixo de 3 mm (Figura 8), conforme estabelecido na literatura (ASME VIII, 2010).

Figura 8 - Rebaixo usinado com profundidade 3 mm $\times$ largura 50 mm (ângulo de saída 60°) para depósito do revestimento.



Fonte: Autor, (2024).

O controle da temperatura interpasse foi realizado utilizando um pirômetro óptico HIKARI (Modelo HT-455) observado na Figura 9 (b). A tensão (V) e a corrente (A) foram medidas durante o processo com um multímetro digital Minipa (Modelo ET-3388) Figura 9 (c).

Figura 9 - equipamentos utilizados durante a soldagem dos revestimentos, (a) Fonte multiprocesso (b) Pirômetro e (b) Multímetro.



Fonte: Hermenegildo, (2019).

Para determinação dos parâmetros utilizados na produção dos revestimentos, previamente foram analisados cordões simples e duplos depositados no substrato metálico com o metal de adição 309L. Para execução dos depósitos, as chapas foram previamente fixadas em suportes de aço para evitar empenamento. O pré-aquecimento foi conduzido com maçarico e variou em torno de 175 °C, a literatura (PETROBRAS N-133, 2017) sugere que a temperatura mínima de pré-aquecimento seja 150 °C e a temperatura máxima de interpasse seja 175 °C. Os parâmetros utilizados na execução dos revestimentos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Variáveis do procedimento dos revestimentos.

Revestimento	RVO	RV2	RV4	RV25
Gás de proteção	100% Ar	Ar + 2%CO ₂	Ar + 4%CO ₂	Ar + 25%CO ₂
Método de deposição	Retilíneo/oscilante			
Espessura do revestimento	3 mm (1ª camada) / 6 mm (3ª camada)			
Consumíveis utilizados	1ª camada – AWS 309L			
	2º / 3ªcamada -AWS 347LSi			

Os gases de proteção utilizados no processo de soldagem GMAW tiveram as seguintes composições: (1) 100% Ar; (2) 98% Ar + 2% CO₂; (3) 96% Ar + 4% CO₂; (4) 75% Ar + 25% CO₂. A escolha das misturas 1, 2 ou 3 foi baseada nos requisitos padrão definidos nas especificações técnicas (ASME VIII, 2010), sendo também recomendada para processos de soldagem com consumíveis de aço inoxidável. A mistura 4 foi utilizada para fins comparativos em relação às mudanças nas características operacionais durante a soldagem e aos aspectos microestruturais do revestimento soldado. Além disso, a mistura 4 é frequentemente utilizada na soldagem de aço 2,25 Cr – 1 Mo, conforme recomendado por padrões relacionados, uma vez que seu uso tende a favorecer a eficiência de fusão e a estabilidade da raiz do arco em aplicações de soldagem no material acima mencionado (Scotti & Ponomarev, 2014).

Para a execução de cada cordão do revestimento, foram monitorados a temperatura interpasse, corrente e o tempo de execução de cada cordão para o cálculo do aporte térmico (AT). Na Tabela 7 constam os valores médios dos parâmetros de soldagem monitorados para a deposição das três camadas de revestimentos.

Tabela 7 - Parâmetros de depósito.

Amostra	Voltagem (V)	Amperagem média (A)	Vel. alimentação do arame (mm/s)	Vel. depósito (mm/s)	AT (kJ/mm)
RVO	19,3	185	7,3	5,23	0,59
RV2	19,3	203	7,3	5,56	0,61
RV4	19,3	201	7,3	6,11	0,57
RV25	19,3	201	7,3	6,37	0,53

Após soldagem de cada uma das camadas de revestimento, foi executado inspeção por líquido penetrante (LP) conforme (ASME V, 2013), além da medição do percentual de ferrita na zona fundida, empregando um ferritoscópio digital FISCHER modelo MP-30 (Figura 10). Neste estudo as medidas foram obtidas em valores percentuais.

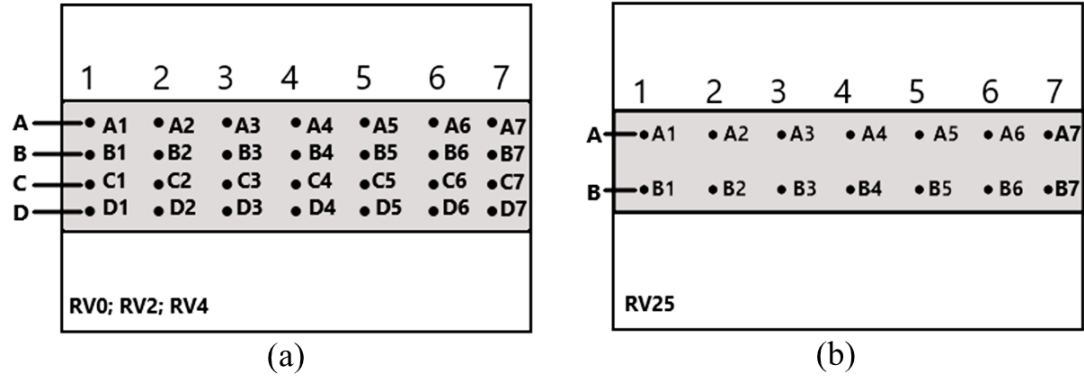
Figura 10 - Ferritoscópio utilizado para medição de percentagem de ferrita nas camadas de revestimento.



Fonte: Hermenegildo, (2019).

Para determinação do percentual de ferrita foram realizadas 28 medições (Figura 11 (a)) para as amostras RV0, RV2 e RV4, exceto para a amostra com RV25, na qual a área revestida foi menor, sendo assim realizadas 14 medições (Figura 11 (b)). A Figura 11 ilustra a localização dos pontos onde foram realizadas as medições do teor de ferrita.

Figura 11 - Croqui de localização dos pontos de medição de ferrita.



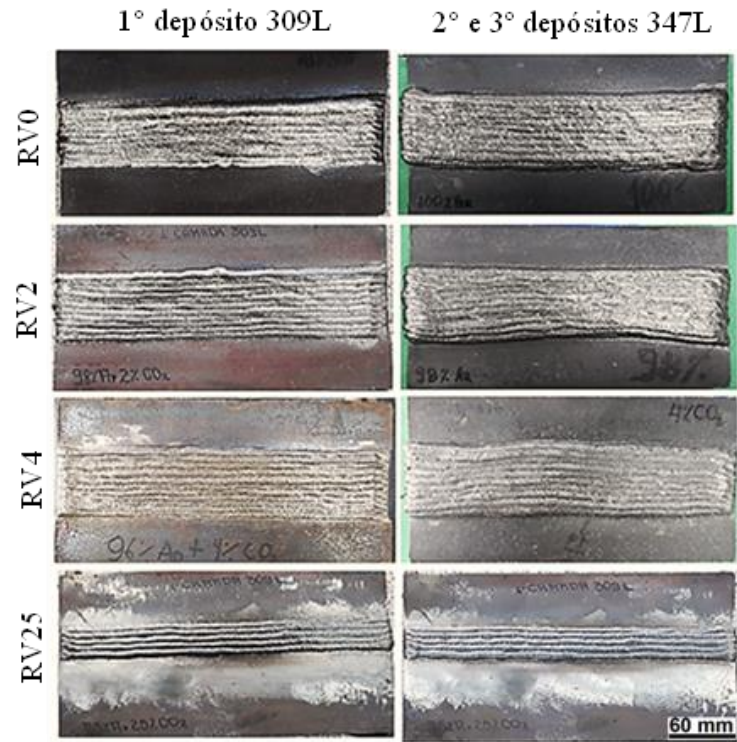
(a)

(b)

Fonte: Autor, (2024).

Com a aprovação no ensaio de líquidos penetrantes, a altura de cada camada foi uniformizada utilizando uma fresadora, apresentando valores de 3,0 mm para primeira camada (AISI 309L) e 6,0 - 7,0 mm para segunda e terceira camadas (AISI 347LSi). Os revestimentos depositados podem ser observados na Figura 12, após a deposição da 1ª camada e ao final da deposição da 3ª camada. A uniformização foi necessária para atingir a espessura máxima de revestimento de 10 mm após deposição das três camadas, a fim de atender a especificação técnica de operação, na qual demanda uma espessura mínima de 3 mm da camada de 347LSi sem diluição e uma espessura máxima de revestimento (309L + 347LSi) de 10 mm.

Figura 12 - Imagem dos revestimentos após deposição da primeira camada de 309L e da terceira camada de 347LSi.



Fonte: Autor, (2024).

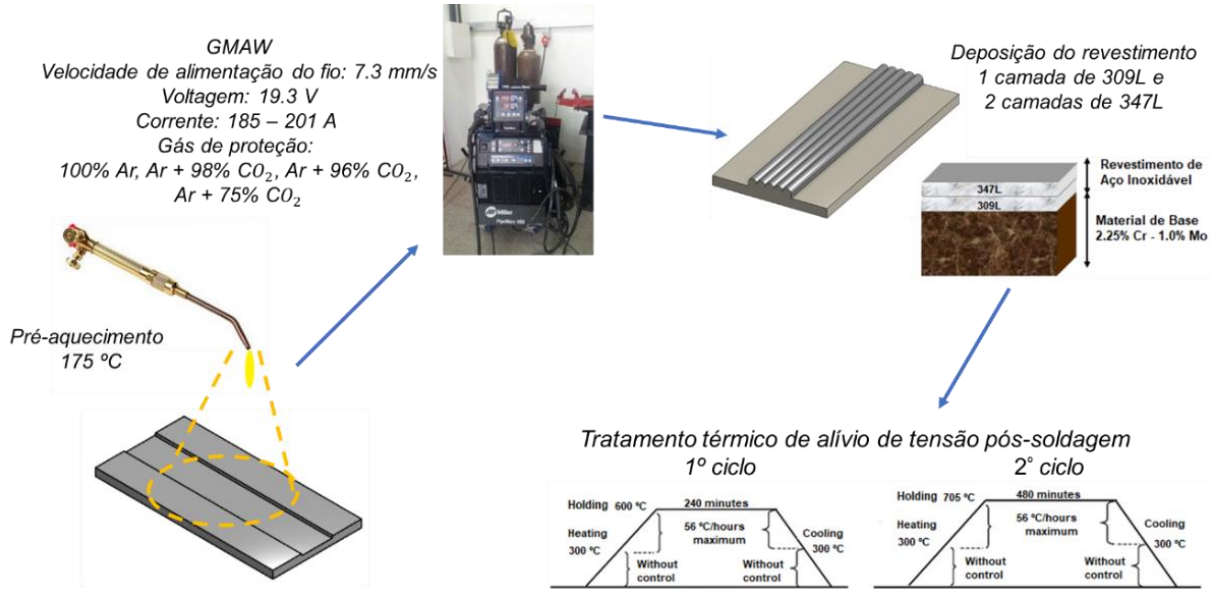
Após o procedimento de soldagem dos revestimentos, todos os corpos de prova foram submetidos a dois ciclos de tratamentos térmicos distintos, baseados na especificação técnica da ASME VIII (2010), descrita na Tabela 8.

Tabela 8 - Ciclos de tratamento térmico para alívio de tensões.

Parâmetros de tratamento	1º ciclo		2º ciclo	
	Especificado	Realizado	Especificado	Realizado
Gradiente durante aquecimento (máximo)	56 °C/h a partir de 300 °C	50 °C/h	56 °C/h a partir de 300 °C	50 °C/h
Temperatura de patamar (°C)	660	660	705	700
Duração do patamar (minutos)	240	240	480	480
Gradiente de resfriamento (máximo)	56 °C/h a partir de 300 °C	50 °C/h	56 °C/h a partir de 300 °C	50 °C/h

Na Figura 13, observa-se as variáveis e etapas de produção dos revestimentos. A deposição da primeira camada dos cordões de solda do 309L, foi utilizada para amanteigamento e aproximação das características de microestrutura entre o substrato e o aço inoxidável AISI 347LSi, este irá conferir as propriedades e características finais requeridas pela operação de trabalho em aplicações destes materiais na indústria petroquímica e de energia, por exemplo.

Figura 13 - Ilustração das etapas de produção de revestimentos de aço inoxidável 347LSi em um substrato de aço 2,25Cr - 1,0Mo usando o processo GMAW.

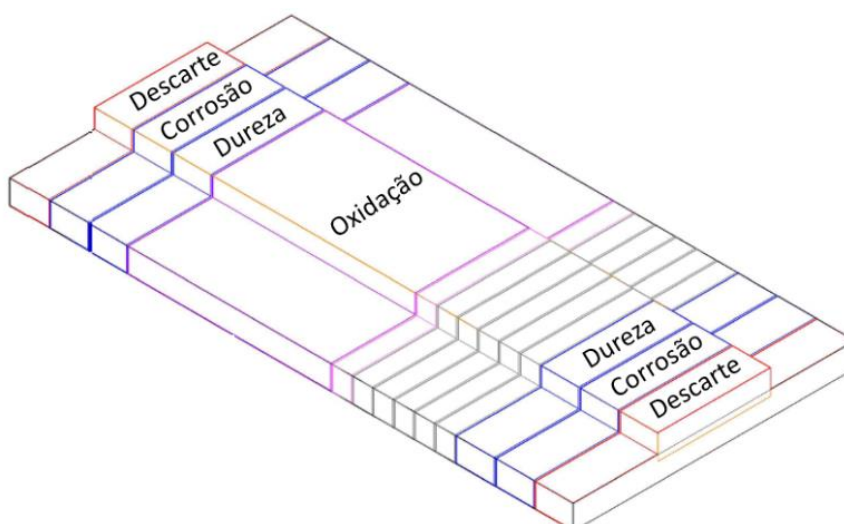


Fonte: Autor, (2024).

4.3 Caracterização Microestrutural

Após deposição dos revestimentos, as chapas foram cortadas na direção transversal, para avaliação das interfaces: substrato/309L (1ª camada), 309L/347LSi (2ª camada) e 347LSi/347LSi (3ª camada). Para execução dos cortes foi utilizado um equipamento de corte semiautomático do laboratório de preparação metalográfica e de amostras do INTM/UFPE, modelo DiscoTom – 10 da STRUERS. As amostras foram embutidas para lixamento e polimento. Para avaliar a microestrutura, as amostras foram lixadas até a granulometria 2000 e polidas com pasta de diamante até 1,0 μm . A Figura 14 ilustra as secções de corte para preparação dos corpos de prova.

Figura 14 - Ilustração das secções de corte nas chapas revestidas para fabricação dos corpos de prova.



Fonte: Autor, (2024).

Uma vez obtida a superfície totalmente polida, o material foi submetido ao ataque químico visando obter diferenciação entre a microestrutura da região do substrato e das deposições dos revestimentos. O ataque químico foi realizado com cloreto férrico (15 segundos) e água régia (10 segundos) por imersão das amostras no reagente, também foi realizado o ataque eletroquímico com solução de Ácido Oxálico a 10% (preparação de 10 g de ácido oxálico e 90 ml de água destilada), utilizando a tensão de 3 V, com amostra imersa em solução por 75 s para o revestimento. Em seguida, as amostras foram lavadas em água corrente e álcool etílico comercial e então secadas com jato de ar morno.

4.3.1 Microscopia Ótica

A caracterização microestrutural dos revestimentos foi realizada por microscopia óptica (MO) por estereoscopia e microscopia ótica (MO). Os equipamentos utilizados foram o estereoscópio Zeiss Stemi 2000 e microscópio Carl Zeiss, modelo Axio Observer (Figura 15) acoplado com sistema de aquisição de imagens Zeiss AxioCam ERc5s e Zeiss AxioLab A-1 com sistema de aquisição Zeiss AxioCam 105 Color.

Figura 15 - Microscópio ótico invertido da marca Carl Zeiss, modelo Axio Observer.



Fonte: Autor, (2024).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras dos revestimentos foram examinadas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a preparação. A microestrutura foi observada usando imagens de elétrons retro espalhados (BSE). Além disso, uma análise química dos elementos das fases foi realizada com análise de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) acoplada ao MEV. Para isso, foi utilizado o equipamento da TESCAN disponível no laboratório de MEV do INTM-UFPE, modelo MIRA3 com espectrômetro EDS Oxford Instruments X-act e fonte de elétrons FEG, ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da TESCAN Mira3.



Fonte: Autor, (2024).

As análises realizadas no MEV tiveram como objetivos, caracterizar os constituintes microestruturais, identificar precipitados grandes e médios mediante o uso do (XEDS). Para estas análises foram extraídas amostras longitudinais à direção de laminação das chapas (substrato) revestidas pelo processo GMAW. O MEV com XEDS também foi utilizado para caracterizar as camadas e óxidos formados nos CPs (347LSi) durante os ensaios de oxidação em altas temperaturas.

4.3.3 Ensaio de Microdureza Vickers

Para os ensaios de dureza por microindentação empregou-se um microdurômetro automático emcoTest DuraScan com penetrador Vickers (Figura 17). Para tanto foram realizadas 3 linhas verticais, com 25 - 30 microindentações, realizadas no perfil transversal da solda, ao longo da zona fundida e da ZTA, com carga de 200 gf por um tempo de 15 s, com espaçamento de 0,25 mm entre as microindentações. conforme norma ASTM E384-17 (ASTM International, 2017).

Figura 17 - Microdurômetro automático emcoTest DuraScan com penetrador Vickers.



Fonte: Autor, (2024).

4.3.4 Ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A caracterização química dos revestimentos e das amostras oxidadas foi realizada usando a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) como análise adicional, com o equipamento HORIBA MESA 50. Esta técnica permite a identificação da composição e concentração de elementos presentes em uma amostra. O equipamento HORIBA MESA 50 (Figura 18) foi calibrado com padrões apropriados, e a aquisição do espectro foi realizada usando uma resolução adequada. O espectro resultante foi processado para obter a intensidade relativa de cada pico, que foi usada para identificar os elementos presentes na amostra.

Figura 18 - Equipamento HORIBA MESA 50 para análises por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).

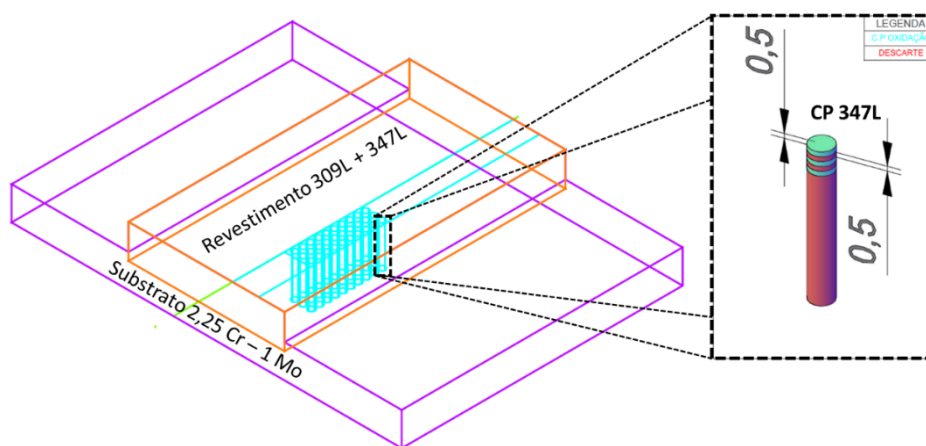


Fonte: Autor, (2024).

4.4 Fabricação do Corpos de Prova para Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas.

As amostras para os ensaios de oxidação, foram retiradas da região demarcada na Figura 19 dos revestimentos. Nesta região foram cortados 30 cilindros de 2,5 mm de diâmetro por eletroerosão a fio para cada condição de soldagem (RV0, RV2, RV4 e RV25).

Figura 19 - Croqui dos corpos de prova para os ensaios de oxidação em elevadas temperaturas.



Fonte: Autor, (2024).

O corte foi realizado com a máquina de Eletroerosão a Fio Mitsubishi MD+PROIII do laboratório de usinagem do INTM/UFPE, observado na Figura 20.

Figura 20 - Máquina de eletroerosão a fio Mitsubishi MD+PROIII.

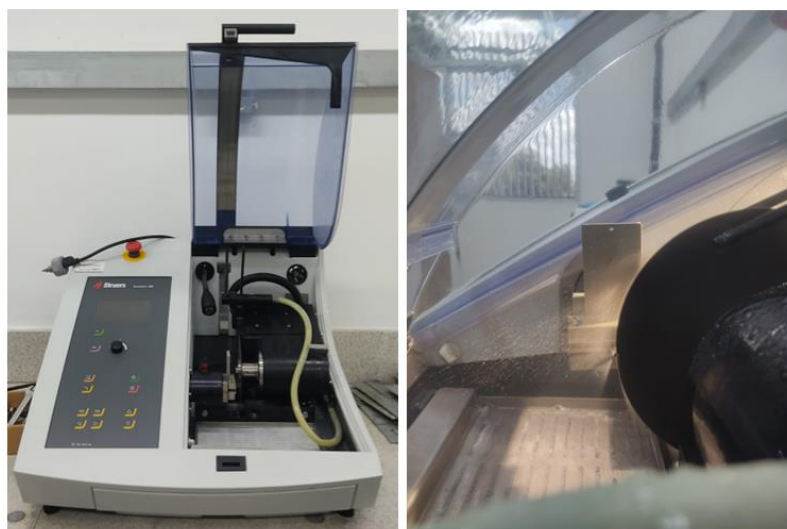


Fonte: Autor, (2024).

Após o processo de corte por eletroerosão, os cilindros foram segmentados em discos de espessura de 0,5 mm (3 discos por cilindro) em posições distintas (representadas por azul na Figura 19). Para padronizar a área oxidada dos CPs, os discos foram cortados com alta precisão

usando a cortadeira Accutom-100 (STRUERS), conforme mostrado na Figura 21. Em seguida os CPs destinados ao ensaio de oxidação em altas temperaturas, foram submetidos a lixamento com abrasivos de granulometrias variadas (#600, 800, 1000 e 1500) e pesados em uma balança de precisão para padronização de suas massas ($20 \text{ mg} \pm 3 \text{ mg}$).

Figura 21 - Cortadeira de precisão Accutom – 100, (STRUERS).



Fonte: Autor, (2024).

Antes de iniciar os ensaios de oxidação, as amostras foram cuidadosamente limpas com álcool e, em seguida, com acetona em um aparelho de ultrassom, garantindo assim a padronização da superfície e a eliminação de qualquer resíduo do corte e do lixamento, como ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Limpeza das amostras por ultrassom para ensaios de oxidação em altas temperaturas.

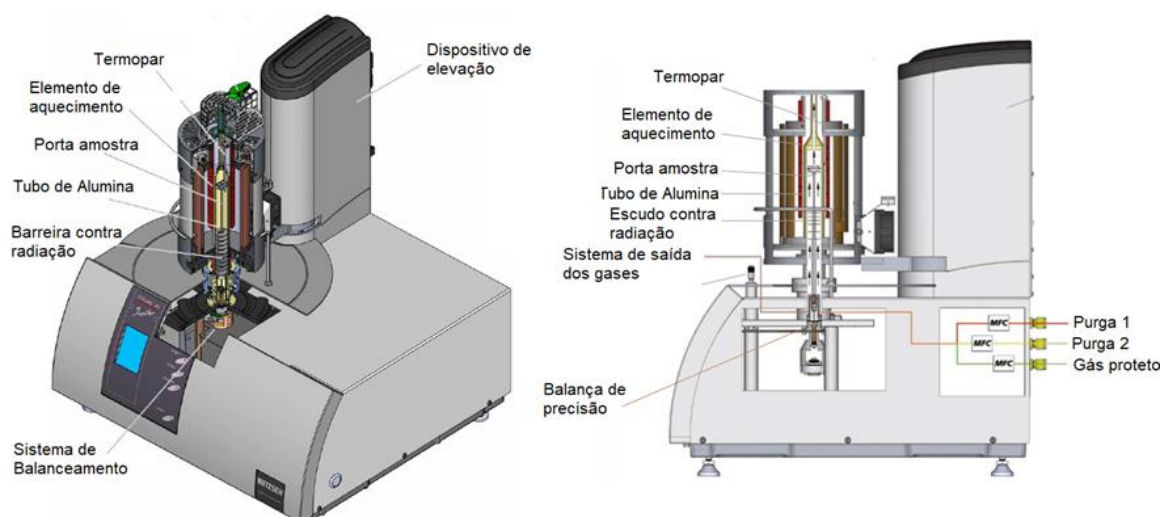


Fonte: Autor, (2024).

4.5 Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas

Os ensaios de oxidação foram realizados utilizando a balança termogravimétrica da STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) no Laboratório de Análises Térmicas do INTM/UFPE. Foram conduzidos ensaios isotérmicos por 24h nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C, para todas as condições (RV0, RV2, RV4 e RV25) com um fluxo de ar sintético super seco (composto por 80% de N_2 e 20% de O_2) de 50 mL/min para garantir o fluxo constante de oxigênio durante o ensaio, pois o forno é isolado do ar atmosférico. A Figura 23 ilustra as partes e o funcionamento de uma balança termogravimétrica (modelo STA 449 F3 Jupiter, NETZSCH).

Figura 23 - Esquema das partes e funções do equipamento STA 449 F3 Jupiter da NETZSCH.

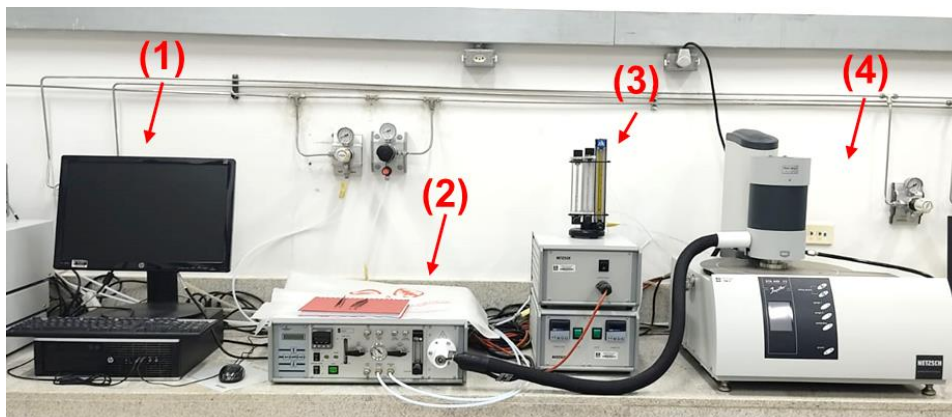


Fonte: NETZSCH adaptado, (2024).

4.3.2 Análise da Cinética de Oxidação a partir das Curvas de Ganho de Massa (g/cm^2) versus Tempo (s)

A análise da cinética de oxidação dos revestimentos em altas temperaturas foi realizada avaliando a taxa de ganho de massa ao longo do tempo, nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100 °C. Antes do ensaio, a área superficial de cada amostra foi medida para determinar a variação de massa por unidade de área, garantindo a padronização dos resultados. Para realizar a análise, foi utilizado um equipamento termogravimétrico, modelo STA 449 F3 Jupiter da NETZSCH, que conta com o software Proteus Thermal Analysis, e o fluxo de ar sintético foi controlado por meio de fluxômetros de alta precisão (como ilustrado na Figura 24).

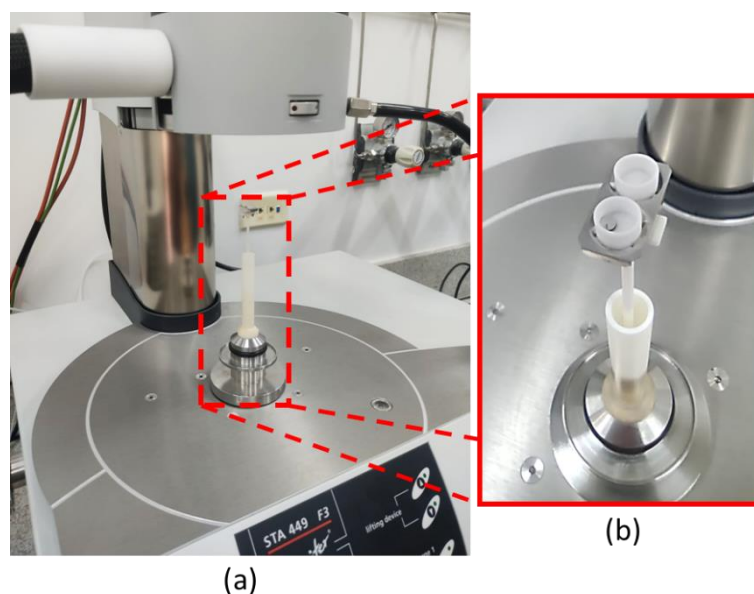
Figura 24 - Equipamentos análises térmicas: (1) computador com software Proteus, (2) gerador de vapor d'água, (3) fluxômetros e (4) STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH).



Fonte: Autor, (2024).

Os corpos de prova foram inseridos em cadinho de alumina e posicionados no porta-amostra do STA (Figura 25) que é fixado na balança de elevada precisão do equipamento (podendo realizar leituras de 10^{-4} mg até 15g de forma contínua).

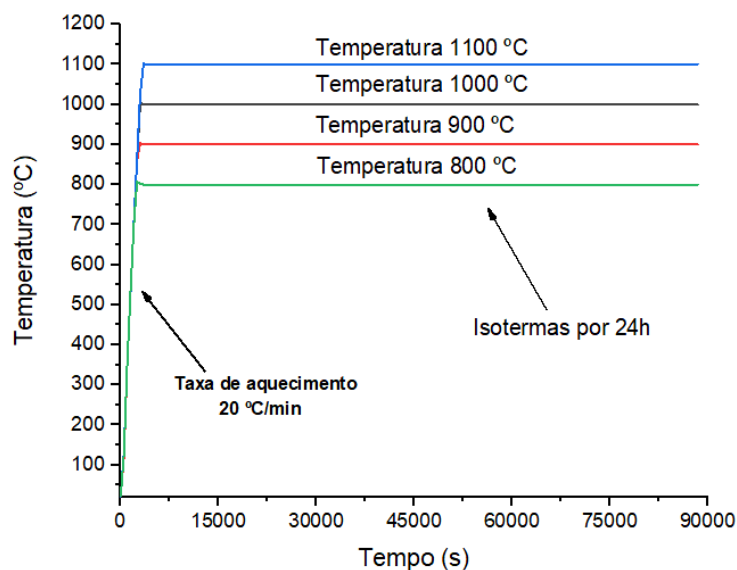
Figura 25 - (a) Posicionamento do corpo de prova antes do ensaio de oxidação e (b) região ampliada do porta-amostra.



Fonte: Autor, (2024).

Os corpos de prova oxidados, passaram por curvas de aquecimento com taxa de 20 °C/min até a temperatura isotérmica (800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C) por um tempo de 24h (Figura 26). Não houve controle de temperatura no resfriamento. Durante os ensaios com atmosfera de ar sintético, o fluxo de ar foi liberado ao alcançar a temperatura isotérmica e interrompido durante o resfriamento.

Figura 26 - Curvas de aquecimento utilizadas para as amostras oxidadas nas temperaturas isotérmicas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

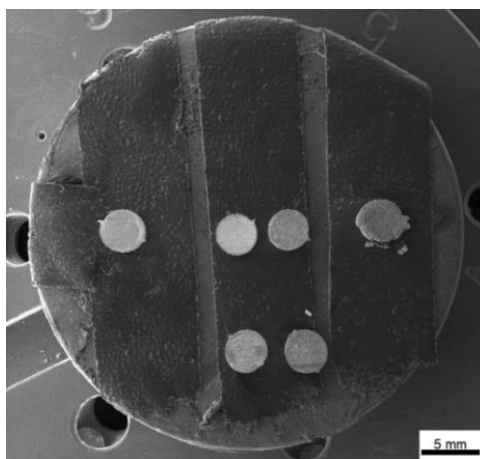


Fonte: Autor, (2024).

4.4 Análise MEV com EDS dos Corpos de Prova Após Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas

Após ensaio de oxidação nas diversas temperaturas, foram realizados MEV no modo BSE (elétrons retro espalhados) com EDS nos CPs, para caracterizar a morfologia e formação da camada de óxido nas condições analisadas (RV0, RV2, RV4 e RV25) (Figura 27). Em seguida, os CPs foram embutidos em resina de cura a frio de baixa contração para analisar a seção transversal dos CPs oxidados, avaliando a morfologia e possíveis elementos da camada formada na resistência do revestimento (347LSi) a oxidação em elevadas temperaturas.

Figura 27 - MEV com EDS da superfície dos corpos de prova oxidados.



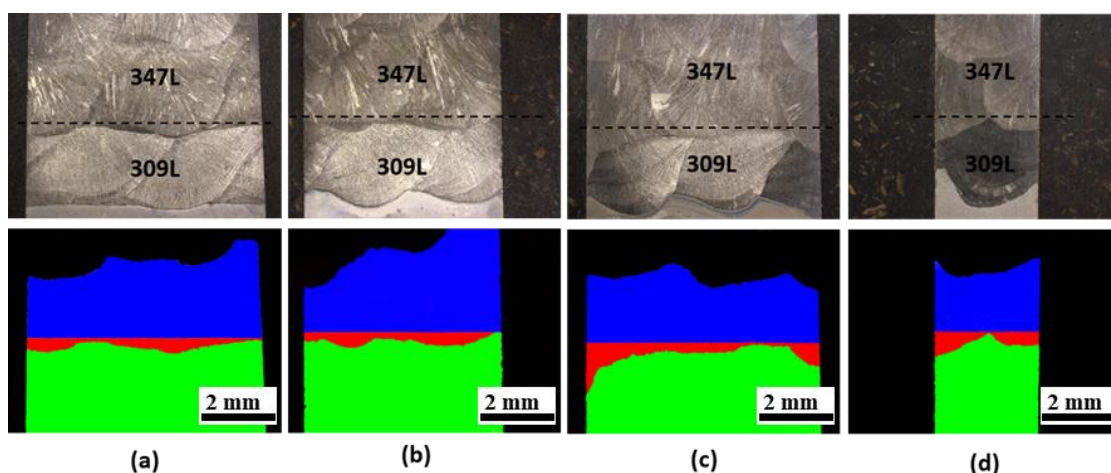
Fonte: Autor, (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação Geométrica e Diluição na Soldagem de Revestimentos

A diluição entre os depósitos de 347LSi e 309L é um fator determinante na microestrutura e propriedades dos revestimentos. As macroestruturas dos revestimentos produzidos pelas diferentes composições de gases de proteção foram utilizadas para o cálculo da diluição, como pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 - Macroestruturas das seções transversais de revestimento 347LSi e 309L utilizadas para calcular a diluição nas condições: a) RV0, b) RV2, c) RV4 e d) RV25 com o processo GMAW. Ataque de ácido oxálico.



Fonte: Autor, (2024).

A Tabela 9 apresenta a relação entre as medidas das áreas reforçadas e diluídas, bem como a diluição média para cada condição.

Tabela 9 - Medidas das áreas de armadura diluídas (309L) e a diluição média dos depósitos.

Revestimento	Área média de reforço (milímetro ²)	Área diluída média (milímetro ²)	Diluição média (%)
RV0 (0% CO ₂)	80,82 ± 1,22	6,58 ± 2,86	7,47% ± 3,13
RV2 (2% CO ₂)	78,65 ± 3,25	12,02 ± 3,68	13,24% ± 4,00
RV4 (4% CO ₂)	59,92 ± 8,87	16,01 ± 2,51	21,54% ± 5,11
RV25 (25% CO ₂)	23,52 ± 6,07	9,97 ± 3,58	30,73% ± 12,96

Modenesi & Nixon (1994), descobriram que o tipo de gás de proteção tem uma influência significativa na geometria do cordão de solda, de modo que a presença de um

componente oxidante no gás, como o CO_2 ou O_2 , reduz seu reforço e aumenta sua penetração. O aumento da penetração está associado à maior condutividade térmica do CO_2 em comparação com o Ar (630 e 430 W/K, respectivamente), fato também observado por Tusek, (2000). Portanto, uma maior quantidade de CO_2 na mistura gera uma menor densidade de cargas elétricas livres devido ao maior potencial de ionização, reduzindo a condutividade elétrica do plasma, o que leva a um aumento da temperatura do arco. A adição de calor ao metal fundido aumenta seu tamanho e promove um aumento na taxa de fusão, levando a um reforço excessivo. Além disso, ao dissociar o CO_2 , o oxigênio aumenta a energia através da recombinação na poça de fusão, aumentando assim a largura e a penetração (Chung; Rhee; Lee, 1999).

O estudo realizado por Saha et al., (2020), destaca que o cálculo da entrada de calor é uma forma de relacionar o efeito combinado dos parâmetros de depósito com a forma e a diluição dos cordões depositados. De fato, essa observação é consistente com os resultados das condições RV0, RV2 e RV4. Para a condição RV25, o aumento significativo na diluição, bem como na penetração, é explicado pelo aumento significativo na quantidade de CO_2 , consequência da energia liberada pela recombinação atômica na poça de fusão (Chung; Rhee; Lee, 1999).

Os parâmetros de soldagem do presente estudo foram mantidos aproximadamente constantes, com exceção da corrente e velocidade de soldagem devido ao processo de deposição manual dos cordões. Uma maior porcentagem de CO_2 na mistura possibilitou a transferência de uma maior quantidade de energia para o metal base, gerando um aumento da profundidade e, conseqüentemente, uma maior área de íons diluídos dos cordões depositados (Tabela 9). Em relação à área de reforço, não é possível identificar um comportamento padronizado com o aumento do percentual de CO_2 na mistura.

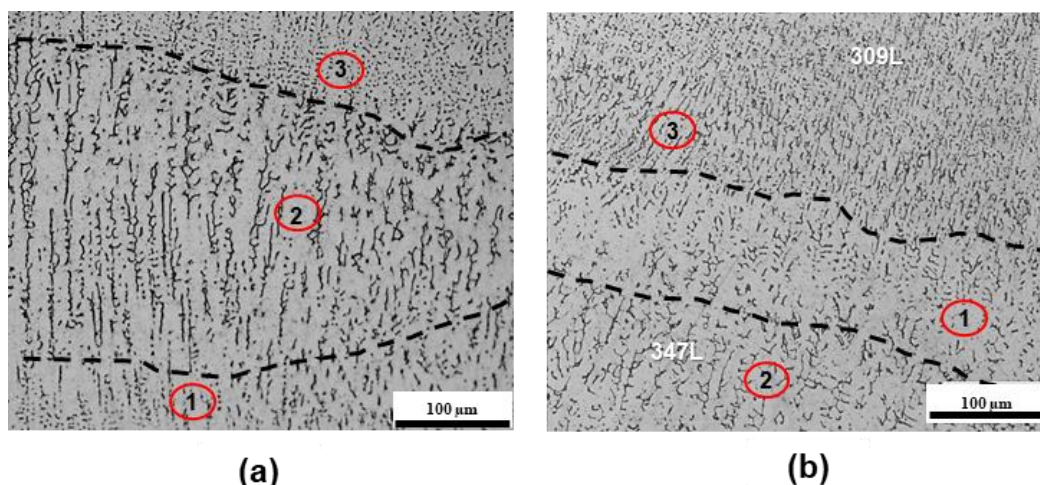
5.2 Microestrutura dos Revestimentos Depositados pelo Processo GMAW

Existem três elementos microestruturais comuns nos depósitos: 1) a formação de faixas na parte inferior dos cordões depositados, 2) a presença de uma zona de transição perto da linha de fusão (LF) e 3) a presença de uma estrutura bifásica de austenita e ferrita.

Na Figura 29, é possível observar a microestrutura próxima à linha de fusão para a amostra RV4 com morfologias muito distintas, identificadas como 1, 2 e 3 na imagem. A formação de faixas é um fenômeno que ocorre em materiais soldados quando a taxa de solidificação é relativamente baixa. Essa formação consiste em faixas consecutivas claras e escuras, como observado em alguns estudos (Carrard et al., 1999). Dependendo do mecanismo

de formação, essas duas bandas podem consistir em: (i) a mesma microestrutura com tamanhos diferentes, (ii) composição química variável, (iii) microestruturas diferentes de mesma fase, (iv) fases diferentes ou (v) fases e microestruturas diferentes (Carrard *et al.*, 1999).

Figura 29 - (a) A região inferior do grão (309L) para a mistura de 4% de CO₂, e (b) a interface entre os grãos 309L-347LSi para a mistura de 4% de CO₂. Ataque com cloreto férrico.



Fonte: Autor, (2024).

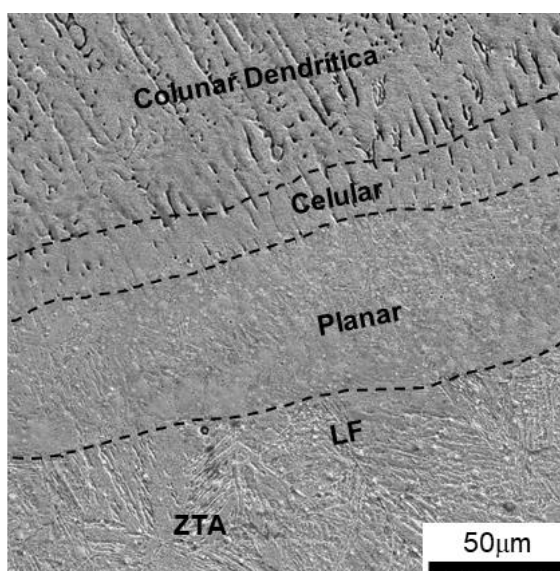
No presente trabalho, o mecanismo observado na região inferior do grão 309L próximo à interface com o metal de base (Figura 29a) e entre o 309L e o 347LSi (Figura 29b) é do tipo (i), no qual é evidenciada a presença da mesma microestrutura de austenita/ferrita, com a ferrita tendo uma dimensão maior na região (2) e menor nas regiões (1) e (3). Outros autores (Torres; Apolinario; Araujo; Picchi; Santos, 2021) observaram mecanismos similares e explicam que o mecanismo do tipo (i) em aços inoxidáveis austeníticos possui uma estrutura celular-dendrítica formada por mudanças de tamanho derivadas de variações localizadas na taxa de solidificação.

Quanto à formação da região da interface ou zona de transição (ZT), Di *et al.*, (2016), indicam que ela consiste em várias regiões com diferentes microestruturas, características mecânicas e químicas. A Figura 30 apresenta a estrutura típica encontrada na zona de transição entre o depósito e o metal de base. Essa região é comumente observada nas interfaces entre a região diluída e o metal de base, principalmente em aplicações de revestimentos com materiais dissimilares, como verificado neste estudo. Subramanian (2022), determinou no seu estudo que a formação dessa região e a presença de martensita foram responsáveis pela falha do tubo de vapor dissimilar P22-SS304L em uma refinaria de petróleo.

Na presente pesquisa, é importante considerar que o material de base (MB) possui uma estrutura laminada composta por grãos de ferrita poligonal (FP), com tamanho médio de 15 µm

e bainita superior (BS). Uma região com crescimento de austenita planar epitaxial é então gerada devido a um alto parâmetro de solidificação (gradiente de temperatura/taxa de solidificação, G/R), que em seguida se transforma na fase martensita. Logo após, é observado o crescimento da estrutura celular, o que significa uma ligeira redução de G/R , e finalmente a formação de dendritos colunares de ferrita e austenita. Sirohi *et al.* (2020), descreve a formação de uma zona não misturada perto da linha de fusão, seguida de uma estrutura celular, semelhante à descrita aqui, na soldagem dissimilar de aços P22 e F66 usando TIG e metal de adição baseado em Ni. Estes resultados mostram que, nestes sistemas, a formação da estrutura celular depende principalmente da super-resfriamento constitucional (G/R) e não da composição química do metal de adição.

Figura 30 - MEV da interface entre o MB (Cr-Mo) e o 309L para a mistura com 2% de CO_2 . Ataque de cloreto férrico.



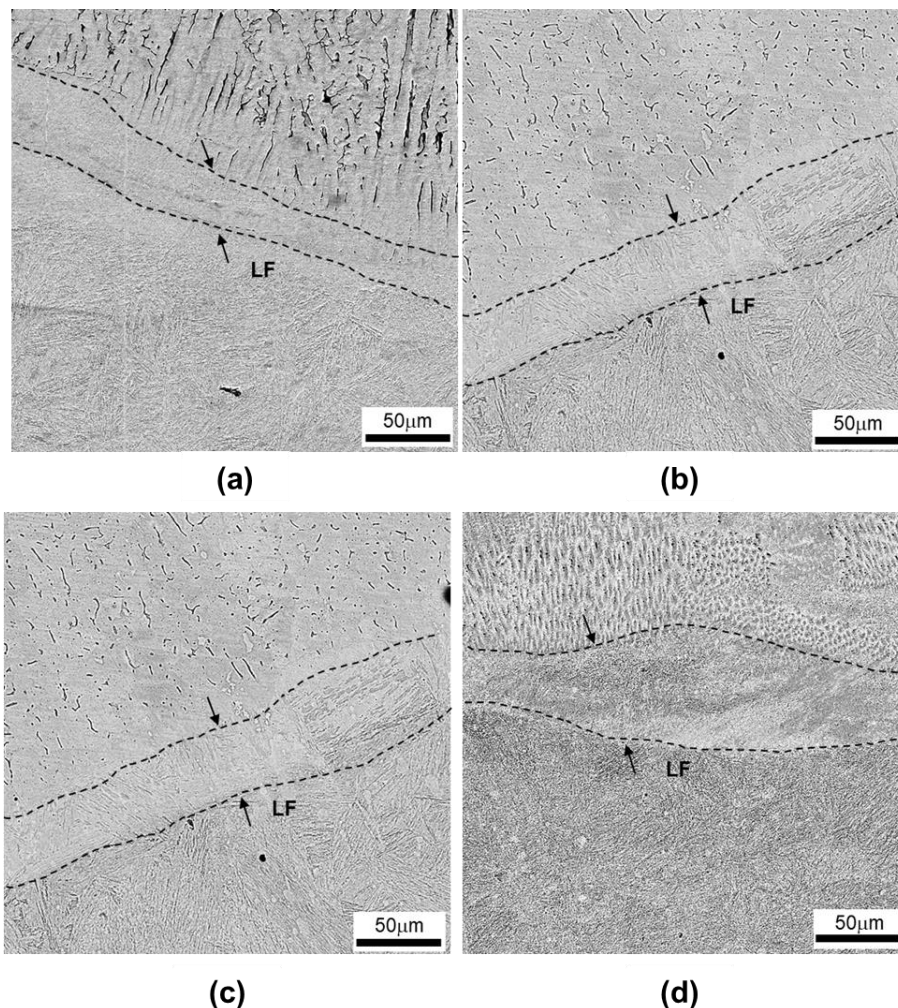
Fonte: Adaptado de Hermenegildo, (2019).

Srinivasan, Muthupandi, Dietzel e Sivan (2006), apontam que nesta região há uma migração de carbono do substrato e de cromo do metal depositado, sendo que a taxa de difusão depende da entrada de calor, o que implica que a largura da região varie com este fator. O efeito da entrada térmica explica a diferença na largura da ZT das amostras na Figura 31.

Por ser uma região de transição, ela é caracterizada por uma composição química intermediária entre o MB e o revestimento. A microestrutura na zona de transição depende da diluição e da taxa de resfriamento. A quantidade de Fe e Cr varia de forma considerável na ZT, enquanto a quantidade de Ni aumenta lentamente devido à diluição do metal depositado com o MB e à alta taxa de resfriamento da zona de fusão (Srinivasan; Muthupandi; Dietzel; Sivan,

2006). Este fato explica por que a área da ZT varia diretamente com a entrada de calor (Figura 31), já que maior entrada de calor reduz a taxa de resfriamento.

Figura 31 - Micrografias da linha de fusão (LF) entre o MB (2,25 Cr – 1 Mo) e 309L, mostrando a zona de transição (ZT) nas amostras: a) RV0, b) RV2, c) RV4 e d) RV25. Ataque água régia.



Fonte: Adaptado de Hermenegildo, (2019).

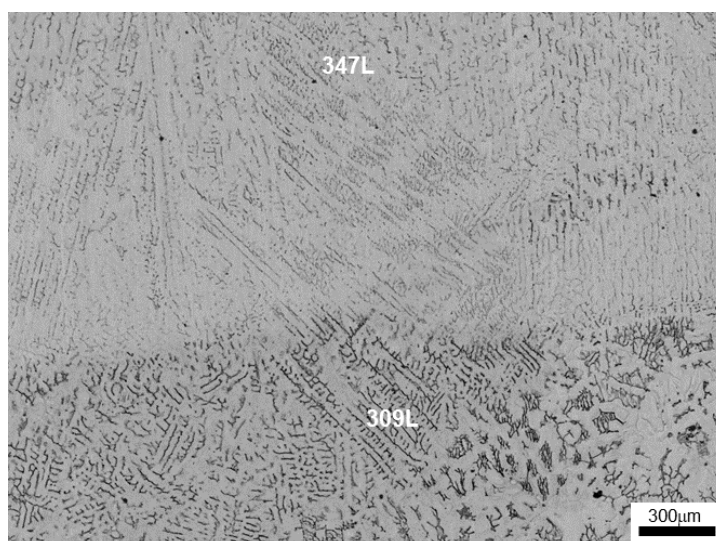
A Tabela 10 mostra os valores de entrada de calor e área da ZT (MB/309L) para cada condição. Observa-se que o aumento da área da ZT é função da entrada de calor (heat input - HI) gerada pela fonte de soldagem, velocidade de soldagem e do aumento da quantidade de gás oxidante (CO_2) adicionado à mistura dos gases de proteção.

Tabela 10 - Relação da entrada de calor (HI) com a área da zona de transição ZT (MB/309L).

Revestimento	Velocidade de soldagem (mm/s)	HI (kJ/mm)	Área ZT (mm ²)
RV0	5.23	0.56	41.85
RV2	5.56	0.59	56.92
RV4	6.11	0.47	43.93
RV25	6.37	0.45	61.92

Neste trabalho, para manter a uniformidade dos cordões depositados, a velocidade de soldagem foi aumentada para quantidades crescentes de CO₂, uma vez que maiores quantidades desse gás aumentam a entrada de calor na poça de fusão (Tseng; Chou, 2003). Os valores de entrada de calor observados para as condições RV4 e RV25 são menores, mas observa-se um aumento na área no RV25 (Tabela 10), o que é contraditório, pois, uma menor entrada de calor produz resfriamento mais rápido, reduzindo o tamanho da ZT. No entanto, observa-se que o aumento na área da ZT com aumento na quantidade de CO₂, pode ser atribuído à forte influência do aquecimento por recombinação na poça de fusão. Na condição RV4, a área da ZT foi menor do que no RV2, o que é consistente com a redução na entrada de calor, onde a entrada de calor gerada pela recombinação atômica não compensa a redução do HI. Observa-se de forma clara, a transição na interface dos cordões depositados de 309L e 347LSi com a mesma estrutura dendrítica colunar devido às semelhanças na composição química e microestrutural entre os aços. A Figura 32 mostra a região entre os cordões (309L/347LSi) do revestimento.

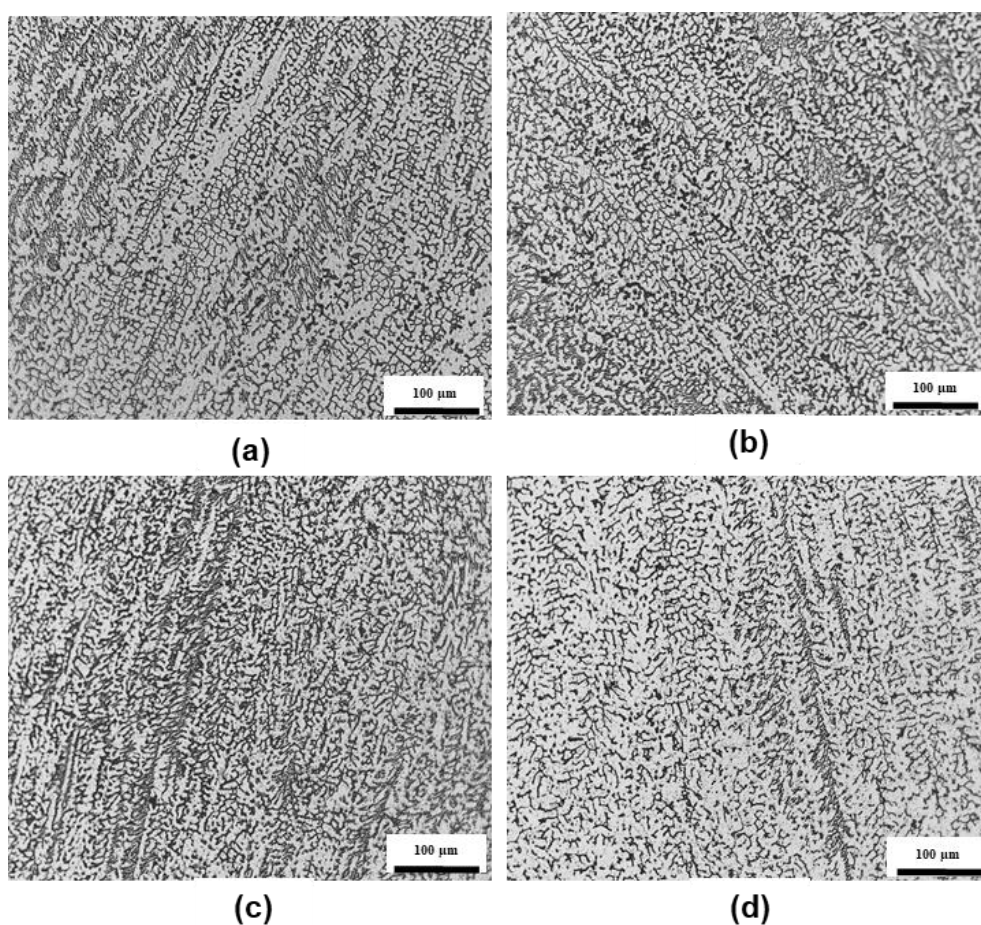
Figura 32 - MEV da interface 309L-347LSi para a condição RV4. Ataque oxálico.



Fonte: Autor, (2024).

As micrografias da região superior dos revestimentos de 347LSi mostram uma estrutura de ferrita delta (fase escura) com diferentes morfologias em uma matriz austenítica (fase clara). A ferrita delta distribuída na matriz austenítica apresenta morfologias distintas de acordo com sua formação, que depende da taxa de resfriamento após o processo de soldagem (Lippold, 2015). As morfologias de ferrita delta foram identificadas como dendrítica celular, dendrítica colunar, vermicular e esquelética.

Figura 33 - Imagem MO da microestrutura no depósito de 347LSi: (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25. Ataque de ácido oxálico.

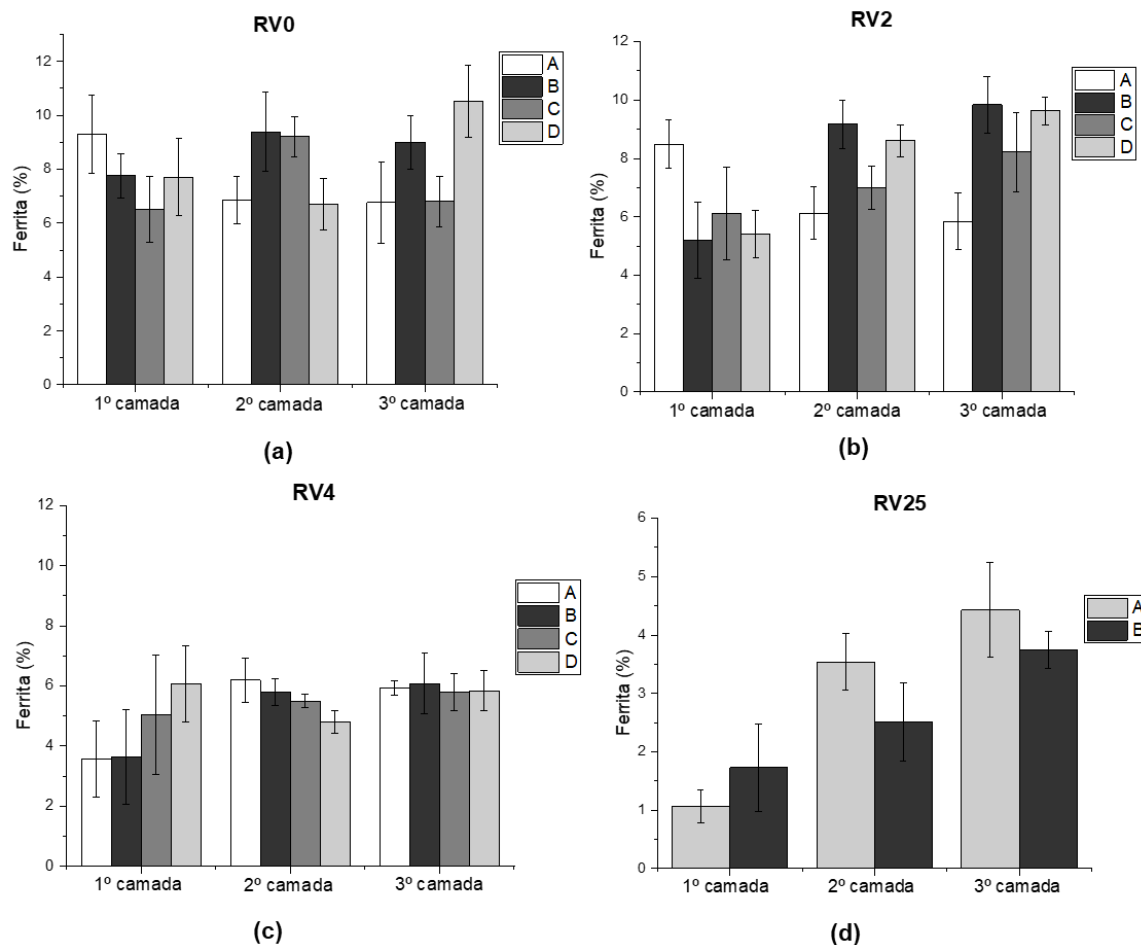


Fonte: Autor, (2024).

5.3 Análise Quantitativa da Ferrita

A evolução da porcentagem de ferrita após a deposição de cada camada é ilustrada na Figura 34.

Figura 34 - Evolução da porcentagem de ferrita após a deposição da 1ª, 2ª e 3ª camada do revestimento para as amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25



Fonte: Autor, (2024).

Analisando simultaneamente a evolução da porcentagem de ferrita para as três camadas, conforme indicado na Tabela 11 e ilustrado na Figura 34, é possível observar que o teor de ferrita diminuiu com o aumento do teor de CO₂ para todas as camadas, concordando com os resultados observados por Yılmaz e Tümer (2012). Liu *et al.* (2020), verificaram o efeito da mistura de CO₂ na soldagem de aço inoxidável através da mudança na resistência ao impacto nas diferentes amostras, mas eles não explicam esse efeito.

Tabela 11 - Porcentagem de ferrita para as três camadas depositadas de todas as amostras.

Revestimento	Ferrita média (%)	Ferrita máxima (%)	Ferrita mínima (%)
RV0	7,79±1,83	12,40	4,50
RV2	6,73±1,28	10,30	4,30
RV4	5,35±1,30	9,00	2,20
RV25	2,84±1,31	5,20	0,71

O aumento da porcentagem de CO₂ na composição do gás de proteção provoca um aumento no teor de carbono no depósito. Como consequência, o teor de ferrita tende a diminuir, uma vez que esse elemento favorecerá o aumento do Ni equivalente, promovendo a formação de austenita (Yılmaz e Tümer 2012). Também se assume que nas deposições que utilizaram maiores quantidades de CO₂ na mistura, houve a oxidação de Cr e Si, favorecendo a redução do Cr equivalente.

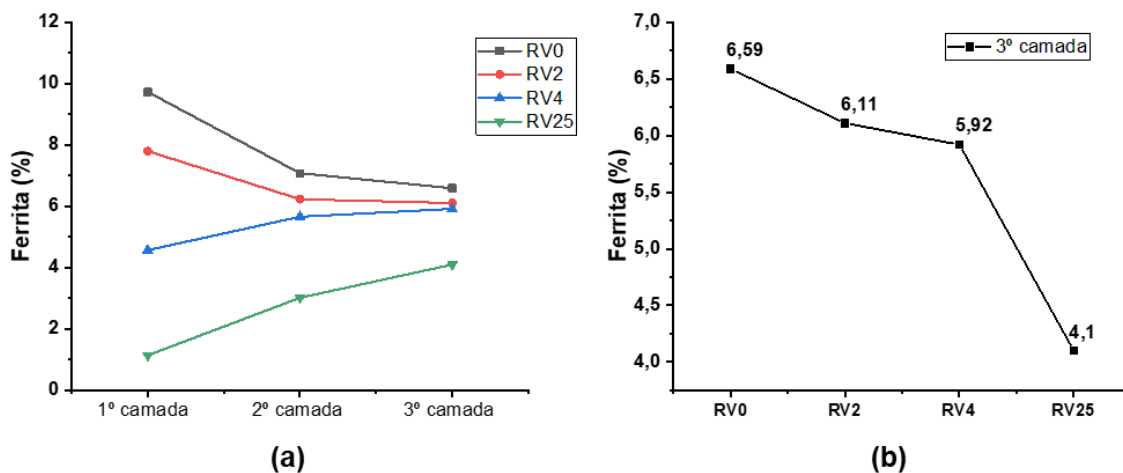
Kyriakongonas, Papazoglou e Pantelis (2011), observaram ambos os fenômenos na soldagem de aço inoxidável austenítico com três passadas. Neste sentido, o efeito do CO₂ pode ser significativo no RV25, já que, como discutido acima, a entrada de calor nesta condição é a mais baixa (Tabela 10), mas pode ser compensada pelo calor gerado pela recombinação atômica na poça.

A Figura 35 (a) mostra a evolução da porcentagem média de ferrita em cada camada de revestimento. Observa-se que para as amostras RV0 e RV2 o teor médio de ferrita diminui da 1^a para a 3^a camada, enquanto para as amostras RV4 e RV25 o teor de ferrita aumenta. As amostras RV0, RV2 e RV4 apresentaram valores aproximadamente iguais de ferrita - δ na 3^a camada. A análise da porcentagem de ferrita na amostra de RV25 mostra que na primeira camada o teor de ferrita ficou em torno de 1,41%, contribuindo significativamente para a redução da média obtida nas três camadas depositadas para essa condição. Este valor está bem abaixo do mínimo recomendado de 3% (PETROBRAS, 2017) para evitar a formação de fissuras de solidificação. No entanto, esse tipo de descontinuidade não foi observado após a realização do teste de líquido penetrante nas regiões superficiais de cada camada de revestimento.

Na 3^a camada do RV25, a porcentagem de ferrita foi novamente inferior à observada nas demais amostras (RV0, RV2 e RV4). A Figura 35 (b) mostra uma diminuição na porcentagem de ferrita com um aumento na quantidade de CO₂ no gás de proteção para a última camada do revestimento.

Silva *et al.* (2009), afirmam que o aumento da entrada de calor provoca uma redução nas quantidades de ferrita - δ . O aumento do número de depósitos dos cordões na soldagem de revestimentos aumenta a quantidade de calor para a camada previamente depositada, o que favorece uma maior transformação $\delta \rightarrow \gamma$ no estado sólido, o que concorda com o aumento da zona de transição (Figura 31) e a redução de δ (Figura 34).

Figura 35 - a) Variação da percentagem de ferrita por camada de revestimento. b) Variação da percentagem de ferrita na última camada de revestimento.



Fonte: Autor, (2024).

Mirshekari, Tavakoli, Atapour e Sadeghian (2014), descrevem que, um maior o número de passadas reduz o tamanho do grão e aumenta a dureza na ZTA. No entanto, eles destacam que, apesar da redução do tamanho dos grãos, a resistência à corrosão intergranular aumenta, o que implica em menos precipitação de carboneto de cromo à medida que o número de passadas aumenta. Ambas os resultados sugerem que à medida que o número de passadas aumenta, a taxa de resfriamento aumenta, o que também está de acordo com o aumento na quantidade de ferrita δ , causada por menos difusão e transformação para austenita.

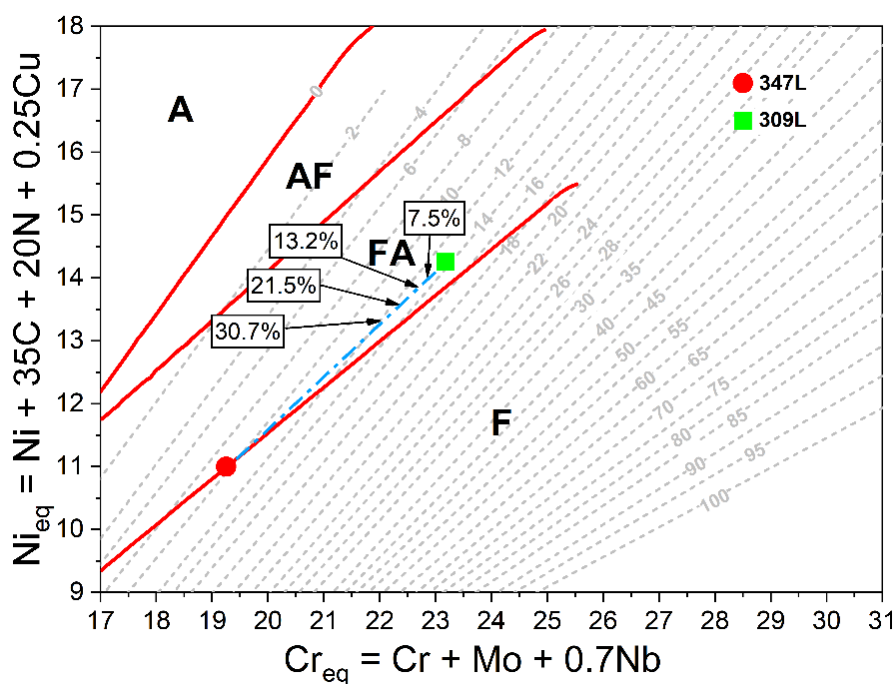
5.4 Predição de Microestruturas e Modos de Solidificação

Em relação às microestruturas observadas em aços inoxidáveis austeníticos, o modo de solidificação desempenha um papel importante. Estes aços podem solidificar em diferentes fases, dependendo da sequência de solidificação. No trabalho realizado por Elmer *et al.* (1989), verificou-se que a sequência de solidificação, bem como a morfologia da microestrutura, é dependente tanto da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} quanto da taxa de resfriamento.

Para auxiliar na análise deste estudo, foi utilizado o diagrama WRC. A metodologia definida pelo diagrama proposto por Delong, Ostrom, Szumachowski, (1956), se baseia nos conceitos desenvolvidos por Schaeffler (1949), e que foi melhorado por outros pesquisadores, formam o chamado diagrama WRC (Kotecki; Siewert, 1992). Ao contrário do diagrama de Schaeffler, o diagrama WRC permite uma previsão mais precisa das fases formadas, especialmente em aço inoxidável austenítico, depois de submeter o material ao ciclo térmico de

soldagem. Ao aplicar o método estabelecido neste diagrama, como mostrado na Figura 36, foram obtidos os valores de 23,17% Cr_{eq} e 14,25% Ni_{eq} para a primeira camada composta por 309L, e 19,55% Cr_{eq} e 11,06% Ni_{eq} para as outras camadas produzidas com 347LSi.

Figura 36 - O diagrama WRC, de acordo com a composição, indica as microestruturas da camada 347LSi (círculo) e da camada 309L (quadrado). Adaptado de AWS [52].



Fonte: Adaptado de AWS (Kotecki; Siewert, 1992).

A partir dos valores de diluição encontrados para as diferentes condições de gases de proteção usadas no estudo e da aplicação do diagrama WRC (Figura 36), foi possível obter os valores de relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , resumidos na Tabela 12.

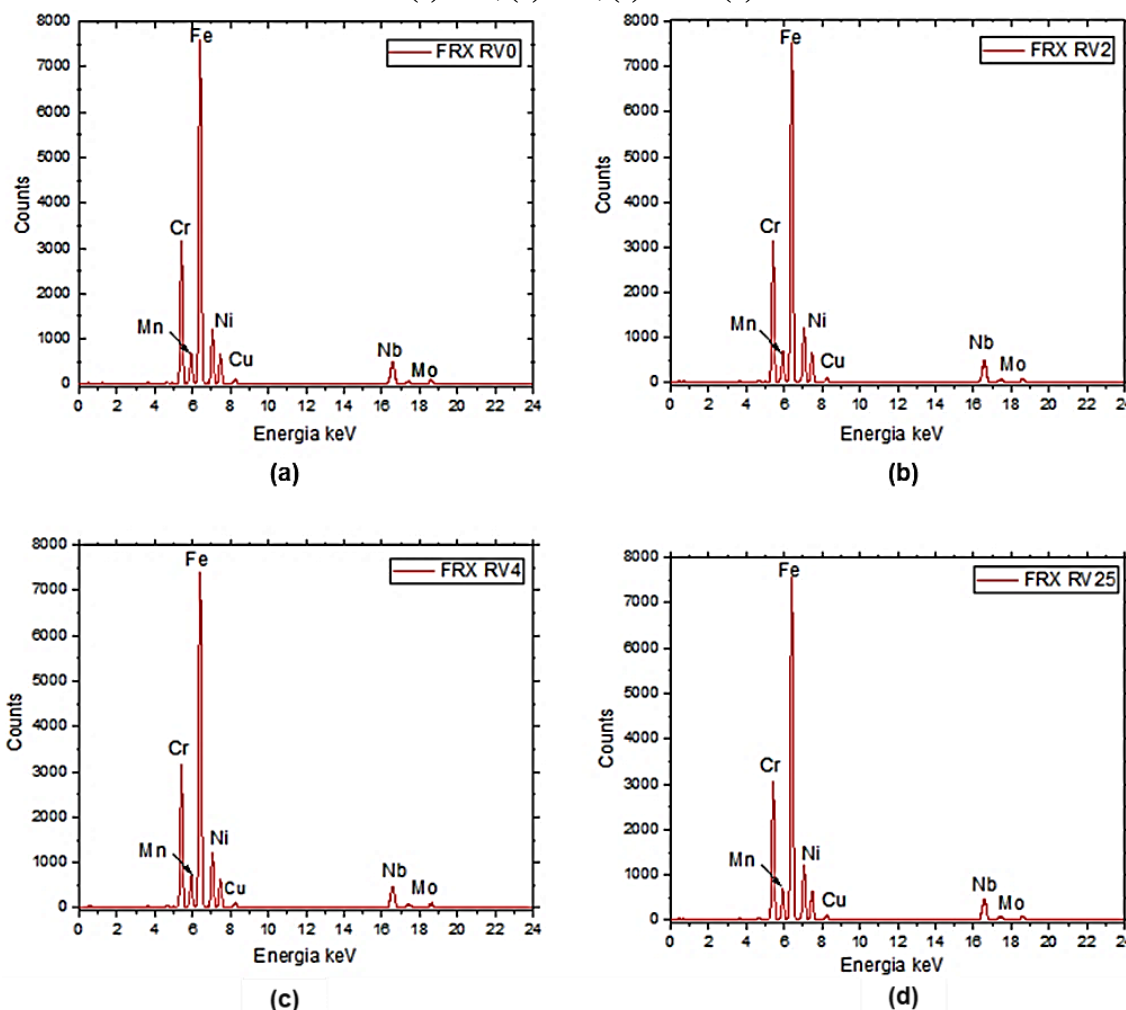
Tabela 12 - Relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e teor de ferrita para diferentes valores de diluição.

Revestimento	Diluição (%)	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Número de ferrita
RV0	7.5	22.8	13.9	1.64	13.0
RV2	13.2	22.5	13.6	1.65	12.5
RV4	21.5	22.2	13.4	1.66	12.2
RV25	30.7	22.0	13.2	1.67	12.0

Com base na relação teórica Cr_{eq}/Ni_{eq} calculada na Tabela 12, é possível esperar uma estrutura solidificada com ferrita como fase primária (FA no gráfico da Figura 36), de acordo com a literatura (Samanta; Mitra e Pal, 2006, Vicente; Silva; Lopez; Pereira; Santos; Tenório,

2024). Foram realizados ensaios de Fluorescência de raios-X (FRX) para as amostras em todas as condições (Figura 37) e calculado as razões de Cr e Ni equivalentes (Tabela 13), os resultados observados reforçam que a estrutura de solidificação é de fato FA ($1,50 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 2,00$) (Lippold e Kotecki, 2005).

Figura 37 - Análise de fluorescência de raios X (XRF) do revestimento de aço inoxidável 347LSi para as amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.



Fonte: Autor, (2024).

Sabendo que o modo de solidificação pode ser determinado pela morfologia da ferrita (Fellman e Kujanpää, 2006), a ferrita observada é semelhante às observadas em trabalhos realizados por alguns autores (Ma et al., 2007, Zappa; Martinez; Svoboda, 2020) nos quais o tipo de solidificação é descrito como FA. Este modo de solidificação, dependendo da composição dos metais de deposição aplicados (309L para a primeira camada e 347LSi para as outras camadas), pode ser confirmado pelo diagrama WRC, como sugerido por Lippold e Kotecki (2005) e Kotecki e Siewert (1992). Para ambos os materiais depositados, a microestrutura prevista na zona de fusão é caracterizada pela formação de ferrita como fase

primária (FA) e a posterior transformação em austenita, normalmente em estado sólido. Os valores relativos às porcentagens de ferrita previstas para a região de depósito (Tabelas 12 e 13) confirmam a redução do teor de ferrita para o aumento da diluição.

Tabela 13 - Análise por fluorescência de raios-X (XRF) dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi: comparação da composição química entre as amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.

Elemento	Concentração wt%	Linha
Nb	0.6435	K α
Fe	67.8165	K α
Cr	19.0374	K α
Ni	9.4223	K α
Mo	0.0784	K α
Mn	1.7793	K α
Cu	0.0867	K α
Outros (C, P, S, e Si)	1.1359	K α
Cr_{req}*	19.566	
Ni_{req}*	10.844	
Cr_{req}/Ni_{req}*	1.804	

(a)

Elemento	Concentração wt%	Linha
Nb	0.5656	K α
Fe	64.6630	K α
Cr	18.6723	K α
Ni	8.6049	K α
Mo	0.0836	K α
Mn	1.6881	K α
Cu	0.0725	K α
Outros (C, P, S, e Si)	5.6500	K α
Cr_{req}*	19.152	
Ni_{req}*	10.023	
Cr_{req}/Ni_{req}*	1.911	

(b)

Elemento	Concentração wt%	Linha
Nb	0.5344	K α
Fe	63.1203	K α
Cr	18.8491	K α
Ni	8.2547	K α
Mo	0.0777	K α
Mn	1.5721	K α
Cu	0.0714	K α
Other (C, P, S, and Si)	7.5203	K α
Cr_{req}*	19.300	
Ni_{req}*	9.673	
Cr_{req}/Ni_{req}*	1.995	

(c)

Elemento	Concentração wt%	Linha
Nb	0.6402	K α
Fe	68.7688	K α
Cr	18.9165	K α
Ni	9.8474	K α
Mo	0.0959	K α
Mn	1.6631	K α
Cu	0.0681	K α
Other (C, P, S, and Si)	0.0000	K α
Cr_{req}*	19.461	
Ni_{req}*	9.864	
Cr_{req}/Ni_{req}*	1.973	

(d)

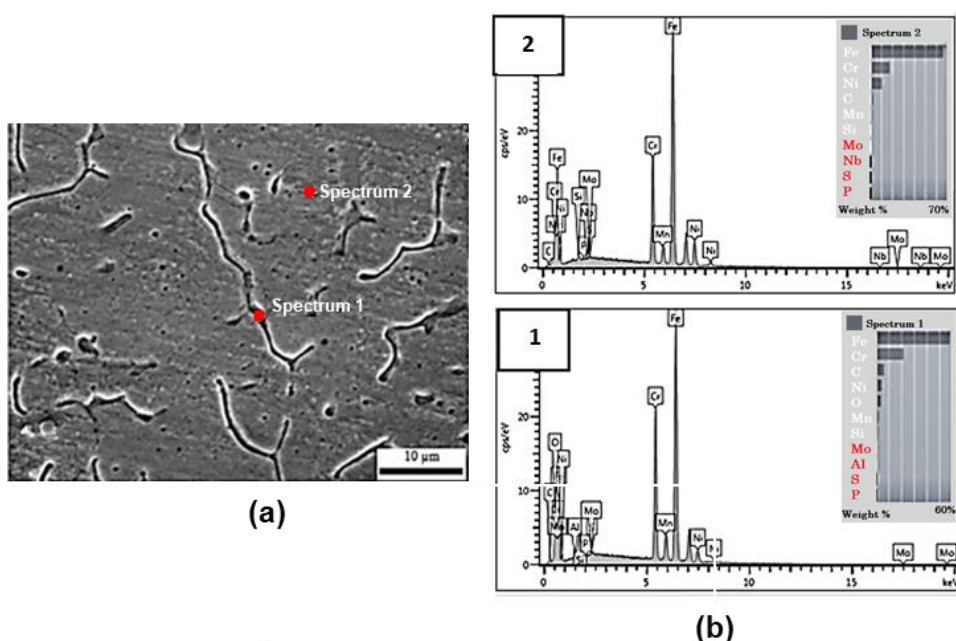
*Calculado de acordo com WRC (Kotecki; Siewert, 1992).

Comparando os valores medidos nas camadas de revestimento (Tabela 11) e os previstos pelo diagrama WRC (Tabela 13), é possível observar que, apesar de seguir a tendência de redução do teor de ferrita com a adição de CO₂ no gás de proteção, há uma diferença significativa, de até 76%, para as amostras RV25. Isso demonstra a forte influência do CO₂ na quantidade de ferrita, tanto pelo aumento do teor de carbono na poça de fusão, quanto pelas mudanças no ciclo térmico durante o processo de soldagem, o que afeta a cinética de transformação da fase ferrita e as mudanças nas características dos cordões depositados.

É possível observar que fora da condição de equilíbrio – prevista pelo diagrama WRC – a adição de CO₂ pode favorecer a redução da suscetibilidade à formação de fissuras de solidificação, mantendo os teores de ferrita em uma faixa favorável, aliada à condição de composição, favorecendo uma relação Cr_{eq}/Ni_{eq} dentro da faixa de formação do modo de solidificação da FA (Lippold e Kotecki 2005). A presença de uma certa quantidade de ferrita minimiza a probabilidade de formação de fissuras por solidificação (trinca a quente), o menor coeficiente de expansão térmica da ferrita dado em comparação com a austenita, além de promover uma interface ferrita-austenita mais irregular e menos energética do que a interface austenita-austenita. Além disso, a ferrita pode deter impurezas como enxofre e fósforo, pois estas são mais solúveis em ferrita.

Utilizando os dados obtidos do teste EDS acoplado ao MEV, os valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} foram calculados, bem como a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} para a região atacada (espectro 1) e a região não atacada (espectro 2) de uma área representativa de um dos depósitos, ilustrada na Figura 38. Os valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} obtidos para os espectros 1 e 2 foram de 1,88 e 1,55, respectivamente. Isso confirma que a região atacada (espectro 1) é composta por ferrita (δ), pois possui maior quantidade de elementos ferritizantes como Cr, em comparação com a matriz austenítica. As fases austenita e ferrita dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi das amostras (RV0, RV2, RV4 e RV25), foram analisadas também a partir da análise de difração de raios X (DRX) apresentada na Figura 39.

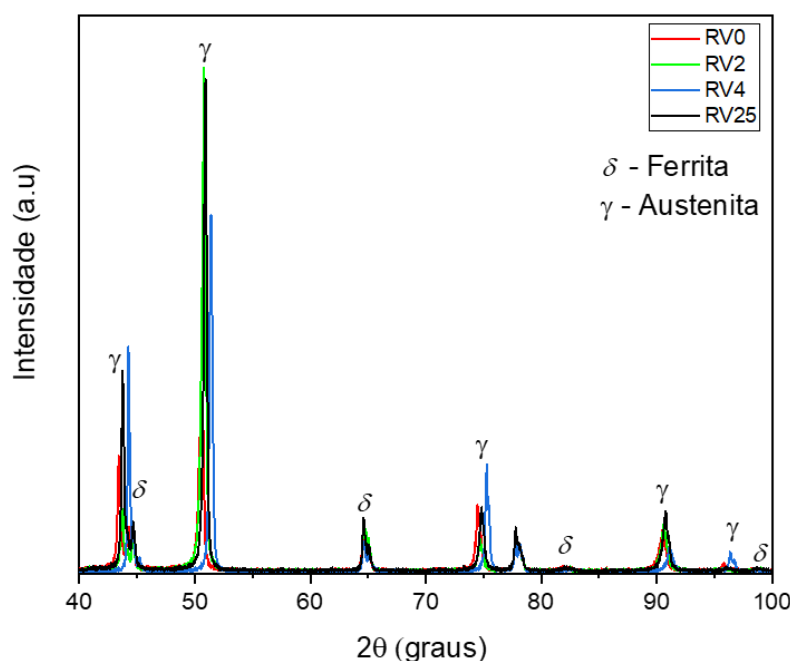
Figura 38 - Os resultados do EDS foram realizados na zona mistura do revestimento que utilizou gás de proteção com 2% de CO₂ (1) dentro da região atacada e (2) na matriz (região não atacada). Ataque água régia.



Fonte: Adaptado de Hermenegildo, (2019).

Esses resultados são consistentes com os observados nas análises de fluorescência de raios X (Figura 37), fornecendo mais informações sobre as composições químicas elementares dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi produzidos pelas diferentes misturas de gases de proteção.

Figura 39 - Padrão de difração de raios-X (DRX) dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi das amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.



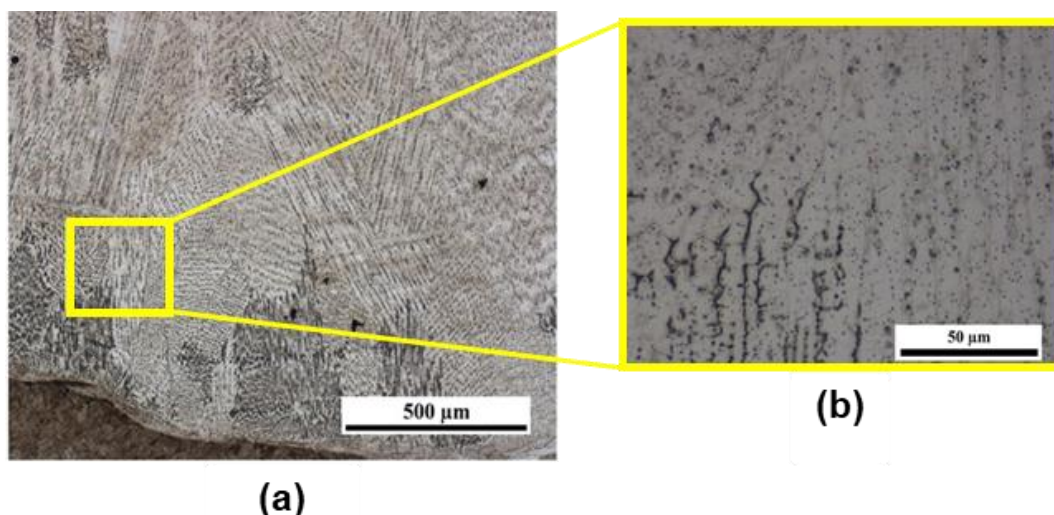
Fonte: Autor, (2024).

Na análise do revestimento depositado com o gás de proteção contendo 25% de CO_2 , observa-se uma maior área de uma região clara (Figura 40) em comparação com as demais condições (RV0, RV2 e RV4), revelando micrografias com características microestruturais diferentes dos demais revestimentos produzidos.

À primeira vista, pode-se dizer que o modo de solidificação da região de fusão da amostra RV25 tem a austenita como fase primária. Entretanto, com base nas discussões sobre os modos de solidificação previstos, não se espera uma solidificação com austenita fase primária, de acordo com os parâmetros de Cr e Ni equivalentes determinados para esta amostra. Como discutido anteriormente, o aumento da porcentagem de CO_2 na composição do gás de proteção para essa condição (RV25) pode explicar a redução do volume de ferrita observada na microestrutura, aumentando a quantidade de austenita em relação à região mais clara observada. Assim, pode-se supor que a razão para a presença de tal microestrutura está relacionada às

transformações em estado sólido da ferrita em austenita, uma das quais é mencionada por autores como Elmer *et al.*, (1989). Modificações nas condições de transformação podem alterar o volume das fases formadas, bem como alterar as características do crescimento de grãos durante a solidificação, de acordo com as condições de resfriamento impostas.

Figura 40 - Imagens MO dos cordões depositados com 25% de CO₂: (a) região próxima à interface e (b) aumento da região mostrada em (a). Ataque de cloreto férrico.

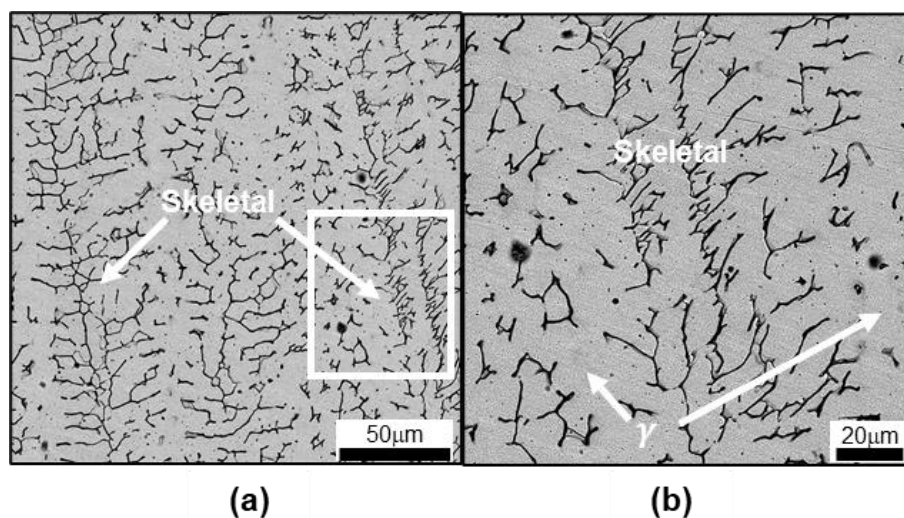


Fonte: Adaptado de Hermenegildo, (2019).

A morfologia da ferrita na região de crescimento colunar, ilustrada na Figura 41, pode ser classificada, como sendo do tipo Skeletal (Lippold e Kotecki 2005).

Em Ma et al. (2007), os autores descrevem a sequência de solidificação para a formação desta morfologia. Nesse contexto, a reação de transformação em estado sólido descrita pelos autores é de grande importância, pois consiste na transformação gradual durante o resfriamento, após a transformação da ferrita em austenita, sendo controlada pela difusão de elementos de liga, principalmente Cr e Ni. Ou seja, nas regiões que antes eram transformadas em ferrita, ocorre a rejeição de Cr e o enriquecimento de Ni. Os autores também afirmam que, como a difusão fora de equilíbrio é limitada pela temperatura e pelo tempo, como no caso dos processos de soldagem, a transformação da ferrita em austenita não ocorre completamente. Isso significa que, nesses casos, a presença de estruturas de ferrita dendrítica na matriz austenítica é comum, como visto na Figura 41b.

Figura 41 - Imagens MEV do revestimento com 4% de CO₂. a) A região central do cordão depositado e b) o aumento da região indicada em a). Ataque de cloreto férrico.

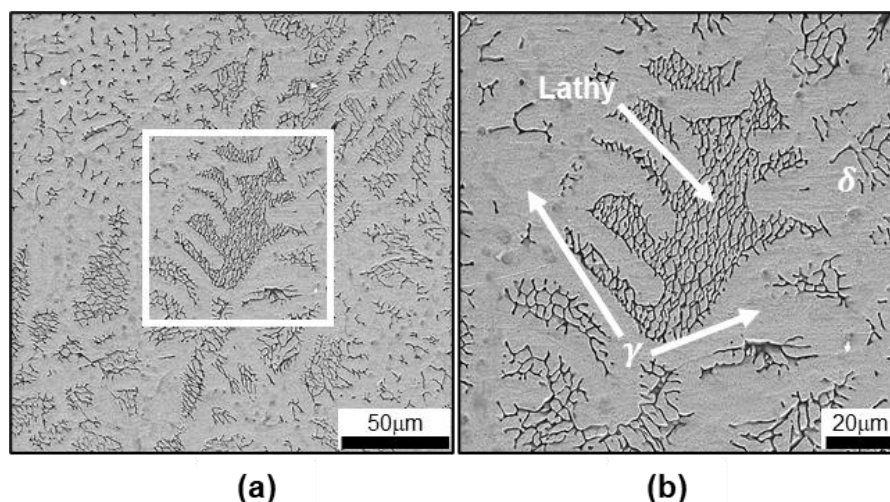


Fonte: Adaptado de Hermenegildo, (2019).

No entanto, observa-se a presença de outro tipo de ferrita, principalmente na região superior do cordão (Figura 42a), classificada com base no estudo realizado por Elmer *et al.* (1989), como ferrita Lathy (Figura 44b). Elmer *et al.*, (1989) e Lippold e Kotecki (2005), afirmam que tal estrutura pode ser formada a taxas de resfriamento mais elevadas e em regiões com uma elevada relação C_{req}/Ni_{eq} por nucleação de ferrita equiaxial. Assim, durante o resfriamento, a reação de transformação do estado sólido favorece a transformação de parte da ferrita em austenita, envolvendo a ferrita inicialmente nucleada. Estudos prévios detalham o processo de formação e as características associadas às morfologias da fase ferrita identificadas nos depósitos produzidos nas diferentes composições do gás de proteção.

Os resultados indicam que a microestrutura da zona de fusão apresenta uma estrutura dendrítica contendo lathy e ferrita skeletal. Este fenômeno é atribuído aos vários ciclos térmicos e taxas de resfriamento presentes na zona de solda. Uma morfologia ferrita skeletal se forma com uma taxa de resfriamento moderada devido ao avanço da austenita consumindo a ferrita até que a ferrita seja enriquecida em cromo e empobrecida em níquel. Quando as taxas de resfriamento são maiores, uma morfologia de ferrita lathy é formada devido à difusão restrita durante a transformação $\delta \rightarrow \gamma$ (Lippold e Kotecki, 2005).

Figura 42 - Imagens de MEV da amostra com 0% de CO₂: (a) região superior do talão. b) Alargamento do pormenor da região na alínea a). Ataque de cloreto férrico.



Fonte: Adaptado de Hermenegildo, (2019).

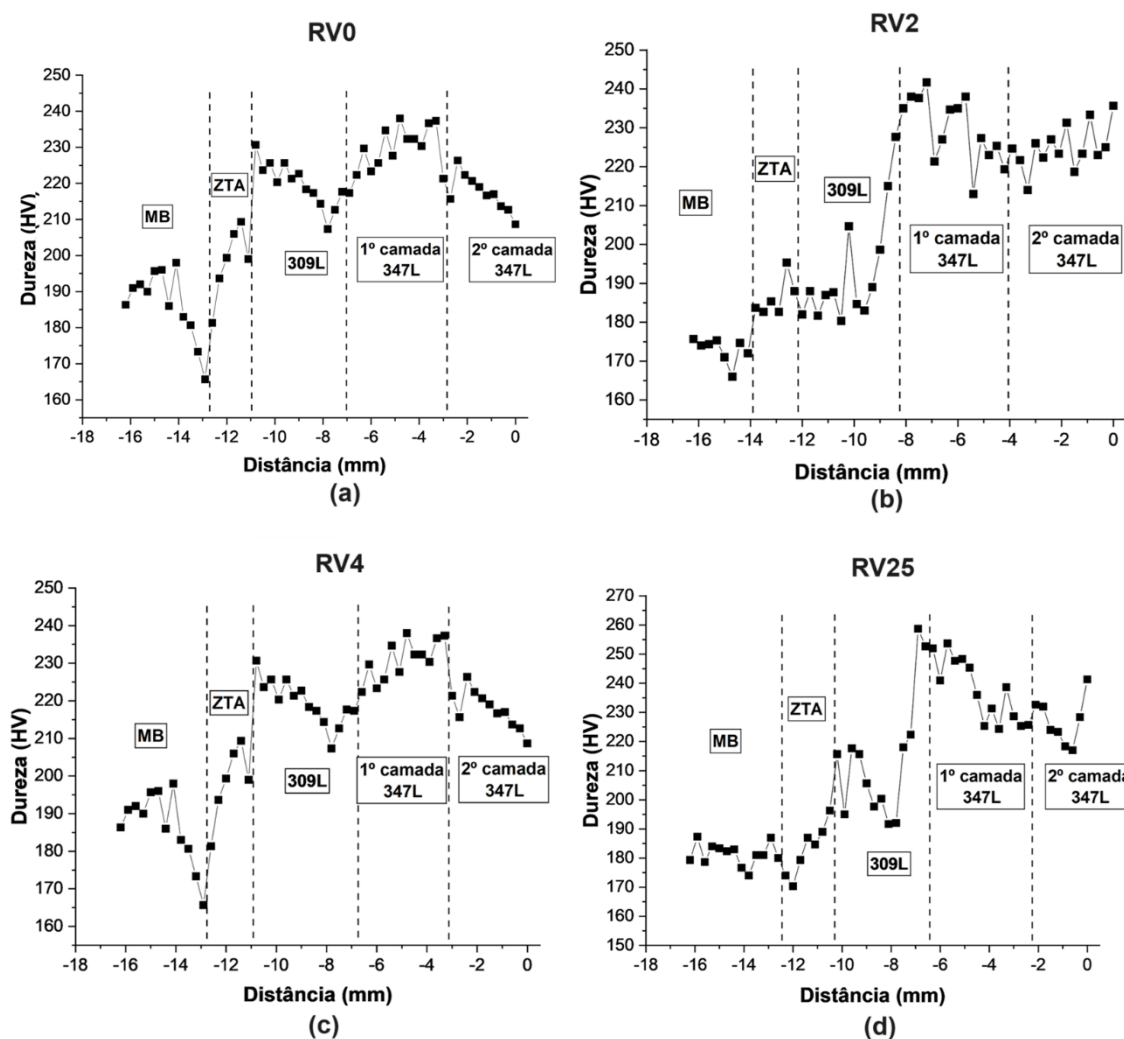
Com base nas análises pode-se inferir que uma quantidade maior de CO₂ na mistura de gás protetor favorece uma quantidade maior de energia transferida devido à recombinação molecular na poça de fusão, o que favorece um aumento no tempo de resfriamento e dá mais tempo para a difusão de Cr e Ni. Portanto, é razoável considerar, com base nas observações de Ma et al. (2007), que a região analisada solidificou com ferrita como fase primária e austenita como fase secundária. No entanto, devido à maior difusão, a transformação completa da ferrita primária em austenita ocorreu.

5.5 Testes de Microdureza Vickers

Os testes de dureza Vickers foram realizados por microindentação na direção transversal do revestimento em todas as amostras para determinar a variação de dureza ao longo do material de base, da primeira camada de aço 309L e das camadas de aço 347LSi. Vale ressaltar que houve uma pequena variação no local onde as microindentações foram realizadas nas diferentes amostras, mas a distância entre a primeira microindentação e a última (16,2 mm) foi mantida constante.

A Figura 43 mostra os resultados da microindentação, onde as regiões aproximadas de cada material (MB, 309L e 347LSi) são destacadas (dependendo do nível de dureza e da posição).

Figura 43 - Resultados de microindentação de Vickers das amostras (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.



Fonte: Autor, (2024).

A partir dos resultados da Figura 43, é possível observar que a região depositada com 309L foi a que apresentou maior variação nos valores médios de microdureza com composição variada de gás de proteção. Essa variação é provavelmente favorecida pela dissimilaridade de composição na união entre a primeira camada do revestimento (309L) e o substrato, alterando a formação de precipitados e reforçando a importância da aplicação dessa camada de transição (amanteigamento). A Tabela 14 apresenta a média e o desvio padrão da dureza para cada região do material em todas as amostras.

Kumar *et al.* (2021), descreve como a soldagem do aço 2,25 Cr–1 Mo promove a formação de quatro regiões: a zona afetada pelo calor de grão grosso (ZAC-GG), a zona afetada pelo calor de grão fino (ZAC-GF), a zona intercrítica afetada pelo calor (ZAC-IC) e a zona supertemperada. A dissolução de carbonetos como Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , e Mo_2C promove o ZAC-GG devido à alta temperatura atingida durante a soldagem, com a formação de uma estrutura

bainita, enquanto no ZAC-GF, essa dissolução não é observada. Finalmente, a Zona ZAC-IC corresponde à região que é parcialmente transformada em austenita, produzindo o menor valor de dureza na junta.

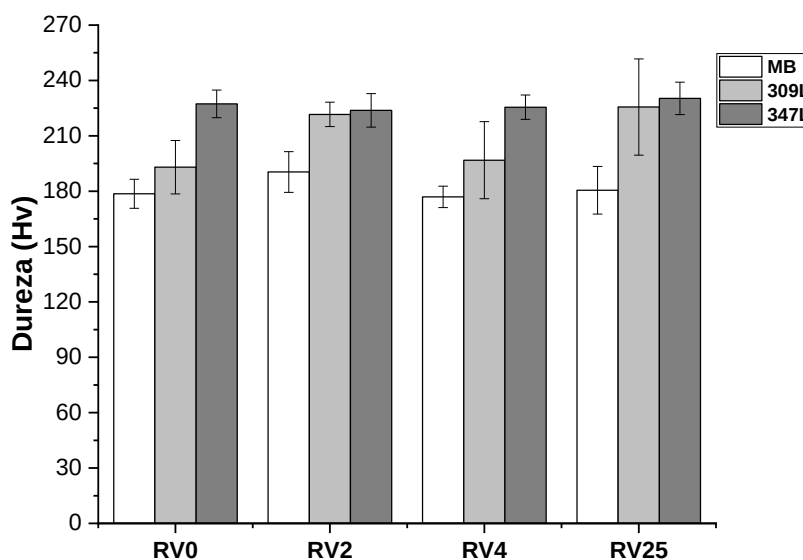
Tabela 14 - Dureza Vickers dos materiais em função da adição de CO₂ no gás de proteção.

Material / Revestimento	Dureza (HV _{0,2/15})			
	RV0	RV2	RV4	RV25
347LSi revestimento	227,3 ± 7,5	223,8 ± 9,1	225,5 ± 6,6	230,3 ± 8,8
309L revestimento	193,0 ± 14,5	221,6 ± 6,6	196,8 ± 2,9	225,6 ± 26,1
MB	178,6 ± 7,9	190,4 ± 11,0	176,9 ± 5,8	180,5 ± 12,9

A Figura 44 ilustra os valores de dureza calculados (da Tabela 14), onde se observa que não houve diferença estatística na dureza em função do aumento da porcentagem de CO₂ na mistura de gases de proteção para as amostras analisadas.

Pequenas adições de CO₂ na mistura de gases de proteção não promovem mudanças significativas nos valores de microdureza observados nas diferentes camadas depositadas.

Figura 44 - Variação de dureza nas camadas de revestimento em função da adição de CO₂ no gás de proteção.



Fonte: Autor, (2024).

Conforme os resultados obtidos por Silva *et al.* (2009), microdureza variou de acordo com o teor de ferrita na matriz austenítica, com a maior quantidade de ferrita aumentando a dureza. No entanto, para a mistura com 25% de CO₂, é possível observar um aumento na dureza

do revestimento, apesar da redução identificada na concentração de ferrita. Ressalta-se que se espera uma redução na microdureza para a aplicação de um gás de proteção com essa concentração de gás ativo. De acordo com Costanza, Sili e Tata (2016), esse aumento da dureza pode ser consequência da decomposição do CO_2 que, por sua vez, pode ter favorecido a formação de precipitados de carboneto de cromo no metal depositado como resultado da aplicação de um ciclo térmico na soldagem.

O aumento da dureza é um dos fatores que podem ser considerados uma vantagem para a aplicação de revestimento de aço inoxidável austenítico sobre o substrato estrutural de aço carbono, uma vez que aumentos de até 27,6% podem ser alcançados.

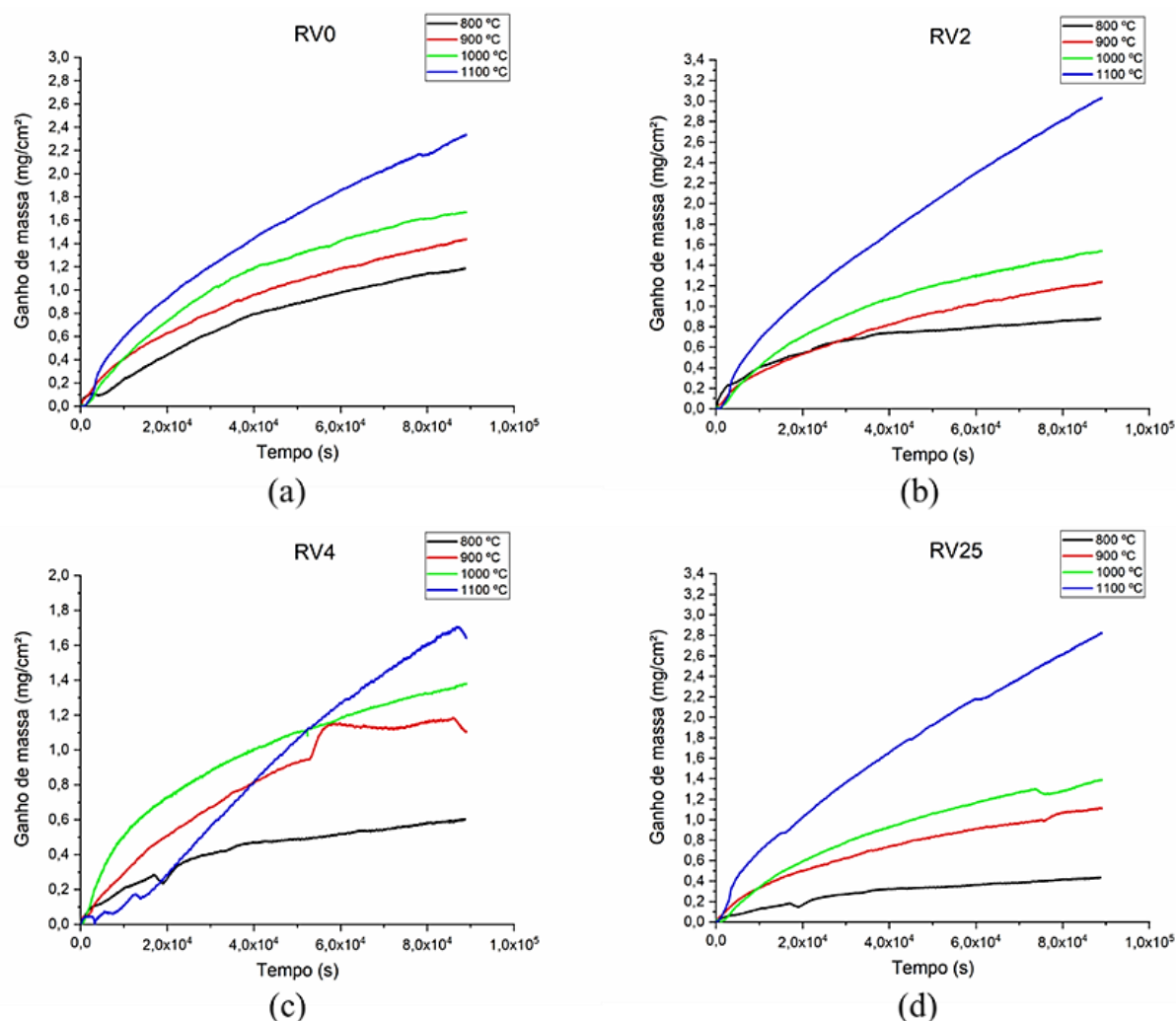
5.6 Análise da Cinética de Oxidação a partir das Curvas de Ganho de Massa (g/cm^2) versus Tempo (s)

Foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação em atmosfera de ar sintético ($\text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$) nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C dos revestimentos de aço inoxidável AISI 347LSi produzidos pelo processo MIG/MAG, variando os gases de proteção (RV0, RV2, RV4 e RV25). Todos os ensaios foram realizados por um tempo de 24h.

A Figura 45 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para as amostras RV0, RV2, RV4 e RV25, nos ensaios de oxidação em atmosfera de ar sintético nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100 °C.

Na Figura 45, observa-se uma tendência de aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de ensaio (Vicente, 2017; Perez, 2019). As curvas de TG na condição RV4 analisada nas temperaturas de 900 °C e 1100 °C tiveram um pequeno desvio se comparada com as demais condições. Estes desvios (temperatura de 1100°) podem estar relacionadas a formação dos óxidos nos tempos iniciais (durante o aquecimento até a temperatura isoterma) e na mudança da cinética de oxidação (temperatura de 900 °C) em um tempo mais avançado do ensaio (Sabioni, 2003; Perez, 2019).

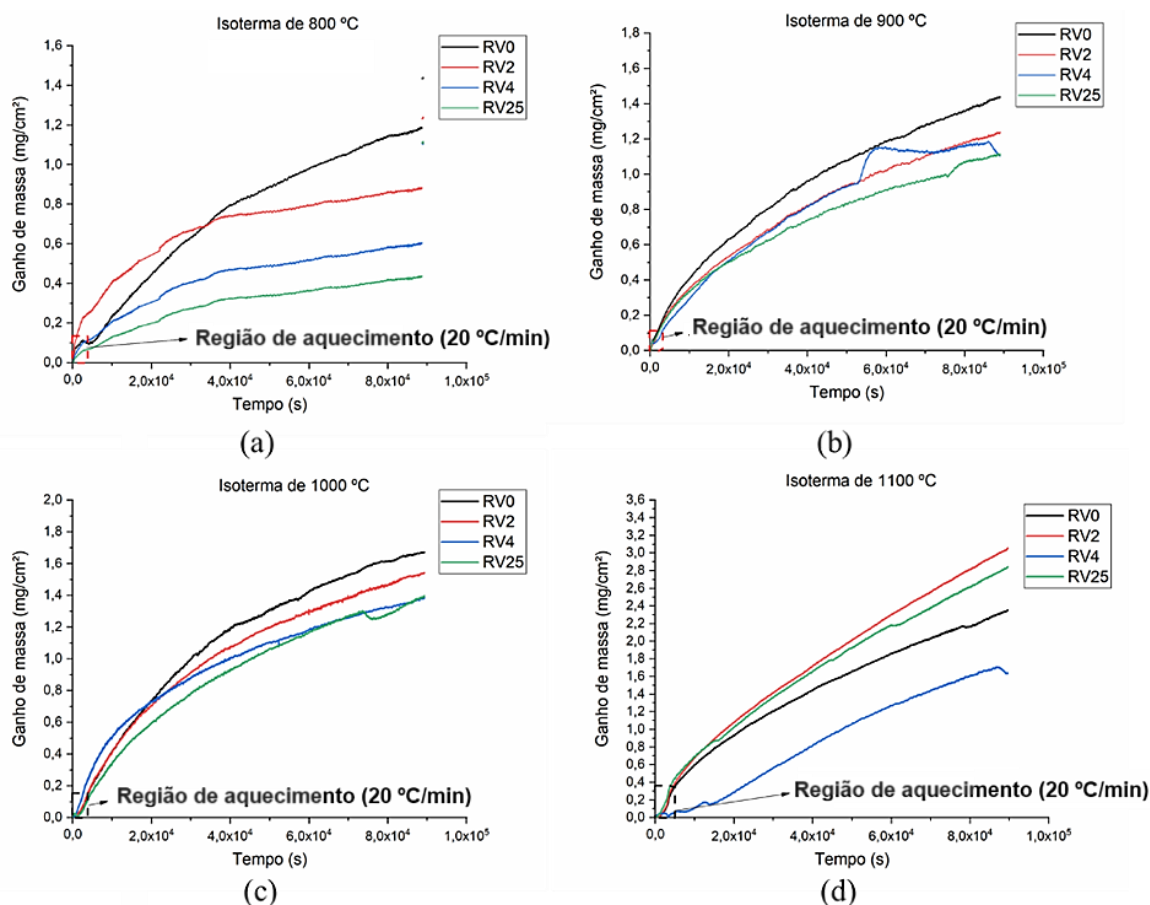
Figura 45 - Ensaios de oxidação em atmosfera de ar sintético nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100 °C. (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25.



Fonte: Autor, (2024).

Na Figura 46 observa-se as curvas de TG de cada condição de soldagem (RV0, RV2, RV4 e RV25) por temperatura estudada (800, 900, 1000 e 1100 °C). Analisando as curvas verifica-se que para as temperaturas de 800, 900 e 1000 °C as amostras RV0, RV2 e RV4 tiveram um ganho de massa por unidade de área maior que para a amostra RV25. Já na temperatura de 1100 °C as mostras RV0, RV2, e RV25 tiveram o maior ganho de massa por unidade de área. Para as temperaturas analisadas a amostra RV0 foi a que obteve o maior ganho de massa nas temperaturas 800, 900 e 1000 °C. Já na temperatura 1100 ° a amostras RV2 e RV25 foram as que obtiveram o maior ganho de massa por unidade de área.

Figura 46 - Curvas TG das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 em função de cada temperatura.



Fonte: Autor, (2024).

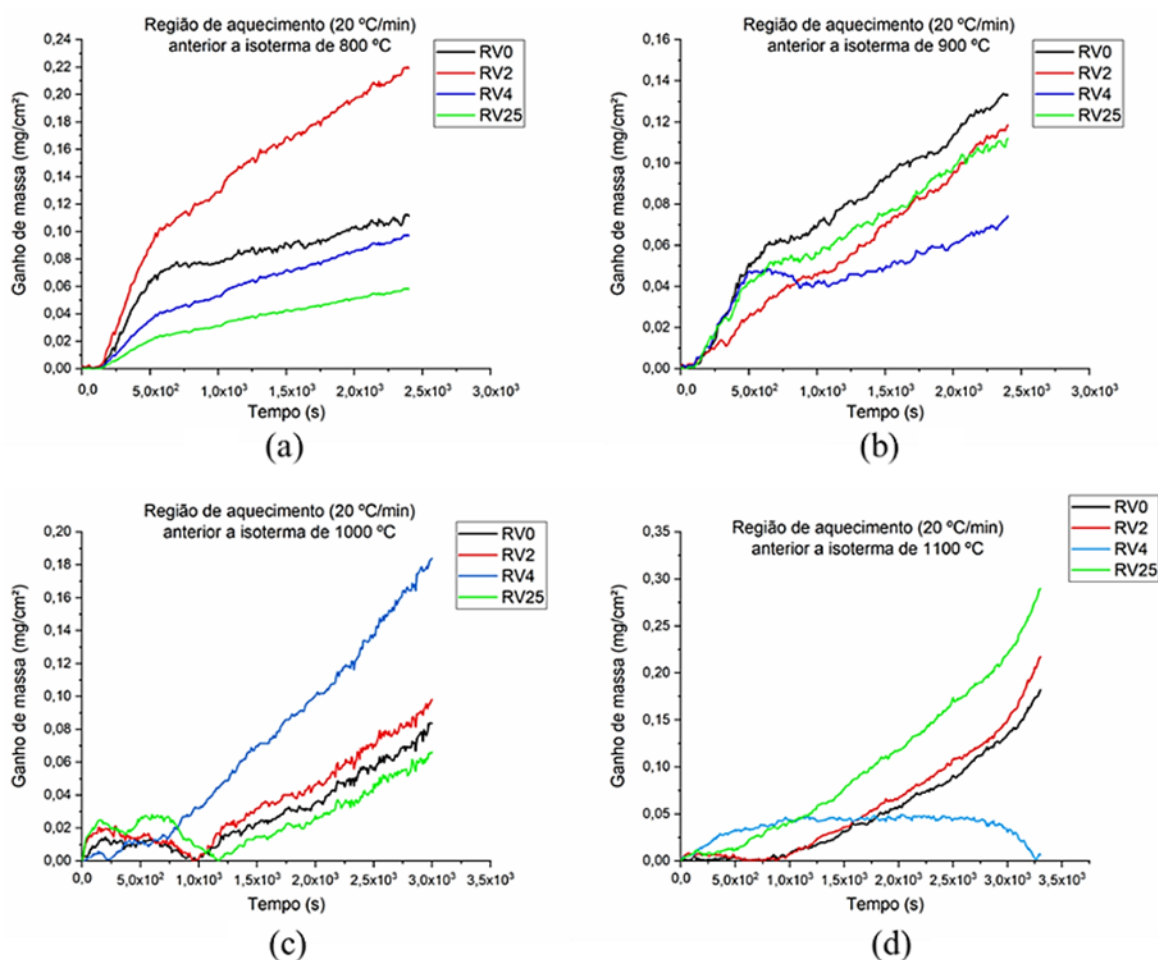
Relacionando o ganho de massa (conforme demonstrado na Figura 46) com a microestrutura das amostras, verificou-se, de maneira geral, que aquelas com menor teor de ferrita (conforme indicado na Tabela 11) apresentaram um menor aumento de massa por área nas temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Essa constatação sugere uma maior resistência à oxidação das amostras na seguinte ordem: RV25, RV4, RV2 e RV0, respectivamente, sendo que apenas na temperatura de 1100 °C essa relação não foi observada. Essa relação pode ser explicada pela maior suscetibilidade à oxidação da ferrita em altas temperaturas quando comparada à austenita, devido principalmente à presença de lacunas intersticiais maiores em sua estrutura cristalina. Assim, é possível inferir que quanto maior o teor de ferrita na matriz austenítica, maior é a susceptibilidade à oxidação das amostras.

O efeito de oxidação a alta temperatura em aços inoxidáveis austeníticos é complexo e envolve uma série de reações químicas. Durante esse processo, as camadas de óxidos de ferro (Fe_xO_y) são formadas rapidamente, o que resulta em uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica (Pereira et al. 2015; Perez, 2019). Isso ocorre devido ao aumento da difusão dos íons de ferro na superfície do metal, que é acelerado pela elevação da temperatura.

Por outro lado, as camadas de Cr_2O_3 e SiO_2 são formadas a uma taxa mais baixa, o que resulta em um crescimento parabólico. Além disso, essas camadas têm uma estrutura mais compacta e são mais estáveis do que as camadas de óxidos de ferro, o que resulta em uma menor taxa de crescimento (Pereira *et al.*, 2015; Vicente, 2017; Perez, 2019).

Foi possível verificar que para os tempos iniciais (aquecimento e estabilização da temperatura isotérmica) as curvas não apresentaram um padrão bem definido em relação aos modelos de cinética de oxidação (Figura 47) para todas as amostras. Na oxidação inicial (período de aquecimento e estabilização da temperatura isotérmica) em altas temperaturas em aços inoxidáveis, ocorre o crescimento com maior velocidade de óxidos de FeO e ao mesmo tempo de forma mais lenta cresce a camada de crômia (Cr_2O_3) e de outros óxidos de elementos constituintes do aço, o que torna esta análise mais complexa e de difícil previsão (Rajkumar, *et al.*, 2020; Vicente, 2017).

Figura 47 - Curvas TG da região de aquecimento (20 °C/min) das amostras em relação a cada temperatura. (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1100 °C.

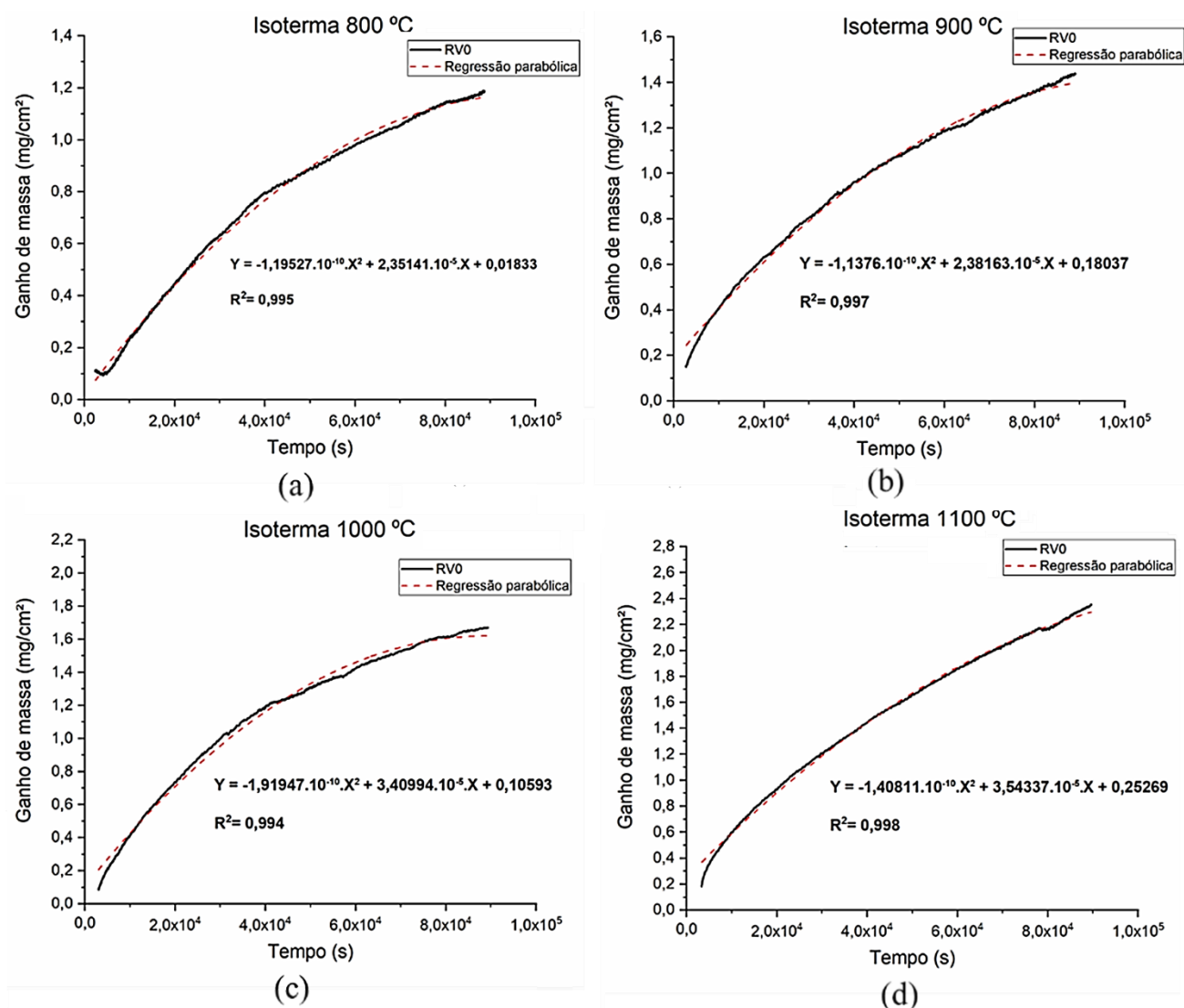


Fonte: Autor, (2024).

Para tempos acima 10^4 segundos as curvas tendem ao comportamento parabólico (observado nas Figuras 48). O comportamento parabólico foi observado em diversas referências (Berthod, Allègre, Kretz, 2016; Berthod et al., 2012; Aranda et al., 2015; Perez et al., 2020), para temperaturas elevadas (acima de 700 °C) em aços inoxidáveis.

As curvas da Figura 48 foram avaliadas por regressão polinomial para verificar o comportamento das amostras nas diferentes temperaturas analisadas. A Figura 49 mostra as curvas de regressão polinomial para a amostra RV0.

Figura 48 - Regressão polinomial para a amostra RV0 nas diferentes temperaturas.



Fonte: Autor, (2024).

Foi observado para todas as amostras (RV0, RV2, RV4 e RV25) um coeficiente de determinação R^2 maior que 0,900. R-quadrado é uma medida estatística de quão próximos os dados dos ensaios estão da linha de regressão (modelo de regressão), quanto mais próximo de

1 mais forte é a relação. Abaixo encontra-se na Tabela 15 os coeficientes de determinação das regressões polinomiais para todas as amostras e temperaturas estudadas.

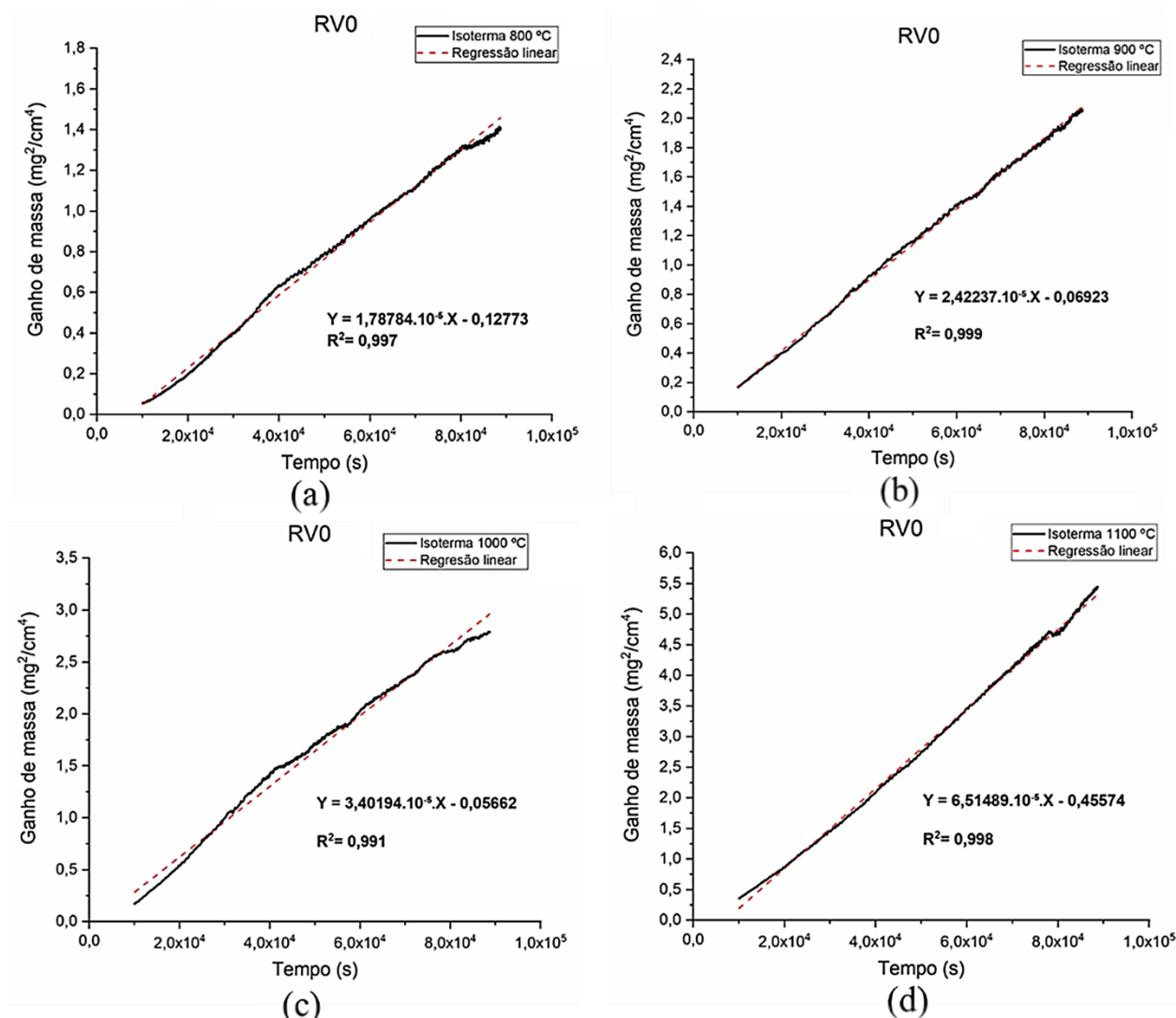
A fim de determinar as constantes parabólicas de crescimento k_p , ($\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$) elevaram-se os valores do aumento de massa ao quadrado para períodos de tempo superiores a 10^4 segundos, e foi realizada uma regressão linear dos valores do aumento da massa por unidade de área ao quadrado em relação ao tempo. A unidade $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ para a constante de crescimento parabólico de oxidação (k_p) representa a taxa de aumento da massa de óxido por unidade de tempo e área da superfície. Em outras palavras, essa unidade representa a quantidade de massa de óxido produzido por unidade de tempo por unidade de área da superfície (Berthod et al., 2012; Aranda et al., 2015; Perez et al., 2020).

Tabela 15 - Coeficientes de determinação (R^2) para os comportamentos parabólico das amostras nas diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Coeficiente de determinação R^2			
	RV0	RV2	RV4	RV25
800	0,995	0,986	0,965	0,952
900	0,997	0,998	0,991	0,994
1000	0,994	0,992	0,989	0,995
1100	0,998	0,999	0,995	0,999

A Figura 49 apresenta as regressões lineares da cinética de oxidação em elevadas temperaturas da amostra RV0 para determinar as constantes parabólicas (k_p) nas diferentes temperaturas avaliadas para tempos acima de 10^4 segundos.

Figura 49 - Regressão linear da cinética de oxidação parabólica para a amostra RV0 nas diferentes temperaturas isotérmicas.



Fonte: Autor, (2024).

O valor do k_p , ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) é determinado pelo coeficiente angular (a) da equação da reta, $f(x) = (a \cdot x + b)$ da equação de regressão linear das curvas na Figura 49 (Perez, 2019; Rajkumar, *et al.*, 2020). As etapas iniciais de oxidação foram desconsideradas (intervalo de tempo $< 10^4$ segundos) (Vicente, 2017). A Tabela 16 mostra os valores dos R^2 e das constantes de crescimento parabólico (k_p) para as amostras avaliadas (RV0, RV2, RV4 e RV25) e para as diferentes temperaturas estudadas (800, 900, 1000 e 1100 °C).

Tabela 16 - Coeficientes de determinação (R^2) e constante de crescimento parabólico k_p para as amostras nas diferentes temperaturas em tempos acima de 104 segundos.

Temperatura (°C)	Coeficiente de determinação				Constante de crescimento parabólico			
	R^2				k_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)			
	RV0	RV2	RV4	RV25	$k_{p,RV0}$	$k_{p,RV2}$	$k_{p,RV4}$	$k_{p,RV25}$
800	0,997	0,941	0,960	0,974	$1,788.10^{-5}$	$6,986.10^{-6}$	$3,885.10^{-6}$	$2,120.10^{-6}$
900	0,999	0,994	0,952	0,997	$2,422.10^{-5}$	$2,768.10^{-5}$	$1,864.10^{-5}$	$1,418.10^{-5}$
1000	0,991	0,976	0,994	0,988	$3,402.10^{-5}$	$4,618.10^{-5}$	$2,050.10^{-5}$	$2,285.10^{-5}$
1100	0,998	0,990	0,981	0,994	$6,515.10^{-5}$	$11,208.10^{-5}$	$4,083.10^{-5}$	$9,545.10^{-5}$

A constante de crescimento parabólico de oxidação em altas temperaturas (k_p) é uma medida da velocidade de reação de oxidação em altas temperaturas (Aranda et al., 2015). Ela é definida como o inverso da taxa de crescimento da espessura da camada de óxido durante uma reação de oxidação (Perez, 2019). A constante k_p é influenciada por fatores como a temperatura, a concentração de óxido na superfície, e a pressão parcial do gás reativo (Hänsel et al., 2015). Em geral, quanto maior a temperatura, maior será o valor de k_p , o que significa que a reação de oxidação ocorre mais rapidamente. Observa-se na Tabela 17 que de forma geral, as constantes parabólicas aumentam com o aumento da temperatura de oxidação (Rajkumar, *et al.*, 2020; Berthod *et al.*, 2012).

A Figura 50 abaixo mostra os valores de k_p em função do inverso da temperatura para amostras nas condições RV0, RV2, RV4 e RV25 para tempos acima de 10^4 segundos.

O valor de k_p é dado pela equação 5.1, que é uma equação do tipo Arrhenius uma vez que se trata de um processo ativado termicamente (Birks, Meier e Pettit, 2006).

$$k_p = k_0 \times e^{(-E_a/RT)} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

A equação 5.1 também pode ser escrita em função de Ln da seguinte forma:

$$\ln k_p = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Onde E_a é a energia de ativação para o processo de difusão e k_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Os valores de E_a e k_0 podem ser determinados a partir do gráfico $\ln k_p$ (g².cm⁻⁴.s⁻¹) em função de $1/T$ (K) (Figura 50).

A Tabela 17 apresenta os valores das constantes de crescimento parabólica encontradas a partir dos gráficos da Figura 49 e da Tabela 16 (os valores dos k_p estão em g².cm⁻⁴.s⁻¹), bem como o coeficiente angular ($-E_a / R$) das retas plotadas na Figura 50, para o cálculo da energia de ativação em cada condição de soldagem (RV0, RV2, RV4 e RV25).

Tabela 17 - Constante de crescimento parabólico k_p para as amostras nas diferentes temperaturas em tempos acima de 10^4 segundos.

Temperatura (°C)	Constante de crescimento parabólico			
	k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)			
	$k_{p,RV0}$	$k_{p,RV2}$	$k_{p,RV4}$	$k_{p,RV25}$
800 (1073,15 K)	1,788.10 ⁻¹¹	6,986.10 ⁻¹²	3,885.10 ⁻¹²	2,120.10 ⁻¹²
900 (1173,15 K)	2,422.10 ⁻¹¹	2,768.10 ⁻¹¹	1,864.10 ⁻¹¹	1,418.10 ⁻¹¹
1000 (1273,15 K)	3,402.10 ⁻¹¹	4,618.10 ⁻¹¹	2,050.10 ⁻¹¹	2,285.10 ⁻¹¹
1100 (1373,15 K)	6,515.10 ⁻¹¹	11,208.10 ⁻¹¹	4,083.10 ⁻¹¹	9,545.10 ⁻¹¹
$(-E_a/R) \times 10^4$	-6110	-13100	-10720	-17590

Na Figura 50, observa-se o gráfico do $\ln k_p$ em função do inverso das temperaturas para todas as condições (Tabela 17) com suas equações de regressão linear.

Para o cálculo da energia de ativação aparente em altas temperaturas, será utilizado a equação 5.3 (Birks, Meier e Pettit, 2006).

$$E_a/R = -(Inclinação da reta) \text{ (Figura 50)} \approx E_a = -(Inclinação) \times R \quad (\text{Eq. 5.3})$$

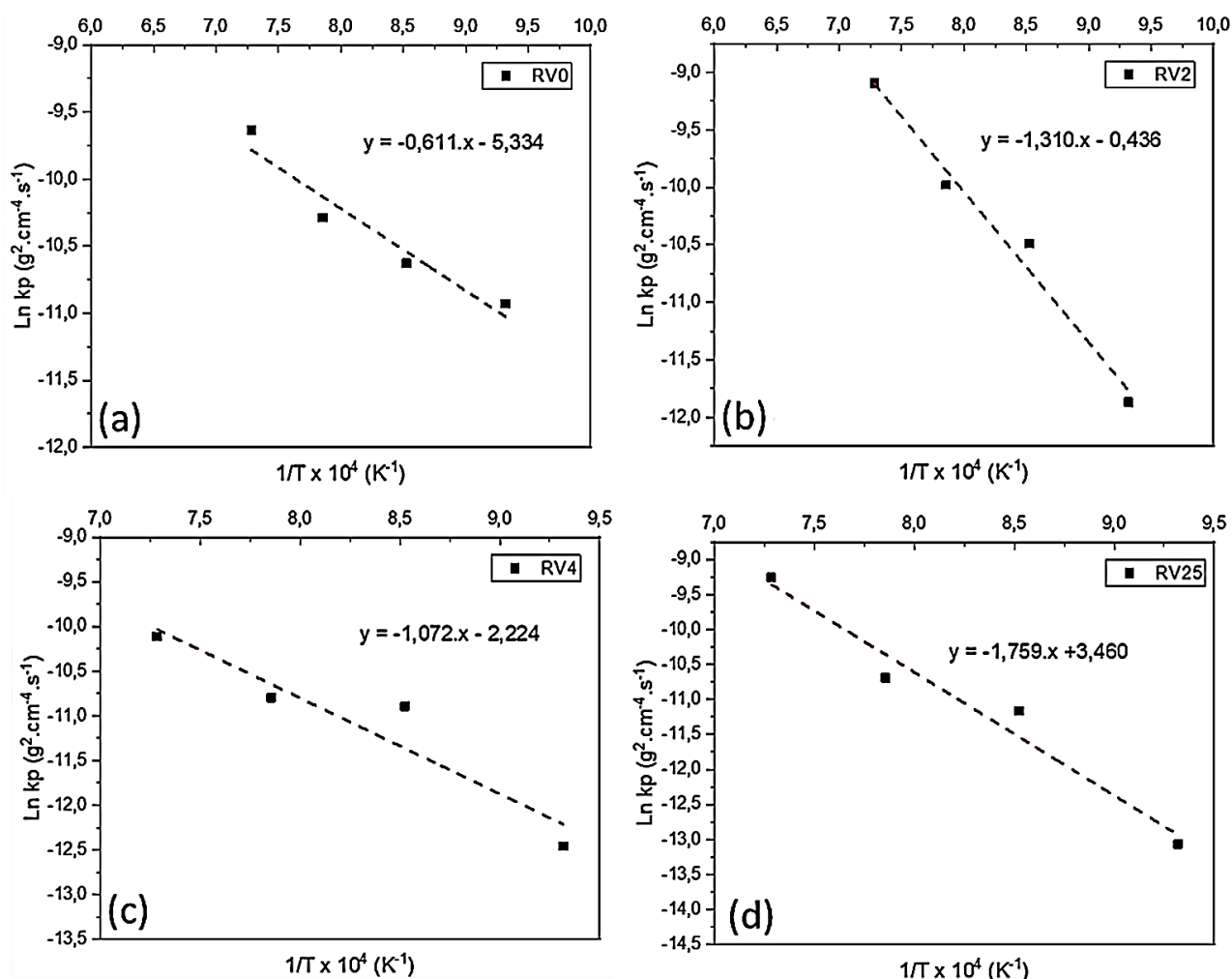
Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹) e E_a a energia de ativação. Aplicando-se os valores da Tabela 17 na equação 5.3, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura das amostras (Tabela 18).

Tabela 18 - Energia de ativação (formação dos óxidos) aparente em altas temperaturas para as amostras RV0, RV2, RV4 e RV25.

	RV0	RV2	RV4	RV25
E_a (kJ)	50,799	108,913	89,126	143,243

A energia de ativação (E_a) é uma medida da quantidade de energia necessária para que ocorra uma reação química. Em relação ao aço inoxidável, é possível observar que em altas temperaturas, os valores de energia de ativação indicam a quantidade de energia necessária para iniciar o processo de oxidação a diferentes temperaturas. Analisando a Tabela 18, pode-se inferir que a oxidação ocorrerá com maior facilidade nas amostras RV0, RV4, RV2 e RV25, em ordem crescente de temperatura.

Figura 50 - Distribuição dos valores de $\ln k_p$ das amostras estudadas (a) RV0, (b) RV2, (c) RV4 e (d) RV25, em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10^4 segundos.



Fonte: Autor, (2024).

5.7 Análise MEV com EDS dos Corpos de Prova Após Ensaios de Oxidação em Altas Temperaturas

Foram conduzidas análises de MEV com EDS para caracterizar a morfologia e os óxidos presentes das amostras, nas temperaturas isotérmicas estudadas em atmosfera de ar sintético ($80\% N_2 + 20\% O_2$), com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, por 24h. Os resultados foram agrupados em quatro faixas de temperatura (800°C , 900°C , 1000°C e 1100°C) e em quatro condições de soldagem, variando conforme o gás de proteção (RV0, RV2, RV4 e RV25). O MEV e o EDS foram realizadas tanto nas superfícies quanto nas seções transversais das amostras oxidadas.

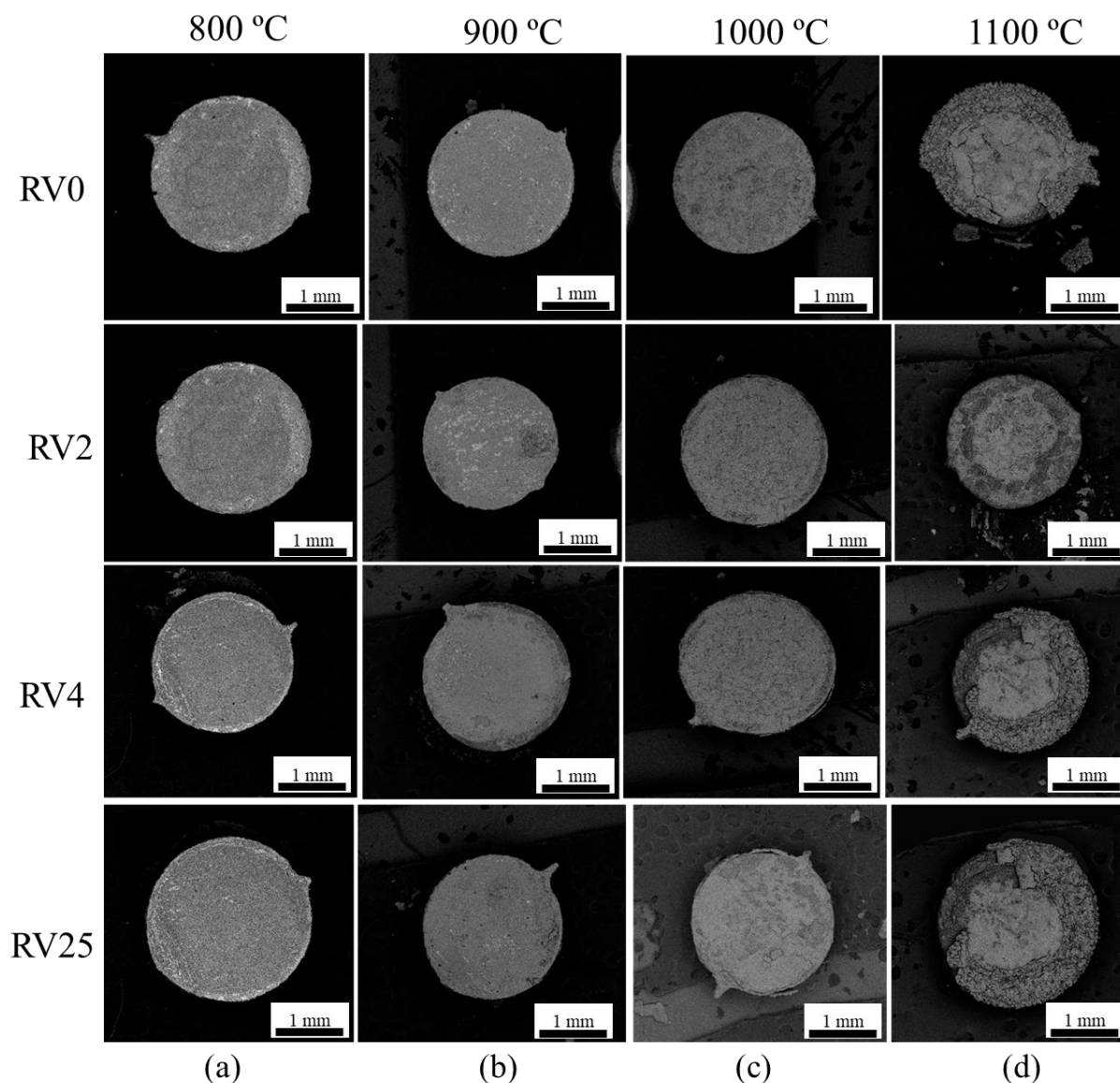
5.7.1 Caracterização Morfológica e Composicional dos Óxidos Formados em Elevadas Temperaturas nas Superfícies Externas dos Corpos de Prova

Foram realizados MEV no modo BSE (Elétrons Retro espalhados). Neste modo a intensidade e a energia dos elétrons retro espalhados variam conforme os elementos presentes na amostra, permitindo a obtenção de imagens de alta resolução e contraste que revelam diferenças na composição química e na microestrutura da superfície da amostra. Este modo de operação é particularmente útil para identificação de fases, análise de texturas, estudo de distribuição de elementos e caracterização de materiais.

Nas Figuras 51 e 52, observam-se a MEV das superfícies dos corpos de prova em função das temperaturas estudadas para cada condição de soldagem. Na avaliação macroscópica das superfícies (Figuras 51) para todas as condições de soldagem (RV0, RV2, RV4 e RV25), observa-se que na temperatura de 800 °C os corpos de prova apresentaram uma superfície uniforme com poucos defeitos de trincas ou desprendimento das camadas de óxido. No entanto, avaliando nas temperaturas de 900 °C a 1100 °C as amostras apresentaram uma superfície irregular, porosa e com vários defeitos como trincas, esfoliação e desprendimento das camadas de óxido formada. A temperatura de 1100 °C foi a que apresentou maiores defeitos com superfície porosa, trincas, esfoliação e desprendimento das camadas de óxido, observados também por outros autores para temperaturas superiores a 800 °C em aços inoxidáveis austeníticos (Huang; Xiao; Fang; Xiong; Wei; Zhu; Li, 2020 e Wonneberger *et al.*, 2019).

Para que os revestimentos de aço inoxidável 347LSi depositados pelo processo GMAW em aço 2,25Cr-1,0Mo, apresentem resistência a oxidação e corrosão em elevadas temperaturas em atmosferas agressivas diversas, a película de óxido formada (preferencialmente de Cr_2O_3) deve apresentar estrutura compacta, homogênea e aderente a superfície do aço. Uma película fina e contínua é desejável, pois permite uma melhor difusão de cromo a partir do substrato para a superfície, promovendo a autorreparação da camada de óxido em caso de trincas por contração térmica na exposição prolongada a altas temperaturas (Su; Zhao; Tian; Gu, 2022). Então, a partir da observação macroscópica na Figura 51, pode-se inferir que as amostras para temperaturas superiores a 800 °C apresentaram aparentemente superfícies não protetoras (em ambientes agressivos e atmosferas corrosivas) devido ao aparecimento de trincas e desprendimento da camada de óxido, observado por outros autores (LUSSANA; BALDISSIN; MASSAZZA; BARICCO, 2013 e SU; ZHAO; TIAN; GU, 2022).

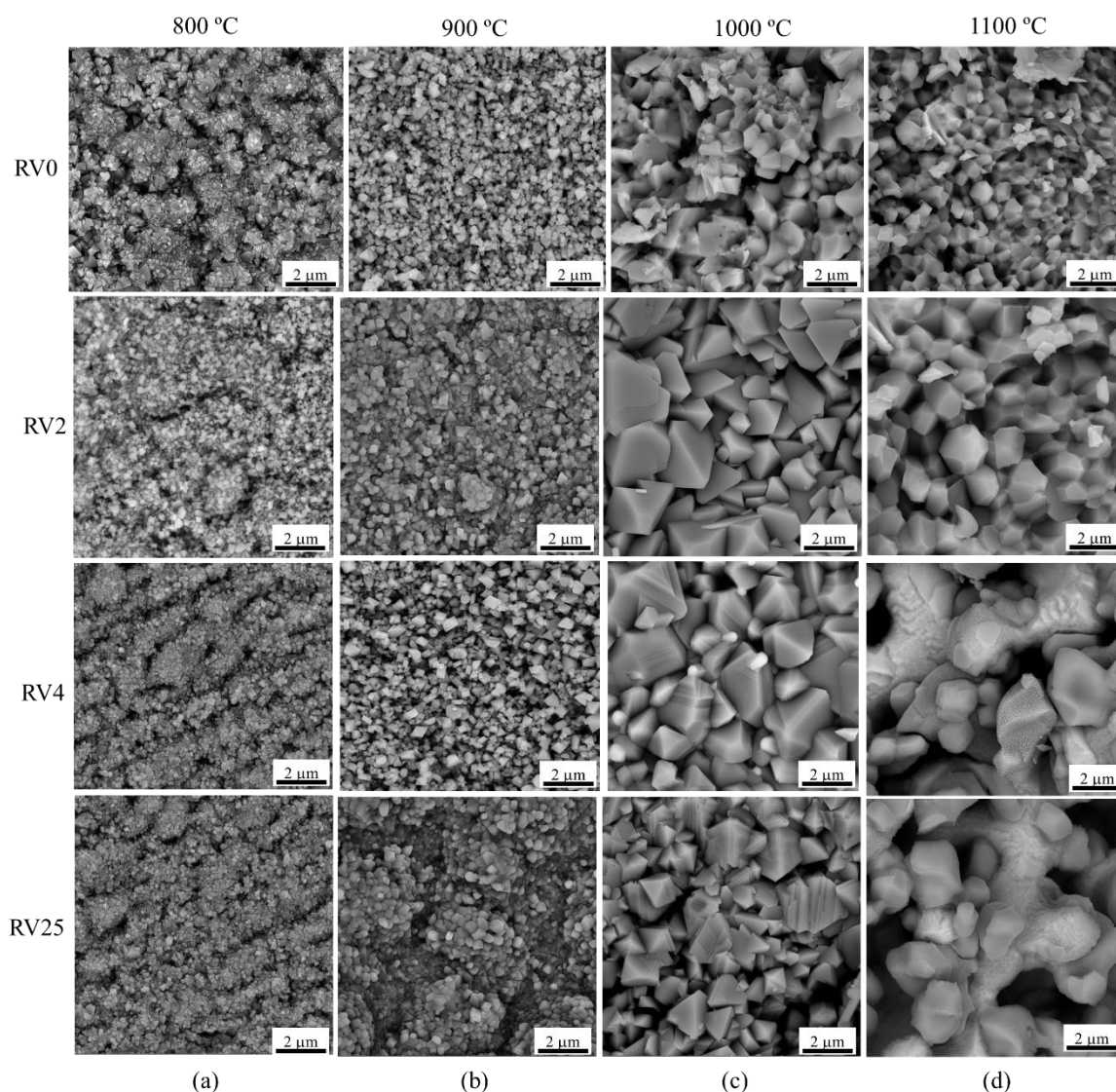
Figura 51 - MEV da superfície das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidadas nas temperaturas (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000°C e (d) 1100 °C.



Fonte: Autor, (2024).

A Figura 52 apresenta as morfologias encontradas em todas as amostras analisadas para as temperaturas de 800 °C a 1100 °C. Observa-se que a morfologia varia com o aumento da temperatura.

Figura 52 - MEV com diferentes morfologias de óxidos da parte superior da superfície das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidadas nas temperaturas (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000°C e (d) 1100 °C.



Fonte: Autor, (2024).

Na temperatura 800 °C (Figura 52a), observa-se para todas as condições (RV0 a RV25), a formação de uma camada contínua e compacta com glóbulos de óxidos aglomerados, similares aos encontrados nos óxidos de manganês (MnO , Mn_2O_3) em aços inoxidáveis aplicados em elevadas temperaturas (Su; Zhao; Tian; Gu, 2022). Os grãos internos destes glóbulos, apresentam cristais prismáticos semelhantes a morfologia dos óxidos de Cromo (Cr_2O_3) (Jonsson *et al.*, 2016). Já para temperatura de 900 °C, observa-se nas amostras RV0 e RV4 uma morfologia mista, apresentando plaquetas planas (análogas as encontradas na Cr_2O_3), como também cristais com forma poligonal irregular encontradas nos óxidos de ferro (Fe_2O_3).

Para as amostras RV2 e RV25 (900 °C) a morfologia é semelhante a encontrada para a temperatura de 800 °C, com glóbulos aglomerados, com grãos esféricos similares aos encontrados em óxidos de Fe_yO_x . Outra possibilidade é a presença de estruturas em espinélios de cromo-manganês $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ (Zhou et al., 2019). A formação desses espinélios é frequentemente facilitada pela presença de elementos de liga, como cromo, manganês e silício, nos materiais metálicos (Huang; Xiao; Fang; Xiong; Wei; Zhu; Li, 2020 e Zhou et al., 2019). Esses espinélios geralmente consistem em óxidos, como óxido de cromo (Cr_2O_3) e óxidos de manganês (MnO , Mn_2O_3), que se formam na superfície do metal em resposta à exposição ao oxigênio e outros elementos reativos presentes no ambiente.

A morfologia dos óxidos formados para todas as condições de soldagem (RV0 a RV25), na temperatura de 1000 °C, apresentaram estruturas finas e longas com forma poligonal irregular, comum em óxidos de ferro (Fe_xO_y), bem como cristais prismáticos regulares (Cr_2O_3).

A morfologia dos óxidos na temperatura de 1100 °C para todas as condições, apresentaram estrutura com octaedros e ramificações arredondadas, encontradas em óxidos de ferro do tipo Fe_2O_3 (Yu & Ji, 2023).

Foi observado que, para todas as faixas de temperatura (800 °C a 1100 °C) e corpos de prova (RV0, RV2, RV4 e RV25), houve um aumento no tamanho dos cristais conforme a temperatura aumentava. Essa relação já foi observada também por Vicente (2017). Esse aumento do tamanho dos cristais pode ser explicado pelo fato de que, à medida que a temperatura aumenta, a cinética de oxidação também aumenta, resultando em uma formação e crescimento mais rápidos dos óxidos na superfície externa do material.

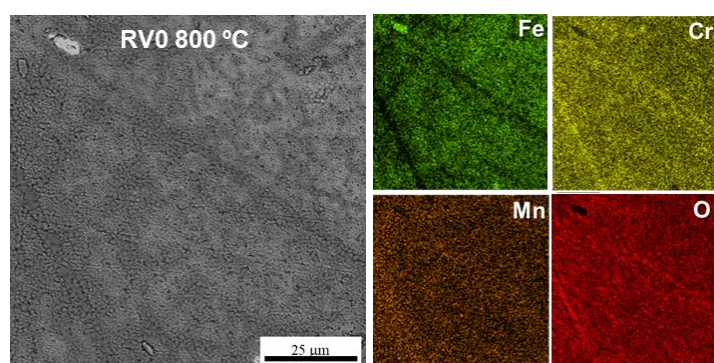
A Figura 53 apresenta o resultado da análise de MEV com EDS para os elementos presentes na superfície das amostras RV0 (800 °C e 900 °C) e RV4 (1000 °C e 1100 °C). Os mesmos elementos foram observados nas amostras RV2 e RV25. Na amostra RV0 a 800 °C (Figura 53a), foram encontradas concentrações mais altas de Cr, Fe e Mn, nessa ordem. Isso indica a formação de um óxido rico em Cr na superfície, provavelmente Cr_2O_3 , o qual é responsável pela resistência à oxidação dos aços inoxidáveis. Apesar de aparecer em menor quantidade na análise do aço 347LSi, o Mn também tem o potencial para formar óxidos, como óxido de manganês ou espinélios com Cr e Fe. Isso pode explicar a presença de Fe na superfície.

A amostra RV0, submetida a uma temperatura de 900 °C (Figura 53b), apresentou desprendimento da película de óxido e fissuras, demonstrando a fragilidade da combinação entre a película e a matriz. Nos mapas EDS (Figura 53b) de Fe e Ni, os elementos quase não aparecem, sendo destacados apenas na região onde a película de óxido se desprende. O elemento predominante na superfície oxidada a essa temperatura é o Cr, com o Mn também

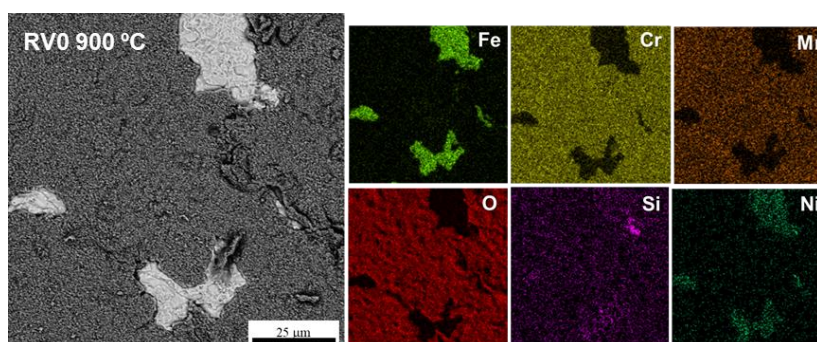
presente em concentração, indicando a formação de óxido de Mn e possivelmente a formação de espinélios $(\text{Mn}, \text{Cr})_2\text{O}_4$. Apesar de estar presente em pequena concentração na liga estudada, o Si observado na Figura 53b pode formar óxidos que ajudam a estabilizar a crômia, principalmente na interface metal-óxido (Stott; Wei, 1989 e Colson, Larpin, 1994).

A Figura 53c mostra uma região da amostra RV4 oxidada a 1000 °C, na qual o Fe é o elemento predominante, sugerindo a formação preferencial de Fe_2O_3 na camada externa.

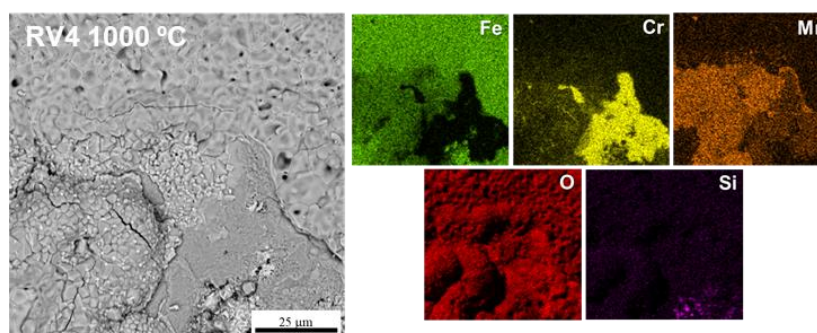
Figura 53 - MEV com EDS da superfície externa da amostra RV0 para as temperaturas (a) 800 °C, (b) 900 °C e RV4 para as temperaturas (c) 1000°C e (d) 1100 °C.



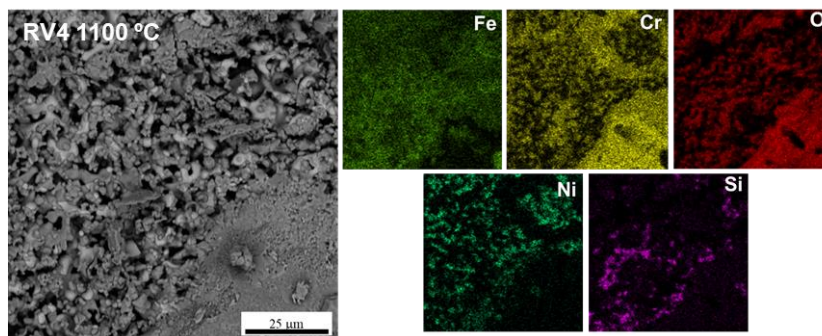
(a)



(b)



(c)



(d)

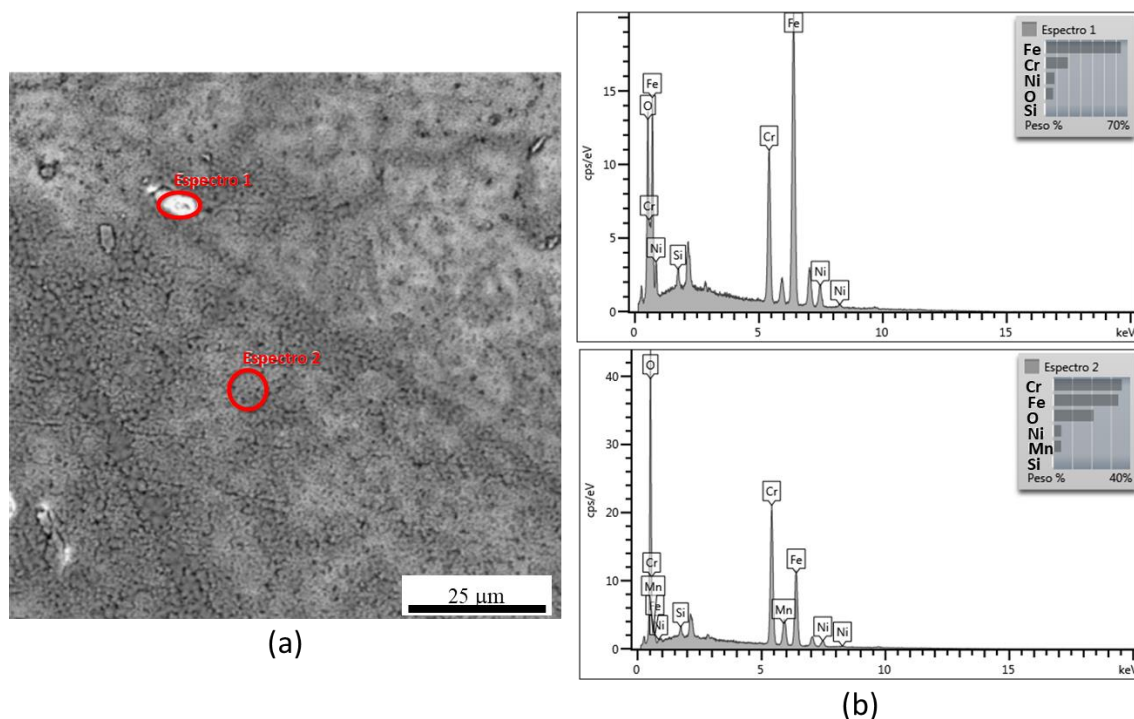
Fonte: Autor, (2024).

Além do ferro, também são observados os elementos Cr e Mn, destacados nas cores amarela e marrom na Figura 53c. Assim como ocorre na amostra RV0 oxidada a 900 °C (Figura 53b), espera-se a formação de óxidos de Cr e Mn, bem como espinélios $(\text{Fe, Mn, Cr})_2\text{O}_4$ (Huang; Xiao; Fang; Xiong; Wei; Zhu; Li, 2020). A Figura 53d mostra o mapa EDS para a amostra RV4 oxidada a 1100 °C, onde são observados os elementos predominantes Cr e Fe, além de Ni e Si. Os elementos Ni e Si aparecem nas amostras oxidadas nas temperaturas de 900 °C a 1100 °C devido ao desprendimento da película de óxido e fissuras, o que faz com que esses elementos (constituintes do aço 347LSi) apareçam no mapa EDS da superfície.

As Figuras 54 a 57 ilustram a análise por EDS de ponto na superfície externa da amostra RV0 (a) nas temperaturas de 800 °C a 1100 °C, acompanhadas pelos espectros correspondentes (b).

Na Figura 54, pode-se observar no espectro 2 a presença predominante dos elementos Cr, Fe e O, corroborando a discussão apresentada na Figura 53a quanto à formação de óxidos de ferro e cromo na superfície a essa temperatura. Detectou-se também a presença de Mn em menor concentração, sugerindo a formação de óxidos de Mn e espinélios em conjunto com Cr e Fe, conforme discutido anteriormente (Figura 53a).

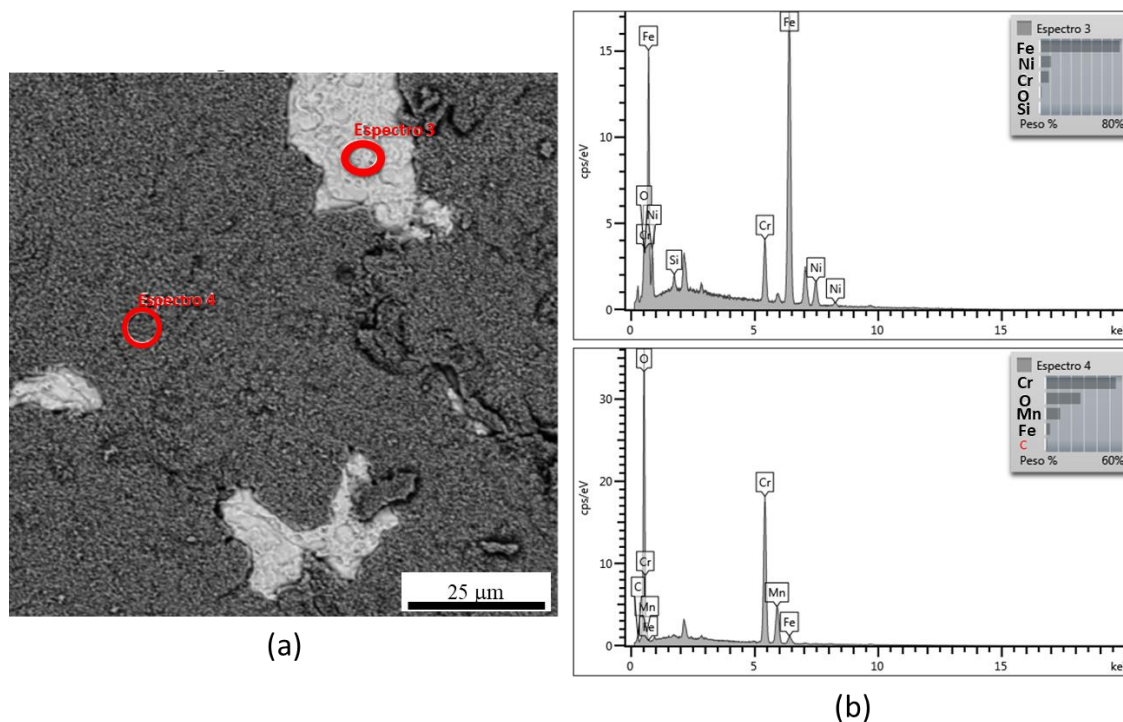
Figura 54 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 800 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.



Fonte: Autor, (2024).

A Figura 55, apresenta o EDS da amostra RV0 para temperatura 900 °C. Os espectros 3 e 4 (Figura 55b) mostram os elementos de duas regiões, uma com destacamento da película de óxido (espectro 3) e outra da película do óxido formada (espectro 4). O espectro 3 tem como elemento predominante o Fe e concentração baixa dos elementos Cr, Ni e Si. Já o espectro 4 é de uma região de formação da película de óxido, esta região é rica em Cr, Mn, O, e baixas quantidades de ferro, o que reforça que nesta região foi formada óxidos cromo e manganês, bem como espinélio, discutidos anteriormente na Figura 53b.

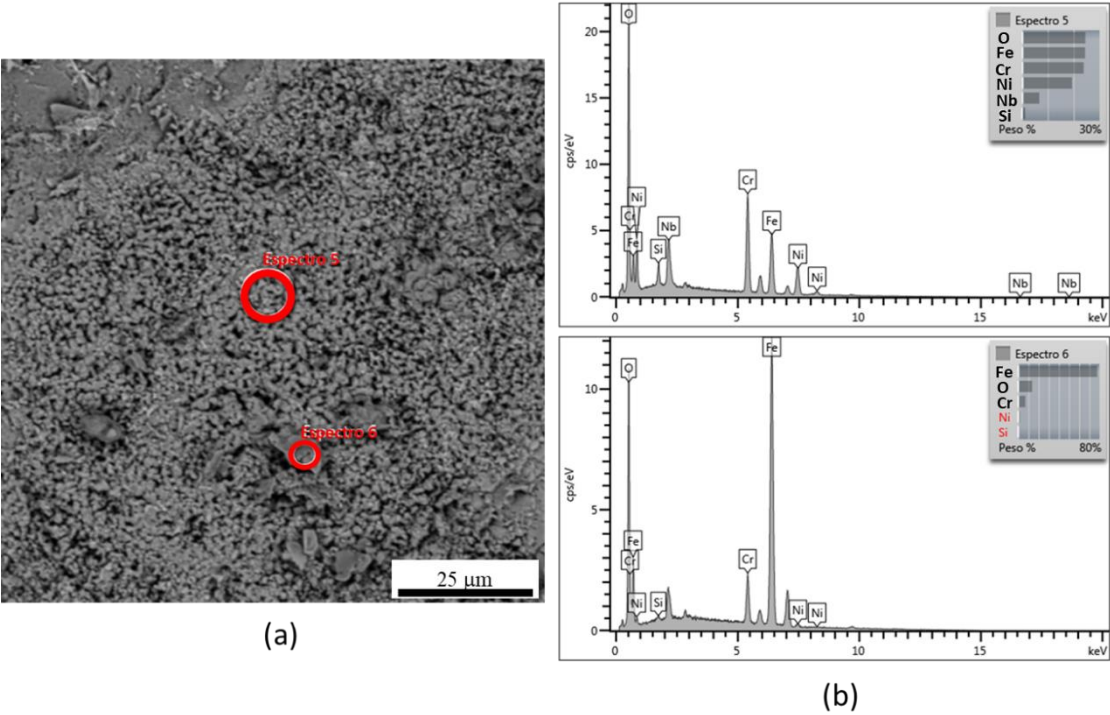
Figura 55 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 900 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.



Fonte: Autor, (2024).

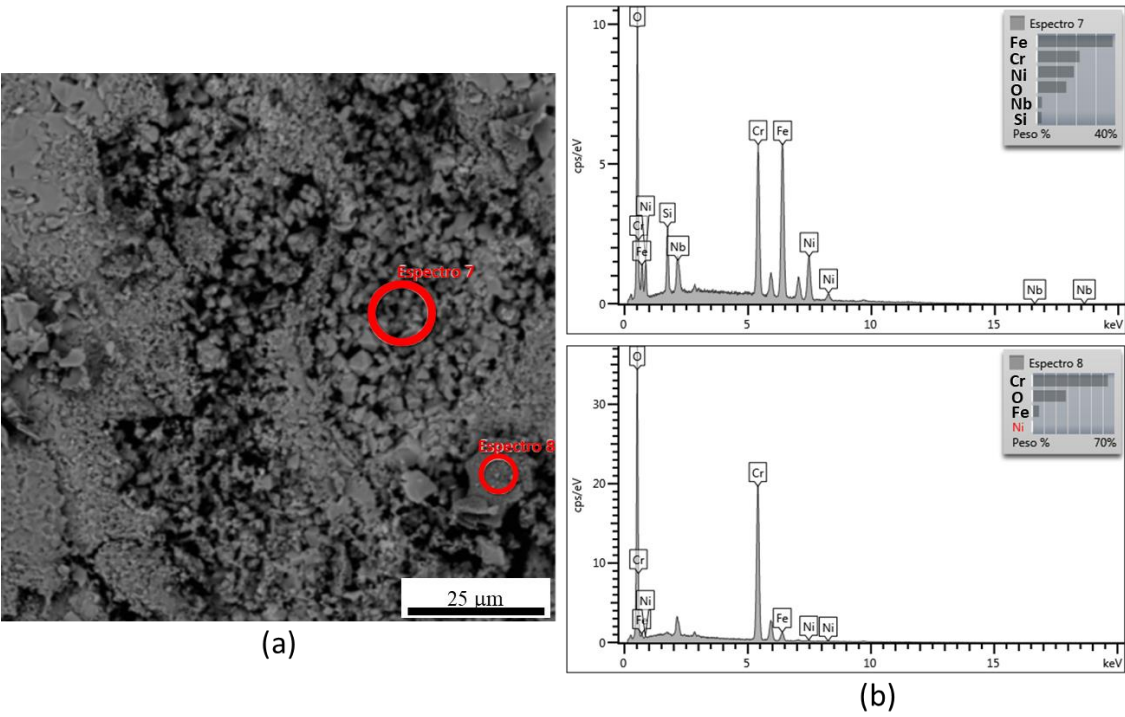
As Figuras 56 e 57 mostram os espectros de EDS em ponto para a amostra RV0 (temperaturas de 1000 °C e 1100 °C), em uma região da superfície das amostras que apresentaram características morfológicas de fratura e esfoliação. A partir dos espectros 1 e 2 (Figuras 56b e 57b), observa-se nestas regiões a presença predominante de O e Fe e outros elementos em menores concentrações como Cr, Ni, Nb e Si, o que sugere sua possível contribuição para a formação de outros tipos de óxidos ou impurezas na superfície dos aços inoxidáveis.

Figura 56 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 1000 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.



Fonte: Autor, (2024).

Figura 57 - EDS de ponto na superfície da amostra RV0 oxidada a 1100 °C. (a) localização dos pontos analisados e (b) espectros dos pontos.



Fonte: Autor, (2024).

Essas informações indicam que os óxidos formados nessas condições e regiões específicas podem ser compostos principalmente por óxidos de ferro, como óxido ferroso (FeO) ou óxido de ferro (III) (Fe₂O₃), além de possíveis óxidos contendo cromo, níquel, nióbio ou silício.

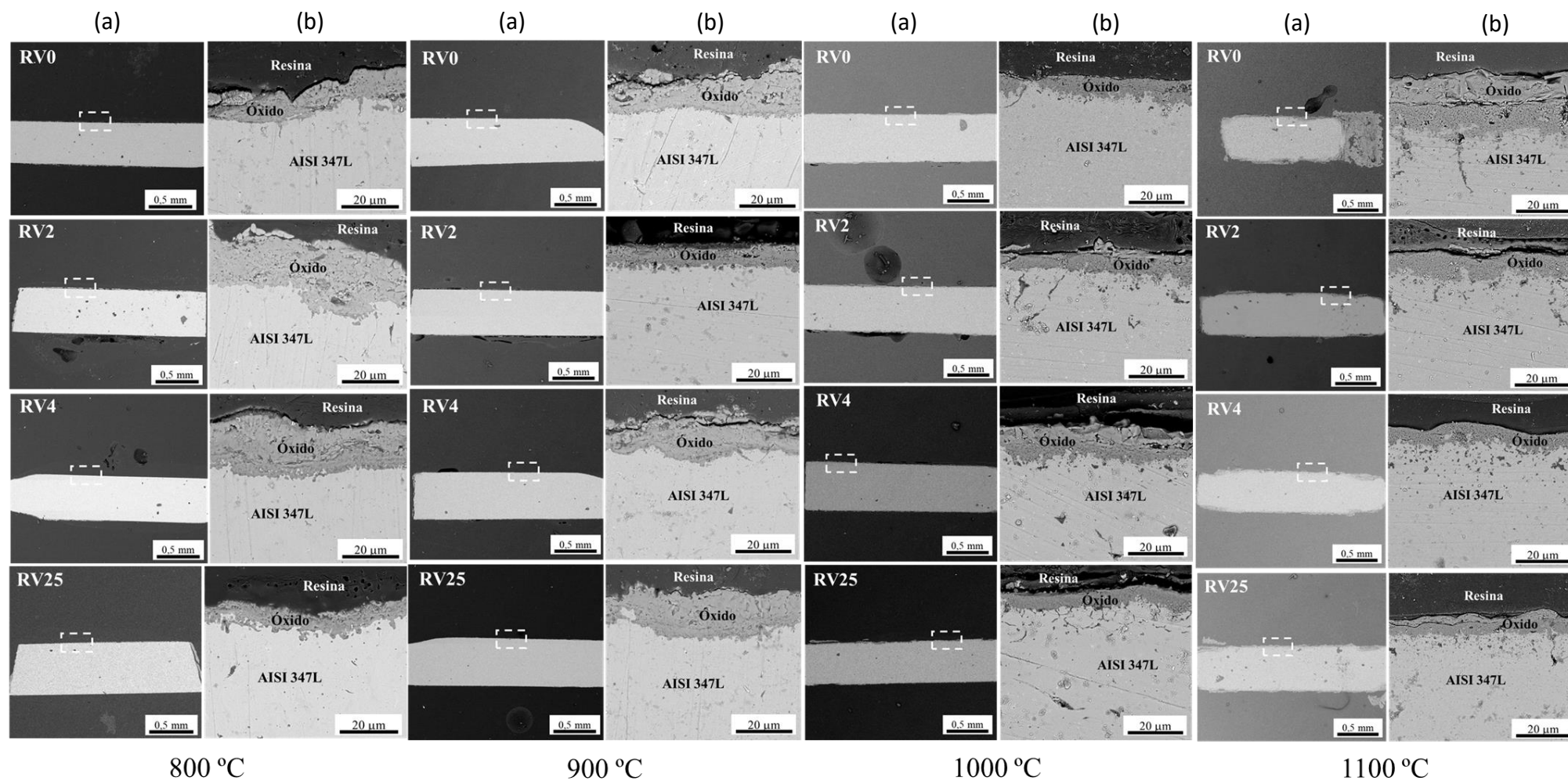
5.7.2 Caracterização Composicional dos Óxidos Formados em Elevadas Temperaturas nas Superfícies Transversais dos Corpos de Prova

A Figura 58 ilustra as micrografias da localização e regiões que foram analisadas por MEV das secções transversais para todos os corpos de prova (RV0, RV2, RV4 e RV25) e temperaturas analisadas (800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C). Observam-se nas imagens ampliadas das regiões (Figura 58b), as camadas de óxidos formadas, bem como a morfologia da interface entre o material e os óxidos formados. Nas temperaturas de 800 °C e 900 °C, não foi observado degradação interna do material, porém uma oxidação interna pode ser observada em todas as amostras de 800 °C e nas amostras RV4 e RV25 para 900 °C. Esta oxidação interna é encontrada em materiais submetidos a elevadas temperaturas, pois o Si ajuda a estabilizar a crômia, principalmente na interface metal-óxido (Colson; Larpin, 1994 e Vicente, 2017).

Já nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C, houve degradação do metal (347LSi) em todas as condições de soldagem. Essa degradação pode ter ocorrido devido ao empobrecimento de cromo no metal, resultando na formação de óxido de cromo na superfície. Devido a essa degradação e à presença de óxido de ferro, previamente discutido na seção anterior, o metal não apresenta uma boa resistência em ambientes corrosivos (devido a não formação de óxidos protetores), tornando-se inadequado para uso em tais condições críticas (temperatura acima de 900°C).

As Figuras 59 a 62 exibe os resultados obtidos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) para todas as amostras analisadas nas diferentes temperaturas investigadas. O objetivo do EDS foi identificar os elementos presentes na seção transversal das amostras (Figuras 59 a 62) e avaliar como esses elementos se distribuíam. Essa análise permitiu inferir sobre os tipos de óxidos formados nas diferentes condições de temperatura.

Figura 58 - MEV da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidadas nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100°C. (a) região analisada da seção transversal e (b) ampliação da região.



Fonte: Autor, (2024).

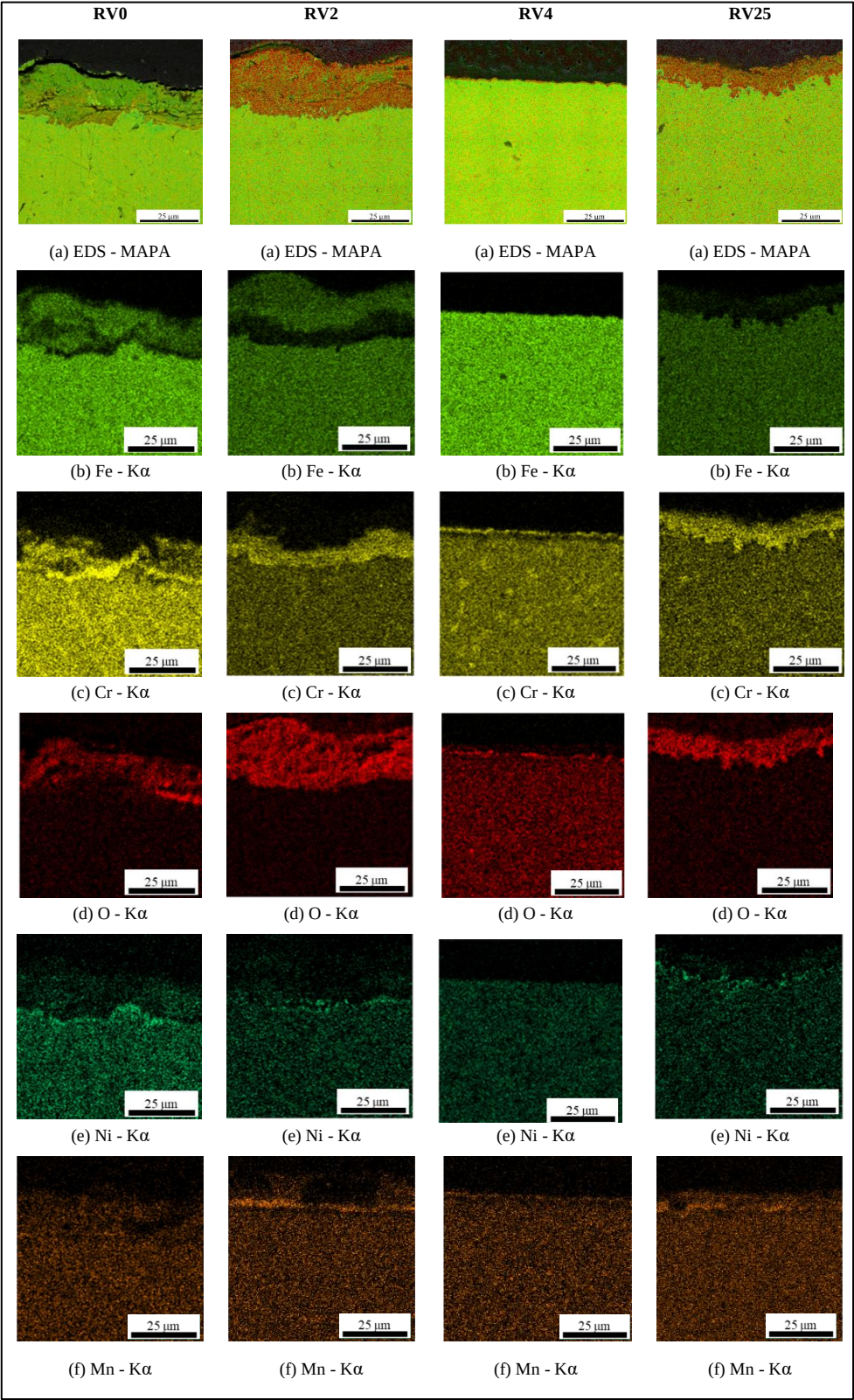
Observam-se nas Figuras 59 a 62 que os principais elementos encontrados nas seções transversais das amostras RV0 a RV25 na temperatura de 800 °C a 1100 °C foram Fe, Cr, O, Ni e Mn. O manganês é esperado para todas as amostras e temperaturas conforme discutido no tópico 5.7.1 (Figura 53). Uma possível explicação é a formação dos espinélios (Fe, Mn, Cr)₂O₄ na superfície externa das amostras (Figuras 59f, 60f, 61f e 62f). Houve também a formação de óxido de ferro na superfície externa, sendo mais pronunciado nas amostras RV0 e RV2 (Figura 59b) e em todas as amostras para as temperaturas de 900 °C a 1100 °C.

Nas temperaturas de 900 °C a 1100 °C, observa-se um empobrecimento do cromo na matriz (Figuras 60c, 61c e 62c). Quando a matriz dos aços inoxidáveis austeníticos é empobrecida em regiões próximas a superfície, diversos problemas críticos podem surgir, afetando significativamente a resistência à oxidação e à corrosão dos materiais. Abaixo são listadas algumas consequências geradas pelo empobrecimento do cromo na superfície dos aços inoxidáveis:

- **Redução na Formação da camada de Cr₂O₃:** A diminuição do teor de cromo impede a formação de uma camada contínua e densa de Cr₂O₃. Sem essa camada, o aço fica vulnerável à oxidação acelerada, uma vez que o óxido de cromo atua como uma barreira protetora contra a difusão de oxigênio e outros elementos oxidantes.
- **Formação de Óxidos de Ferro:** Em condições de empobrecimento de cromo, o ferro presente no aço tende a oxidar mais facilmente, formando óxidos de ferro como Fe₂O₃ e Fe₂O₄. Esses óxidos não são protetores e podem acelerar a degradação do material, pois são mais permeáveis ao oxigênio e outros agentes oxidantes.

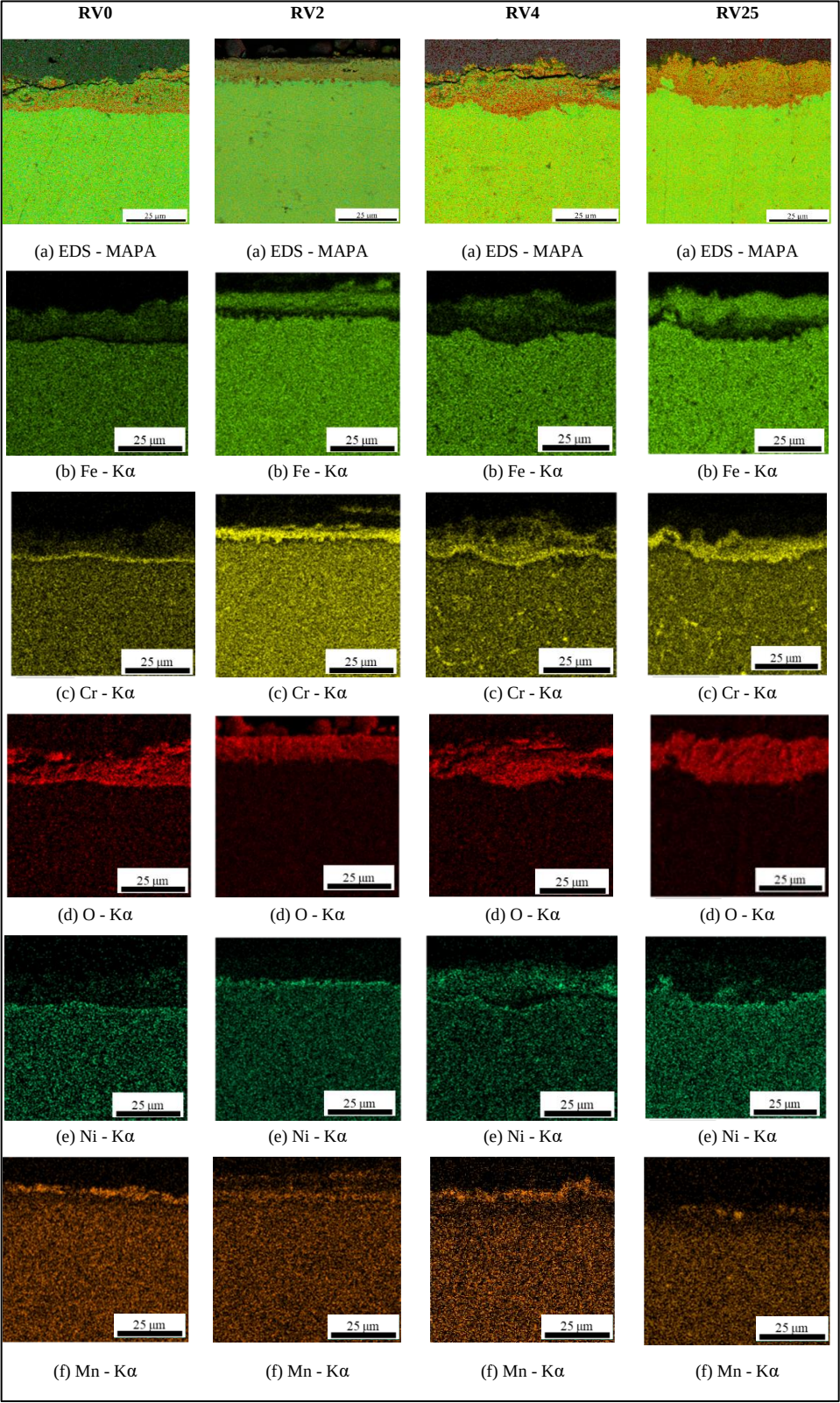
Quando expostos à oxidação em altas temperaturas, os aços inoxidáveis austeníticos podem formar uma camada externa de espinélio (Cr, Fe)₂O₄ e uma camada interna de óxido de cromo (Cr₂O₃). A resistência à corrosão em altas temperaturas depende do rápido crescimento e da pureza da camada de Cr₂O₃, que não deve conter óxidos de ferro, pois estes comprometem sua eficácia protetora. Se não houver cromo suficiente na superfície, o ferro será oxidado, resultando em óxidos de ferro e óxidos mistos de ferro e cromo, que são menos protetores. A formação de uma camada de Cr₂O₃ pode causar microrregiões empobrecidas em cromo na superfície, vulneráveis à oxidação quando a camada de óxido trinca ou se desprende. Portanto, a integridade e continuidade da camada de Cr₂O₃ são essenciais para a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos aplicados em altas temperaturas.

Figura 59 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 800 °C.



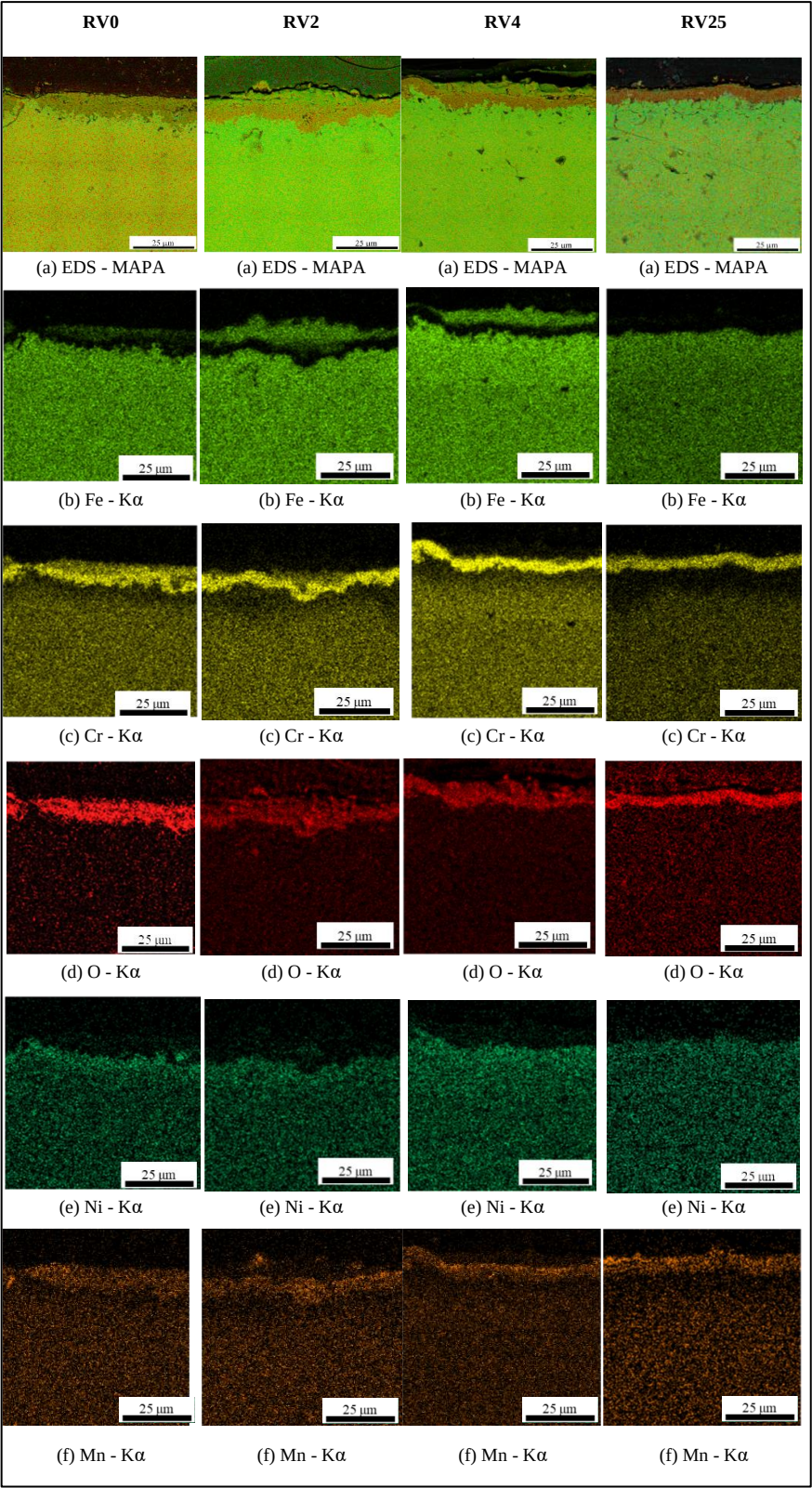
Fonte: Autor, (2024).

Figura 60 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 900 °C.



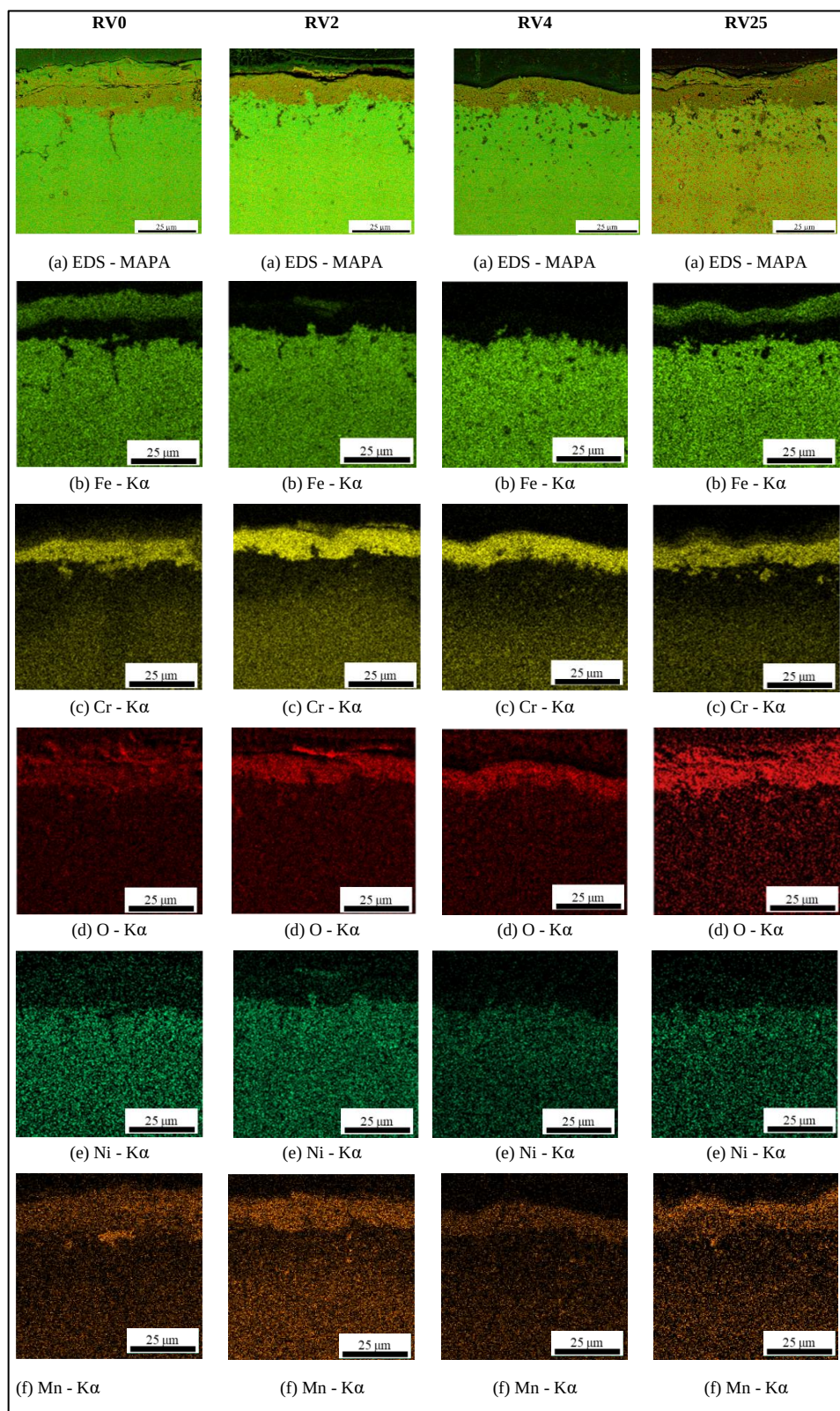
Fonte: Autor, (2024).

Figura 61 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 1000 °C.



Fonte: Autor, (2024).

Figura 62 - EDS em mapa da seção transversal das amostras RV0, RV2, RV4 e RV25 oxidada a 1100 °C.



Fonte: Autor, (2024).

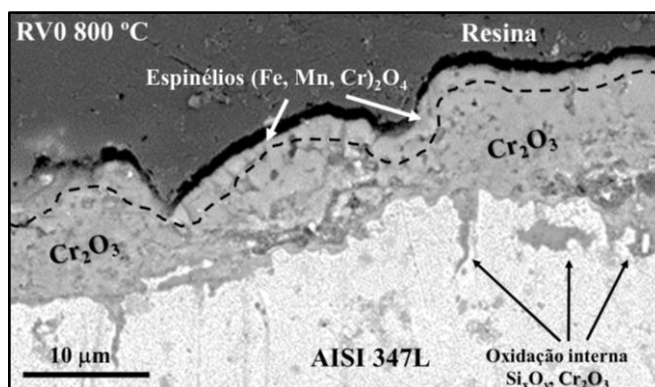
A Figura 63 mostra a seção transversal da amostra RV0 com a localização dos óxidos formados durante oxidação nas temperaturas de 800 °C a 1100 °C com base nas análises de

MEV com EDS (Figuras de 59 a 62). Observa-se que na temperatura de 800 °C houve a possível formação de óxidos mistos como, espinélios do tipo $(\text{Fe, Mn, Cr})_2\text{O}_4$ na superfície mais externa e Cr_2O_3 mais internamente. Para todas as temperaturas avaliadas foi observado também a presença de oxidação interna de óxidos protetores como a crômia e possivelmente a sílica (SiO_2), está em quantidades muito baixas, não detectadas no EDS, porém espera-se a sua formação na oxidação de aços inoxidáveis austeníticos em elevadas temperaturas (Vicente, 2017).

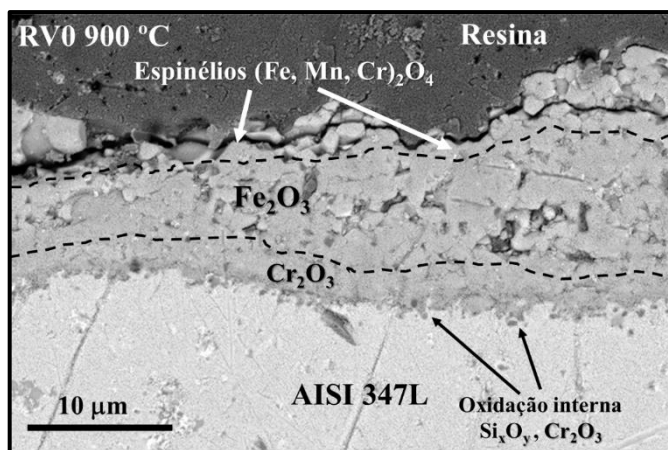
Já para a temperatura de 900 °C foi observado a possível formação de espinélios do tipo $(\text{Fe, Mn, Cr})_2\text{O}_4$ na superfície mais externa (com base nos elementos encontrados no EDS, Figuras de 59 a 62), juntamente com a formação de uma faixa de óxidos de ferro logo abaixo e uma película protetora de Cr_2O_3 na interface matriz (347LSi) / óxido.

Para as temperaturas de 1000 °C e 1100 °C, houve a formação de óxido de ferro na superfície mais externa (sendo a temperatura de 1100 °C a mais pronunciada) e logo abaixo a formação de óxidos mistos do tipo espinélios $(\text{Mn, Cr})_2\text{O}_4$, bem como a formação da crômia. Quando os aços inoxidáveis austeníticos são expostos a altas temperaturas, acima de 800 °C, formam-se camadas externas de espinélio e internas de crômia para garantir resistência à corrosão. No entanto, se houver falta de cromo na superfície do material, ocorre a oxidação do ferro, resultando no crescimento acelerado de óxidos de ferro e mistos de ferro e cromo. Isso leva ao surgimento de regiões com baixo teor de cromo perto da superfície (observado nas Figuras 61c e 62c), o que as torna mais propensas à oxidação de elementos como o ferro. Essas regiões são especialmente vulneráveis quando a camada de óxido de cromo apresenta defeitos como fissuras e desprendimento da película (Matthews, 2019).

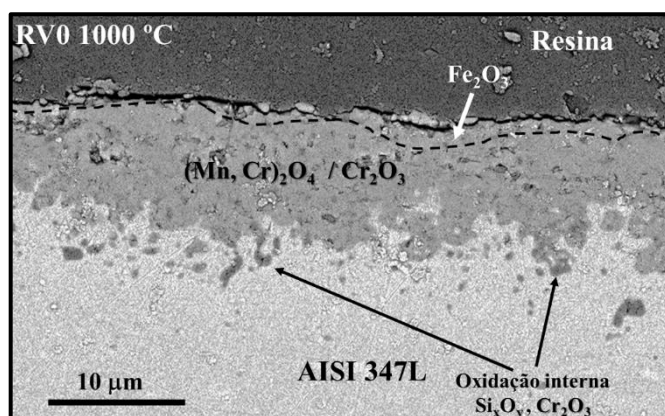
Figura 63 - MEV da seção transversal da RV0 oxidada a (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1100 °C.



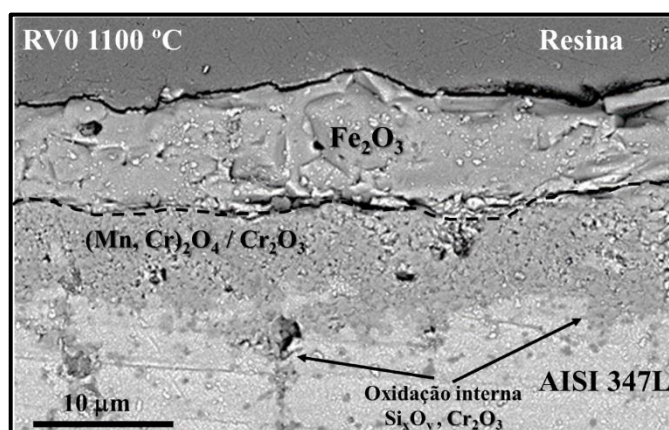
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor, (2024).

O silício forma um óxido mais estável que o Cr_2O_3 (em elevadas temperaturas), porém sua presença não foi observada fora da camada de óxido nos corpos de prova investigados. Em aços Fe-Cr com teor de silício igual ou superior a 1%, são relatadas finas camadas contínuas de sílica na base da película do óxido formado. No entanto, neste estudo, essas camadas não foram

detectadas utilizando técnicas analíticas de microscopia eletrônica. Porém, a sílica pode se formar como precipitados intergranulares e internos no aço subjacente, devido à baixa concentração e taxa de difusão do silício no aço, o que impede a formação de uma camada contínua de partículas de sílica na interface entre a camada de óxido e o aço. Mas, a sílica pode se desenvolver por oxidação seletiva como filamentos contínuos da camada de óxido formada até os contornos de grão do aço e como partículas discretas de óxido interno. A profundidade de penetração desses óxidos intergranulares e internos é relativamente pequena (Weiser *et. al.*, 2023) devido às diferenças de estabilidade entre Cr_2O_3 e SiO_2 e à baixa taxa de fluxo de oxigênio no aço abaixo da camada de Cr_2O_3 . O óxido intergranular pode facilitar a adesão da película do óxido ao aço, no entanto, uma interface irregular pode aumentar a geração de estresse durante o resfriamento, resultando em esfoliação do óxido formado (a esfoliação nas temperaturas de 1000 e 1100 °C foram bem significativas, como discutido na secção anterior).

6 CONCLUSÕES

Com base neste trabalho, foi possível elencar as seguintes conclusões:

- Com o aumento da quantidade de CO₂ na mistura com argônio, observa-se um aumento na diluição dos cordões depositados, como consequência da energia liberada pela recombinação atômica na poça de fusão, influenciada pela composição do gás.
- A quantidade de ferrita diminuiu com o aumento do teor de CO₂ na 3ª camada de todas as amostras. Observa-se também que para as amostras RV0 (100% Ar) e RV2 (98% Ar + 2% CO₂) o teor de ferrita diminui da 1ª para a 2ª camada e para as amostras RV4 e RV25 esse teor aumenta nas duas primeiras camadas. As amostras RV0, RV2 e RV4 (96% Ar + 4% CO₂) obtiveram teores de ferrita aproximadamente iguais na 3ª camada. No entanto, para a amostra de RV25 (75% Ar + 25% CO₂) o teor de ferrita foi bem inferior ao observado nas demais amostras. Em geral, nota-se que o teor de CO₂ na composição do gás de proteção está diretamente relacionado à quantidade de ferrita no revestimento, especialmente na primeira camada, e que isso tende a diminuir com o aumento do teor de CO₂.
- Com base na razão Creq/Nieq teoricamente calculada, é possível prever uma solidificação tendo a ferrita como fase primária. No entanto, as regiões analisadas na amostra RV25 solidificaram predominantemente com a fase austenita, que se transformou da fase ferrita no estado sólido, favorecida pelo maior tempo e maior energia de arco nas condições com maiores quantidades de CO₂.
- A adição de CO₂ contribuiu para manter o teor de ferrita em uma faixa favorável, além da composição dos materiais depositados favorecendo a formação do modo de solidificação FA. Isso contribui para reduzir a suscetibilidade a fissuras de solidificação nos revestimentos produzidos, uma vez que esse tipo de descontinuidade não foi observado em amostras produzidas com diferentes composições gasosas.
- Em relação às medidas de microdureza, observou-se um aumento de até 27,6% nos revestimentos quando comparados aos substratos. Verificou-se também que para maiores concentrações de CO₂ no gás de proteção, há um aumento nos valores de microdureza do material depositado, atribuído à formação de precipitados no revestimento.

- Em relação aos ensaios de oxidação em altas temperaturas foi possível observar um comportamento parabólico para as temperaturas analisadas em atmosfera de ar sintético para todas as condições e temperaturas avaliadas.
- As fases iniciais de oxidação (aquecimento e estabilização na temperatura isoterma) não tiveram um comportamento regular principalmente para as amostras RV4 e RV25.
- A quantidade de ferrita na microestrutura pode influenciar a resistência do material à oxidação, já que amostras com menor teor de ferrita, de modo geral, apresentaram menor ganho de massa durante a oxidação, indicando uma maior resistência à corrosão em altas temperaturas.
- A composição do gás de proteção tem um impacto significativo nas constantes de crescimento parabólico (k_p) do aço inoxidável em diferentes temperaturas. Em geral, observa-se que as constantes k_p aumentam com o aumento da temperatura, o que indica uma taxa de oxidação mais rápida em temperaturas mais altas. Além disso, o aumento de CO_2 na mistura de gás de proteção parece reduzir as constantes k_p , especialmente em temperaturas mais baixas. Isso sugere uma menor taxa de oxidação ou uma maior resistência à oxidação de revestimentos do aço AISI 347LSi depositado com maior quantidade de CO_2 na mistura dos gases de proteção, o que pode ser atribuído a uma menor quantidade de ferrita.
- A temperatura de 800 °C foi a que apresentou a melhor condição na formação de óxido protetores como o cromo. Nessa faixa térmica, observou-se uma menor incidência de defeitos, como trincas e desprendimento da camada de óxido, indicando uma melhor condição de proteção superficial. Especificamente, as amostras RV4 e RV25 destacaram-se como as mais promissoras, exibindo uma película compacta e com poucos defeitos, o que sugere uma maior eficiência na proteção em altas temperaturas e ambientes agressivos.
- Em relação ao MEV e EDS das amostras, a análise mostrou que para as temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C o revestimento de aço inoxidável 347LSi não apresentou boa resistência a oxidação, pois observa-se a formação de camada de óxido de ferro (não protetor), como também a esfoliação da camada de óxido principalmente nas temperaturas de 1000 e 1100 °C.
- A caracterização composicional dos óxidos formados em temperaturas elevadas revelou diferenças significativas na resistência à oxidação dos revestimentos de aço inoxidável 347LSi depositados pelo processo GMAW. Em temperaturas até 900 °C, a presença de

manganês ajudou a estabilizar a camada de óxido, especialmente o Cr_2O_3 , fundamental para a resistência à oxidação/corrosão. No entanto, acima de 900 °C, houve um empobrecimento de cromo na matriz do material, levando à formação de óxidos mistos de ferro, cromo e manganês, diminuindo a resistência do aço em ambientes agressivos (elevadas temperaturas). O ferro, ao oxidar, contribuiu para o enfraquecimento das propriedades protetoras da camada de óxido (principalmente nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C), resultando em uma vulnerabilidade do material à oxidação e à corrosão em temperaturas mais altas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo segue indicações para o desenvolvimento de trabalhos futuros com base no tema de cinética de oxidação em elevadas temperaturas para a liga estudada:

- Avaliar a cinética de oxidação da liga em temperaturas elevadas e atmosfera de vapor d'água, a fim de determinar os óxidos formados, bem como sua resistência a oxidação em condições mais severas.
- Análise do Comportamento em Ambientes de Corrosão Simulados: Realizar testes de corrosão acelerada em laboratório, utilizando ambientes corrosivos simulados, para avaliar a resistência à corrosão das amostras revestidas em diferentes temperaturas de exposição, fornecendo dados complementares sobre a eficácia dos revestimentos nestas condições.
- Avaliar a cinética de oxidação da liga em condições de oxidação cíclica e altas temperaturas, visando entender o comportamento mecânico das películas de óxido formadas, bem como sua resistência a oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. SCOTTI AND V. PONOMAREV: Soldagem MIG/MAG: Melhor entendimento, melhor desempenho, 2nd ed., Artliber, São Paulo-SP, 2014.

ALNEGREN, PATRIK. Corrosion of Ferritic Stainless Steel Interconnects for Solid Oxide Cells – Challenging Operating Conditions. 2018. 70 f. Tese (Doutorado em Química e Engenharia Química) - Chalmers University of Technology, Göteborg, 2018.

ALONSO-FALLEIROS, Neusa et al. Effect of niobium on corrosion resistance to sulfuric acid of 430 ferritic stainless steel. **Materials Research**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 39-45, out. 1998. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14391998000100007>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G61-86 - Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel-, or Cobalt - Based Alloys. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section VIII - Rules for Construction of Pressure Vessels. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2010.

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS: ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section V - Nondestructive Examination, The American Society of Mechanical Engineers, New York, 2013.

AMERICAN WELDING SOCIETY. AWS A5.32/A5.32M:2011: welding consumables and gas mixtures for fusion welding and allied processes. Miami: AWS; 2011. 29 p.

ARANDA, L. et al. Kinetic and metallographic study of oxidation at high temperature of cast Ni 25Cr alloy in water vapour rich air. **Materials At High Temperatures**, [S.L.], v. 32, n. 5, p. 530-538, 11 jan. 2015. Informa UK Limited. DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1878641314y.0000000041>.

ARUNKUMAR, N.; DURAISAMY, P.; VEERAMANIKANDAN, S. Evaluation of mechanical properties of dissimilar metal tube welded joints using inert gas welding. **International Journal of Engineering Research and Applications** 2012, 2, 1709–1717.

ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook Committee. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. Volume 13A. ASM Handbook. Materials Park, OH: ASM International, 2003.

ASM INTERNATIONAL. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, 1996. ISBN: 9780871703187.

ASTM INTERNATIONAL. A387: Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium- Molybdenum, 2011.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E384-17: Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

BERTHOD, PATRICE et al. Influence of Water Vapour on the Rate of Oxidation of a Ni–25wt.%Cr Alloy at High Temperature. **Oxidation Of Metals**, [S.L.], v. 79, n. 5-6, p. 517-527, 22 dez. 2012. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-012-9339-x>.

BERTHOD, PATRICE; ALLÈGRE, FLORIANE; KRETZ, ESTELLE. Influence of Titanium on the High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization of Ternary Ni–Cr–C Alloys. **Oxidation Of Metals**, [S.L.], v. 86, n. 5-6, p. 581-595, 7 out. 2016. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-016-9656-6>.

BHADURI, A.K et al. Repair welding of cracked steam turbine blades using austenitic and martensitic stainless-steel consumables. **Nuclear Engineering And Design**, [S.L.], v. 206, n. 2-3, p. 249-259, jun. 2001. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0029-5493\(00\)00439-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0029-5493(00)00439-8).

BHARADWAJ, V. K. Oxidation of metals and alloys. Springer, 2005.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2006.

CARRARD, M. et al. About the banded structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 40, n. 5, p. 983–996, maio 1992.

CHIAVERINI, VICENTE. Aços e ferros fundidos. 7. ed. São Paulo: ABM, 2012.

CHUNG, B. G.; RHEE, S.; LEE, C. H. The effect of shielding gas types on CO₂ laser tailored blank weldability of low carbon automotive galvanized steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 272, n. 2, p. 357–362, nov. 1999.

COLSON, J.C.; LARPIN, J. P.. High-Temperature Oxidation of Stainless Steels. **Mrs Bulletin**, [S.L.], v. 19, n. 10, p. 23-25, out. 1994. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/s088376940004817x>.

COSTA, JACILENE DE JESUS et al. INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DO CHANFRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO ESTRUTURAL ASTM A36 SOLDADO COM O PROCESSO MIG/MAG. **IX Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, 2016. ABCM Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas. <http://dx.doi.org/10.20906/cps/con-2016-0459>.

COSTANZA, GIROLAMO; SILI, ANDREA; TATA, MARIA ELISA. Weldability of austenitic stainless steel by metal arc welding with different shielding gas. **Procedia Structural Integrity**, [S.L.], v. 2, p. 3508-3514, 2016. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.437>.

DEHNAVI, F.; ESLAMI, A.; ASHRAFIZADEH, F.. A case study on failure of superheater tubes in an industrial power plant. **Engineering Failure Analysis**, [S.L.], v. 80, p. 368-377, out. 2017. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.07.007>.

DELONG, W.T.; OSTROM, G.A.; SZUMACHOWSKI, E.R. **Welding Journal**. Welding Journal, v. 35, p. 521s-8s, 1956.

DEMIROREN, HULYA. Corrosion behavior of ferritic stainless steel alloyed with different amounts of niobium in hydrochloric acid solution. **Journal of Applied electrochemistry**, v. 39, n. 6, p. 761-767, 2009.

DI, XINJIE et al. Microstructural evolution of transition zone of clad X70 with duplex stainless steel. **Materials & Design**, [S.L.], v. 95, p. 231-236, abr. 2016. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.087>.

ELMER, J. W. et al. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. 10, p. 2117–2131, out. 1989.

FELLMAN, A.; KUJANPÄÄ, V. The effect of shielding gas composition on welding performance and weld properties in hybrid CO₂ laser–gas metal arc welding of carbon manganese steel. **Journal of Laser Applications**, v. 18, n. 1, p. 12–20, fev. 2006.

FUSARI, F. et al. Properties of strip surfaced overlays on the new generation of parent metals for the petrochemical industry, **Welding in the World**, 1995.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro :LTC, 2001.

GENTIL, VICENTE. Corrosão. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GITTOS, MIKE F. AND TREVOR G. GOOCH. “The interface below stainless steel and nickel-alloy claddings.” **Welding Journal**, v. 71, 1992.

GORDON, W.; VAN BENNEKOM, A.. Review of stabilisation of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 126-131, fev. 1996. Informa UK Limited. DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1996.12.2.126>.

GRONG, O. Metallurgical Modelling of Welding. Book, 1st Edition, The Institute of Materials. Norway. 1994.

HAN, ZHENZE et al. Effects of Temperature on Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel in Carbon Dioxide-Containing Environments. **International Journal of Electrochemical Science**, [S.L.], p. 3627-3645, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.20964/2020.05.73>.

HÄNSEL, MICHAEL et al. Scaling Kinetics and Scale Microstructure of Chromia Scales Formed on Ni-25%Cr Model Alloy during Oxidation in H₂O-Containing High and Low pO₂ Test Gas at 1000°C. **Ecs Transactions**, [S.L.], v. 66, n. 18, p. 1-21, 17 jul. 2015. The Electrochemical Society. DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/06618.0001ecst>.

HEIDER, B. *et al.* Corrosion Resistance and Microstructure of Welded Duplex Stainless Steel Surface Layers on Gray Cast Iron. **Journal of Thermal Spray Technology**, [S.L.], v. 29, n. 4, p. 825-842, 3 mar. 2020. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-020-01003-y>.

HERMENEGILDO, TAHIANA FRANCISCA DA CONCEIÇÃO. Avaliação da influência das variáveis do processo de soldagem de revestimento do aço inoxidável austenítico sobre o aço baixa liga 2,25Cr-1Mo no descolamento da interface revestimento-substrato. Programa de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Regional DCR (MCT/CNPq). Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 2019. Relatório de Pós-doutorado (Não publicado).

HUANG, XI; XIAO, KAI; FANG, XIAODONG; XIONG, ZICHENG; WEI, LIHUA; ZHU, PENGCHENG; LI, XIAOYAN. Oxidation behavior of 316L austenitic stainless steel in high

temperature air with long-term exposure. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 066517, 1 jun. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab96fa>.

HUSAIN, E. *et al.* Corrosion behavior of AISI 316 stainless steel coated with modified fluoropolymer in marine condition. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S.L.], v. 15, n. 5, p. 945-955, 15 fev. 2018. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-017-0025-4>.

ITMAN FILHO, ANDRÉ *et al.* Effect of niobium in the phase transformation and corrosion resistance of one austenitic-ferritic stainless steel. **Materials Research**, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 801-806, 1 ago. 2014. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.190113>.

JONSSON, T.; KARLSSON, S.; HOOSHYAR, H.; SATTARI, M.; LISKE, J.; SVENSSON, J.-E.; JOHANSSON, L.-G.. Oxidation After Breakdown of the Chromium-Rich Scale on Stainless Steels at High Temperature: internal oxidation. **Oxidation of Metals**, [S.L.], v. 85, n. 5-6, p. 509-536, 20 jan. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-016-9610-7>.

KAÇAR, RAMAZAN *et al.* An investigation of microstructure/property relationships in dissimilar welds between martensitic and austenitic stainless steels. **Materials & Design**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 317-329, jun. 2004. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2003.10.010>.

KANE, R. D. High-Temperature Gaseous Corrosion. In: SOARES, G. V. (org.). *Corrosão: fundamentos, ensaios e proteção*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016. p. 933-952.

KATTNER, U. R.; BURTON, B. P., Binary alloy phase diagrams. In: ASM HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams. Ohio, ASM International, v.3, 1992.

KOFSTAD, P. High Temperature Corrosion. New York: Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1988.

KOTECKI, D.J.; SIEWERT, T.A. WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 diagram. **Welding Journal**, v. 71, n. 5, p. 171-178, 1992.

KUMAR, SANJEEV *et al.* Effect of post-weld heat treatment and dissimilar filler metal composition on the microstructural developments, and mechanical properties of gas tungsten

arc welded joint of P91 steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, [S.L.], v. 191, p. 104373, jun. 2021. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpvp.2021.104373>.

KYRIAKONGONAS, A. P.; PAPAZOGLU, V. J.; PANTELIS, D. I.. Complete investigation of austenitic stainless steel multi-pass welding. **Ships and Offshore Structures**, [S.L.], v. 6, n. 1-2, p. 127-144, 11 fev. 2011. Informa UK Limited. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17445302.2010.511833>.

LEI, XIAOWEI; NIU, JING; ZHANG, JIANXUN; FU, ANQING; FENG, YAORONG. Failure Analysis of Weld Cracking in a Thick-Walled 2.25Cr-1Mo Steel Pressure Vessel. **Journal Of Materials Engineering and Performance**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 1231-1239, 8 fev. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-014-0893-Z>.

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.

LIPPOLD, C. Welding Metallurgy and Weldability. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc, 2015.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D.J. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. Canada: John Wiley and Sons Inc. 2005.

LIU, HUIJIE; HU, YANYING. Welding. Encyclopedia Of Materials: **Metals and Alloys**, [S.L.], p. 39-65, 2022. Elsevier. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-819726-4.00143-5>.

LIU, ZENG et al. Optimization of shielding gas composition in high nitrogen stainless steel gas metal arc welding. **Journal of Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 58, p. 19-29, out. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.08.001>.

LUSSANA, D.; BALDISSIN, D.; MASSAZZA, M.; BARICCO, M.. Thermodynamic and Kinetics Aspects of High Temperature Oxidation on a 304L Stainless Steel. **Oxidation of Metals**, [S.L.], v. 81, n. 5-6, p. 515-528, 25 dez. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-013-9465-0>.

LYTTLE, K.A. et al. Physic of welding. American Welding Society. TheWelding Handbook. V. 1, 8ª Ed., USA, Cap. 2, p. 32-63, 1987.

MA, J.C. et al. Microstructural evolution in AISI 304 stainless steel during directional solidification and subsequent solid-state transformation. **Materials Science and Engineering:**

A, [S.L.], v. 444, n. 1-2, p. 64-68, jan. 2007. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.039>.

MATTHEWS, R.P. Kinetics of oxidation of 316L stainless steel in the pressurized water reactor environment. 2019. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Department of Mechanical Engineering, Engineering and Built Environment, University of Cape Town. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11427/30416>.

MIRSHEKARI, G.R.; TAVAKOLI, E.; ATAPOUR, M.; SADEGHIAN, B.. Microstructure and corrosion behavior of multipass gas tungsten arc welded 304L stainless steel. **Materials & Design**, [S.L.], v. 55, p. 905-911, mar. 2014. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.064>.

MODENESI, P. J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. Coleção Tecnologia da Soldagem, Osasco: Escola SENAI "Nadir Dias de Figueiredo", Vol 1, p. 67-150, 2001.

MODENESI, P. J.; NIXON, J. H. Welding Research Supplement. Welding Journal, 1994, vol. 73, pp. 219s-24s.

NORMA TÉCNICA PETROBRAS. N-133: Soldagem. p. 63. 2017.

NORMA TÉCNICA PETROBRAS. N-133: Soldagem. p. 63. 2017.

PEREIRA, J.C. et al. High temperature oxidation behavior of laser cladding MCrAlY coatings on austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [S.L.], v. 270, p. 243-248, maio 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.050>.

PEREZ, T. et al. Microstructural characterization of the protective oxide scale forming on Ni–25Cr–xMn (x = 0.5, 1 and 1.5% wt) in a 200 Pa O₂ environment at 1050 °C. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 178, p. 176-180, mar. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.030>.

PEREZ, THOMAS. Oxydation à haute température d'alliages modèles Ni-25Cr, Influence des éléments mineurs Mn et Si sur les mécanismes de croissance des oxydes protecteurs. 2019. 176 f. Tese (Doutorado em Matériaux) - Université de Lorraine, Nancy, 2019.

PILLING, N.; BEDWORTH, R. The Oxidation of Metals at High Temperatures. **J. Inst. Met.**, v. 29, p. 529–591, 1923.

RAJKUMAR, M. et al. Intergranular corrosion characteristics of niobium stabilized 27Cr-7Ni-Mo-W-N cast hyper duplex stainless steel. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 27, p. 2551-2555, 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.134>.

SABIONI, ANTÔNIO CLARET SOARES *et al.* Comparative study of high temperature oxidation behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. **Materials Research**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 179-185, jun. 2003. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392003000200012>.

SAHA, M. K. et al. Dependency of Bead Geometry Formation During Weld Deposition of 316 Stainless Steel Over Constructional Steel Plate. In: VENKATA RAO, R.; TALER, J. (Eds.). *Advanced Engineering Optimization Through Intelligent Techniques. Advances in Intelligent Systems and Computing*. Singapore: Springer Singapore, 2020. v. 949p. 417–429.

SAMANTA, S. K.; MITRA, S. K.; PAL, T. K. Influence of Welding Speed on Microstructure and Oxidation Behaviour of Laser Welded Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 46, n. 1, p. 100–105, 2006.

SCHAEFFLER, A.L. **Metal Progress**. p. 680-680B, 1949.

SCOTTI, A., PONOMAREV. V. – Soldagem MIG/MAG: melhor entendimento, melhor desempenho. Artliber Editora, São Paulo, 2008.

SHAIGAN, NIMA; QU, WEI; IVEY, DOUGLAS G.; CHEN, WEIXING. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. **Journal of Power Sources**, [S.L.], v. 195, n. 6, p. 1529-1542, mar. 2010. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.069>.

SILVA, CLEITON C. et al. Microstructure, hardness and petroleum corrosion evaluation of 316L/AWS E309MoL-16 weld metal. **Materials Characterization**, [S.L.], v. 60, n. 4, p. 346-352, abr. 2009. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.09.017>.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2003.

SIROHI, SACHIN et al. Role of heat-treatment and filler on structure-property relationship of dissimilar welded joint of P22 and F69 steel. **Fusion Engineering and Design**, [S.L.], v. 159, p. 111935, out. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111935>.

SPOTORNO, ROBERTO et al. Volatilization of chromium from AISI 441 stainless steel: time and temperature dependence. **Surface and Coatings Technology**, [S.L.], v. 433, p. 128125, mar. 2022. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128125>.

SRINIVASAN, P. BALA; MUTHUPANDI, V.; DIETZEL, W.; SIVAN, V.. An assessment of impact strength and corrosion behaviour of shielded metal arc welded dissimilar weldments between UNS 31803 and IS 2062 steels. **Materials & Design**, [S.L.], v. 27, n. 3, p. 182-191, 2006. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2004.10.019>.

STENBACKA, N., PERSSON, K., Shielding gases for gas-metal arc welding of stainless steels AGA AB Inovation, Suécia, 1992.

STOTT, F. H.; WEI, F. I.. High temperature oxidation of commercial austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, [S.L.], v. 5, n. 11, p. 1140-1147, nov. 1989. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1989.5.11.1140>.

SU, MINGHUA; ZHAO, JIANHUA; TIAN, ZENGHUI; GU, CHENG. Short-term oxidation behavior of 304 stainless steel in N₂-21 vol%O₂ environment between 900 and 1200 °C. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 208, p. 110612, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110612>.

SUBRAMANIAN, CHIDAMBARAM. Dissimilar metal weld failure of steam piping in a hydrogen unit of petroleum refinery. **Engineering Failure Analysis**, [S.L.], v. 134, p. 105983, abr. 2022. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105983>.

TAVARES, S.S.M. et al. Failure of super 13Cr stainless steel due to excessive hardness in the welded joint. **Engineering Failure Analysis**, [S.L.], v. 91, p. 92-98, set. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.04.018>.

TORRES, EDUAR A.; APOLINARIO, LUIS H. R.; ARAUJO, HELEN R.; PICCHI, IVAN B. M.; SANTOS, TIAGO F. A.. Banding and microstructural features in laser cladding of a 304 substrate using 316 powder. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S.L.], v. 112, n. 7-8, p. 2327-2339, 7 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-020-06418-z>.

TSENG, K.H.; CHOU, C.P.. The study of nitrogen in argon gas on the angular distortion of austenitic stainless steel weldments. **Journal of Materials Processing Technology**, [S.L.], v.

142, n. 1, p. 139-144, nov. 2003. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136\(03\)00593-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136(03)00593-4).

TUSEK, J. Experimental research of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas in arc welding of high-alloy stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 369-376, 1 abr. 2000. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0360-3199\(99\)00033-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0360-3199(99)00033-6).

VAN ZWIETEN, A.C.T.M. et al. Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels—A brief review. **International Journal of Pressure Vessels And Piping**, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 1-31, jan. 1993. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0308-0161\(93\)90114-9](http://dx.doi.org/10.1016/0308-0161(93)90114-9).

VICENTE, ANDRÉ A.; SILVA, ANA CARLA S.; LOPEZ, EDWAR A. TORRES; PEREIRA, MARCOS; SANTOS, TIAGO F. A.; TENÓRIO, JORGE A. S.. The possible solidification modes of austenitic stainless steels joints according to different chemical compositions and cooling rates. **Welding International**, [S.L.], v. 38, n. 3, p. 187-197, 29 jan. 2024. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09507116.2023.2293887>.

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. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.3.2017.tde-05092017-103140>.

VISWANATHAN, R. (ED.). Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties, and Applications 2013. ISBN: 9781118717932.

WAGNER, C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Zeitschrift Für Phys. Chemie, v. 25, 1933.

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.

WEI, LIANGLIANG; ZHENG, JIAHAO; CHEN, LIQING; MISRA, RAJA DEVESH KUMAR. High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 142, p. 79-92, set. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.017>.

WEISER, MARTIN; OLSZTA, MATTHEW J.; ENGELHARD, MARK H.; *et al.* Visualizing oxygen transport pathways during intergranular oxidation in Ni-Cr. **npj Materials Degradation**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41529-023-00387-w>.

WONNEBERGER, ROBERT *et al.* Oxidation of stainless steel 316L – Oxide grains with pronounced inhomogeneous composition. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 149, p. 178-184, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.035>.

YÖLMAZ, RAMAZAN; TÜMER, MUSTAFA. Microstructural studies and impact toughness of dissimilar weldments between AISI 316 L and AH36 steels by FCAW. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S.L.], v. 67, n. 5-8, p. 1433-1447, 31 out. 2012. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-012-4579-0>.

YOUNG, DAVID J.. Enabling Theory. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, [S.L.], p. 31-84, 2016. Elsevier. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100101-1.00002-9>.

YU, X., & JI, Z. Grain Boundary in Oxide Scale During High-Temperature Metal Processing. Study of Grain Boundary Character. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5772/66211>. Acesso em: 29 dez. 2023.

ZAPPA S, MARTINEZ J, SVOBODA H. Efecto del calor aportado y la cantidad de capas sobre la evolución microestructural en recargues de acero inoxidable dúplex. **Soldagem & Inspeção**. 2019;25:e2510. <https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI25.10>.

ZHANG, ZHANHUI; LIU, GUIQIAN; JIANG, QUAN; HAN, LEIGANG. Mechanism of the Influence of Weld Pool Wall Constraint on Weld Profile Formation in Gas Metal Arc Welding of Aluminum Alloy. **Coatings**, [S.L.], v. 12, n. 10, p. 1479, 6 out. 2022. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/coatings12101479>.

ZHOU, YUQING *et al.* Comparative Study on the Oxidation Behavior of Austenitic and Ferritic Heat-Resistant Stainless Steels at High Temperatures. **Jom**, [S.L.], v. 71, n. 10, p. 3744-3754, 7 jun. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-019-03579-5>.

APÊNDICE A - Gráficos de Regressão Polinomial para as Amostras RV2, RV4 e RV25 nas Diferentes Temperaturas

Figura A1 - Regressão polinomial para a amostra RV2 nas diferentes temperaturas.

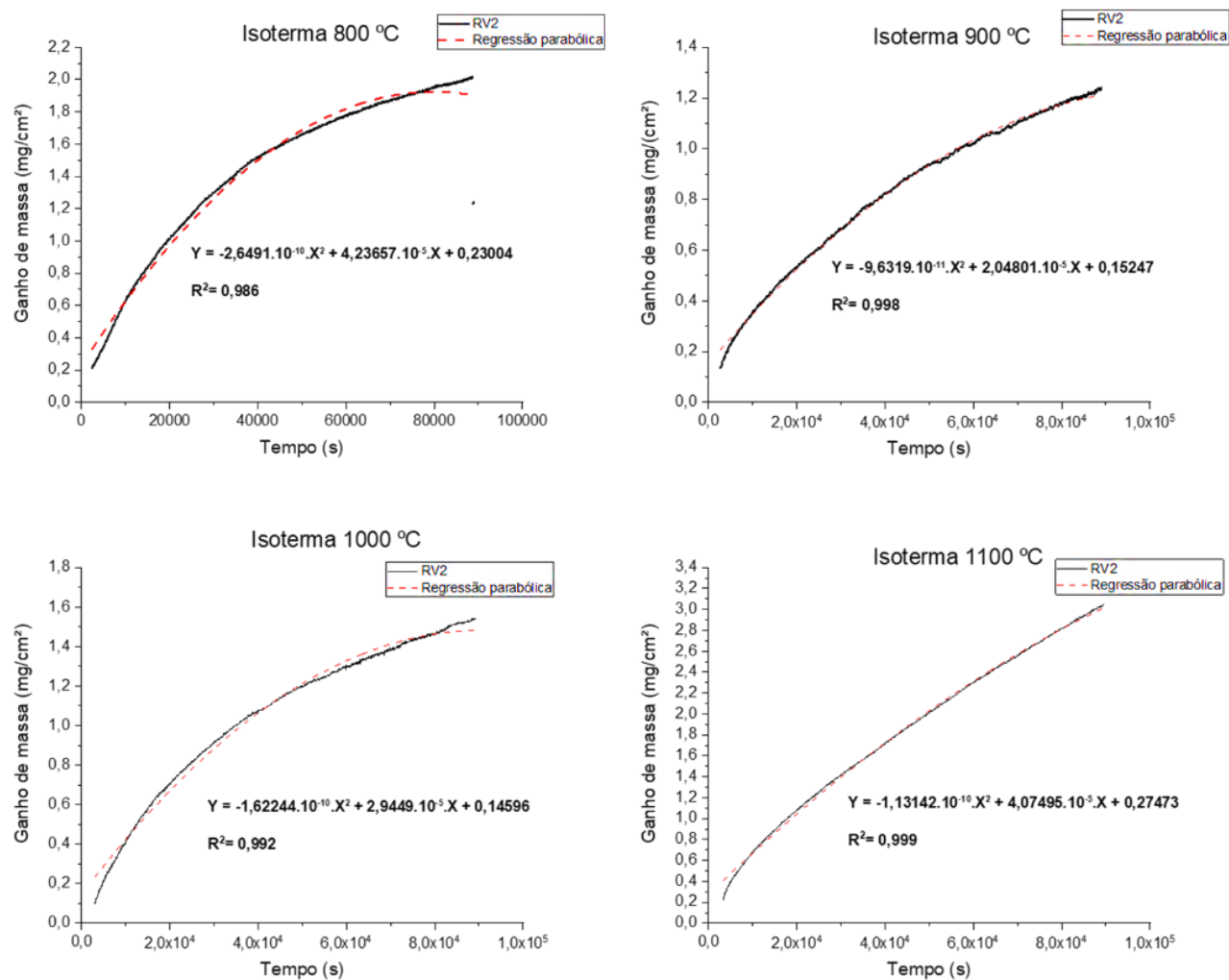


Figura A2 - Regressão polinomial para a amostra RV4 nas diferentes temperaturas.

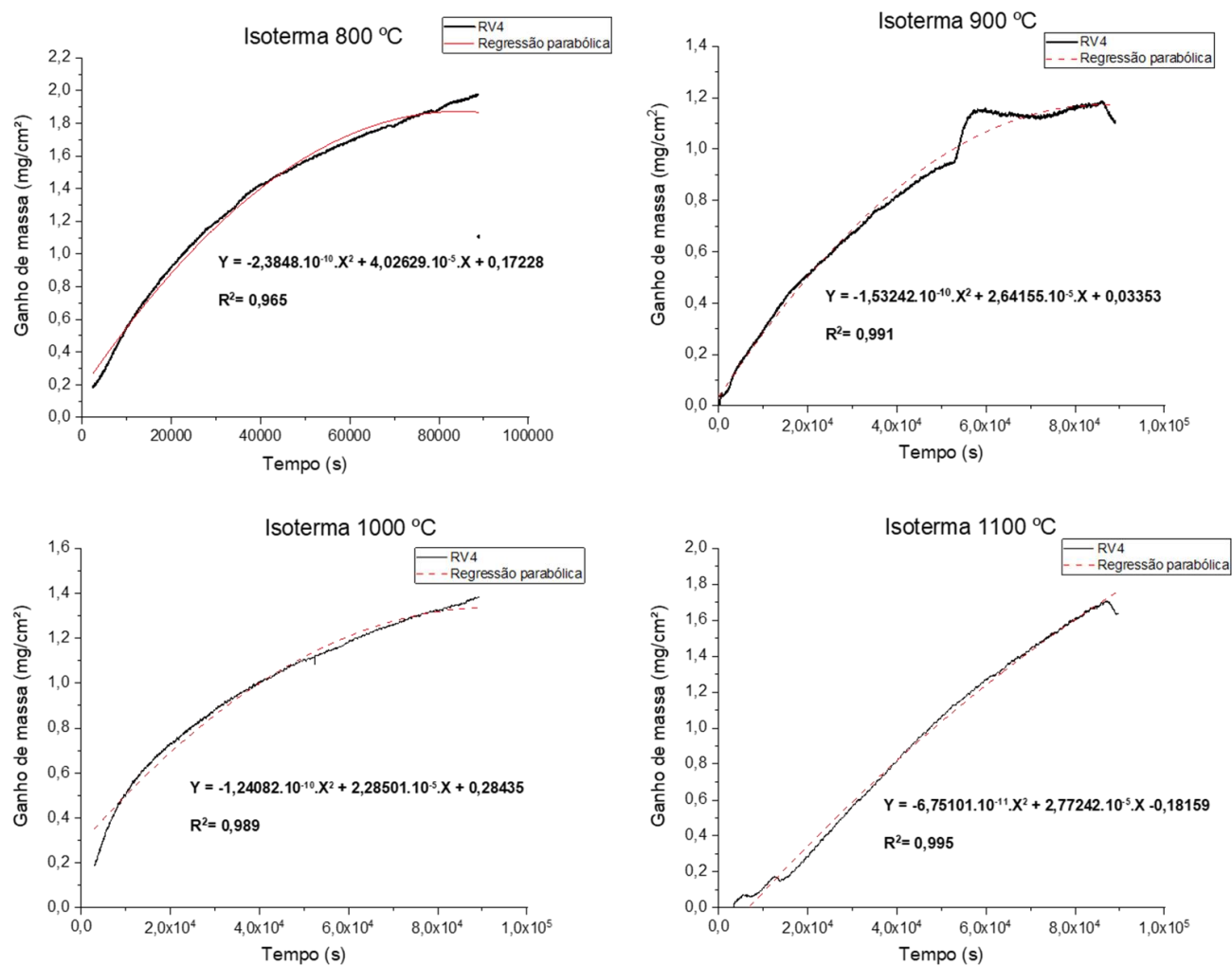
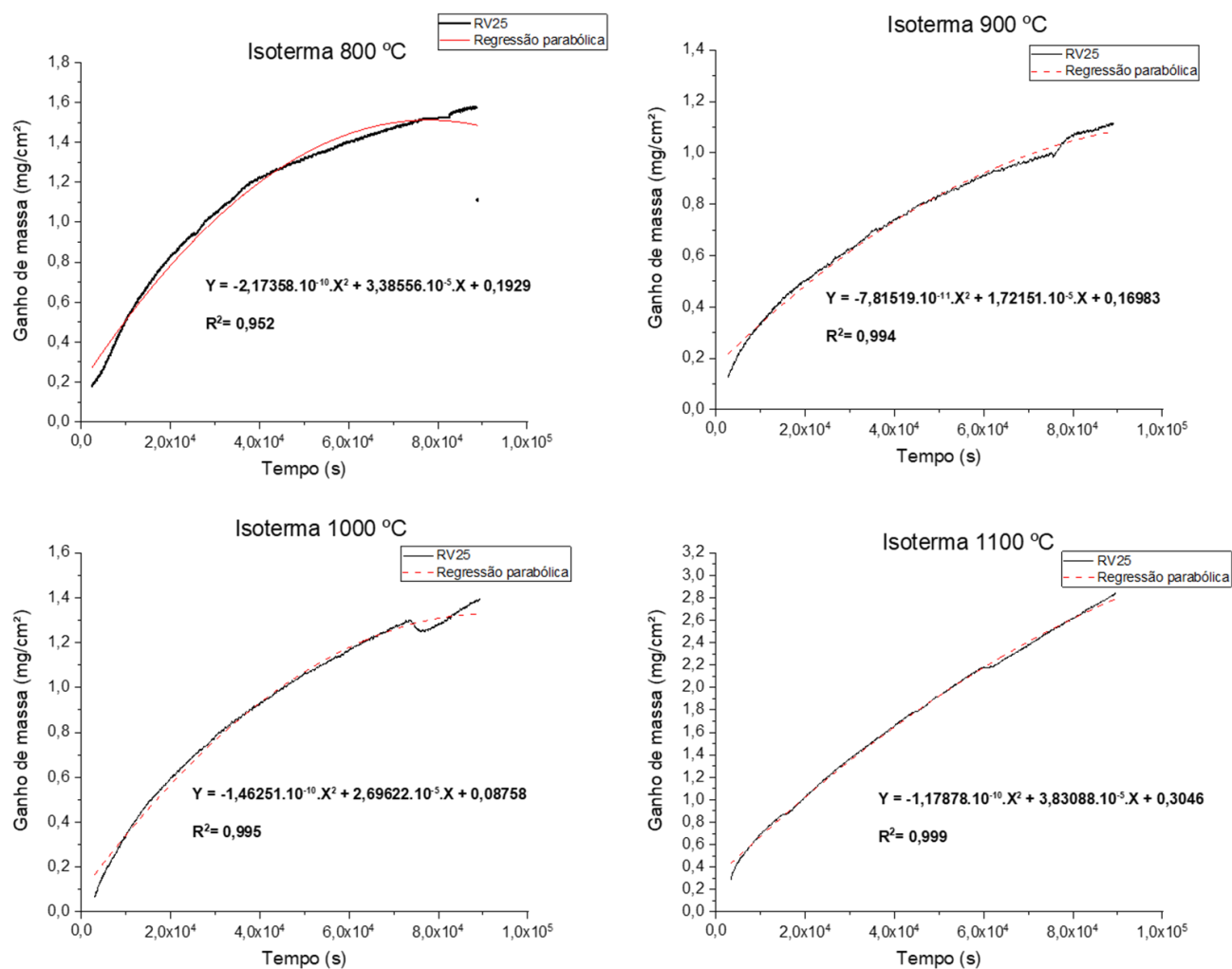


Figura A3 - Regressão polinomial para a amostra RV25 nas diferentes temperaturas.



APÊNDICE B - Gráficos de Regressão Linear da Cinética de Oxidação Parabólica para as Amostras RV2, RV4 e RV25 nas Diferentes Temperaturas Isotérmicas

Figura B1 - Regressão polinomial para a amostra RV2 nas diferentes temperaturas.

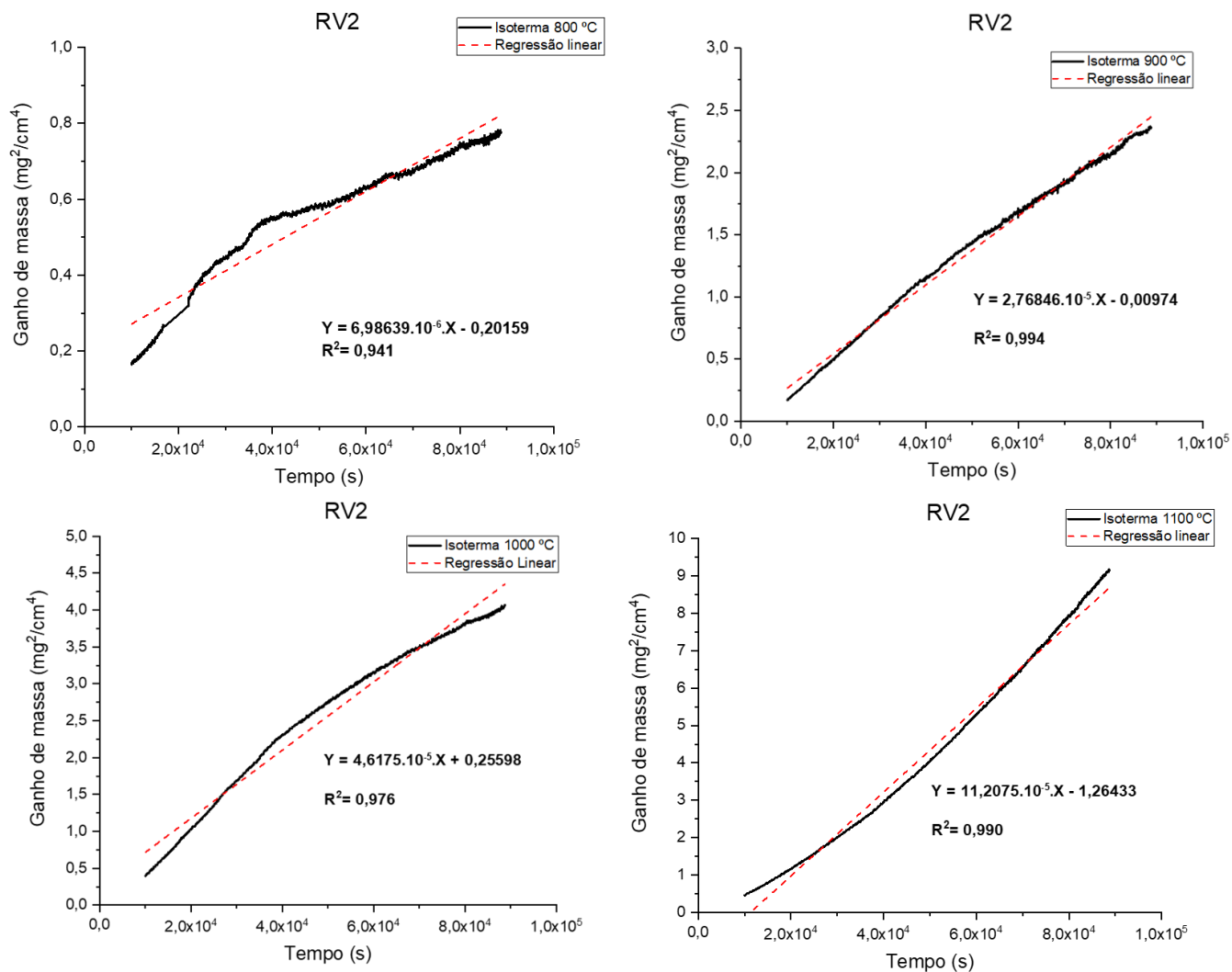


Figura B2 - Regressão polinomial para a amostra RV4 nas diferentes temperaturas.

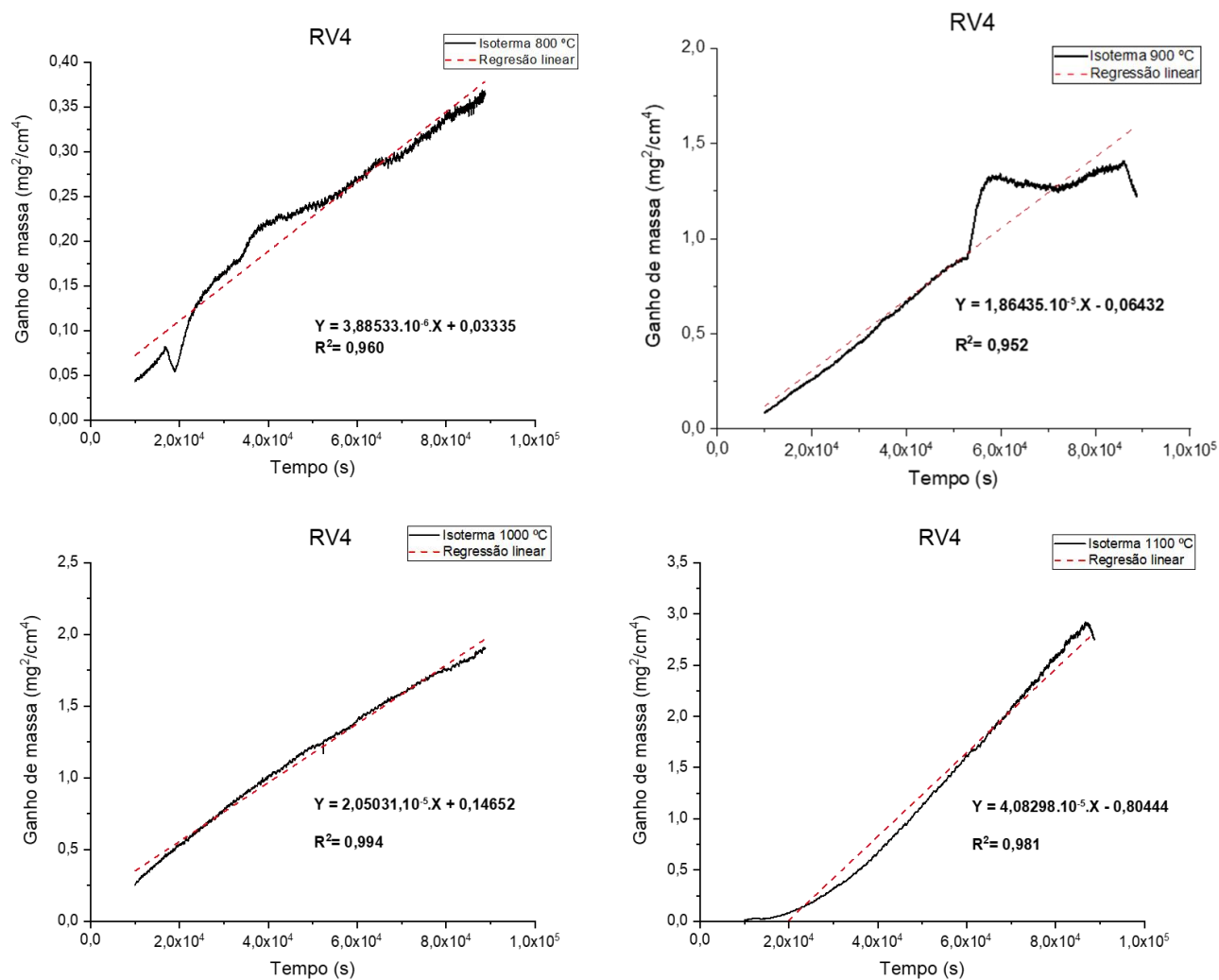


Figura B3 - Regressão polinomial para a amostra RV25 nas diferentes temperaturas.

