

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Oxidação cíclica, caracterização das camadas oxidadas e cinéticas de oxidação em ligas Fe-5Si-5Cr ensaiadas a 800, 900 e 1000 °C.**

Artur Mariano de Sousa Malafaia<sup>a</sup>, Marcelo Falcão de Oliveira<sup>b</sup>

### ***Abstract***

The aim of this study was to evaluate cyclic oxidation resistance of two Fe-5Si-5Cr as cast alloys. The motivation emerged from the purpose of finding alloys more resistant to cyclic oxidation and cheaper than ASTM-A297 stainless steel, HH grade-modified, used as reference material. Two alloy compositions were casted, one with vanadium and other with niobium as carbides formers; nickel was also added in one of them (4 wt%). Cyclic oxidation tests were performed at maximum temperatures of 800, 900 and 1000 °C with cycles of one hour of heating and ten minutes of cooling in calm air. The oxidized scales at 800 °C were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) techniques, verifying the formation of oxides of silicon, chromium, iron and chromium/manganese spinels. The oxidation kinetics evaluated the mass gain, and also mass loss behavior, due to oxide spallation observed on Fe-5Si-5Cr without nickel and HH-modified steel. The Fe-5Si-5Cr with nickel presented the best results, forming protective oxide scales without spalling in the three studied temperatures.

**Keywords:** HH steel, kinetics, Fe-5Si-5Cr, as-casted ferrous alloys, cyclic oxidation.

### **Resumo**

O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à oxidação cíclica de duas ligas Fe-5Si-5Cr como fundidas. A motivação surgiu do propósito de se obter ligas com boa resistência à oxidação e com menor custo que o aço inoxidável ASTM-A297 grau HH modificado, utilizado como referência neste estudo. Foram fundidas duas ligas, uma com vanádio e outra com nióbio para formação de carbonetos, e em uma delas se adicionou 4% em peso de níquel. Foram realizados ensaios de oxidação cíclica a 800, 900 e 1000 °C com ciclos de 1 hora para aquecimento e temperatura de regime, e 10 minutos de resfriamento ao ar calmo. As camadas oxidadas a 800 °C foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDX) e Difração de raios-X (DRX), onde verificou-se formação de óxidos de silício, cromo, ferro e espinélio cromo/manganês. As cinéticas de oxidação foram analisadas avaliando comportamentos de ganhos de massa, e também de perdas decorrentes dos destacamentos de óxidos observados para a liga Fe-5Si-5Cr sem níquel e para o aço HH-modificado. A liga Fe-5Si-5Cr com níquel

<sup>a</sup> Doutor, Professor – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

<sup>b</sup> Doutor, Professor – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

apresentou os melhores resultados, com formação de camadas oxidadas protetoras e sem sofrer destacamento.

**Palavras-chave:** aço HH, cinéticas, Fe-5Si-5Cr, ligas ferrosas fundidas, oxidação cíclica.

## Introdução

---

A motivação deste trabalho decorreu de uma análise de falha realizada pela empresa MIB (São Carlos – SP) em barras de grelha de indústria metalúrgica, fabricadas com o aço inoxidável ASTM A297 - grau HH modificado. A falha observada era o comprometimento do componente em serviço devido à perda de dimensional (1). Dentre as possíveis causas, o efeito de ciclos térmicos, com formação e destacamento de camadas oxidadas foi investigado.

A principal falha gerada por oxidação cíclica é o destacamento das camadas oxidadas durante o resfriamento, com conseqüente perda de massa. Isso ocorre principalmente pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do metal base e dos óxidos formados. No entanto, outros parâmetros podem contribuir, como tensões epitaxiais, modo de difusão das cargas, geometria da amostra, composição da camada e a diferença entre o volume molar do metal e da camada de óxido formada sobre ele, também chamada de razão de Pilling-Bedworth (2).

Para aços austeníticos, como o aço HH-modificado, ensaiados em oxidação cíclica, há uma tendência maior de destacamento do que em aços de matriz ferrítica (3-4). A justificativa para esse comportamento é a maior diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz austenítica e do óxido de cromo  $Cr_2O_3$ , do que deste com relação à matriz ferrítica (3).

Elementos como o silício e cromo são considerados ferritizantes; o silício, apesar de fragilizar a matriz ferrítica, melhora as propriedades de oxidação e corrosão, assim como o cromo (5), tendo ainda um custo inferior. Além disso, em ligas contendo silício e cromo, um dos elementos auxilia a formação de camada de óxido protetora do outro, com pequenos teores do elemento estabilizador (6-7). O níquel, por sua vez, estabiliza a austenita em aços inoxidáveis, tenacifica a matriz ferrosa e auxilia a estabilização da camada de cromo (8).

O objetivo central desse estudo consistiu em comparar duas ligas com silício e cromo (5% em peso de ambos) na proteção contra a oxidação cíclica com o aço HH-modificado. Níbio ou vanádio foram acrescentados às ligas para a formação de carbonetos, evitando a perda de cromo (9), e uma das ligas continha níquel para avaliação do efeito sobre estas ligas. Após os ensaios em oxidação cíclica, o trabalho ainda teve como objetivo a análise das camadas oxidadas, utilizando caracterização por microscopia eletrônica de varredura, com mapas de EDX e difração de raios-X. Por fim, foram determinadas cinéticas de oxidação, estabelecendo a lei de oxidação de cada material, e por meio do software WinCOSP, verificaram-se coeficientes de destacamento para os materiais que perderam massa durante os ensaios.

## Metodologia

---

A composição química nominal dos materiais é apresentada na Tabela 1. O aço HH modificado será denominado de agora em diante HH-mod e recebe essa denominação pelo

acréscimo de tungstênio em sua composição. Análises de custo foram realizadas e publicadas anteriormente, demonstrando que o custo de matéria-prima das ligas Fe-5Si-5Cr-V-C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C equivale, respectivamente, à aproximadamente 22% e 46% do valor para o aço HH-mod (10).

**Tabela 1 – Composição química nominal das ligas estudadas (% em peso).**

<b>Materiais</b>	<b>C</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>W</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Nb</b>
Aço HH-mod	0,35	-	25,0	12,0	0,8	1,5	1,25	0,4	-	-	-
Fe-5Si-5Cr-V-C	0,2	-	5,0	-	5,0	-	-	-	-	0,84	-
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	0,12	-	5,0	4,0	5,0	-	-	-	-	-	0,93

Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados em equipamento cedido pela empresa MIB, o qual constava de um sistema programável e automatizado que permitia ciclos com intervalos de tempo onde o forno permanecia aberto ou fechado. As temperaturas de regime utilizadas foram 800, 900 e 1000 °C, nas quais o forno era mantido durante o ensaio. Porém as amostras eram deslocadas para fora do forno durante 10 min (SISTEMA INTERNACIONAL minutos) para resfriamento, seguido de 1 h dentro do forno para aquecimento e permanência na temperatura de ensaio. O controle de variação de massa foi feito em intervalos aleatórios de ciclos, havendo necessidade de resfriamento total das amostras.

As amostras ensaiadas tiveram dimensões diferentes (Tabela 2), principalmente devido à falta de normatização desses ensaios. As dimensões de tais amostras ensaiadas a 900 e 1000 °C procuraram seguir diretrizes da literatura (11), com o objetivo de se obter áreas superficiais próximas a 4 cm<sup>2</sup>.

**Tabela 2 – Dimensões das amostras de ensaios de oxidação cíclica.**

<b>Materiais</b>	<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	<b>Dimensões (mm)</b>		
		<b>Comprimento</b>	<b>Largura</b>	<b>Espessura</b>
Aço HH-mod	800 °C	25,01	24,74	12,55
Fe-5Si-5Cr-V-C		25,07	25,03	12,48
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C		25,00	25,00	11,95
Aço HH-mod	900 °C	12,45	9,00	4,15
Fe-5Si-5Cr-V-C		12,20	9,95	4,00
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C		12,20	8,65	4,05
Aço HH-mod	1000 °C	12,40	10,60	3,00
Fe-5Si-5Cr-V-C		11,75	10,35	3,85
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C		12,00	9,40	4,25

Após os ensaios de oxidação cíclica, os dados de variação de massa pelo número de ciclos foram analisados com auxílio dos softwares MS-Excel e WinCOSP para a determinação de parâmetros cinéticos. Além disso, foram feitas caracterizações das camadas oxidadas através de análises por MEV, EDX e DRX.

Para as medidas de DRX não houve preparação, sendo estas realizadas com o feixe incidente sobre os corpos de prova oxidados. As medidas foram feitas no Instituto de Física de São Carlos, com varredura de 10 a 100 graus (2 $\theta$ ), velocidade de 2 °/min, radiação Cu-K $\alpha$  e filtro de níquel. Para todos os materiais foram feitas análises de DRX em amostras previamente oxidadas nas três temperaturas.

As análises em MEV e EDX foram realizadas principalmente na Universidade Politécnica da Catalunha. Foram utilizadas amostras cortadas transversalmente à camada oxidada, embutidas em resina baquelite e lixadas com lixa de carbetto de silício 180 mesh até lixa 4000 mesh. Após esse processo, as amostras foram polidas com pasta de diamante (3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0,25  $\mu\text{m}$ ) e, por fim, com solução de sílica coloidal. Essas análises foram feitas apenas para os materiais ensaiados a 800 °C.

A determinação das cinéticas de oxidação cíclica foi feita para cada material separadamente e comparados posteriormente. Através do software MS-Excel foram estimados coeficientes  $k_p$  para os intervalos de tempo, no início do ensaio, em que as curvas se aproximavam da lei de oxidação parabólica. Com os valores de  $k_p$  é possível, em alguns casos, o cálculo de valores de energia de ativação  $E_a$  e  $k_0$ , embora em oxidação cíclica, os valores de energia de ativação têm pouco valor de comparação, posto que muitas vezes há destacamento e crescimento de óxidos simultaneamente, e de maneira não controlada (12).

O software WinCOSP foi utilizado para avaliar o fenômeno de destacamento de óxidos durante o ensaio, definindo valores de constante de destacamento,  $Q_0$  ( $\text{cm}^2/\text{mg}$ ), para os materiais que apresentaram esse comportamento.

## **Resultados e discussão**

---

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados de variação de massa para os três materiais nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, respectivamente. Nas Figuras 1 e 2, os resultados de oxidação cíclica a 800 °C e 900 °C mostram destacamento para o aço inoxidável HH-mod com pequena perda de massa. E dentre as duas ligas Fe-5Si-5Cr, apenas aquela sem níquel sofreu destacamento à 800 °C, ainda assim, somente após mais de 1000 ciclos. Essa maior tendência de destacamento do aço HH-mod se deve, provavelmente, à matriz austenítica, como citado na literatura (3,4). Com relação às taxas de ganho de massa iniciais, o aço HH-mod e a liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C apresentaram valores similares e mais baixos que a liga Fe-5Si-5Cr-V-C. A taxa de ganho de massa é um parâmetro importante para avaliar a resistência à oxidação, mostrando que o material Fe-5Si-5Cr-V-C tem maior tendência em oxidar que os demais. Além disso, a partir dessa taxa é possível determinar valores de coeficientes que adéquam curvas de leis matemáticas aos dados experimentais.

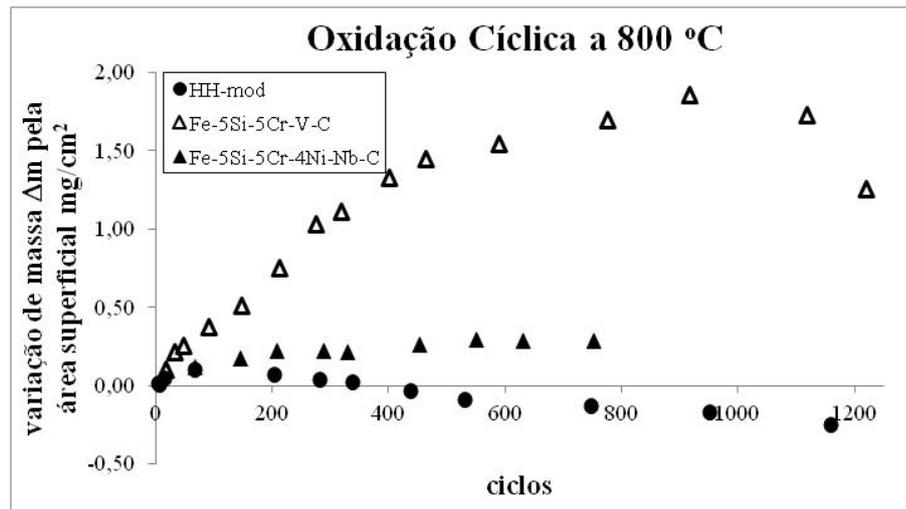


Figura 1 - Variação de massa normalizada pela área superficial pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 800 °C.

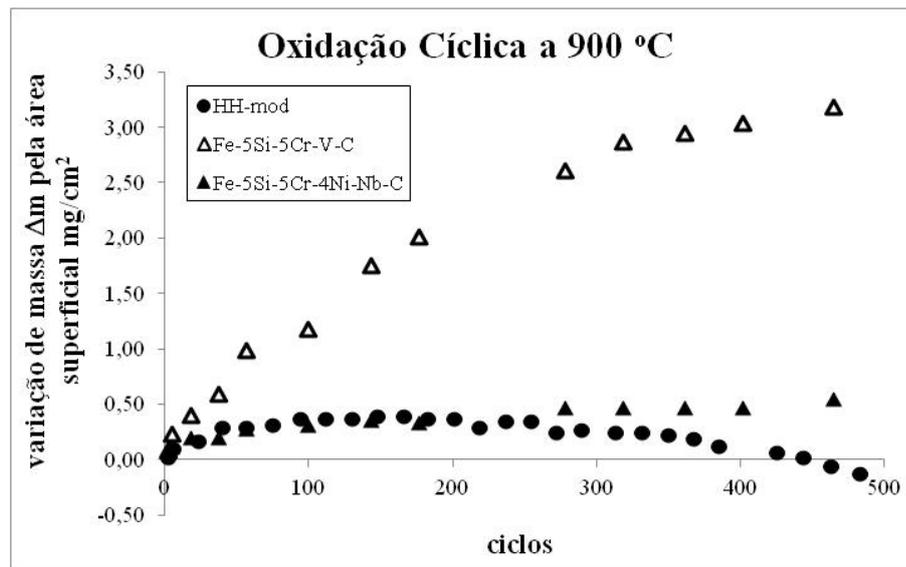
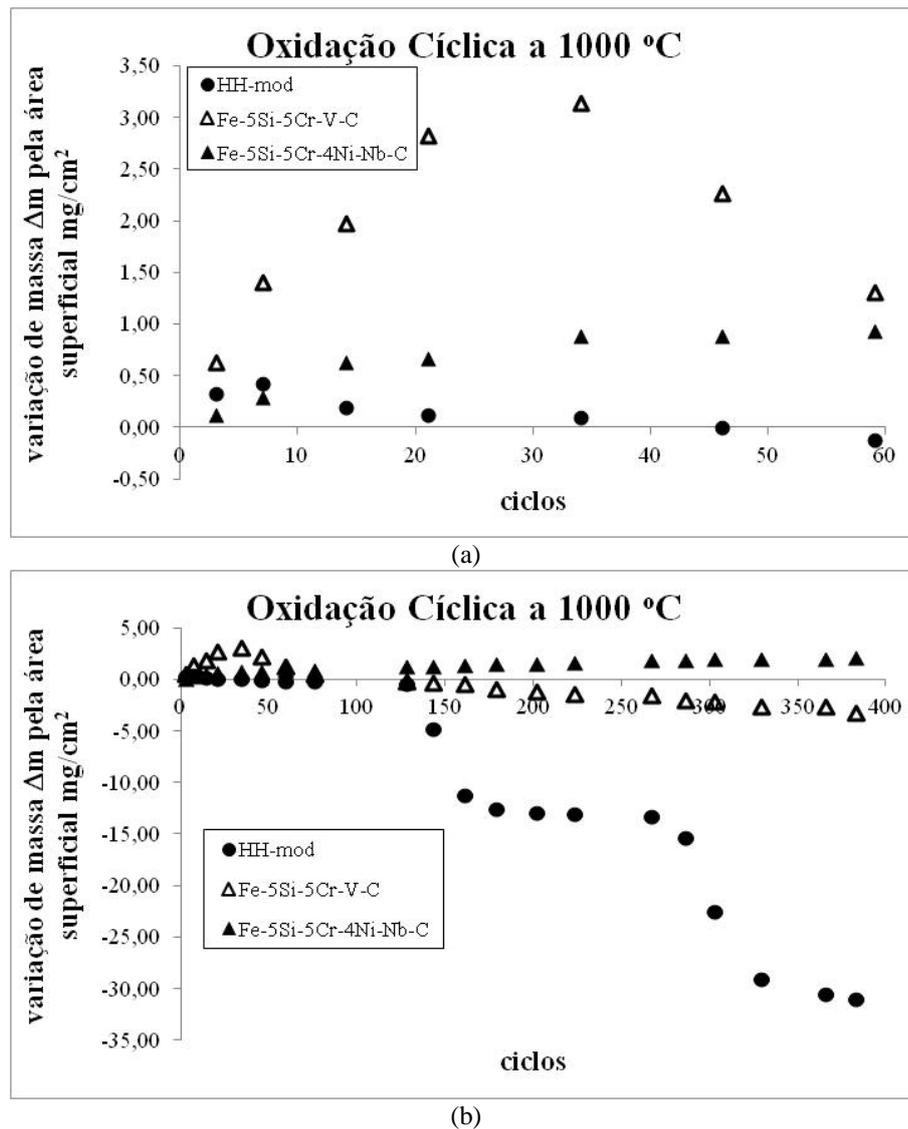


Figura 2 - Variação de massa normalizada pela área superficial pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 900 °C.

Na temperatura de 1000 °C os materiais apresentaram comportamentos distintos em relação às outras temperaturas, devido à condição mais severa, que permite formação de maior quantidade de óxido e gera maior gradiente térmico durante os ciclos. A Figura 3(a) mostra dados dos primeiros 60 ciclos de ensaio. O material Fe-5Si-5Cr-V-C apresentou o comportamento mais diferente em relação às temperaturas anteriores, pois apesar de iniciar com o maior ganho de massa novamente, a partir de aproximadamente 35 ciclos começa a perder massa. Na Figura 3(b), com todos os dados é possível observar que o material continua perdendo massa até o final do ensaio, porém com uma taxa menor do que a do aço HH-mod, que sofre destacamento mais severo do que nas temperaturas anteriores, perdendo bastante massa. Nessa temperatura, apenas o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C não sofreu destacamento, mantendo comportamento similar ao apresentado nas temperaturas mais baixas.



**Figura 3 - Variação de massa normalizada pela área superficial pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 1000 °C: até 60 (a) e 400 (b) ciclos.**

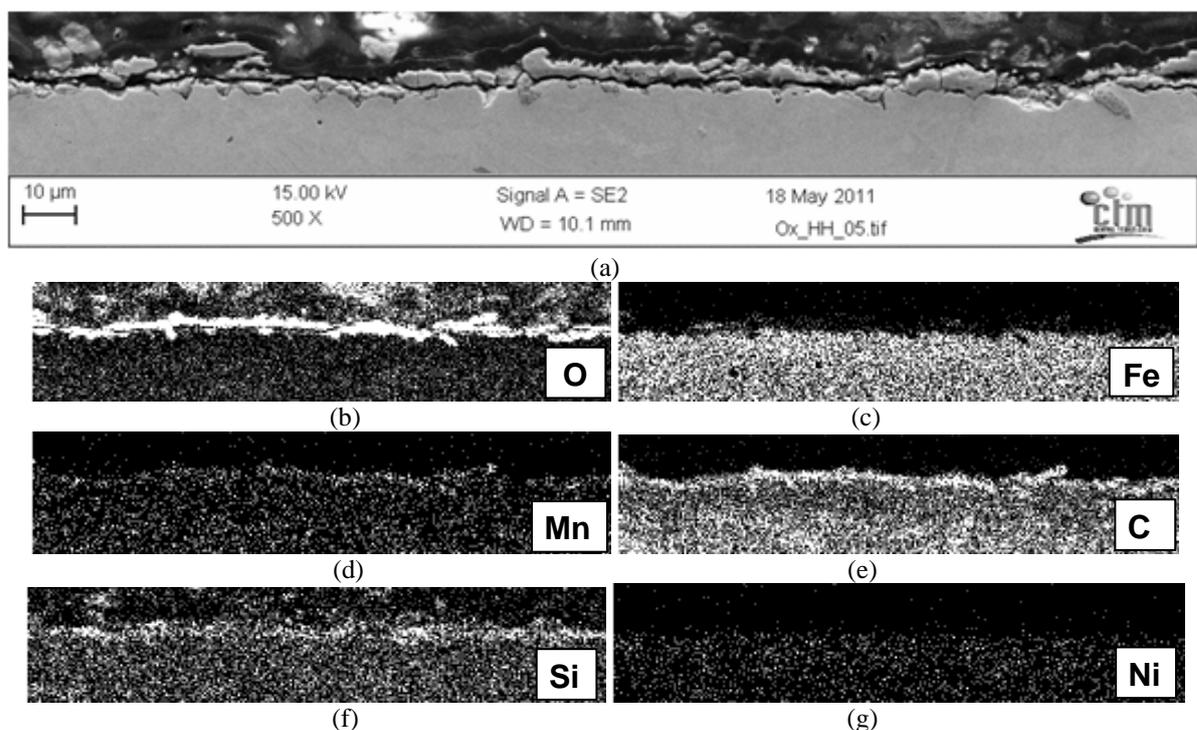
As análises de DRX auxiliaram a determinação de que óxidos foram formados em cada material nas três temperaturas. A Tabela 3 apresenta esses resultados, com exceção da liga Fe-5Si-5Cr-V-C à 900 °C, temperatura na qual não foi feita a análise. Para o material HH-mod foram observados picos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém em menor intensidade a 900 e 1000 °C, em decorrência da grande quantidade de destacamentos, o que promoveu a formação de óxidos ricos em ferro. O espinélio de manganês/cromo foi observado apenas a 800 °C, devido provavelmente também à destacamentos. Para o material Fe-5Si-5Cr-V-C foram igualmente observados óxidos de ferro, o que demonstra baixa resistência à oxidação, e que a quantidade de 5% de silício e 5% de cromo não foi suficiente para suprimir a formação de óxidos ferrosos. Por fim, o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, foi o único que não apresentou óxidos ferrosos, sempre apresentando sílica ou crômia, que são óxidos protetores, além de espinélios Mn/Cr. Esses resultados corroboram com os resultados de variação de massa, mostrando que

somente o último material foi capaz de manter camadas de óxidos com óxidos resistentes após os ciclos de ensaios nas três temperaturas.

**Tabela 3 – Óxidos determinados por DRX.**

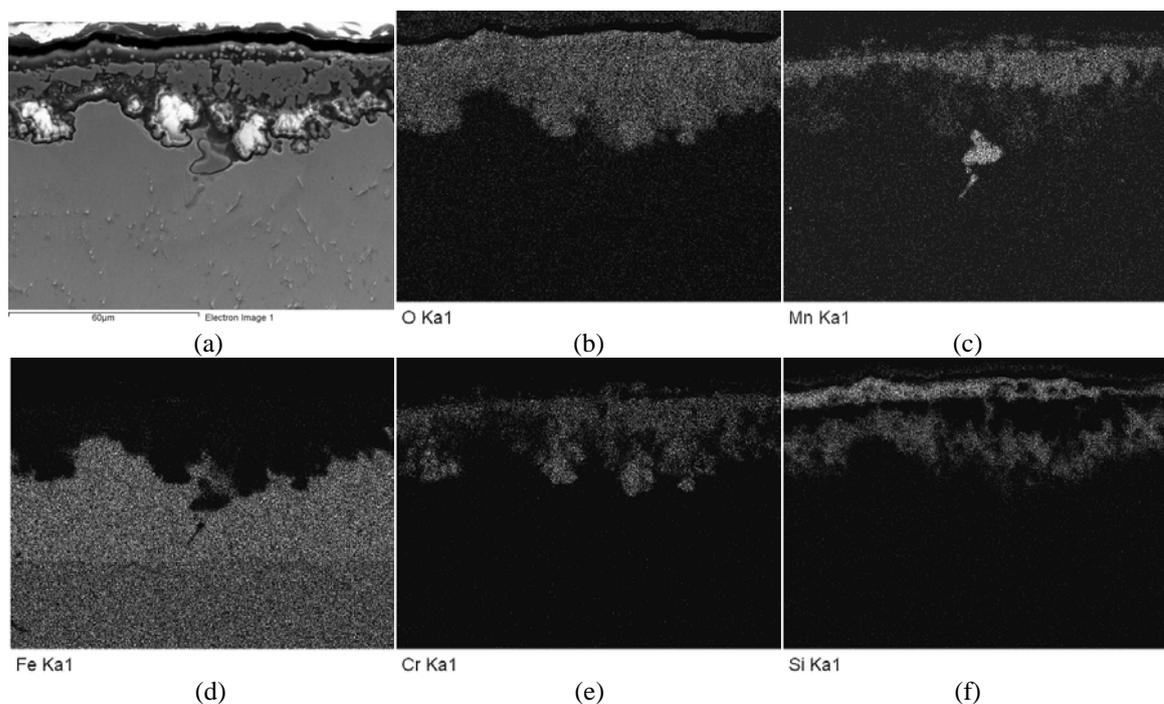
Materiais	Óxidos identificados	Temperatura de ensaio (°C)
Aço HH-mod	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e o Cr <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	800 °C
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900 °C
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 °C
Fe-5Si-5Cr-V-C	Espinélios Mn/Cr, SiO <sub>2</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 °C
	-	900 °C
	Espinélios Mn/Cr, SiO <sub>2</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 °C
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	Espinélios Mn/Cr, Cr <sub>1,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub>	800 °C
	Espinélios Mn/Cr e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900 °C
	Espinélios Mn/Cr e SiO <sub>2</sub>	1000 °C

As Figuras 4, 5 e 6 mostram mapas de EDX feitos nas camadas oxidadas a 800 °C para os três materiais. Na Figura 4, para o aço HH-mod, o elemento com presença mais acentuada na camada oxidada é o Cr, e além dele Mn e Si aparecem com algum destaque nas regiões oxidadas. Isso comprova os dados de DRX com respeito à formação de crômia, responsável pela proteção de aços inoxidáveis, porém nos difratogramas não foram identificados óxidos de silício. O Mn, apesar de estar presente em quantidade muito menor que o Cr na liga, também tende a formar óxidos como identificado pela formação do espinélio Mn/Cr. Já o Si, apesar da pequena quantidade na composição química da liga, encontrou-se numa concentração maior na região de interface metal-óxido, auxiliando a estabilização da camada de crômia, como citado na literatura (6).



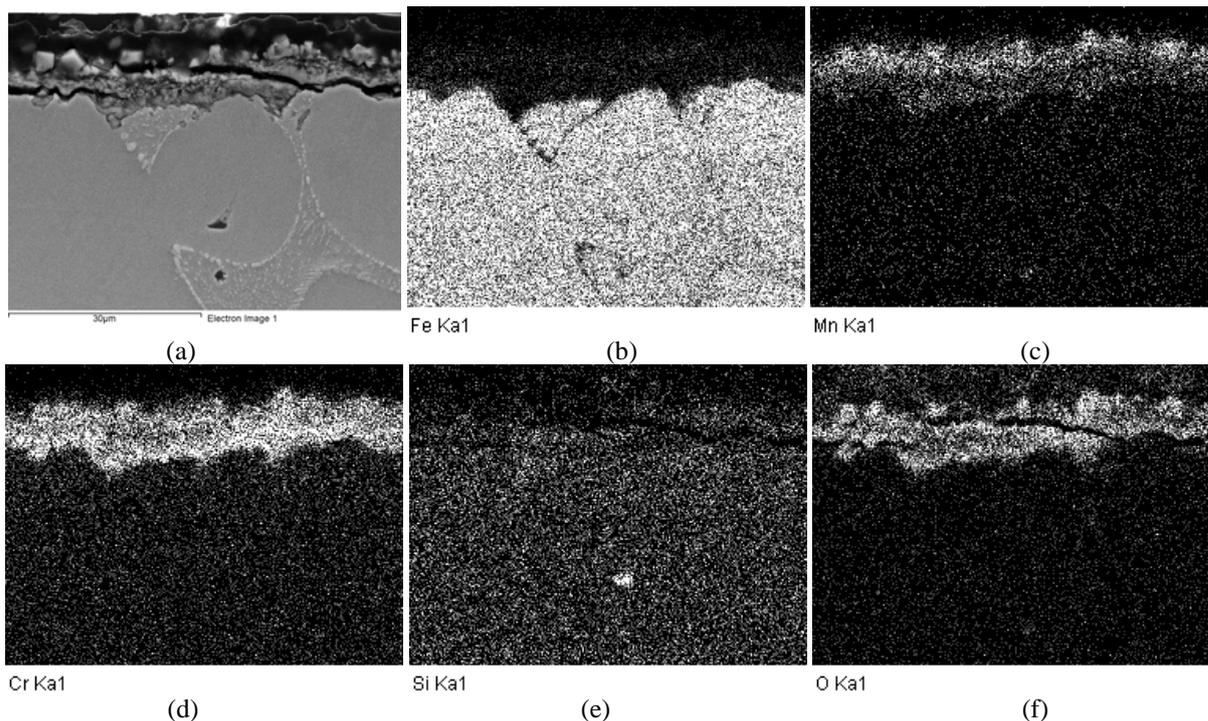
**Figura 4 – MEV e EDX de seção transversal do aço HH-mod mostrando a camada de óxidos formada a 800 °C.**

A Figura 5 apresenta mapas de EDX da amostra Fe-5Si-5Cr-V-C ensaiada a 800 °C. A região oxidada mostra a presença dos elementos silício, manganês e cromo, embora na análise por raios-X tenha sido identificado óxido rico em ferro. Isso deve ter ocorrido porque, como o material perdeu massa no fim do ensaio, em algumas regiões devem ter sido formados óxidos de ferro. A distribuição dos elementos na camada não é usual, com silício tanto na camada mais externa quanto na mais interna do óxido. O manganês se apresenta em camada mais superficial, combinado ao cromo, porém abaixo de uma camada rica em silício. O cromo, além de combinado ao manganês na camada mais externa, também está presente mais próximo à interface com o metal base. Outra característica que se pode observar são os teores distintos de ferro no material base, com maior quantidade de ferro numa faixa próxima ao óxido. Isso se deve ao empobrecimento de elementos formadores de óxidos naquela região aumentando, proporcionalmente, a quantidade de ferro. A competição na formação das camadas de sílica e crômia provavelmente gerou a maior taxa de ganho de massa e a instabilidade da camada oxidada, o que explica destacamentos nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C.



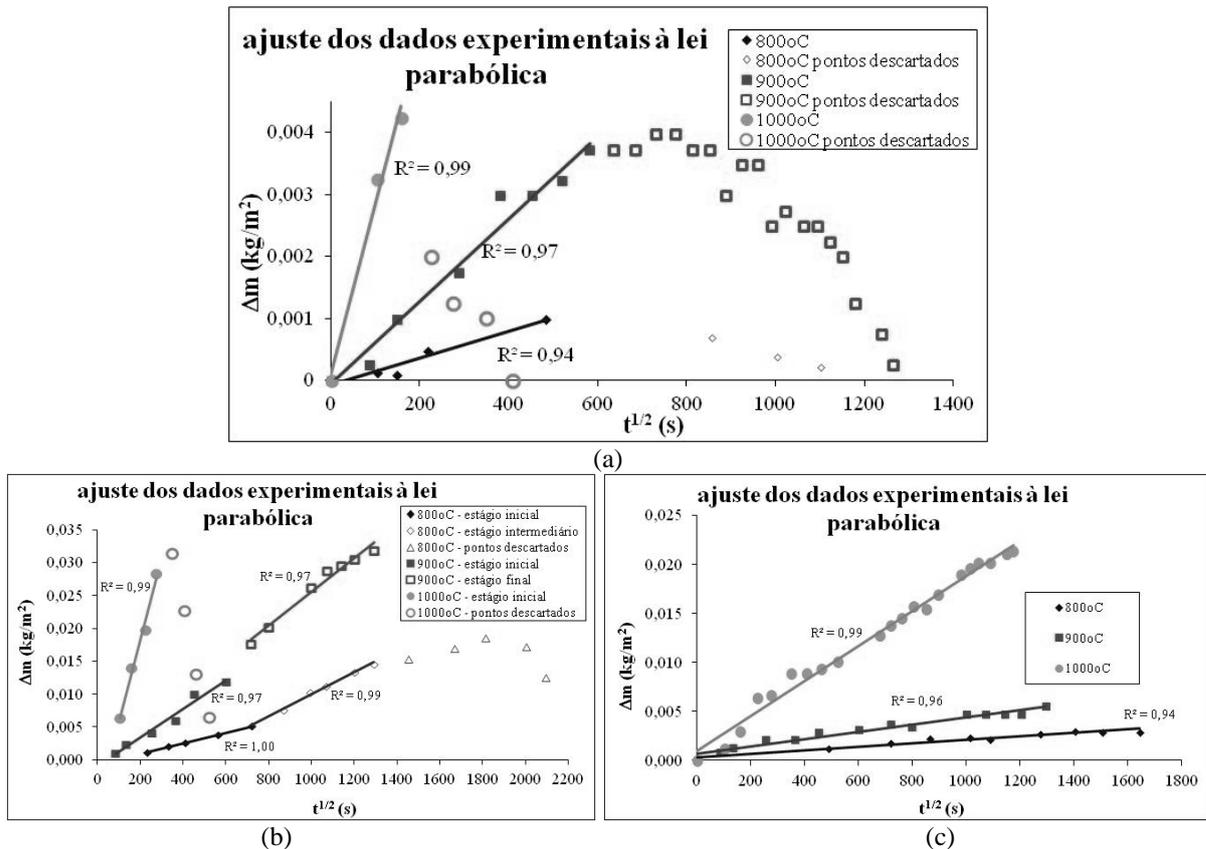
**Figura 5 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.**

A Figura 6 mostra a distribuição de elementos observada por EDX para a amostra de Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C. Apesar da presença de silício, os elementos com maior predominância são o cromo e o manganês, o que confirma os resultados de difração por raios-X. A presença de níquel na liga, provavelmente auxiliou na estabilização da camada de crômia, explicando a pouca presença de silício na camada oxidada, contrariamente à liga anterior que também continha 5% de silício e de cromo. Similar à liga anterior, a interface com o metal base se mostra mais rica em cromo, e o manganês se concentra na superfície, sugerindo uma camada de crômia mais interna e espinélio Mn/Cr mais externamente.



**Figura 6 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.**

As cinéticas de oxidação cíclica foram analisadas primeiramente em gráficos de variação de massa pela área superficial em função da raiz quadrada do tempo, de maneira a verificar se havia ajuste dos dados experimentais à lei parabólica. As Figuras 7(a), (b) e (c) mostram esses gráficos, onde todos os materiais apresentaram, no início das curvas, trechos onde foi possível ajustar uma reta, mostrando que o início do processo ocorre com taxa parabólica. Os pontos não ajustados às retas são citados como pontos descartados. Para o aço HH-mod (Fig. 7(a)) este ajuste das curvas ocorreu até próximo ao número de ciclos onde houve destacamento, nas três temperaturas. Para o material Fe-5Si-5Cr-V-C (Fig. 7(b)) nas temperaturas de 800 °C e 900 °C, após uma taxa inicial de ganho de massa houve mudança para taxa maior de ganho, o que pode ser reflexo da competição entre óxidos de silício e cromo que se formam simultaneamente, como sugerem as imagens feitas em MEV (Fig. 5). Já na temperatura de 1000 °C o material teve o ajuste descontinuado, devido ao destacamento da camada. Desta maneira, apenas o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C (Fig. 7(c)) apresentou ajuste à curvas parabólicas nas três temperaturas e em quase todos os pontos, mostrando que, além de não sofrer com o destacamento, segue a lei parabólica durante todo o ensaio. Materiais que obedecem a essa lei são mais propensos a ter melhores resultados, pois a lei parabólica demonstra estabilidade do óxido e a tendência de diminuição da oxidação com o tempo (2).



**Figura 7 - Ajuste dos dados experimentais à lei parabólica nas três temperaturas para o HH-mod (a), Fe-5Si-5Cr-V-C (b) e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C (c).**

Com relação à perda de massa, o software WinCOSP permite a determinação de uma constante de destacamento, que é determinada pelo usuário de acordo com algumas entradas e contraste visual entre as curvas formadas e os dados experimentais. O modelo utilizado em todos os casos foi o de destacamento uniforme (13-14), sendo o óxido formado e o valor de  $k_p$ , determinado anteriormente, as outras entradas necessárias. A Figura 8 exemplifica esse ajuste para o material Fe-5Si-5Cr-V-C oxidado a 1000 °C, mostrando a curva que foi determinada pelo software WinCOSP com uma constante de destacamento  $Q_0=0,00061 \text{ cm}^2/\text{mg}$ . Como se pode notar, o ajuste se mantém apenas nos primeiros pontos após o início do destacamento, o que mostra que a taxa de destacamento tende a diminuir após os ciclos iniciais.

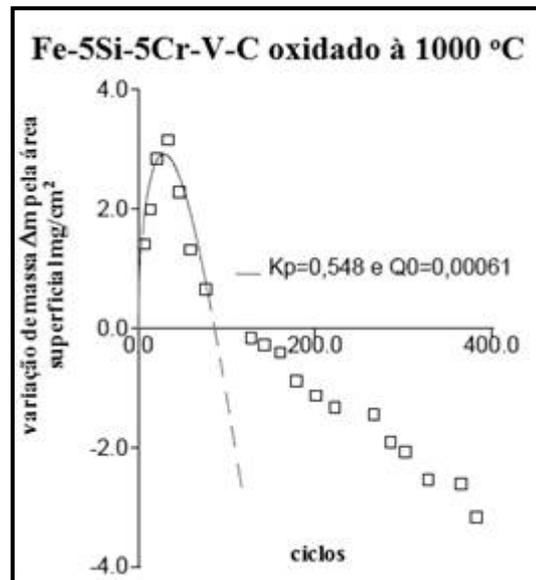


Figura 8 - Ajuste dos dados experimentais ao coeficiente de destacamento utilizando o software WinCOSP.

A Tabela 4 mostra os valores de  $k_p$  determinados para os três materiais nas três temperaturas, e também os valores de  $Q_0$  para aquelas curvas em que foi possível determinar o coeficiente de destacamento para o modelo uniforme. Comparando os valores de  $k_p$ , os menores valores foram encontrados para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, mostrando ser o material mais resistente à formação de óxidos, seguido pelo aço HH-mod, sendo o material Fe-5Si-5Cr-V-C o menos resistente à formação de óxidos. No entanto, considerando o fator destacamento, o material Fe-5Si-5Cr-V-C apresentou melhores resultados, uma vez que pouco perdeu massa nas temperaturas mais baixas. Além disso, na temperatura de 1000 °C, esta liga perdeu muito menos massa que o HH-mod.

Tabela 4 – valores da cinética de oxidação cíclica para os três materiais nas três temperaturas.

	T=800 °C	Intervalo	T=900 °C	Intervalo	T=1000 °C	Intervalo
<b>HH-mod</b>						
$k_p$ (kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup> .s)	$4,74 \times 10^{-12}$	0-65 ciclos	$4,48 \times 10^{-11}$	0-94 ciclos	$7,45 \times 10^{-10}$	0-7 ciclos
$Q_0$ (cm <sup>2</sup> /mg)	$3,9 \times 10^{-3}$	0-530 ciclos	$7,2 \times 10^{-4}$	0-545 ciclos	-	-
<b>Fe-5Si-5Cr-V-C</b>						
$k_p$ (kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup> .s)	$6,44 \times 10^{-11}$	15-145 ciclos	$4,71 \times 10^{-10}$	2-100 ciclos	$1,52 \times 10^{-8}$	3-21 ciclos
$k_{pII}$ (kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup> .s)	$2,81 \times 10^{-10}$	145-463 ciclos	$6,51 \times 10^{-10}$	143-465 ciclos	-	-
$Q_0$ (cm <sup>2</sup> /mg)	-	-	-	-	$6,1 \times 10^{-4}$	0-76 ciclos
<b>Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C</b>						
$k_p$ (kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup> .s)	$3,12 \times 10^{-12}$	0-749 ciclos	$1,38 \times 10^{-11}$	0-465 ciclos	$3,22 \times 10^{-10}$	0-383 ciclos

---

## Conclusões

---

As duas ligas ferrosas Fe-5Si-5Cr propostas superaram as propriedades de oxidação cíclica do aço inoxidável de referência (HH-mod) no critério de menor destacamento, provavelmente auxiliadas pela matriz ferrítica. Além disso, ambas apresentam menor custo de matéria-prima que o HH.

No caso da liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, com níquel, não houve destacamento e observou-se também o menor valor de  $k_p$  nas três temperaturas, o que demonstra a formação de uma camada fina e estável, até mesmo a 1000 °C, no intervalo estudado.

Os óxidos formados nas ligas foram caracterizados por MEV, EDX e DRX. Para a liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, a camada foi caracterizada pela formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, espinélios Cr-Mn e SiO<sub>2</sub> em menor quantidade. Os mesmos óxidos foram identificados na liga Fe-5Si-5Cr-V-C, porém nesta, a presença de sílica e crômia em maior proporção geraram maior ganho de massa e destacamentos. No aço HH-mod foram também identificados espinélios Mn/Cr e crômia, porém foram ainda identificados óxidos de ferro devido ao constante destacamento.

---

## Agradecimentos

---

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de estudos e financiamento da pesquisa e à empresa MIB pela parceria no projeto.

---

## Referências bibliográficas

---

- (1) MILAN, M.T. et al. (2008). Análise de falha de um componente estrutural de planta de pelotização de minério de ferro. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.5, n.1, p.51-55, jul./set.
- (2) KHANNA, A.S. (2002). **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. Ohio: ASM International.
- (3) BALEIX, S.; BERNHART, G.; LOURS, P. (2002). Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies. **Materials Science and Engineering A**, v.327, p.155–166.
- (4) TOSCAN, F. GALERIE, A.; SANTACREU, P.O. (2004). Relations between oxidation kinetics and chromium diffusion in stainless steels. **Materials Science Forum**, v.461/464, p.45-52.
- (5) PORCAYO-CALDERON, J.; BRITO-FIGUEROA, E.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G. (1999). Oxidation behaviour of Fe–Si thermal spray coatings. **Materials Letters**, v.38, n.1, p.45-53.

- 
- (6) HUNTZ, A.M. et al. (2003). Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels. **Applied Surface Science**, v.207, n.1-4, p. 255-275.
- (7) ATKINSON, A. (1982). A Theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys. **Corrosion Science**, v. 22, n.2, p. 87-102.
- (8) SEDRIKS, A.J. (1979). **Corrosion of stainless steels**. New York: John Wiley.
- (9) MILAN, M.T. et al. (2004). **Metais** - uma visão objetiva. São Carlos: Suprema.
- (10) MALAFAIA, A.M.S. (2013). **Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo**. 146p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- (11) NICHOLLS; J.R.; BENNETT, M.J. (1999). Cyclic oxidation - guidelines for test standardisation, aimed at the assessment of service behavior. In: SCHUTZE, M.; QUADAKKERS, W.J. **Cyclic oxidation of high temperature materials: mechanisms, testing methods, characterisation and life time estimation**. London: European Federation of Corrosion by IOM Communications. p.437-470. (European Federation of Corrosion Publications, 27).
- (12) WRIGHT, I.G.; PINT, B.A.; TORTORELLI, P.F. (2001). High-temperature oxidation behavior of ODS-Fe<sub>3</sub>Al. **Oxidation of Metals**, v.55, p.333-357.
- (13) SMIALEK, J.L. (1978). Oxide morphology and spalling model for NiAl. **Metallurgical Transactions A**, v.9, n.3, p. 309-320, Mar.
- (14) SMIALEK, J.L.; AUPING, J.V. (2002). COSP for windows—strategies for rapid analyses of cyclic-oxidation behavior. **Oxidation of Metals**, v.57, n.5/6, p.559-581, June.