

Comportamento de oxidação em elevada temperatura de uma liga FeMnSiCrNiCo com efeito de memória de forma

Rodrigo Silva^a, Camila Arana^b, Artur M. S. Malafaia^c, Anibal Mendes^d, Carlos A. Della Rovere^e

Resumo

Neste trabalho, o comportamento de oxidação em 800 °C ao ar de uma liga austenítica Fe-Mn8.26-Si5.25-Cr12.8-Ni5.81-Co11.84 com efeito de memória de forma foi avaliado por até 120 h. Os resultados mostram que o comportamento de oxidação do material estudado obedece a uma lei parabólica. Após 120 h de oxidação a camada de óxido formada é composta essencialmente por Mn (Mn₂O₃, Mn₃O₄ e MnCr₂O₄). A seletiva oxidação do Mn que é um elemento estabilizador da austenita, promove a formação de regiões empobrecidas em Mn abaixo da camada de óxido, causando transformação de fase de austenita para ferrita.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico, MEV, Oxidação em elevada temperatura

Introdução

As ligas inoxidáveis austeníticas FeMnSiCrNi com efeito de memória de forma (EMF) contendo elevados teores de Mn (13 – 20% em peso) e relativamente baixos teores de Ni (< 5% em peso), quando comparadas aos inoxidáveis austeníticos convencionais, têm se mostrado materiais muito promissores para diferentes aplicações industriais, pois além de combinar propriedades únicas, como EMF, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão também são de fácil fabricação e possuem baixo custo de produção [1]. Entretanto, quando é necessário o uso de materiais resistentes à oxidação em elevadas temperaturas, todos os trabalhos reportados [1–3] mostram que estas ligas apresentam baixa resistência à oxidação em comparação ao austenítico AISI 304 [4], que é tradicionalmente utilizado [5, 6]. De acordo com a literatura [1, 7], esta baixa resistência à oxidação apresentada é decorrente do elevado teor de Mn presente nestes materiais, que promove a formação de um óxido composto essencialmente por Mn (Mn₂O₃, Mn₃O₄ e MnCr₂O₄) que apresenta caráter menos protetor do que o óxido de Cr (Cr₂O₃). Este fato torna estes materiais pouco atrativos para uso em elevadas temperaturas.

Considerando que o elevado teor de Mn presente nestes materiais é uma condição necessária para o EMF [8], mais pesquisas devem ser realizadas com o intuito de verificar possíveis adições de outros elementos de liga, e também menores teores de Mn capazes de melhorar a resistência à oxidação sem uma diminuição significativa no EMF. Deste modo, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento de oxidação de uma liga Fe-Mn8.26-Si5.25-Cr12.8-Ni5.81-Co11.84 com EMF em 800 °C ao ar por até 120 h.

^a Mestre-Doutorando, Universidade Federal de São Carlos

^b Graduanda-Estudante, Universidade Federal de São Carlos

^c Doutor-Professor, Universidade Federal de São João Del Rei

^d Doutor-Pós-doutorando, Universidade Federal de São Carlos

^e Doutor-Professor, Universidade Federal de São Carlos

Metodologia

O material estudado foi fundido em um forno de indução a vácuo utilizando Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co de elevada pureza. Após a fusão, o lingote foi laminado a quente na forma de barra, solubilizado em 1050 °C por 1 h e resfriado em água até temperatura ambiente. A Tabela 1 apresenta a composição química da liga estudada. Posteriormente, corpos de prova cilíndricos com 6 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento foram cuidadosamente usinados por eletroerosão.

Tabela 1 - Composição química da liga (% em peso).

Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Co	C
Bal.	8,26	5,25	12,80	5,81	11,84	0,009

Antes dos testes de oxidação, as superfícies das amostras foram lixadas até a granulação de 1200 e desengorduradas com acetona. Em seguida, as amostras foram colocadas individualmente em cadinhos de alumina fundida para evitar perdas de massa durante o processo de oxidação, e oxidadas em 800 °C ao ar por períodos de exposição de 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h. Após os vários tempos de exposição, os cadinhos juntamente com as amostras foram retirados do forno e resfriados ao ar. Os valores médio e desvio padrão da curva de ganho de massa foram obtidos com base em dois testes de oxidação de cada amostra.

Para a caracterização microestrutural, as amostras foram embutidas em resina de poliéster de cura a frio, lixadas até granulação de 1200 e polidas com suspensão de alumina de 1 µm. Posteriormente, foram atacadas com o reagente de Villela (5 ml de HCl + 95 ml de etanol + 1g de ácido pícrico). As microestruturas resultantes foram analisadas em microscópio ótico (MO) e microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de microanálise por raios-X (MEV/EDS). Adicionalmente, para identificar a composição química do óxido formado sobre a superfície do material estudado, a seção transversal da amostra oxidada por 120 h também foi analisada por MEV/EDS.

Análise de difração de raios X (DRX) também foi realizada na camada de óxido formado após 120 h de oxidação. O difratograma foi obtido usando um difratômetro de raios-X Rigaku – Rotaflex modelo RV-200B, operando com radiação $K\alpha$ Cu a 50kV e 100mA, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 100°, e velocidade de varredura de 2°/min.

Resultados e discussão

A Figura 1 (a) mostra uma micrografia ótica representativa da amostra solubilizada, onde pode ser observado uma estrutura composta basicamente de grãos austeníticos, e a presença de alguns blocos de martensita-ε, que podem ser visualizados em maior detalhe na micrografia de MEV (Figura 1 (b)). Microestruturas similares também foram observadas por Kajiwara, S. [9] e Della Rovere et al. [10].

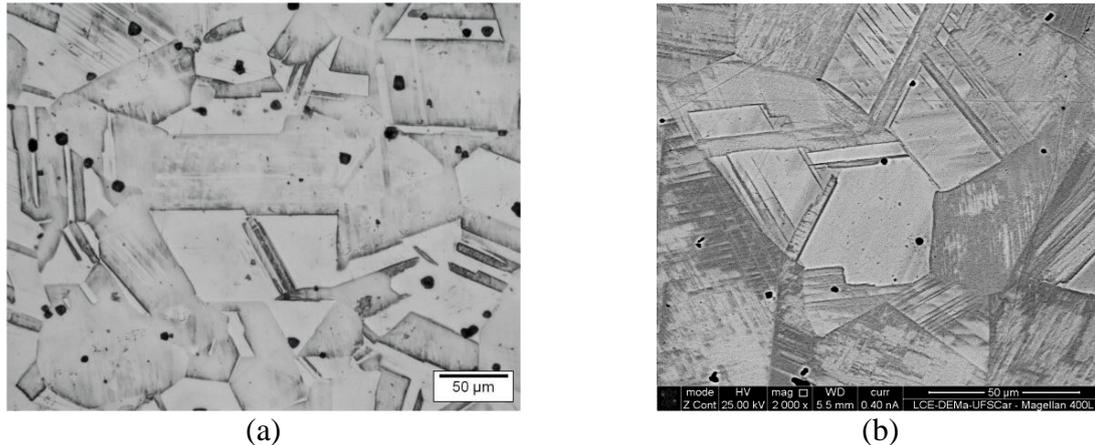


Figura 1 - Imagens de MO (a) e MEV (b) da amostra solubilizada.

A Figura 2 (a) mostra o ganho de massa da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co em uma função do tempo de oxidação em 800 °C ao ar. O ganho de massa obtido após oxidação por 120 h é de aproximadamente 0,82 mg/cm². A Figura 2 (b) mostra o quadrado do ganho de massa, onde pode ser visto um incremento linear com o aumento do tempo de oxidação, indicando que o comportamento de oxidação da liga estudada obedece à lei parabólica. Neste caso, o crescimento da camada de óxido formada é controlado pela difusão de íons através da camada.

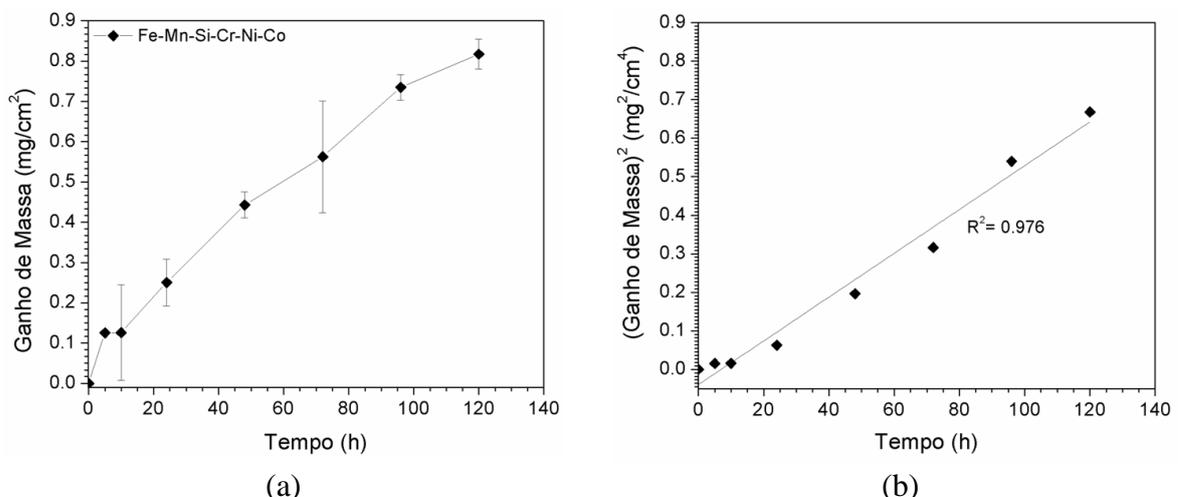


Figura 2 - Curva do ganho de massa em função do tempo de oxidação (a); Curva do ganho de massa ao quadrado em função do tempo de oxidação (b).

A Figura 3 apresenta uma micrografia de MEV e o mapeamento elementar da seção transversal da superfície da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co após 120 h de oxidação. É possível notar que o Mn, Cr e obviamente o O são os elementos predominantes na carepa de óxido formado. Entretanto, somente o Mn e o O estão distribuídos uniformemente por todo o óxido, enquanto que o Cr se apresenta preferencialmente próximo a interface metal/óxido. Fe, Si, Ni e Co praticamente não são observados na camada oxidada. Outro fato que também pode ser observado, é a presença de regiões não oxidadas localizadas abaixo da camada de óxido, que diferem em microestrutura e composição química. Através do mapeamento elementar, pode ser visto que estas regiões são empobrecidas em Mn e Cr. Este resultado é causado pela

oxidação seletiva do Mn (elemento estabilizador de austenita), que favorece a formação de uma camada empobrecida em Mn entre o metal de base e a interface metal/óxido, causando uma transformação de fase de austenita para ferrita nestas regiões [1, 2].

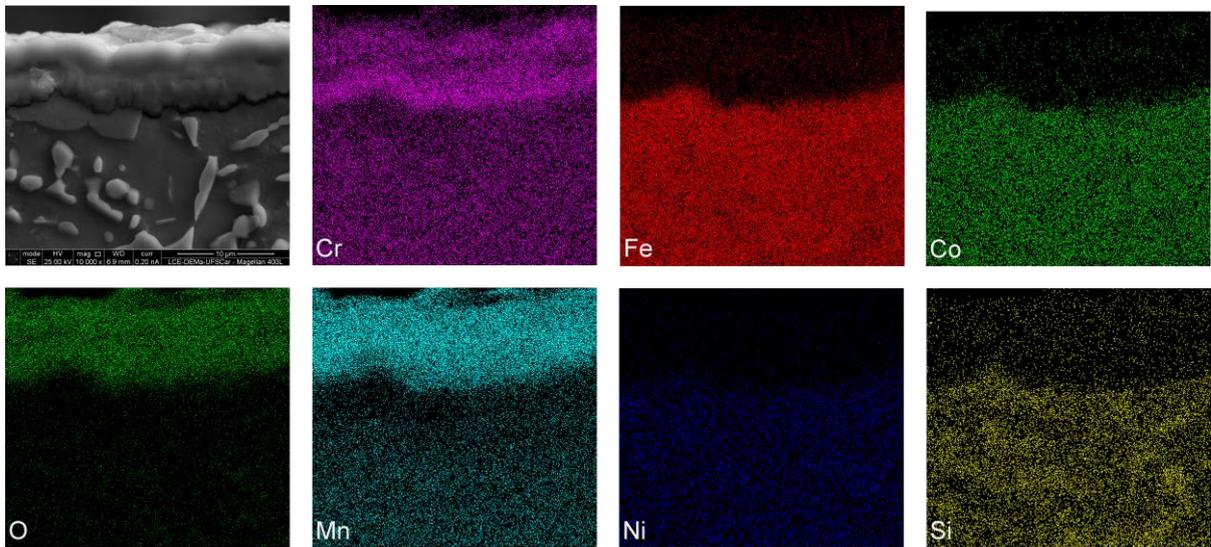


Figura 3 - Micrografia de MEV e mapeamento elemental da seção transversal da amostra oxidada por 120 h.

A Figura 4 mostra o padrão de DRX da camada de óxido formada após 120 h de oxidação em 800 °C ao ar. Note que o óxido formado é composto de Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$. Além disso, podem ser observados picos característicos de ferrita- α , que são resultantes da transformação de fase de austenita para ferrita que ocorreu em regiões empobrecidas em Mn situadas abaixo da camada de óxido, e também austenita. Estes resultados são consistentes com os observados por Ma et al. [1], que trabalhando com uma liga Fe-14,29Mn-5,57Si-8,23Cr-4,96Ni oxidada em 800 °C por 100 h, reportaram que a estrutura do óxido formado era composta de Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$.

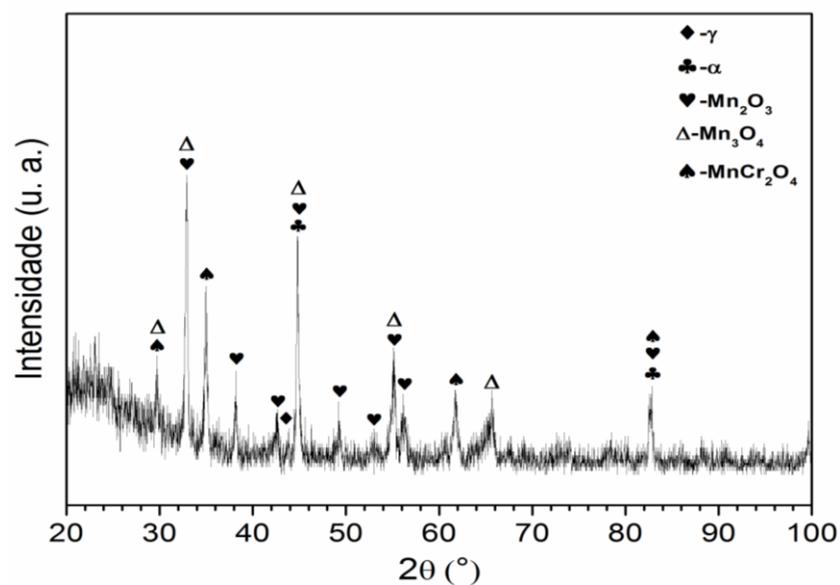


Figura 4 Padrão de DRX do óxido formado após 120 h de oxidação.

Conclusões

- i. O processo de oxidação da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co obedece a uma lei parabólica;
- ii. A seletiva oxidação do Mn, promove a formação de regiões empobrecidas em Mn abaixo da camada de óxido, causando a transformação de fase de austenita para ferrita;
- iii. Após 120 h de oxidação, a camada de óxido formada é composta essencialmente de óxido de manganês (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$).

Referências bibliográficas

- [1] MA, R., PENG, H., WEN, Y., ZHANG, L., ZHAO, K. Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. **Corrosion Science**, vol. 66, p. 269–277, 2013.
- [2] SOUSA MALAFAIA, A. M., OLIVEIRA, M. F. Anomalous cyclic oxidation behaviour of a Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, vol. 119, p. 112–117, 2017.
- [3] SOUZA, V. F., ARAÚJO, A. J., SANTOS, J. L. N., DELLA ROVERE, C. A., SOUSA MALAFAIA, A. M. Kinetics Oxidation and characterization of cyclically oxidized layers at high temperatures for FeMnSiCrNiCe and FeSiCrNi alloys. **Materials Research**, 2017.
- [4] Issartel, C., Buscail, H., Caudron, E., Cueff, R., Riffard, F., Perrier, S., Jacquet, P., Lambertin, M. Influence of nitridation on the oxidation of a 304 steel at 800 °C. **Corrosion Science**, vol. 46, p. 2191–2201, 2004.
- [5] HUNTZ, A. M., RECKMANN, A., HAUT, C., SÉVÉRAC, C., HERBST, M., RESENDE, F. C. T., SABIONI, A. C. S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 447, p. 266–276, 2007.
- [6] JACKSON, P. R. S., WALLWORK, G. R. High temperature oxidation of iron-manganese-aluminum based alloys, **Oxidation of Metals**, vol. 21, p. 135–170, 1984.
- [7] WILD, R. K. High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure. **Corrosion Science**, vol. 17, p. 87–104, 1977.
- [8] GU, Q., VAN HUMBEECK, J., DELAEY, L. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. **Journal de Physique IV**, vol. 4, p. C3-135-C3-144, 1994.
- [9] KAJIWARA, S. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 273–275, p 67–88, 1999.
- [10] Della Rovere, C. A., Alano, J. H., Silva, R., Nascente, P. A. P., Otubo, J., Kuri, S. E. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. **Corrosion Science**, vol. 57, p. 154–161, 2012.