

# Comportamento de oxidação em alta temperatura de ligas inoxidáveis FeMnSiCrNi(Ce) com efeito de memória de forma

Caique A. T. Alberto<sup>1</sup>, Carlos A. D. Rovere<sup>2</sup>

## Resumo

---

As ligas inoxidáveis austeníticas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito de memória de forma (EMF) que contém teores de Mn elevados (13-20 %p) e teores de Ni relativamente baixo (< 5 %p), quando comparados aos inoxidáveis austeníticos convencionais, têm se mostrado materiais muito promissores para diferentes aplicações industriais, pois além de combinarem propriedades únicas, como EMF, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão também são de fácil fabricação e possuem baixo custo de produção. No entanto, como o desenvolvimento dessas ligas ainda é recente, muitas das suas propriedades ainda são motivos de investigação, em particular a resistência a oxidação em ambientes fortemente oxidantes. Neste trabalho, quatro novas composições da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ce com EMF e variação da concentração do elemento Cério (Ce) foram elaboradas e seus respectivos comportamento de oxidação caracterizados. No projeto, que se encontra em andamento, serão realizadas técnicas termogravimétricas, microscopia ótica (MO), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com sistema de microanálise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS) e ensaios de dobramento. Até o momento os resultados observados com o aumento da %p de Ce foram: queda nos ganhos de massa, refino de grão e aumento da martensita  $\epsilon$ .

**Palavras-chave:** ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ce, efeito de memória de forma e comportamento de oxidação.

## Introdução

---

O presente trabalho consiste no estudo do comportamento de oxidação das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce) com efeito de memória de forma (EMF). Para que seja possível analisar o processo de oxidação dessas ligas serão utilizadas técnicas termogravimétricas, microscopia ótica (MO), difrações de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com sistema de microanálise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS) e ensaios de dobramento. Busca-se, por meio desse trabalho, caracterizar o processo de oxidação e relatar os efeitos da variação na concentração de Ce tanto no quesito oxidação, como também no EMF.

## Metodologia

---

Os materiais estudados foram quatro ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ce com EMF, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

---

<sup>1</sup> Estudante de Engenharia de Materiais – UFSCar

<sup>2</sup> PHD, Professor Adjunto – Departamento de Engenharia de Materiais (UFSCar)

**Tabela 1 – Composição química nominal das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ce com EMF (% em peso)**

Material	Fe	C	S	Mn	Si	Cr	Ni	Ce
Liga 0	Bal.	0.022	0.016	13.52	4.06	9.53	4.64	0
Liga 1	Bal.	0.022	0.016	13.52	4.06	9.53	4.64	0.03
Liga 2	Bal.	0.022	0.016	13.52	4.06	9.53	4.64	0.15
Liga 3	Bal.	0.022	0.016	13.52	4.06	9.53	4.64	0.50

A liga foi elaborada em um forno de indução em escala de laboratório a partir de matéria prima com pureza elevada. Após a fusão, os lingotes foram homogeneizados a 1100 °C em atmosfera controlada e na sequência laminados a quente no formato de chapas. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 1 h e depois resfriadas em água. Em seguida, foram usinadas amostras cilíndricas com 6 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento, ilustrado na Figura 1a. Posteriormente, as superfícies das amostras foram preparadas com lixas de granulações 240, 400, 600 e 1200. Por fim, foi realizado uma limpeza com acetona para desengordurar as amostras.



**Figura 1 – (a) Chapa da liga com 0,15%Ce usinada para remoção das amostras cilíndricas, (b) Conjunto amostra e cadinho para a oxidação.**

Antes das amostras serem submetidas ao ensaio de oxidação em alta temperatura, as mesmas tiveram suas dimensões medidas por meio de um paquímetro analógico e também foram pesadas em balança analítica de precisão 0,1 mg para futura análise de ganho de massa em função do tempo de oxidação.

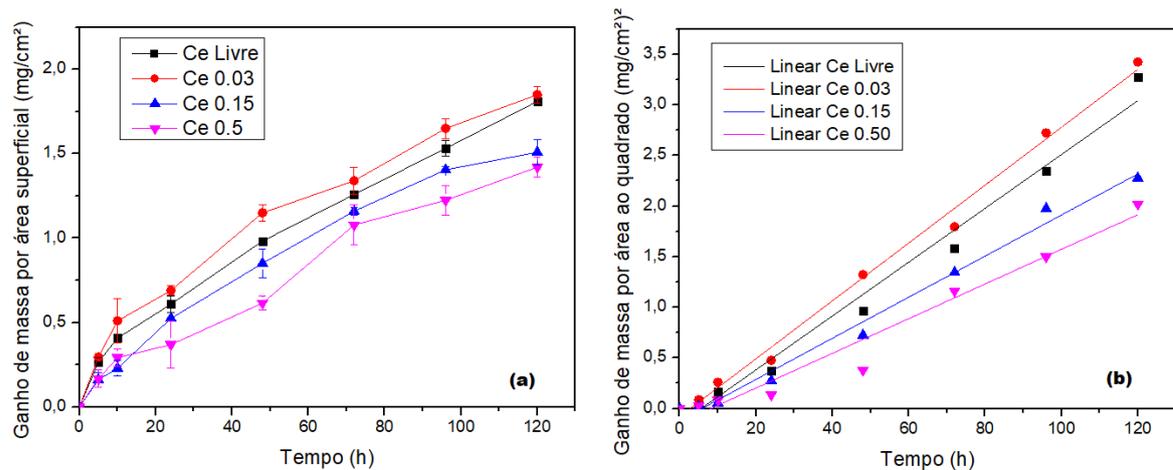
O estudo do comportamento de oxidação a 800 °C das amostras foi realizado em forno elétrico em atmosfera não controlada (condições atmosféricas normais). Os ensaios foram realizados em duplicata em 7 períodos diferentes de tempo: 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Dessa forma, para cada composição foram oxidados 14 cilindros. Os cilindros foram inseridos em cadinhos de alumina para evitar perdas de massa durante a oxidação, conforme representado pela Figura 1b. Após serem retiradas do forno, as amostras foram novamente pesadas para o cálculo da variação de massa e consequentemente construção dos gráficos de ganho de massa por tempo de oxidação.

Para a caracterização estrutural, as amostras foram embutidas a frio em resina Poliéster. Em seguida, tiveram suas superfícies lixadas nas granulações de 240, 400, 600 e 1200 e posteriormente polidas em alumina 1  $\mu m$ .

As amostras solubilizadas de cada composição tiveram sua microestrutura revelada mediante ataque químico com o reagente Villela (5 mL de HCl + 100 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 1 g de ácido pícrico). Por outro lado, as amostras oxidadas sofreram ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, sob uma densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup> em intervalo de tempo de 60 a 90 segundos. As microestruturas das amostras solubilizadas foram observadas por MO utilizando o microscópio Olympus BX41M-LED. Para a captura das imagens foi utilizado o software Infinity Capture. Em contrapartida, as microestruturas das amostras oxidadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), observando a camada de óxido formada, a composição do óxido por EDS e o mapeamento de uma área contendo o óxido e a região empobrecida, sendo utilizado o MEV Philips XL-30 FEG com sistema EDS da marca Bruker. Para determinar as fases presentes nas ligas solubilizadas e nas amostras oxidadas foi realizado análise por DRX. Os difratogramas foram realizados usando um difratômetro de raios X Bruker D8 Advance ECO, operando com radiação K $\alpha$  Cu a 40 KV e 25 mA, com ângulo de varredura (2 $\theta$ ) de 5° a 90° e velocidade de varredura de 2°/min.

## Resultados e discussões

A Figura 2a mostra os ganho de massa das quatro composições estudadas no projeto. Note que com o aumento da concentração de Ce ocorre uma leve queda nos ganho de massa das ligas.



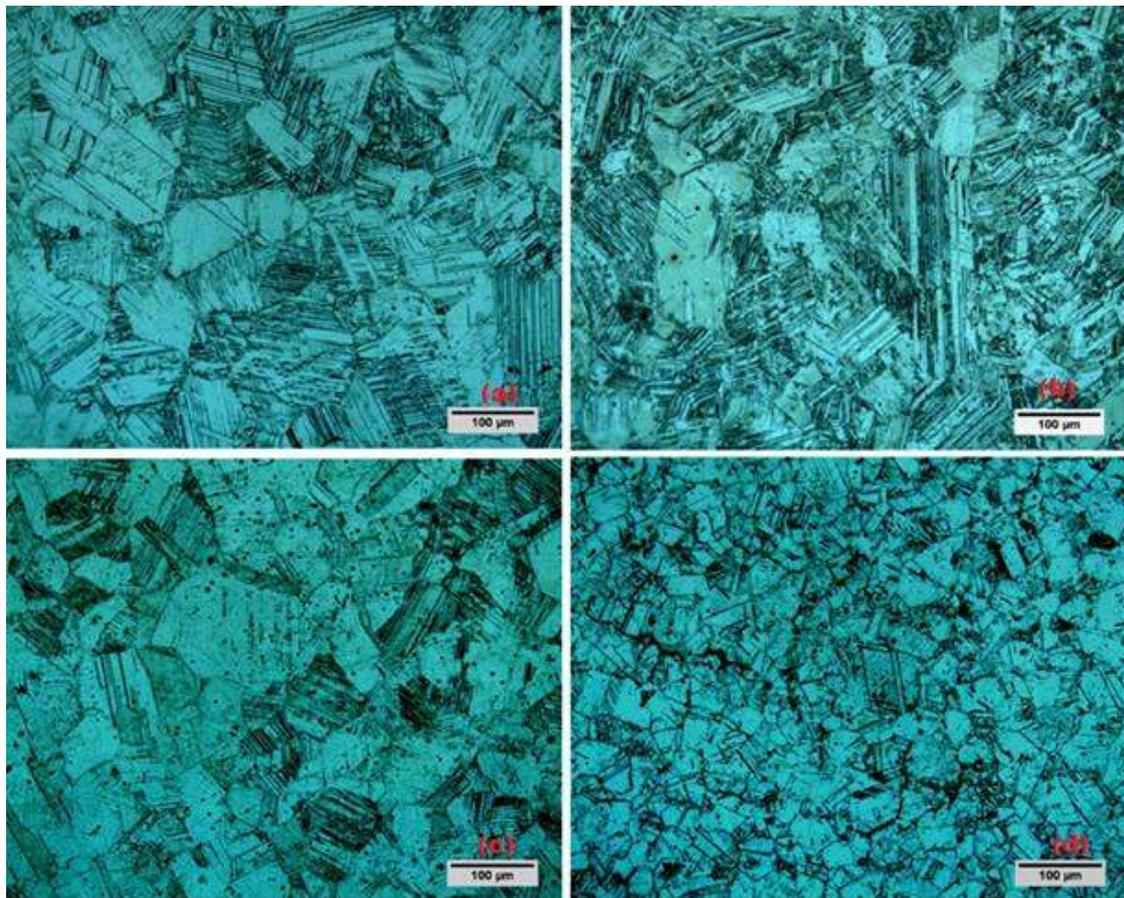
**Figura 2 – (a) ganho de massa em função do tempo de oxidação, (b) ganho de massa ao quadrado em função do tempo de oxidação.**

A Figura 2b ilustra o ganho de massa ao quadrado, onde pode ser visto uma linearização da variação do ganho de massa ao quadrado em função do tempo de oxidação, indicando que o comportamento de oxidação dos materiais estudados obedece a lei parabólica, o que também foi observado por Ma et al (1). Dessa forma, pode se dizer que a película formada é protetora (2). A Tabela 2 mostra os valores de relacionamento linear (R) e as taxas da constante Kp da lei parabólica. Os valores de Kp representam o coeficiente angular de cada reta. Note que o aumento do teor de cério nas ligas provocou queda nas taxas das retas, resultando em um menor ganho de massa.

**Tabela 2 – Valores de R e Kp para as retas da Figura 2b.**

Liga	R <sup>2</sup>	Kp (mg <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> .h)
Ce Livre	0.98141	0.02658
Ce 0.03	0.99304	0.02857
Ce 0.15	0.98706	0.02030
Ce 0.50	0.95799	0.01712

As microestruturas analisadas por MO das amostras solubilizadas estão ilustradas na Figura 3. A microestrutura da liga sem cério (Figura 3a) apresenta grãos maiores e com pouca fração de martensita  $\epsilon$ . Com o aumento do teor de cério (Figuras 3b,c,d) ocorre refinamento na microestrutura, aumento na fração das agulhas de martensita  $\epsilon$  e a formação de óxido de cério (IV), conforme ilustrado pelo DRX na Figura 4.



**Figura 3 – MO das amostras solubilizadas: (a) Ce livre, (b) Ce 0.03 %p, (c) Ce 0.15 %p, (d) Ce 0.5 %p.**

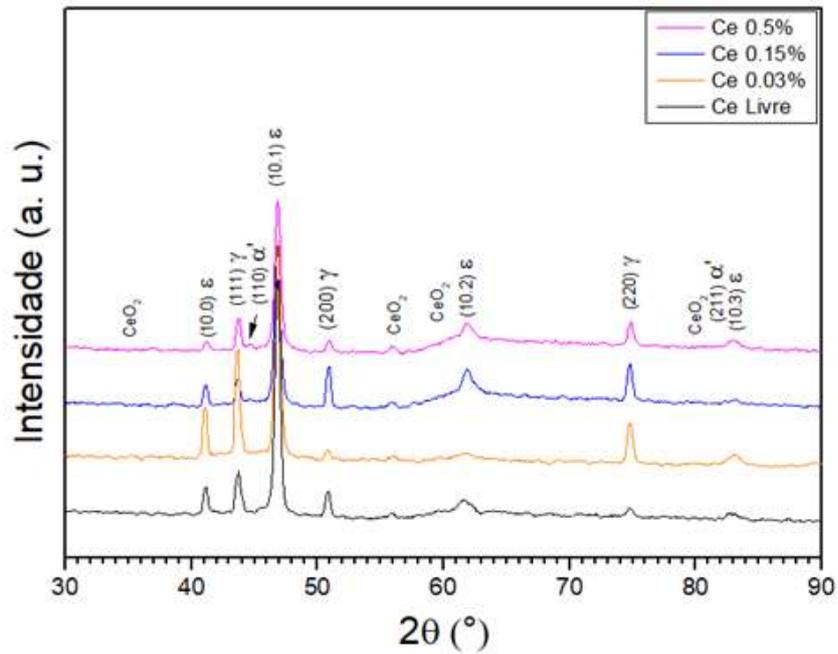


Figura 4 – Difratoograma das espécies solubilizadas.

## Conclusões

- I. A lei de oxidação que rege essas liga é parabólica, como mostrado pela Figura 2b.
- II. As taxas da constante  $K_p$  da lei parabólica (Tabela 2) diminuem com o aumento da concentração de Cério, dessa forma ocorre redução no ganho de massa.
- III. As microscopias da Figura 3 e o DRX da Figura 4 mostram que o aumento no teor de Ce promove refino de grão, formação de óxido de cério (IV) e aumento na fração de martensita  $\epsilon$ .

## 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**, Chengdu, v. 66, p. 581-585, 2013.
- (2) GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 132p.