

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CÉRIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA EM LIGAS Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce)**

Luis Felipe Sverzut Baroni

São Carlos
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CÉRIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA EM LIGAS Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce)**

Luis Felipe Sverzut Baroni

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência Financiadora Parcial: CNPq (Processo 140233/2015-6)

São Carlos
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a:

Rosa Lúcia Sverzut, grande professora, em todos os sentidos, que me ensinou os valores da vida.

Larissa Velloso Portela, pela paciência e carinho durante toda a jornada.

Vanderlei Belmiro Sverzut (*in memoriam*), pelas conversas que me incentivaram e me fizeram ver a grandiosidade da Engenharia de Materiais.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar (2013);

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos (2007)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Luís Felipe Sverzut Baroni, realizada em 03/09/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (UFSCar)

Prof. Dr. José Henrique Alano (FURG)

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFMG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere, pela rica orientação, ideias e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi pela valiosa co-orientação e apoio em diversas etapas do trabalho.

Ao grande amigo Rodrigo Silva, pela amizade, paciência e colaboração durante todo o período, na discussão dos resultados e nas ideias e perspectivas futuras.

Ao Prof. Dr. Tomaz Ishikawa, ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso e ao Prof. Dr. Piter Gargarella pelos valiosos comentários realizados durante o exame de qualificação deste projeto de tese.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão Prof. Munir Rachid: Guilherme Vacchi, Cristie Luis Kugelmeier, Maria Eurenice Rocha Cronemberger, Ícaro Gabriel Rodrigues Santos, Ricardo Marques e Claudio Bezerra Martins Júnior.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar), pela colaboração e por todo conhecimento fornecido para realização desse trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) pela fusão de uma das ligas utilizada neste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do trabalho e pela concessão da bolsa de estudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

As ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni vêm ganhando espaço nos trabalhos de desenvolvimento tecnológico e científico das ligas metálicas com efeito de memória de forma (EMF). A melhoria nas propriedades destas ligas possibilita a utilização de “materiais inteligentes” em novos setores, gerando benefícios para a sociedade. Na engenharia civil, a aplicação destas ligas na protensão de estruturas de concreto aparece como uma oportunidade promissora. Neste contexto, o presente trabalho investiga a adição de cério (Ce) para determinar possíveis benefícios tanto em termos de proteção à corrosão em meio alcalino, quanto no aumento do EMF. As ligas estudadas tiveram adição de 0,18%, 0,42% e 0,96% em peso de Ce e foram comparadas à uma liga padrão sem a adição deste elemento. A caracterização das ligas mostra que o efeito do Ce na microestrutura se dá principalmente pela redução do tamanho de grão e pelo aumento na quantidade e alteração morfológica de partículas de segunda fase. A discussão do trabalho correlaciona as diferenças microestruturais com os resultados eletroquímicos e de EMF. No campo da corrosão, as amostras apresentaram comportamentos passivos análogos em solução de poro sem a presença de cloretos, já quando estes íons foram adicionados, a liga com 0,18% manteve a passividade. As outras amostras apresentaram aumento no valor da corrente de passivação. O potencial de pite e os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) mostram que a adição de 0,18% de Ce mostrou-se suficiente para o aumento da proteção à corrosão, porém insuficiente para a formação de óxidos, sulfetos e intermetálicos que degradam a proteção à corrosão localizada. Em relação à fração de recuperação de forma, houve um aumento em 0,18% e 0,42% com posterior redução em 0,96%. Esta redução é explicada pela formação de partículas de inclusão grosseiras tornando a microestrutura heterogênea e a amostra com 0,42% apresentou o melhor resultado.

Palavras-chave: Ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni; Efeito de memória de forma; Terras-raras; Polarização potenciodinâmica; Espectroscopia de impedância eletroquímica.

INFLUENCE OF CERIUM ON THE CORROSION RESISTANCE AND SHAPE MEMORY EFFECT OF Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce) ALLOYS

ABSTRACT

The interest in scientific and technological development of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys is increasing in the last years. The improvement of key properties of these alloys should enable its use in different applications, such as prestressing concrete structures in civil engineering area. In this context, the present work assesses the cerium (Ce) addition to determine its possible benefits in enhancing both corrosion protection in alkaline media and shape memory effect (SME). The studied experimental alloys were subjected to 0.18%, 0.42% and 0.96% (wt%) of Ce addition, and results were compared to a standard Ce-free alloy. The characterization of such alloys reveals that Ce addition is responsible for a grain size reduction as well as the increase and morphological change in second phase particles. The discussion of the results correlates these microstructural modifications with electrochemical results and SME. Regarding corrosion properties, all samples presented similar passive behaviors in simulated pore solution in absence of chloride ions. When Cl⁻ was added, the sample with 0.18% was the only one to maintain its passivity while other samples showed a major increase in passive corrosion density, indicating a worse stability of the passive film. Pit potential and EIS results showed that the addition of 0.18% of Ce was sufficient to enhance corrosion protection by both changing MnS inclusion morphology and increasing the surface film corrosion protection properties, although it was not high enough to promote oxide, sulfides and intermetallic particles that increases localized corrosion appearance. In terms of shape recovery ratio, an increase in samples with 0.18% and 0.42% of Ce was observed, although there was a reduction in sample with 0.96%. The reduction might be explained by the inhomogeneous microstructure due to the formation of coarse inclusion particles. Finally, the sample with 0.42% presented the best SME results.

Key-Words: Stainless Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys; Shape memory effect; Rare-earth elements; Potentiodynamic polarization; EIS.

PUBLICAÇÕES

- SILVA, R.; BARONI, L.F.S.; SILVA, M.B.R.; AFONSO, C.R.M.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Effect of thermal aging at 475 °C on the properties of lean duplex stainless steel 2101, *Materials Characterization*, vol. 114, pp. 211-217, 2016.
- BARONI, L.F.S.; SILVA, R.S.; VACCHI, ROVERE, C.A.D.; KURI, S.E. Caracterização eletroquímica do filme passivo formado em superfície de uma junta soldada por fricção radial de tubos de aço inoxidável supermartensítico. In: INTERCORR. Anais... Búzios – RJ. Maio, 2016.
- SILVA, R.S.; BARONI, L.F.S.; KUGELMEIER, C.L.; SILVA, M.B.R.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Thermal aging at 475 °C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: Mechanical properties and corrosion behavior, *Corrosion Science*, vol. 116, no. 15, pp. 66-73, 2017.
- BARONI, L.F.S.; SILVA, R.S.; ROVERE, C.A.D.; SORDI, V.L. Influence of Ce in the corrosion properties of iron based shape memory alloys. In: EUROCORR – 20th INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS. Anais... Prague – Czech Republic. Setembro, 2017.
- BARONI, L.F.S.; SILVA, R.S.; VACCHI, G.S.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. Influence of Ce on the corrosion properties of Fe-Mn-Si-based shape memory stainless steel. *Materials Today Communication* 25 (2020) 101649, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101649).
- BARONI, L.F.S.; SILVA, R.S.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. Effects of cerium addition on the microstructure and shape memory effect of FeMnSiCrNi stainless alloy, submetido em 16/11/2020 no periódico *Journal of Materials Engineering and Performance*.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivos Específicos.....	5
2.2 Originalidade.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 As ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni.....	7
3.1.1 Histórico e desenvolvimento das ligas Fe-Mn-Si	7
3.1.2 Efeito dos elementos Mn e Si no efeito de memória de forma	9
3.1.3 Efeito do Cr e Ni na composição química.....	11
3.1.4 Efeito de outros elementos de liga	13
3.2 A transformação $\epsilon \rightarrow \gamma$ e a origem do efeito de memória de forma em ligas Fe-Mn-Si	14
3.2.1 Cristalografia da transformação martensítica	15
3.2.2 Mecanismo de Energia de Falha de Empilhamento	17

3.2.3	Tratamentos termomecânicos e treinamento das ligas com EMF	19
3.2.4	Medidas do EMF.....	20
3.2.4.1	Ensaio de Dobramento.....	20
3.2.4.2	Ensaio de tensão de recuperação vinculada em ciclo térmico	22
3.3	Aplicações de ligas com Efeito de Memória de Forma	24
3.3.1	Aplicação da ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni.....	26
3.3.1.1	Acoplamento de eixos e tubos	27
3.3.1.2	Fixação de trilhos de guindastes e pontes rolantes.....	30
3.3.1.3	Protensão de estruturas de concreto.....	31
3.4	Corrosão nas ligas Fe-Mn-Si	37
3.4.1	Influência da composição química.....	37
3.4.2	A influência da microestrutura	40
3.4.3	Corrosão em concreto e ambientes alcalinos.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	Materiais	49
4.2	Caracterização das ligas.....	51
4.2.1	Análise da composição química	52
4.2.2	Determinação da microestrutura por obtenção de imagens microscópicas.....	52
4.2.3	Difração de raios X	53
4.2.4	Caracterização térmica.....	53
4.3	Ensaio eletroquímicos.....	54
4.3.1	Potencial de circuito aberto (E_{CA})	55
4.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	56
4.3.3	Polarização Potenciodinâmica.....	57
4.4	Ensaio de recuperação de forma	58
4.4.1	Ensaio de dobramento.....	58
4.4.2	Ensaio de Tração em ciclo térmico.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Composição Química.....	63

5.2	Caracterização Microestrutural	63
5.2.1	Microscopia ótica	63
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
5.2.3	Difração de raios X	69
5.3	Caracterização Térmica.....	70
5.4	Ensaio Eletroquímico	72
5.4.1	Potencial de circuito aberto (E_{CA})	72
5.4.2	Polarização potenciodinâmica	74
5.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	82
5.5	Efeito de Memória de Forma.....	91
6	CONCLUSÕES.....	99
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	103
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
	APÊNDICE A	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Valores de EFE para metais alguns metais puros [41] (obtidos por MET), aços inoxidáveis austeníticos [38] e ligas Fe-Mn-Si [29] (obtidos por XRD/LPA).....	17
Tabela 3.2 - Faixa de composição química dos aços CP utilizados para protensão de estruturas de concreto.....	34
Tabela 3.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos através de ensaios de polarização anódica e EIE em liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni (%p) [77].....	42
Tabela 4.1 - Composição química nominal das amostras (% em peso).....	51
Tabela 5.1 - Composição química das amostras fundidas experimentalmente, determinada através de ICP-OES (% em peso).....	63
Tabela 5.2 - Resultado dos tamanhos de grão obtidos por contagem via microscopia ótica.....	65
Tabela 5.3 - Valores das temperaturas de transformação obtidas através de DSC em (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.....	71
Tabela 5.4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de poro na ausência de íons cloreto.	77
Tabela 5.5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de poro na presença de íons cloreto.	77
Tabela 5.6 - Parâmetros de impedância eletroquímica obtidos através do circuito equivalente em ambiente sem a presença de cloretos.	87
Tabela 5.7 - Parâmetros de impedância eletroquímica obtidos através do circuito equivalente em ambiente com a presença de cloretos.	87
Tabela 5.8 - Resultados das frações de efeito de memória de forma de todas as amostras através de ensaio de dobra. As frações totais foram divididas entre as componentes elástica e de memória de forma.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Seção do diagrama de fases Fe-Mn (%p) evidenciando a influência do Mn na transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ [23].	10
Figura 3.2 - Efeito do Mn e Si na magnitude do efeito de memória de forma em ligas Fe-Mn-Si. As regiões demarcadas pelos círculos possuem a mesma fração de recuperação de forma [30].....	11
Figura 3.3 - Efeito do Cr e Mn adicionados à liga Fe-Mn-Si na redução da temperatura de início da transformação martensítica (M_i) [25].	12
Figura 3.4 - Correlação entre orientação das estruturas CFC e HC [42].....	16
Figura 3.5 - Representação esquemática (a) do escorregamento de discordâncias dissociadas em um cristal CFC e (b) do detalhe da dissociação desta discordância em duas parciais de Shockley [41, 44].....	18
Figura 3.6 - Representação esquemática do ensaio de dobramento para cálculo do efeito de memória de forma [35].....	21
Figura 3.7 - Curvas de (a) tensão, (b) deformação e (c) temperatura por tempo obtidas por ensaio de tração com ciclo térmico [53].....	23
Figura 3.8 - Curva de Tensão x Temperatura obtida com ensaio de tração com ciclo térmico [53].	24
Figura 3.9 - Relação entre o custo relativo por quilograma de material e sua recuperação de forma percentual [28].....	26
Figura 3.10 - Diagrama adaptado da análise bibliométrica de publicações e patentes sobre aplicação de "Ligas com Efeito de Memória de Forma" [5].	27
Figura 3.11 - Esquema do processo de acoplamento de tubos em três fases: (a) usinagem do acoplamento, (b) expansão do acoplamento e (c) contração do acoplamento através de aquecimento [61].....	28
Figura 3.12 - Efeito da pré-deformação na tensão de acoplamento [61].....	29
Figura 3.13 - Aplicação de tubos unidos por anel de metal com memória de forma [64].	29
Figura 3.14 - Conexão de trilhos com ligas com EMF (a) vista do esquema de montagem, (b) fixação dos parafusos e (c) eliminação do vão através do aquecimento da placa [64].	31
Figura 3.15 - Pistas de protensão de concreto [67].....	32

Figura 3.16 - Diagramas esquemáticos de (a) Tensão x Deformação e (b) Tensão x Temperatura durante o ensaio de tração com ciclo térmico [54].	35
Figura 3.17 - Resultado de ensaio de perda de massa por imersão em ligas com EMF à base de Fe com diferentes composições em relação ao aço AISI 304 em solução de 3,5% NaCl [74].	38
Figura 3.18 - Curvas de polarização anódica com diferentes composições de ligas com EMF à base de ferro em comparação ao SS 304 [75].	39
Figura 3.19 - Curvas de polarização anódica para uma liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni (%p) com diferentes microestruturas e comparativo com aço inoxidável AISI 304 [77] em solução de 0,5M de H ₂ SO ₄ .	41
Figura 3.20 - Curvas de polarização anódica para liga Fe-20Mn-5Si-10Cr-5Ni-0,7V-0,2N-0,1C contendo precipitados com diferentes tempos de envelhecimento em solução contendo 0,5M de H ₂ SO ₄ [78].	43
Figura 3.21 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O [81].	44
Figura 3.22 - Curvas de polarização anódica para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-V(C) e S500 em soluções sem cloreto de pH=13 (a), 8,4 (b), 4,5 (c) e soluções com 2,8M de cloreto de ph=13 (d), 8,4 (e) e 4,5 (f) [85].	46
Figura 4.1 - Fluxograma com as atividades do projeto.	49
Figura 4.2 - Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios para determinar comportamentos de corrosão.	56
Figura 4.3 - Montagem do ensaio de dobramento em máquina universal de tração.	58
Figura 5.1 - Imagens de microscopia ótica das ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42e (d) Ce-0,96 com indicação da fases presentes e contornos de macla.	64
Figura 5.2 - Imagem das amostras utilizadas para contagem dos tamanhos de grão das ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42e (d) Ce-0,96.	64
Figura 5.3 - Imagens de MEV via elétrons retroespalhados (BSE) com detalhes da microestrutura em (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.	66
Figura 5.4 - Imagens de MEV (BSE) das amostras sem ataque químico evidenciando a diferença na quantidade e morfologia das inclusões nas ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.	67

Figura 5.5 - Inclusões presentes nas amostras contendo Ce (a) Ce-0,18 (b) Ce-0,42 e (c) Ce-0,96. Imagens obtidas por MEV em detector BSE.	68
Figura 5.6 - Espectros de raios X das ligas estudadas com as respectivas fases identificadas no difratograma.	69
Figura 5.7 - Curvas de DSC das ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.	71
Figura 5.8 - Gráfico da variação de E_{CA} em relação ao tempo em soluções (a) com cloretos e (b) sem cloretos.	73
Figura 5.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras em solução de poro na ausência de íons cloreto.	74
Figura 5.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras em solução de poro na presença de íons cloreto.	78
Figura 5.11 - Imagens de MEV (EBSD) da formação de pites nas ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.	80
Figura 5.12 - Detalhe da interação de inclusões com o pite formado na amostra Ce-0,42 com diferentes magnificações em (a) e (b). Imagens obtidas via MEV com detector EBSD.	80
Figura 5.13 - Detalhe da observação de estrutura martensítica no fundo do pite formado na amostra Ce-0 com diferentes magnificações em (a) e (b). Imagens obtidas via MEV com detector EBSD.	81
Figura 5.14 - Gráficos de Nyquist obtidos por EIE das ligas estudadas: (a) sem a presença de cloreto e (b) com a presença de cloreto. As linhas pontilhadas representam os resultados de ajuste das curvas após a modelagem realizada com o CEE.	83
Figura 5.15 - CEE do sistema utilizado para modelamento do sistema e análise quantitativa após realização de EIE.	85
Figura 5.16 - Diagramas de Bode obtidos através de EIE (a) em solução sem cloretos e (b) com a adição de íons cloreto no eletrólito. As linhas pontilhadas representam os resultados de ajuste das curvas após a modelagem realizada com o CEE.	90
Figura 5.17 - Resultados das componentes do efeito de memória de forma e fração total de retorno.	92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES

- a: Parâmetro de linearidade capacitiva
- A_F : Temperatura do final da transformação austenítica
- A_I : Temperatura de início de transformação austenítica
- A_P : Temperatura de pico de transformação austenítica
- BSE: Detector de elétrons retroespalhados
- C_{dl} : Capacitância da dupla camada elétrica
- CEE: Circuito elétrico equivalente
- C_f : Capacitância do filme passivo
- CFC: Estrutura cristalina cúbica de face centrada
- CPE: Elemento de fase constante
- DRX: Difração de raios X
- DSC: Calorimetria diferencial de varredura
- EBSD: Difração de elétrons retroespalhados
- E_{CA} : Potencial de circuito aberto
- E_{corr} : Potencial de corrosão
- EFE: Energia de falha de empilhamento
- EIE: Espectroscopia de impedância eletroquímica
- EMF: Efeito de memória de forma
- E_{pit} : Potencial de pite
- E_{transp} : Potencial transpassivo
- HC: Estrutura cristalina hexagonal compacta
- HREM: Microscopia eletrônica de alta resolução
- i_{corr} : Densidade de corrente de corrosão
- i_{crit} : Densidade de corrente crítica para passivação
- i_{pass} : Densidade de corrente de passivação
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- M_D : Temperatura limite para indução de martensita por deformação
- M_F : Temperatura do final da transformação martensítica
- M_I : Temperatura de início da transformação martensítica
- M_P : Temperatura de pico de transformação martensítica
- Q: Capacitância do elemento de fase constante

Q_f : Capacitância do filme passivo associada a um CPE

Q_{dl} : Capacitância da dupla camada elétrica associada a um CPE

R_{ct} : Resistência à transferência de carga

R_f : Resistência do filme passivo

R_p : Resistência à polarização

R_s : Resistência da solução eletrolítica imposta ao sistema

T_N : Temperatura de transformação magnética (Temperatura de Néel)

TR: Elemento(s) químico(s) da família dos terras-raras

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

XRDLPA: Análise de perfil por linha de difração de raios X

Z: Impedância

Letras gregas

α' : Fase martensítica com estrutura CCC ou TCC

ε : Fase martensítica com estrutura HC

γ : Fase austenítica (CFC)

ω : Frequência

σ : Composto intermetálico formado por Fe-Cr com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC)

δ : Fase ferrítica (CCC)

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existem inúmeras ligas metálicas que apresentam o chamado Efeito de Memória de Forma (EMF), onde um material deformado macroscopicamente em uma determinada temperatura tem a habilidade de recuperar parte da sua forma quando sujeito a determinados estímulos, como aquecimento ou influência de um campo magnético. Este efeito ocorre em ligas que exibem microestrutura austenítica e transformação martensítica induzida por deformação que seja cristalograficamente reversível. Estas características únicas levaram à classe científica a um natural interesse em aprofundar os conhecimentos nestes materiais para expandir sua aplicação em diferentes áreas tecnológicas.

Duas ligas com sistema de recuperação de forma tipicamente utilizadas na indústria são as NiTi e as ligas à base de cobre (Cu). A primeira é a mais consolidada e chega a apresentar até 8% de recuperação de forma, porém seu elevado custo se torna uma barreira para diversas aplicações. Pode ser utilizada desde a aeronáutica, devido à sua resistência à fadiga e à corrosão, até a área médica, pois possui elevada biocompatibilidade [1, 2]. As ligas à base de Cu podem apresentar recuperação de forma da ordem de 5% porém algumas composições possuem algumas desvantagens consideráveis, como a decomposição em duas fases de equilíbrio (α e γ) a 200 °C, alta estabilidade martensítica [3], e o rápido crescimento de grão durante o recozimento que leva à fragilização da liga [4]. Além destes dois sistemas, outras ligas não ferrosas também apresentam EMF, como algumas ligas à base de Ti (Ti-Nb, Ti-Pd e Ti-Au), Co (Co-Al, Co-Ni-Al e Co-Al-Nb) entre outros [5], porém não são tecnologicamente aplicadas industrialmente.

As ligas Fe-Mn-Si fazem parte de outra família de ligas com EMF, e foram desenvolvidas no início da década de 80 por Sato e colaboradores [6]. Cr e Ni são geralmente utilizados para elevar a resistência à corrosão deste material, que passa a ser chamado por alguns autores de aço inoxidável com efeito de memória de forma. A recuperação de forma destas ligas é menor que da NiTi,

chegando a aproximadamente 4%, porém seu custo é expressivamente menor. Além disso, possui uma rota de produção simplificada, similar a de um aço inoxidável convencional.

Uma das aplicações mais recentes para as ligas Fe-Mn-Si é a utilização em construção civil, na forma de vergalhões ou cordoalhas para protensão de elementos estruturais de concreto. O sistema convencional utilizado para introduzir forças compressivas em concreto consiste em tracionar uma barra de aço com o auxílio de macacos hidráulicos, onde após a cura do concreto irão introduzir forças compressivas internas ao elemento estrutural após a liberação da barra e o consequente alívio de tensão, no momento em que ele tende a voltar à forma original. Este sistema permite a construção em larga escala de elementos estruturais lineares, como vigas e estacas utilizadas em grandes construções, principalmente em pontes com grandes vãos livres, edificações e fundações. Nestes casos, o elemento metálico é chamado de armadura ativa.

As ligas com EMF podem substituir o aço convencional eliminando a necessidade de utilização do sistema hidráulico durante a protensão, pois seria necessário apenas aquecer a barra previamente deformada por tração para que ela espontaneamente criasse as tensões de compressão no corpo do concreto. Para que esta aplicação se torne possível, alguns pontos importantes ainda precisam ser esclarecidos, principalmente em relação à resistência à corrosão da liga em meios com alcalinidade similar à do concreto e em meios contendo cloretos. Além disso, a tensão de recuperação de forma deve ser suficiente para aumentar o limite de resistência do concreto aos níveis exigidos para cada componente estrutural.

A introdução de Ce na composição química da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni foi fundamentada no benefício que este elemento promove em relação à corrosão e à microestrutura de aços inoxidáveis. Este benefício se dá através da formação de um filme passivo mais compacto e aderente [7] além da alteração morfológica e composicional de sulfetos de Mn [8]. Além disso, diversos estudos mostram que elementos terras-raras (TR) são responsáveis pela redução da energia de falha de empilhamento (EFE) de ligas da família Fe-Mn-Si [9–12], bem como pelo endurecimento da matriz austenítica. Assim, como

ambos estes efeitos são benéficos ao efeito de memória de forma, a hipótese de que a utilização de Ce nestas ligas tivesse um efeito positivo tanto no EMF quanto na resistência à corrosão foi levantada.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é a determinação da influência da adição de Ce, em um intervalo de 0% a 1%, na resistência à corrosão em solução similar ao ambiente alcalino do concreto na presença de cloretos e na propriedade de recuperação de forma em ligas Fe-14Mn-4Si-9Cr-4Ni-(xCe) (%p).

2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar a microestrutura das ligas estudadas e determinar os efeitos que Ce exerce sobre ela.
- Avaliar o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão das ligas através de ensaios de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Determinar a variação na fração de recuperação de forma e sua tensão de recuperação vinculada com a adição de diferentes teores de Ce.

2.2 Originalidade

O estudo exploratório do comportamento eletroquímico em meio alcalino com a adição de cloretos em diferentes teores de Ce é original, uma vez que não foi localizado na literatura qualquer estudo prévio com este conteúdo. Além disso, a determinação da tensão vinculada ao EMF em ligas à base de Fe contendo Ce representa uma análise original e também não foi identificada em outros estudos já publicados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será realizada uma revisão da literatura mostrando o conhecimento científico na área em que este trabalho de pesquisa se enquadra.

3.1 As ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni

3.1.1 Histórico e desenvolvimento das ligas Fe-Mn-Si

A primeira constatação do fenômeno da pseudoelasticidade foi feita pelo sueco Arne Ölanderem, em 1932 em ligas AuCd, porém os primeiros entendimentos a respeito do efeito de memória de forma foram trazidos por Chang e Read em 1951, onde foi observada a reversão da transformação de fase através de análises metalográfica e de resistividade elétrica. Porém, apenas em 1962 o EMF ganhou interesse científico e comercial, e começou a ser intensivamente estudado nas ligas NiTi [13]. Até hoje esta família de ligas se destaca em relevância comercial, variedade de aplicações e por apresentarem excelente efeito de memória de forma (da ordem de 7 a 8%), superelasticidade, além de boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade [14].

Enami et al. [15] iniciaram os estudos em ligas à base de Fe, com a identificação deste efeito em ligas binárias Fe-18Mn e Fe-30Ni (%p), e propuseram a hipótese de que o EMF se baseava em mecanismos de transformação (austenita- γ \leftrightarrow martensita- ϵ) induzida por deformação abaixo de M_D (temperatura limite para indução de martensita por deformação). Neste mecanismo, a transformação reversa de ϵ induzida por deformação para austenita (fase-mãe), que ocorre em temperaturas acima de A_1 (temperatura de início da transformação austenítica), é responsável pela ocorrência da recuperação de forma [6, 15, 16].

A partir desta hipótese, Sato e colaboradores [6, 17, 18] deram início a uma série de estudos que visavam aprofundar o conhecimento sobre estas ligas,

dentre eles a adição de uma pequena quantidade de Si em monocristais de Fe-30Mn-1Si [6]. Esta modificação na composição química teve o objetivo de suprimir os efeitos da martensita- α' , que reduz o EMF e é inevitável em monocristais de Fe-Mn, Fe-Ni e Fe-Cr-Ni, obtendo assim resultados com elevada recuperação de forma em ensaios de dobramento.

Outra grande contribuição de Sato no desenvolvimento destas ligas foi o estudo da correlação entre a temperatura de transição magnética (Temperatura de Néel, T_N) e a estabilidade da austenita, que influencia diretamente a transformação reversa $\gamma \rightarrow \varepsilon$ [17]. O EMF gerado a partir desta transformação é controlado em grande parte pela diferença de energia livre entre as duas fases. Na austenita, a variação da energia livre com o aumento da temperatura depende da transição do estado antiferromagnético para paramagnético, sendo que esta variação é menor no estado antiferromagnético (abaixo de T_N), uma vez que a entropia é menor neste estado do que no paramagnético [19]. Assim, se T_N estiver acima da temperatura de início da transformação martensítica (M_I), a transformação martensítica termicamente induzida ocorre com menor intensidade, mesmo em baixas temperaturas, visto que com a redução da energia livre abaixo de T_N a força motriz disponível para a transformação é reduzida, fazendo com que ela seja minimizada ou até mesmo suprimida [20]. Esta alteração no comportamento da energia livre é responsável pela estabilização da fase austenítica no estado antiferromagnético.

Posteriormente, o avanço no desenvolvimento de ligas à base do sistema Fe-Mn daria origem a novas classes de materiais que também utilizam propriedades da transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ induzida por deformação para aplicações de engenharia. Os aços TWIP (*twinning induced plasticity*) e TRIP (*transformation induced plasticity*) apresentam alta resistência mecânica associada a um elevado alongamento, sendo amplamente utilizados na indústria automotiva e geralmente possuem composição do tipo Fe-Mn-(Al,Si). No caso dos aços TWIP, o teor de Mn está em torno de 25 %p e atingem um alongamento total de 92% e limite de resistência de 650 MPa [21]. Já os aços TRIP possuem teor de Mn um pouco menor, na ordem de 15 a 20 %p e

relativamente aos aços TWIP apresentam menor alongamento, porém maior resistência mecânica [22].

3.1.2 Efeito dos elementos Mn e Si no efeito de memória de forma

A composição química das ligas Fe-Mn-Si influencia diretamente a magnitude do EMF. A adição de Mn apresenta duas principais influências sobre as propriedades destas ligas, uma no controle da transformação da austenita em martensita (seja com estrutura α' ou ε), e outra na variação das temperaturas M_I e T_N .

A transformação $\gamma \longrightarrow \alpha'$ pode enfraquecer o EMF e seu aparecimento se dá pela baixa quantidade de Mn na composição (abaixo de 10 %p) [23, 24]. Já quando o teor de Mn está entre 10 e 15%, formam-se tanto α' quanto ε , e quando $Mn > 15\%$ tem-se a supressão da formação de α' . A Figura 3.1 mostra a influência da adição de Mn na transformação martensítica em aços baixo carbono. Com isso, tem-se um aumento progressivo no EMF com o aumento do teor de manganês até aproximadamente 20%, pois a partir deste ponto passa a ser deletério para o EMF devido ao aumento na T_N [3].

O Mn também provoca uma redução em M_I . Logo, com o aumento de T_N e a redução de M_I , inicia-se uma condição desfavorável ao EMF, pois a elevada estabilidade da austenita dificulta sua transformação para martensita.

O Si possui efeito apenas na redução de T_N sem influenciar M_I , o que possibilita o controle tanto de T_N quanto de M_I através da combinação dos teores de Mn e Si na composição química da liga [25]. Além disso, o Si possui mais dois efeitos positivos no aumento do EMF: 1) o endurecimento da matriz que irá gerar um aumento no efeito pseudoelástico e conseqüentemente nos campos de tensão de retorno [26, 27] e 2) redução da EFE que irá facilitar a dissociação das discordâncias em parciais de Shockley. Esta dissociação é parte fundamental do mecanismo de retorno de forma e ocorre tipicamente em materiais com estrutura CFC e baixa EFE, como é o caso das ligas Fe-Mn-Si.

Ambos os efeitos mencionados favorecem a transformação reversa $\gamma \rightarrow \varepsilon$ [20, 25, 28, 29] e serão discutidos em detalhes em seções futuras.

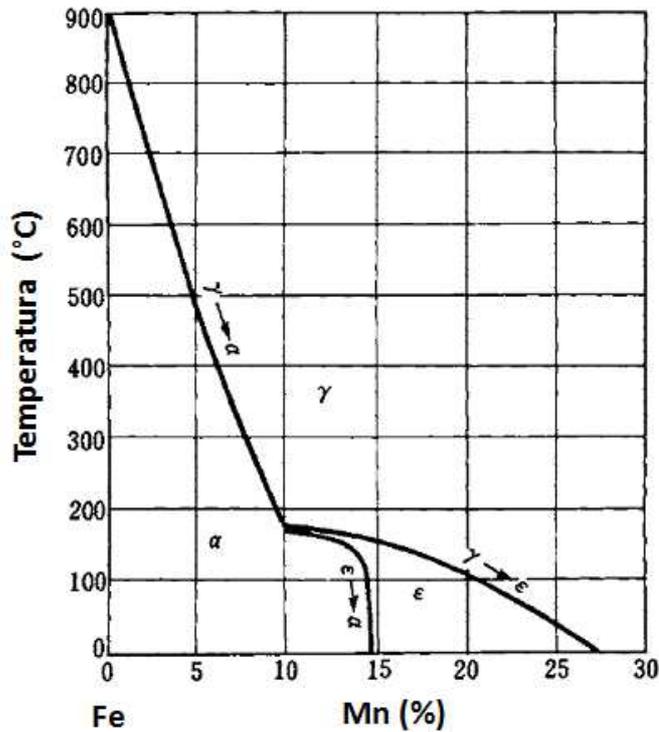


Figura 3.1 - Seção do diagrama de fases Fe-Mn (%p) evidenciando a influência do Mn na transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ [23].

O efeito da combinação de Mn e Si nas ligas Fe-Mn-Si foi apresentado por Otsuka [30], que relataram a magnitude do EMF de ligas policristalinas em função do teor destes elementos. O resultado está apresentado em forma de um diagrama apresentado na Figura 3.2. Nesta figura as regiões demarcadas pelos círculos representam a fração recuperada (em %), onde se verifica que algumas composições apresentaram EMF quase perfeitos, entre 28 e 34 %p de Mn e de 5 a 6 %p de Si. As figuras geométricas indicam que existe uma relação conjunta de Mn e Si nesta propriedade, pois para um mesmo teor de um dos elementos o outro será determinante para o grau de recuperação de forma.

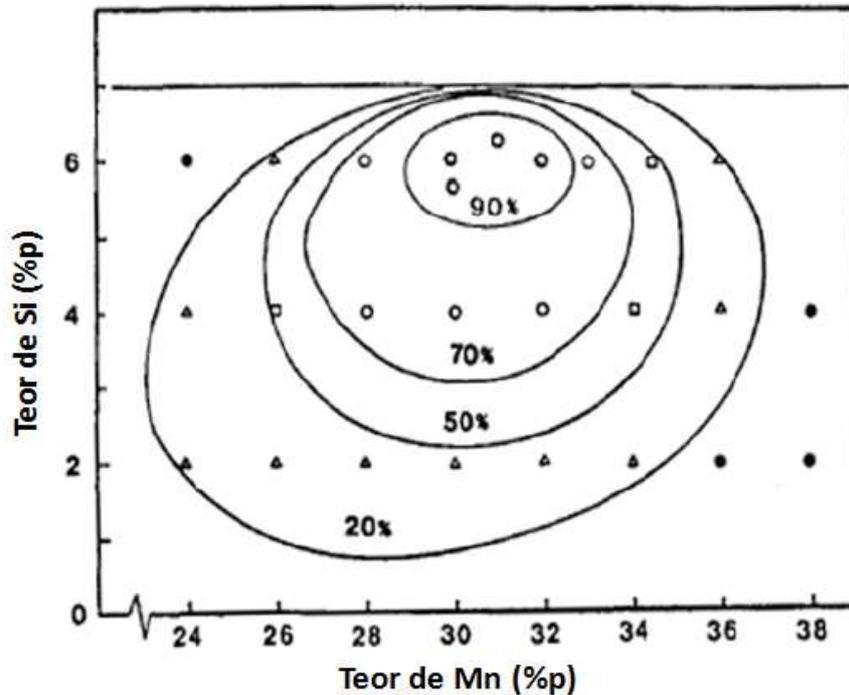


Figura 3.2 - Efeito do Mn e Si na magnitude do efeito de memória de forma em ligas Fe-Mn-Si. As regiões demarcadas pelos círculos possuem a mesma fração de recuperação de forma [30].

3.1.3 Efeito do Cr e Ni na composição química

Com a evolução no desenvolvimento das ligas Fe-Mn-Si, novas aplicações foram surgindo, e com elas a necessidade de melhorar a resistência à corrosão destas ligas. Assim, Cr, Ni, Co e outros elementos de liga foram adicionados à composição, obtendo bons resultados e ligas efetivamente mais resistentes à corrosão e até com melhor EMF [31]. Estas ligas modificadas receberam o nome de *aços inoxidáveis com EMF*, devido à presença dos elementos Cr e Ni.

A adição de Cr afeta diretamente as temperaturas M_I e T_N , e a Figura 3.3 mostra o efeito combinado do Mn e Cr em M_I . Como a adição de Cr reduz a temperatura de início da transformação martensítica, é necessário que haja também a redução do teor de Mn para manter esta temperatura constante ou pouco abaixo da temperatura ambiente [25]. Caso contrário, a temperatura M_I

ficaria muito abaixo da temperatura ambiente, fazendo com que fosse necessária uma tensão de deformação muito alta para que a transformação induzida ocorresse. Por outro lado, a T_N também diminui com a adição de Cr, ou seja, a adição deste elemento tem um efeito benéfico de redução da estabilidade da austenita [25]. Desta forma, a introdução do Cr foi possível a partir do entendimento dos seus efeitos práticos sobre as temperaturas M_I e T_N e da sua relação com o Mn na composição química, possibilitando assim o aumento da resistência à corrosão destas ligas.

Contudo, sabe-se que a adição de Cr pode gerar a formação de fase sigma (σ) em aços inoxidáveis, quando o teor de Cr excede 7 %p. Esta fase é indesejada, pois reduz a tenacidade à fratura do material, sendo prejudicial para suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Para sanar este problema, utilizou-se a mesma estratégia dos aços inoxidáveis, ou seja, a adição de elementos que suprimam a formação de σ (ex. C, N, Ni). Como C e N produzem carbeto e nitreto, respectivamente, que por sua vez irão reduzir a trabalhabilidade da liga, a adição de Ni foi a forma encontrada para impedir o surgimento da fase σ [25].

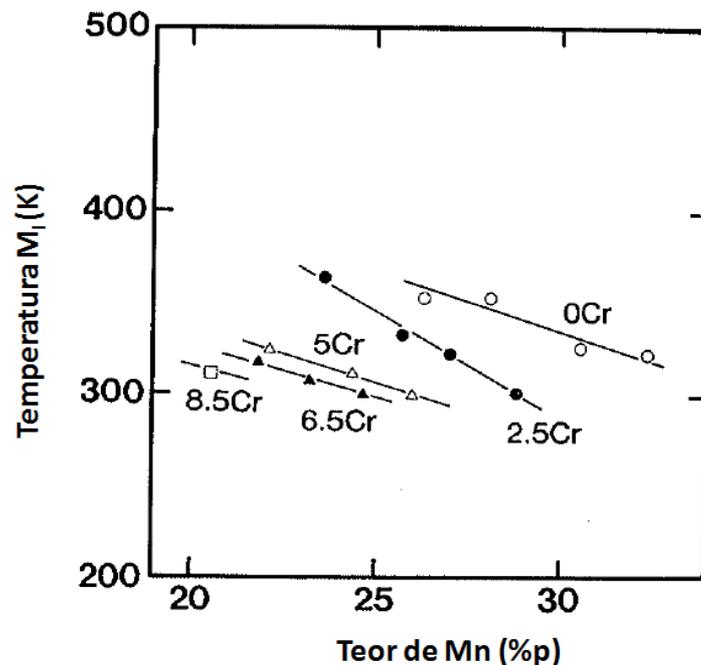


Figura 3.3 - Efeito do Cr e Mn adicionados à liga Fe-Mn-Si na redução da temperatura de início da transformação martensítica (M_I) [25].

3.1.4 Efeito de outros elementos de liga

Outros elementos de liga também são responsáveis por influenciar as propriedades dos metais ferrosos com efeito de memória de forma, e os principais estão listados a seguir:

Carbono: Aumenta o EMF através do endurecimento da matriz, o que gera uma redução na formação de discordâncias permanentes [32]. Porém, Khaled et al. [33] relatam que materiais com teor de carbono na ordem de 0,2 %p apresentam tendência a formarem menor quantidade de martensita- ϵ , e portanto este teor deve ser controlado. Além disso, acima de 1 %p o C pode promover a formação de carbonetos prejudicando a resistência à corrosão.

Nitrogênio: Aumenta a tensão de escoamento da austenita. Acima de 0,4%, promove a formação de nitretos de Si e Cr [3], que são deletérios ao material em relação à trabalhabilidade e podem retirar Cr da matriz reduzindo a resistência à corrosão.

Titânio: O titânio tem papel no refino de grão ferrítico durante o processamento da liga, gerando por consequência o refino dos grãos austeníticos. Além disso, Wang et al. [34] concluíram através de ensaios de dobramento que a fração de recuperação de ligas contendo titânio é maior do que em ligas que não contêm este elemento, pois o refino de grão suprime a relaxação da tensão de recuperação causada pela deformação plástica e pela indução da formação de martensita- ϵ durante o resfriamento.

Cobalto: Possui efeito parecido com o Si em relação às temperaturas de transformação, ou seja, abaixa T_N e não tem influência em M_I . Desta forma, o Co aumenta a faixa de transformação ($\epsilon \rightarrow \gamma$) [35]. De acordo com Miyazaki et al. [36], a alteração no valor de T_N resulta em uma pequena mudança de volume e baixo módulo de elasticidade após a transformação martensítica, o que levaria a uma melhora no EMF.

Cobre: É um elemento austenitizante e melhora a resistência à corrosão sem afetar o EMF. Como ponto negativo, acima de 3% suprime a formação de ϵ prejudicando o trabalho a quente [3].

Terras Raras: Alguns estudos já investigaram o comportamento específico da adição de TR nesta família de ligas. Além disso, o sucesso de sua utilização em aços inoxidáveis e as modificações microestruturais decorrentes de sua adição são indicativos que estes elementos têm grande potencial para esta aplicação. Um estudo realizado por Zhao [12] indica que houve uma grande evolução no EMF de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com a adição de Ce, onde a deformação reversível passou de 4,5% para 6,3%. Os autores creditam essa melhora ao refino de grão e redução da EFE provocada pelo Ce, porém não apresentam comprovações experimentais. Zhou et al. [9] e posteriormente Huang et al. [11] confirmaram esta hipótese através do método de análise de perfil de linhas por difração de raios X (XRD/LPA). Mais detalhes sobre este método pode ser encontrado em [29], [37] e [38]. Além de todos os efeitos mencionados, Wu et al. [20] ainda sugerem que a adição destes elementos também é responsável pela redução de T_N . Até o teor de aproximadamente 0,2 %p, os elementos TR se encontram dissolvidos na matriz austenítica, apesar de ter maior concentração próxima aos contornos de grão, evitando o crescimento de grão e aumentando a dureza da matriz [11]. O efeito de redução da EFE se dará então pelo acúmulo destes elementos nas falhas de empilhamento através do efeito Suzuki, que é a segregação de soluto da matriz para falhas de empilhamento [39, 40].

3.2 A transformação $\varepsilon \rightarrow \gamma$ e a origem do efeito de memória de forma em ligas Fe-Mn-Si

Nas ligas à base de ferro o EMF tem origem na transformação $\varepsilon \rightarrow \gamma$, e ao contrário das ligas não ferrosas que apresentam este efeito, a transformação martensítica é não-termoelástica. Neste tipo de transformação os cristais individuais da fase formada nucleiam e crescem rapidamente até atingirem seu tamanho final, cessando seu crescimento mesmo que a temperatura seja reduzida [35]. Na transformação martensítica termoelástica (responsável pelo elevado EMF na maioria das ligas não-ferrosas) os cristais nucleados crescem com velocidade proporcional à taxa de resfriamento. Esta diferença entre os

tipos de transformação martensítica leva a uma alteração na histerese de transformação, determinada por $A_I - M_I$ (onde A_I é a temperatura de inicia da transformação austenítica), sendo esta maior nas ligas que apresentam transformação não-termoelástica [35]. A magnitude da histerese está diretamente relacionada com a força motriz da transformação, sendo maior quanto maior for a histerese. Como referência de ordens de grandeza, a liga Ni-Ti (termoelástica) possui valor de histerese da ordem de 30 °C, já a liga Fe-Mn-Si (não-termoelástica) está na ordem de 100 °C [2].

A aplicação de carga em materiais que apresentam EMF geram três tipos de deformação:

1. Elástica ou superelástica, que será recuperada na retirada da carga;
2. Deformação reversível no aquecimento, gerada pelo movimento das discordâncias parciais de Shockley;
3. Deformação não recuperável, gerada pelo escorregamento permanente de discordâncias perfeitas sobre planos cristalinos aleatórios da estrutura do material.

Obviamente, o efeito de memória de forma será maior quanto maior a deformação do tipo 2 e menor for a do tipo 3. Yang et al. [16] estudaram a dependência destes três componentes de deformação com relação à pré-deformação e tratamento térmico (têmpera) para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) e concluíram que a deformação reversível por memória de forma aumenta com o aumento da pré-deformação em um grande intervalo de temperatura. Um valor de 5% de memória de forma foi relatado, a partir de uma pré-deformação de 8%, valor considerado bastante elevado por se tratar de uma liga do sistema Fe-Mn-Si.

3.2.1 Cristalografia da transformação martensítica

Em relação à cristalografia da transformação martensítica, a estrutura CFC da austenita (fase mãe) possui algumas similaridades importantes em relação à estrutura HC da martensita (fase filha), que permitirão que a transformação

($\gamma \leftrightarrow \varepsilon$) aconteça de uma maneira específica. Entre as semelhanças, os planos compactos $\{111\}$ da estrutura CFC possuem o mesmo empacotamento do plano basal $\{0001\}$ da estrutura HC, e a diferença entre as duas estruturas está na sequência de empilhamento dos planos atômicos. Enquanto a estrutura CFC possui um empilhamento ABCABCABC... a estrutura HC possui ABABAB..., permitindo que apenas um rearranjo local na sequência do plano $(111)_{\text{CFC}}$ (tornando-se ABCABABCABC...), se torne um embrião para a transformação de fase [41, 42]. Outro ponto que favorece esta alteração no empilhamento, é que a diferença entre a energia livre destas sequências é pequena, e da mesma magnitude da energia de uma falha de empilhamento [42]. A Figura 3.4 mostra esquematicamente esta correlação, que ainda acompanha uma similaridade nas direções $\langle 110 \rangle_{\text{CFC}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{HC}}$ [42].

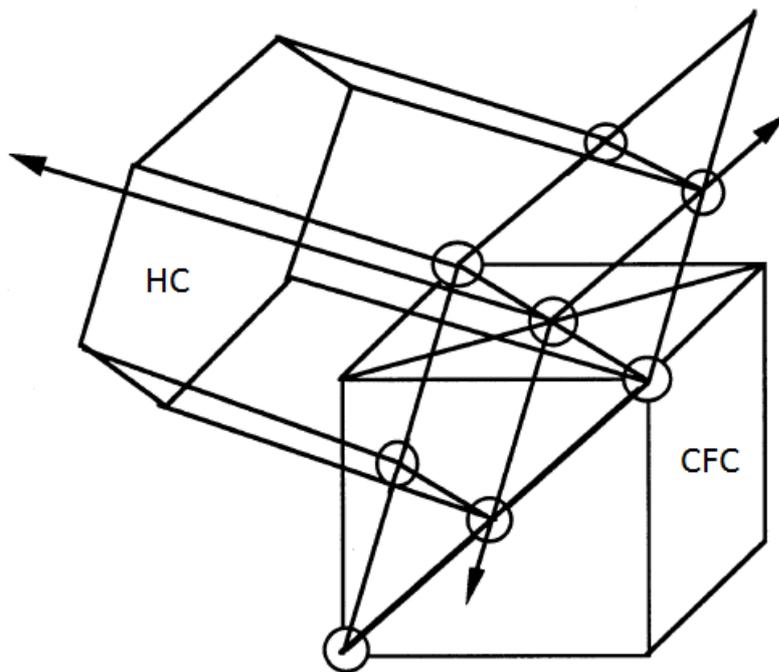


Figura 3.4 - Correlação entre orientação das estruturas CFC e HC [42].

3.2.2 Mecanismo de Energia de Falha de Empilhamento

Sabe-se que as ligas Fe-Mn-Si apresentam baixa EFE (da ordem de 10 ~ 20 mJ/m²) [29], e esta característica, conforme mencionado anteriormente, possibilita a dissociação de uma discordância perfeita em duas parciais de Shockley. A Tabela 3.1 apresenta alguns valores de EFE para metais puros com estrutura CFC [41], e para alguns aços inoxidáveis austeníticos [38], obtidos através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e XRD/LPA, respectivamente.

Tabela 3.1 - Valores de EFE para metais alguns metais puros [41] (obtidos por MET), aços inoxidáveis austeníticos [38] e ligas Fe-Mn-Si [29] (obtidos por XRD/LPA).

METAL PURO	EFE (mJ/m²)
Ag	16
Ni	200
Cu	40
Al	135
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO	EFE (mJ/m²)
AISI 304L (Fe-18Cr-8Ni)	18
AISI 316 (Fe-17Cr-3Ni-2Mo)	78
LIGAS Fe-Mn-Si-(C)	EFE (mJ/m²)
Fe-33Mn-2Si-0,64C	14,7
Fe-31Mn-5Si-0,67C	10,5
Fe-30Mn-9Si-0,79C	6,3

No estudo apresentado por Schramm e Reed [38], os autores discutem diferentes metodologias para a aquisição de valores de EFE, e concluem que os dois métodos citados acima (MET e XRD/LPA) estão satisfatoriamente correlacionados. Mesmo assim, fatores como a composição química e temperatura alteram significativamente este parâmetro, sendo usual utilizá-lo como referência para determinar se o material possui alta EFE ou baixa EFE.

A Figura 3.5 representa a projeção de um plano da família $\{111\}$ de uma célula CFC, onde é possível verificar a dissociação de uma discordância que se movimenta no cristal. O vetor b_1 , representado por $\frac{a}{2} [10\bar{1}]$, quando tem sua origem em um átomo localizado na quina do cubo da célula unitária, se direciona ao seu vizinho localizado no centro da face. Este átomo (posicionado em B) se localiza sobre um átomo da primeira camada (plano A), e sua movimentação seria mais fácil se o caminho seguido fosse $B \rightarrow C \rightarrow B$, através dos vetores b_2 e b_3 representados por $\frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}]$ e $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$ respectivamente [41]. Assim, a reação de dissociação pode ser descrita da seguinte forma:

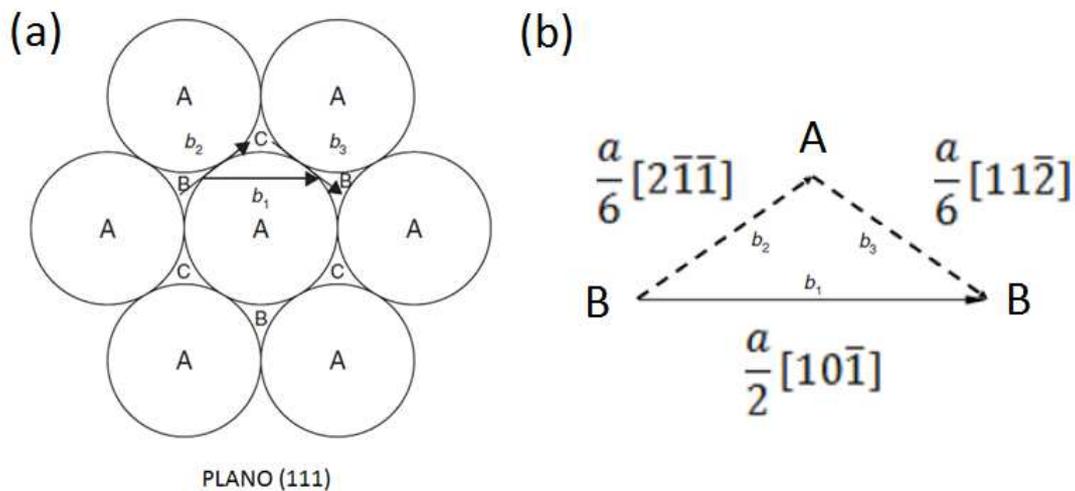
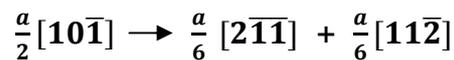


Figura 3.5 - Representação esquemática (a) do escorregamento de discordâncias dissociadas em um cristal CFC e (b) do detalhe da dissociação desta discordância em duas parciais de Shockley [41, 44].

As duas discordâncias parciais são denominadas *discordâncias parciais de Shockley*. Quando uma das duas discordâncias da reação descrita acima (ex. $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$) escorrega entre os planos B e C, todo o cristal acima do plano de escorregamento será deslocado em $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$, e assim os átomos na posição C irão se posicionar em A, os átomos de A se deslocarão para B e os de B para

C [35, 42]. Desta maneira, será formada localmente a falha de empilhamento que dará origem a uma célula HC que atuará como embrião para uma placa de martensita. Quando as discordâncias parciais de Shockley estão presentes a cada dois planos da estrutura CFC, tem-se a formação de um volume com estrutura HC [43].

3.2.3 Tratamentos termomecânicos e treinamento das ligas com EMF

Os tratamentos termomecânicos cíclicos são utilizados para melhorar a resposta do material em termos de recuperação de forma em metais com transformação martensítica não-termoelástica, e são chamados de *treinamento*. Este procedimento envolve a aplicação de ciclos de formação de martensita induzida por deformação e o subsequente aquecimento para a recuperação de forma através da transformação reversa. Estes ciclos são capazes de tornar o material até 100% recuperável [30], porém encarece consideravelmente o processo de produção, o que inviabilizaria a utilização destas ligas na substituição direta do nitinol.

Ogawa et al. [45] através de microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) reportaram que a relação entre o treinamento das ligas e a melhora no EMF está vinculada à formação de estruturas lamelares nanométricas, preferencialmente em bandas ou domínios, das fases CFC e HC que são formadas devido aos tratamentos termomecânicos. Estes domínios não foram encontrados em materiais que não sofreram tais tratamentos. Peng et al. [46] levantaram a hipótese de que finas placas de martensita de diferentes orientações, ao colidirem umas com as outras, são responsáveis pela deformação plástica do material, e por terem um efeito de relaxação de tensão, acabam reduzindo a reversibilidade de forma do corpo. Por isso a geração de martensita em bandas ou domínios, que reduz este tipo de colisão, é responsável por aumentar o EMF. Além deste efeito, o treinamento produz falhas de empilhamento distribuídas de maneira mais uniforme nos planos

{111} antes da deformação. Com isto, a martensita induzida pela deformação é formada sobre estes núcleos, auxiliando o seu crescimento em domínios [46].

Sobre os treinamentos, Kajiwara [47] relaciona o melhoramento do EMF não aos domínios e falhas de empilhamento, mas sim à baixa espessura das placas de martensita e principalmente à distribuição de espessura das placas na microestrutura do material. Estudos realizados pelos autores mostram que as bandas de martensita se formam na ordem de 100-200 nm, e observações em HREM revelaram que estas bandas são formadas por placas de 1-10 nm de espessura [45, 48].

3.2.4 Medidas do EMF

Existem algumas maneiras de avaliar o EMF de ligas metálicas. Entre os mais utilizados, podemos citar o ensaio de dobramento e o ensaio de tensão de recuperação vinculada em ciclo térmico. Ambos estão descritos nas próximas seções.

3.2.4.1 Ensaio de Dobramento

O ensaio mais utilizado para a determinação da recuperação de forma de uma liga que apresenta EMF é o ensaio de dobramento, devido ao seu baixo custo, baixa complexidade e rapidez para obtenção dos resultados. Neste método, um fio ou chapa da liga metálica é dobrado sobre um rolete com diâmetro conhecido, e após o aquecimento, sua taxa de recuperação é calculada em relação à deformação previamente aplicada. Uma vista esquemática do ensaio está representada na Figura 3.6.

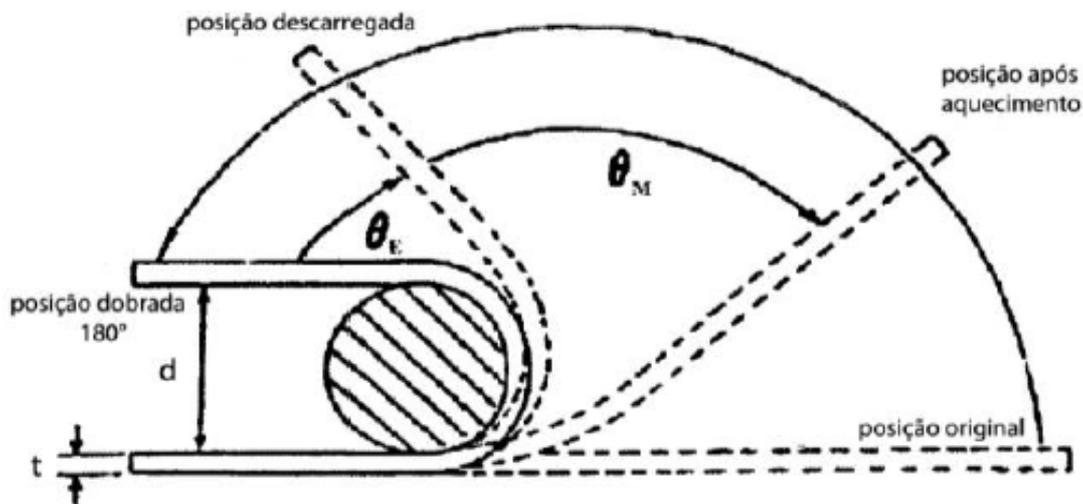


Figura 3.6 - Representação esquemática do ensaio de dobramento para cálculo do efeito de memória de forma [35].

Nas Equações 3.1, 3.2 e 3.3 temos que ε é a deformação (%), t o diâmetro do fio (mm), d o diâmetro do rolete (mm), θ_E o ângulo medido após o dobramento considerando a recuperação elástica intrínseca do material ($^\circ$), θ_M o ângulo medido após a recuperação de forma ($^\circ$), f_{EL} é a fração recuperada devido ao efeito elástico e f_{MF} é a fração recuperada devido ao efeito de memória de forma. A fração recuperada total (f_{TOTAL}) é a somatória de f_{EL} e f_{MF} .

Grande parte dos autores que reportam dados sobre recuperação de forma em ligas metálicas utiliza este método ou alguma de suas variações [12, 16, 27, 42, 47, 49–52]. Geralmente é utilizado quando o estudo tem a intenção de mostrar a influência de alguma variável no EMF em uma liga estabelecida (inclusão ou alteração de teor de elemento de liga, tratamento térmico, treinamento, temperatura de pré-deformação, etc.).

$$\varepsilon = \frac{t}{d} \quad (3.1)$$

$$f_{MF} = \frac{\theta_M}{(180^\circ - \theta_E)} \quad (3.2)$$

$$f_{EL} = \frac{\theta_E}{180^\circ} \quad (3.3)$$

3.2.4.2 Ensaio de tensão de recuperação vinculada em ciclo térmico

Para este ensaio, utiliza-se uma máquina universal de ensaio mecânico acoplada a um forno ou estufa. Um corpo de prova deve ser deformado em tração em temperatura abaixo de M_D (geralmente entre 2% e 4%) para a formação de martensita induzida por deformação, e então a carga é retirada deixando-se uma pequena tensão residual para que se garanta a anulação da força de compressão que será exercida devido à expansão térmica no aquecimento do material e do sistema de garras do equipamento. A deformação deverá ser mantida constante deste ponto até o fim do ensaio.

Tem-se início então o aumento da temperatura, a partir da ambiente até um valor pré-definido acima de A_F . Após o encharque do corpo de prova na temperatura final, a temperatura é reduzida à ambiente, completando o ciclo térmico. A tensão registrada pelo equipamento após o completo resfriamento da amostra é considerada a tensão de recuperação vinculada ao material.

A Figura 3.7 (a), (b) e (c) mostra os gráficos obtidos após o ciclo térmico, com o comportamento da tensão, deformação e temperatura, respectivamente, ao longo do tempo de ensaio em uma liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-1(V,C) (%p). Em (a), observa-se no início (ponto 1) a aplicação da tensão inicial de aproximadamente 40 MPa, e a deformação resultante foi mantida constante ao longo do ensaio.

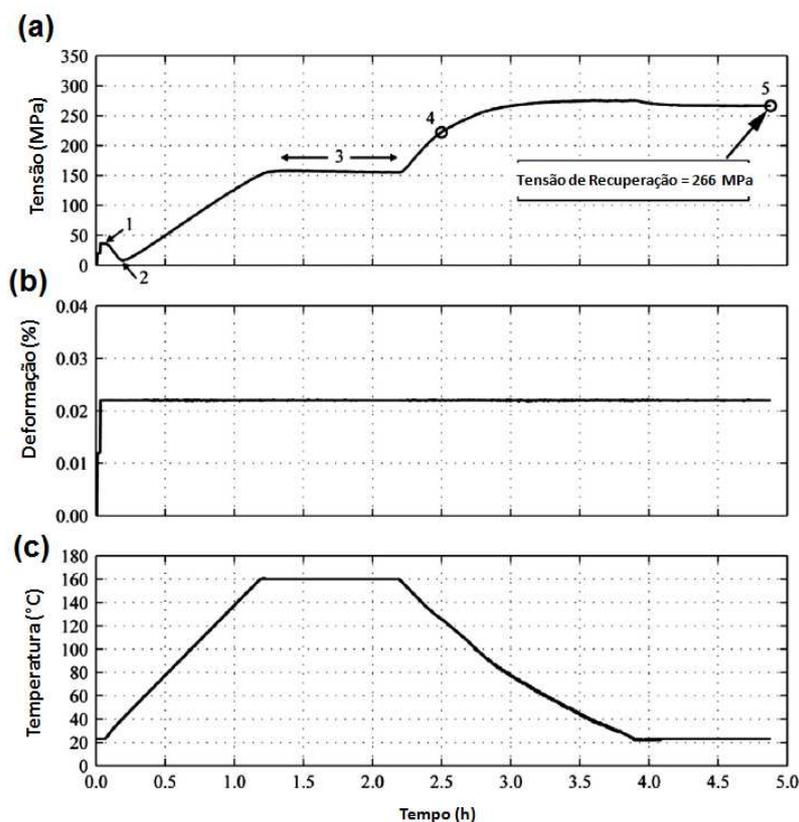


Figura 3.7 - Curvas de (a) tensão, (b) deformação e (c) temperatura por tempo obtidas por ensaio de tração com ciclo térmico [53].

Uma forma de apresentação dos resultados mais utilizada, que traz informações sobre o comportamento da liga durante o ensaio, é apresentada na Figura 3.8. A queda na tensão observada entre os pontos 1 e 2 se deve à expansão térmica do corpo de prova com o início do aquecimento. Entre os pontos 2 e 3 a recuperação de forma aumenta devido à transformação reversa ($\varepsilon \rightarrow \gamma$), e acima de 65 °C se sobressai em relação à expansão térmica. A partir do ponto 3 o aumento da tensão se deve à contração do corpo de prova ocasionado pelo resfriamento, e nota-se que a inclinação deste trecho é paralela ao trecho entre os pontos 1 e 2, indicando coerência em relação ao coeficiente de expansão térmica do material. Neste caso a tensão de recuperação vinculada foi de 266 MPa.

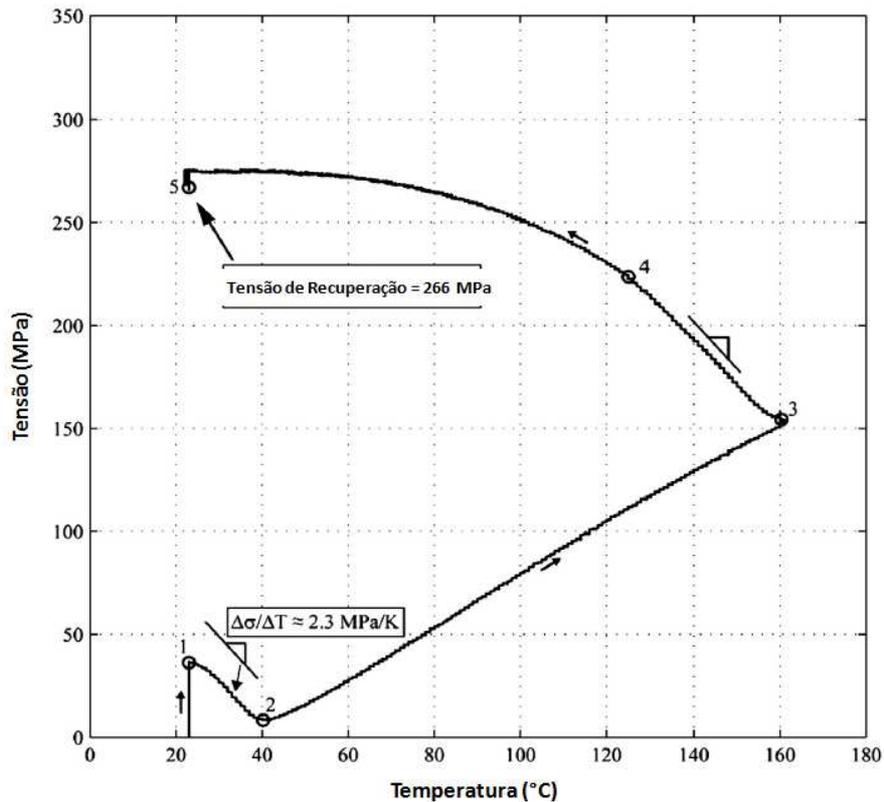


Figura 3.8 - Curva de Tensão x Temperatura obtida com ensaio de tração com ciclo térmico [53].

Este tipo de ensaio é utilizado principalmente para aplicações relacionadas à engenharia civil, uma vez que a força exercida pela armadura no interior do concreto está diretamente relacionada com a tensão de recuperação vinculada. Atualmente o *Laboratório Federal de Ciência dos Materiais e Tecnologia da Suíça* (EMPA) desenvolve os principais trabalhos relativos a esta aplicação, e conseqüentemente possui vasta experiência em ensaios desta natureza [53–59].

3.3 Aplicações de ligas com Efeito de Memória de Forma

O interesse comercial em ligas com EMF se intensifica no momento em que dois fatores estão presentes: uma quantidade significativa de recuperação de deformação e uma elevada tensão de recuperação de forma. O desenvolvimento de novas composições e o avanço no conhecimento dos

mecanismos de indução de martensita por deformação estão rapidamente permitindo que estes dois fatores estejam presentes em todas as famílias de materiais metálicos que apresentam EMF.

De uma maneira geral, a demanda por estas ligas para aplicações práticas e de engenharia tem aumentado em diversos campos, tais como: aplicações industriais, construção civil, automotiva, aeroespacial, atuadores, robótica e biomédica. Apesar das ligas NiTi se destacarem pela elevada recuperação de forma, o alto valor agregado e sua complexidade de processamento faz com que seu uso massivo em determinadas áreas seja impossibilitado. Por outro lado, apesar de apresentarem menor EMF, as ligas Fe-Mn-Si são comercializadas por um custo mais baixo, fazendo com que o trabalho de seleção de materiais seja essencial para a elaboração de projetos que necessitem a utilização de recuperação de forma. A Figura 3.9 apresenta o gráfico do custo relativo por quilograma do material em relação à sua recuperação de forma (em %) [28]. Observa-se que as ligas NiTi custam até 30 vezes mais que as ligas à base de Fe-Mn-Si, e as ligas de Cu se encontram em uma posição intermediária. Quando se aplicam processos termomecânicos às ligas, elas melhoram o EMF com o incremento considerável de custo de produção. Os fundidos e recozidos se destacam pois possuem elevado EMF com baixo custo relativo.

Uma análise bibliométrica relativa às áreas de aplicação de ligas metálicas com EMF foi realizada por Jani et al. [5] em 2013. As palavras-chave utilizadas foram “Shape & Memory & Alloy” utilizando as bases de dados SCOPUS e USPTO, relativo à publicação de artigos e deposição de patentes, respectivamente. A Figura 3.10 mostra os resultados bibliométricos em forma de um diagrama adaptado. Os resultados indicam que 61% das patentes sobre este tema estão concentradas na área biomédica, 5% na aeroespacial, 3% em robótica, 2% em automotiva e 29% em outras áreas. Já em relação às publicações, 88% está classificada como “Outros”, pois a grande maioria dos artigos não diz respeito à aplicação, mas sim ao desenvolvimento científico destas ligas.

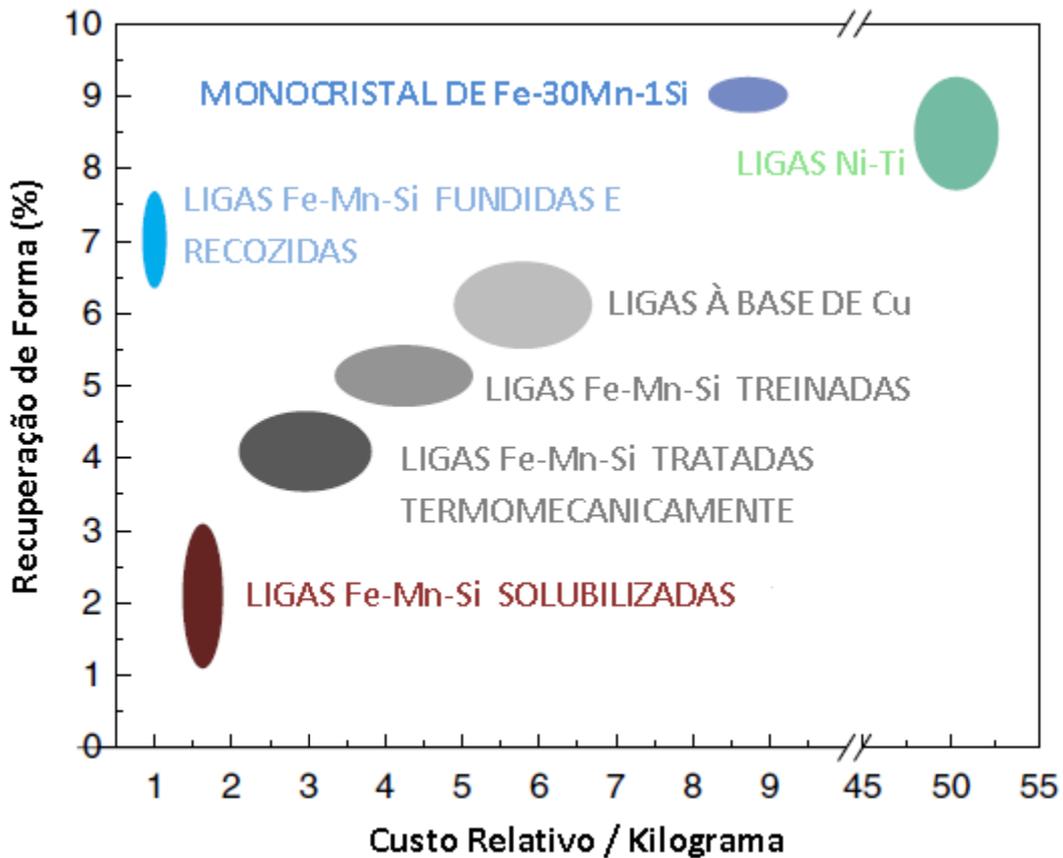


Figura 3.9 - Relação entre o custo relativo por quilograma de material e sua recuperação de forma percentual [28].

3.3.1 Aplicação das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni

Conforme mencionado anteriormente, o EMF das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni é da ordem de 4%, o que limita sua aplicação onde elevados valores são exigidos. Porém em determinados casos, estes valores atendem aos requisitos da aplicação, e aliado ao elevado limite de resistência e à boa resistência à corrosão, estes materiais podem ser utilizados de forma satisfatória.

Desta forma, existem três principais aplicações para estas ligas: 1) acoplamento de eixos e tubos; 2) fixação de trilhos de guindaste e 3) pontes rolantes e protensão de estruturas de concreto em construções civil. Estas aplicações serão detalhadas nas seções subsequentes.

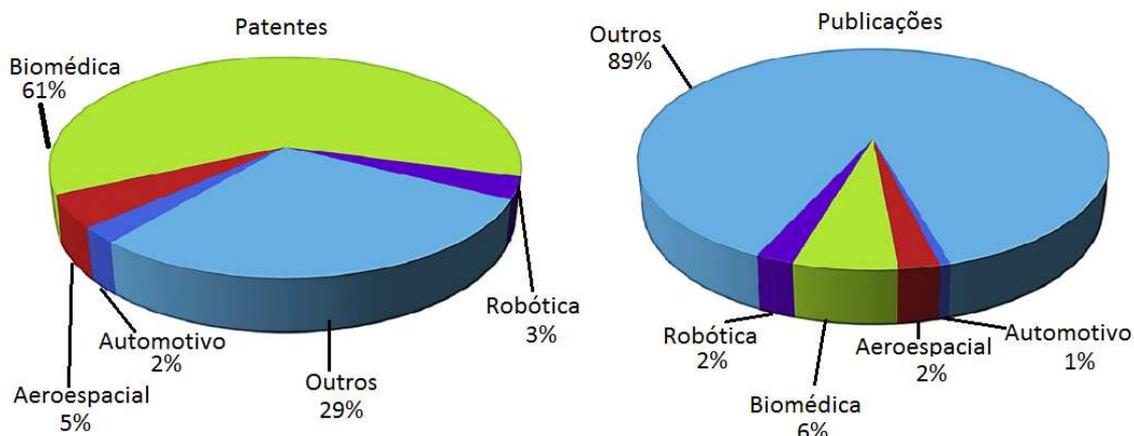


Figura 3.10 - Diagrama adaptado da análise bibliométrica de publicações e patentes sobre aplicação de "Ligas com Efeito de Memória de Forma" [5].

3.3.1.1 Acoplamento de eixos e tubos

A utilização de ligas Fe-Mn-Si para acoplamento de peças possui registros que datam da década de 70, e é uma das aplicações mais promissoras para esta família de ligas. As vantagens nesta aplicação sobre o nitinol, além do custo expressivamente mais baixo, são suas propriedades mecânicas (resistência, absorção de vibração e resistência à fluência) e características metalúrgicas (ductilidade, soldabilidade, fundibilidade e trabalhabilidade) [60]. O processo de acoplamento envolve a usinagem de um anel com diâmetro interno menor que o diâmetro externo dos tubos ou eixos a serem acoplados. Este anel é expandido radialmente, até que seu diâmetro interno se iguale ou seja levemente maior que o diâmetro externo das peças a serem acopladas. Após o aquecimento do anel, o raio irá retonar ao menor diâmetro (previamente "memorizado") exercendo uma força sobre a junta. A Figura 3.11 ilustra esquematicamente o processo descrito. Para que o acoplamento aconteça de forma satisfatória, a força de conexão, que determina a pressão e a carga mecânica sobre o tubo, é a principal característica a ser controlada. Dai et al. [61] realizaram um estudo sobre a influência da pré-deformação do anel na

força de acoplamento. A Figura 3.12 mostra que esta força aumenta com o aumento da pré-deformação, principalmente em valores acima de 1,5%.

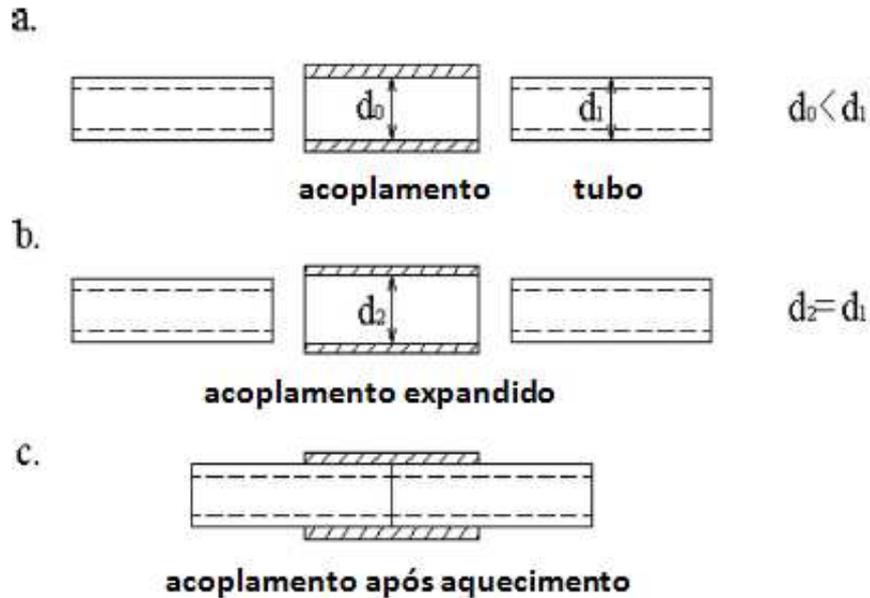


Figura 3.11 - Esquema do processo de acoplamento de tubos em três fases: (a) usinagem do acoplamento, (b) expansão do acoplamento e (c) contração do acoplamento através de aquecimento [61].

A comercialização em massa deste dispositivo fabricado por rotas convencionais de processamento não se deu por dois principais motivos: existe a necessidade de treinamento das peças, encarecendo o produto; e a tolerância dimensional após o treinamento é de difícil controle, e não é compatível com a necessidade que a aplicação exige. Assim, novos processamentos estão sendo propostos com base em estudos científicos para que esta aplicação se desenvolva comercialmente. Mais informação sobre novos desenvolvimentos pode ser obtida em [60, 62, 63]. A Figura 3.13 apresenta um tubo sendo acoplado com utilização de um anel produzido com liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni.

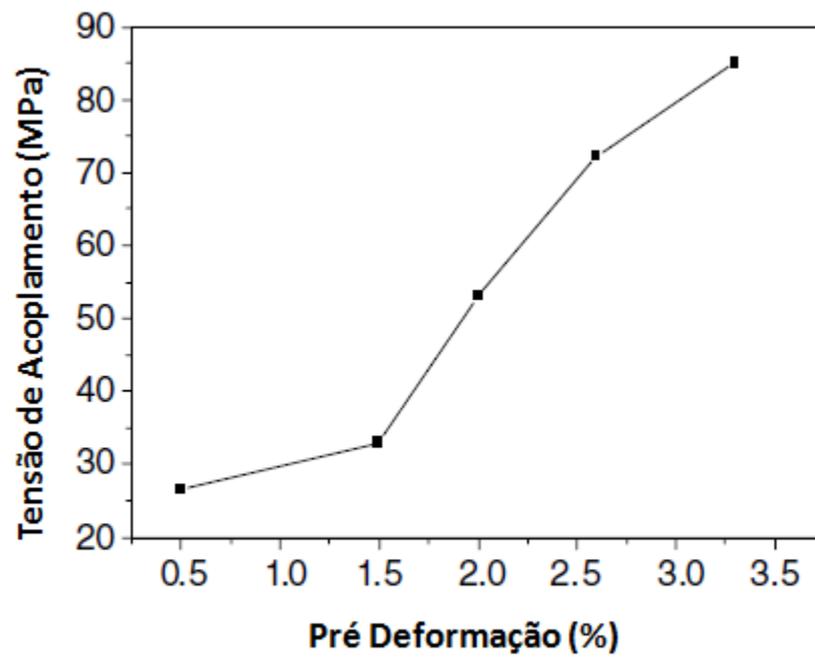


Figura 3.12 - Efeito da pré-deformação na tensão de acoplamento [61].



Figura 3.13 - Aplicação de tubos unidos por anel de metal com memória de forma [64].

3.3.1.2 Fixação de trilhos de guindastes e pontes rolantes

Esta aplicação foi proposta por Maruyama et al. [65], utilizando a liga Fe-Mn-Si-Cr, e faz parte do desenvolvimento de um produto da empresa *Awaji Materia Co.*, uma grande produtora de conexões de tubos japonesa. Este estudo englobou diversos experimentos para que fosse feita a certificação e implementação deste produto pela empresa, como o cálculo da tensão da grua sobre os trilhos, a determinação da tensão vinculada com o retorno de forma, determinação das forças compressivas atuantes após o aquecimento das placas, ensaios de fadiga e determinação da geometria ideal das placas para cada tipo de trilho.

O sistema de fixação convencional dos trilhos consiste em conectar duas placas de aço carbono, uma em cada lado do trilho, na junção entre dois segmentos distintos. Para este acoplamento, os segmentos são forçados de topo um contra o outro e então fixados externamente pelas placas de aço, evitando a formação de um vão entre eles. Uma vista explodida do esquema desta montagem pode ser observado na Figura 3.14 (a). Contudo, durante a operação dos equipamentos pesados, pode haver a separação dos segmentos de trilho, que podem ser danificados pela formação de trincas, dentes ou lascas dentro deste vão [64].

Para eliminar este problema, seria necessária a aplicação de uma força de compressão constante para que o vão não se forme, o que pode ser conseguido através da substituição da chapa de aço por uma que apresente EMF. Para isto, a tensão de recuperação obtida após o aquecimento da placa deve ser superior à tensão criada durante a operação da grua sobre os trilhos [Figura 3.14 (c)].

Esta aplicação está sendo comercializada em escala industrial desde 2004, e as placas são aquecidas diretamente através de chama até uma temperatura de aproximadamente 250 °C. O próximo passo para o avanço desta tecnologia é o aumento da resistência mecânica da liga, para que sua dimensão possa ser reduzida e conseqüentemente seu custo baixe [65]. Segundo Maruyama, o custo da liga Fe-Mn-Si-Cr ainda é maior que a do aço inoxidável, e esta

redução originaria um atrativo maior para a ampliação da comercialização desta solução.

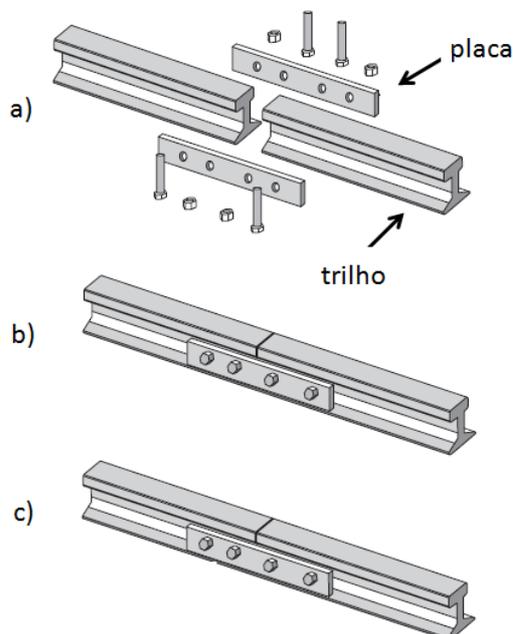


Figura 3.14 - Conexão de trilhos com ligas com EMF (a) vista do esquema de montagem, (b) fixação dos parafusos e (c) eliminação do vão através do aquecimento da placa [64].

3.3.1.3 Protensão de estruturas de concreto

A utilização de ligas com EMF em construção civil não envolve apenas a protensão de concreto. Estas ligas também são utilizadas como sistema de amortecimento e dissipação de energia para terremotos, atuadores (molas de alta resistência) e até mesmo sensores [66].

Antes da introdução de Cr e Ni na composição das ligas Fe-Mn-Si, o elevado valor de M_f era um limitante para sua utilização em construção civil. Isto ocorre pois a austenita deve ser estável em temperatura ambiente após a transformação reversa ($\epsilon \rightarrow \gamma$), caso contrário ela seria novamente transformada em martensita (induzida termicamente), o que seria deletério para suas propriedades uma vez que perderia ductilidade. Com o surgimento das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni o valor de M_f foi drasticamente reduzido a valores muito

abaixo da temperatura ambiente. O tensionamento de estruturas, por sua vez, depende apenas da aplicação de tensão em uma direção, e aliado à elevada histerese e alta resistência mecânica e à corrosão, as ligas à base de ferro se tornam a melhor opção para esta aplicação.

A protensão de estruturas de concreto pode ser realizada de algumas maneiras diferentes. A Figura 3.15 apresenta alguns tipos de pistas para aplicação de protensão em estruturas.

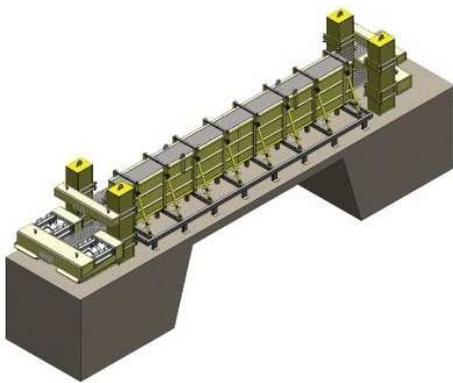


Figura 3.15 - Pistas de protensão de concreto [67].

São basicamente três sistemas utilizados para criar tensões prévias em estruturas de concreto [68]:

- Protensão com aderência inicial: neste sistema, o pré-alongamento da armadura é feito antes do lançamento do concreto, com o auxílio de macacos hidráulicos, em pistas especiais de concretagem. Após o suficiente ganho de resistência do concreto, os fios ou cordoalhas são liberados, e a ancoragem da armadura no concreto é feita exclusivamente por aderência, e assim, é transferida a força de protensão.
- Protensão com aderência posterior: o pré-alongamento é realizado após o endurecimento do concreto, e portanto, a própria cabeceira do elemento estrutural é utilizado como apoio para tal. Neste caso

uma pista de protensão não é necessária, o que permite que a estrutura seja protendida no próprio canteiro de obras no local de sua implementação. Na produção das vigas para este sistema, são colocadas bainhas de aço em seu interior durante a cura, que irá gerar um canal pelo qual a armadura será introduzida posteriormente. A armadura também deverá ser alongada por macaco hidráulico, e a ancoragem é feita em sua extremidade. A aderência entre cabo e bainha é feita pela injeção de calda de cimento no interior da bainha.

- Protensão sem aderência: Processo muito similar ao realizado na aderência posterior, com a introdução da armadura sendo realizada após o endurecimento da estrutura. A diferença neste caso é que não existe a injeção de calda de cimento após a fixação da armadura após sua fixação na cabeceira. A protensão se dará apenas em pontos localizados.

Em teoria, as ligas com EMF podem ser utilizadas em todas elas, visto que a tensão exercida sobre a estrutura em todos os casos provém do retorno da deformação de uma barra de aço. Porém suas propriedades tecnológicas se destacam principalmente quando existe aderência inicial, e neste caso seria encontrado o maior ganho de processo.

O material utilizado atualmente para o sistema de protensão são os aços da família CP (ex. CP-150, CP-160, CP-170, onde o número na classificação representa o limite de resistência à tração em kgf/mm^2). Estes aços possuem alto teor de carbono e são submetidos a diferentes tipos de tratamentos térmicos, entre eles trefilação, alívio de tensão e estabilização (relaxação obtida com deformação constante). A Tabela 3.2 mostra a faixa de composição química apresentada pelos aços da família CP.

Tabela 3.2 - Faixa de composição química dos aços CP utilizados para protensão de estruturas de concreto.

	C	Mn	Si	S	P
Min	0,60%	0,50%	0,10%	-	-
Máx	0,90%	0,90%	0,35%	0,04%	0,04%

As ligas com EMF podem substituir este material, eliminando a necessidade de utilização do sistema hidráulico durante a protensão, pois seria necessário apenas aquecer a barra pré-tracionada através da utilização de corrente elétrica (efeito Joule), para que ela espontaneamente criasse as tensões de compressão no corpo do concreto.

A viabilidade da utilização de ligas com EMF à base de ferro foi apresentada em 2001 por Soroushian et al. [69] para a aplicação de forças de compressão corretivas para uma trinca aberta em uma ponte. A partir daí, diversos estudos foram realizados e novas composições químicas e novas maneiras de aplicação foram desenvolvidas. Dong et al. [14] desenvolveram uma liga contendo vanádio e carbono, com o intuito de aumentar a rigidez da matriz austenítica através da precipitação de VC, e tiveram sucesso nos resultados. Os valores de tensão de recuperação desta liga foram da ordem de 500 MPa, muito além das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni que existiam à época (na faixa de 200 MPa).

Lee et al. [54] fizeram um estudo completo para que a liga contendo VC pudesse ser aplicada a estruturas de concreto. Nele, o comportamento termomecânico da liga relacionado às forças de protensão é analisado em detalhes. O material foi primeiramente submetido a uma pré-deformação e então a tensão foi liberada. A deformação residual foi mantida constante, e paralelamente foi aplicado um ciclo térmico entre temperatura ambiente e 160 °C (25 °C → 160 °C → 25 °C), com o objetivo de caracterizar a resposta termomecânica sob estas circunstâncias. Em seguida, a perda de tração após um ciclo de tensões foi obtida, e finalmente a possibilidade de reativar a máxima tensão de recuperação através do reaquecimento do material foi verificada. Segundo os autores, o comportamento macroscópico durante a

aplicação de tensão vinculada ao aumento de temperatura pode ser explicado da seguinte forma: na primeira etapa do ensaio, o material é submetido a uma pré-deformação em temperatura ambiente e então a tensão é retirada (caminhos 1 e 2 da Figura 3.16). A deformação residual (ϵ_r) após a retirada da tensão ocorre devido à transformação martensítica induzida, que permanece mesmo sem a carga aplicada. Então o corpo de prova é aplicado à estrutura de concreto (ponto 3 dos diagramas) e após a completa cura do concreto, o metal é aquecido de T_0 a T_h e então resfriado novamente a T_0 (caminho 4 dos diagramas).

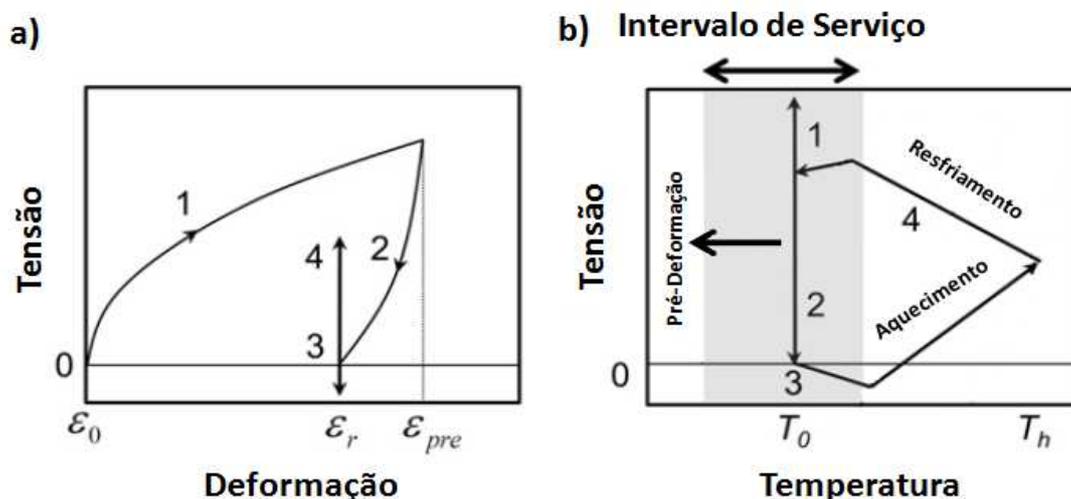


Figura 3.16 - Diagramas esquemáticos de (a) Tensão x Deformação e (b) Tensão x Temperatura durante o ensaio de tração com ciclo térmico [54].

Assim que se inicia o aquecimento, percebe-se que existe uma redução da tensão anterior ao seu aumento, que ocorre devido à expansão térmica inerente ao metal que compete com a contração originada pelo efeito de memória deforma. Com o aumento da temperatura, a transformação reversa ($\epsilon \rightarrow \gamma$) tem início e o corpo de prova passa efetivamente a sofrer uma força de tração, pois está engastada ao concreto (que irá sofrer uma força de compressão). Quando o resfriamento tem início, a perda de tensão devido à força residual exercida pelo efeito da dilatação térmica deixa de existir, e a contração térmica do corpo de prova passa a ser o principal agente de

aumento da tração. A redução da tensão observada próximo a T_0 ocorre pela transformação martensítica induzida por temperatura.

Para que esta transformação martensítica não ocorra durante o resfriamento, é necessário que M_I esteja abaixo de T_0 . Por outro lado, é importante que A_I esteja o mais longe possível de T_0 , ou então alguma recuperação de forma pode ocorrer já em temperatura ambiente, e por consequência também ocorrerá uma perda na tensão de recuperação. Por este motivo é necessário que a liga utilizada tenha uma elevada histerese, ou seja, uma grande diferença das temperaturas M_I e A_I .

Além da aplicação descrita acima, outras duas variações da protensão em concreto podem ser beneficiadas com o uso de ligas com EMF. A primeira técnica é a chamada "*Near Surface Mounting*", que envolve a abertura de canais próximos à superfície da estrutura para a inserção de uma chapa de metal tracionado. Na sequência, o material inserido no concreto é fixado com a aplicação de argamassa e a tração é aliviada, gerando a tensão compressiva necessária para o fechamento de trincas e aumento da resistência da estrutura de concreto. Esta técnica é utilizada para o reparo de estruturas que já estão em operação. Czaderski et al. e Shahverdi et al. [53, 55] demonstram a viabilidade de utilização de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(V,C) nesta função, através de ensaios de tração e medidas de resistência mecânica de vigas de concreto. Outra técnica de recuperação de estruturas onde a aplicação de ligas com EMF à base de ferro foi comprovadamente eficaz, é na projeção de concreto. Neste caso, uma estrutura de metal é colocada sobre o corpo de concreto que necessita de reforço, e na sequência recebe uma aspersão de concreto. Shahverdi et al. [57] também fizeram testes em recuperação de estruturas pela projeção de concreto utilizando barras de ligas com EMF à base de ferro, e novamente foram bem sucedidos nos resultados.

Além destas aplicações, novos sistemas de reforço [70] e recuperação [71] de chapas metálicas, reforço de vigas [56] e sistemas de ancoragem [72] também estão sendo desenvolvidos com esta família de ligas na área da construção civil.

3.4 Corrosão nas ligas Fe-Mn-Si

A resistência à corrosão das ligas com EMF à base de ferro depende de fatores que determinam esta propriedade de forma geral em todos os materiais metálicos: composição química, microestrutura, processamento e condições de trabalho. Na literatura disponível, os trabalhos especificamente relacionados a este tema não são abundantes, e ainda existem divergências importantes entre diferentes autores.

Nestas ligas, a composição química é influenciada principalmente pela adição de Cr e Ni, bem como a variação do teor de Mn e Si presentes. Já a microestrutura é composta majoritariamente por martensita- ϵ e austenita- γ , e a proporção destas fases, o tamanho de grão, presença de precipitados e as rotas de processamento são os fatores que influenciam nas propriedades relacionadas à corrosão destas ligas. Por sua vez, o ambiente de trabalho que elas se inserem é muito vasto, conforme foi apresentado na seção 3.3. Porém neste trabalho será discutida apenas a resistência à corrosão em ambiente alcalino, ligado à aplicação em estruturas de concreto. A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica com os temas destacados acima.

3.4.1 Influência da composição química

A inclusão dos elementos Ni e Cr na composição das ligas Fe-Mn-Si, iniciada a partir do trabalho de Otsuka et al. [25], foi um enorme salto para o desenvolvimento tecnológico desta família de material. Os benefícios foram obtidos em termos de recuperação de forma e principalmente no aumento da resistência à corrosão. Posteriormente, outros estudos surgiram para confirmar os benefícios obtidos com a adição destes elementos [32, 73].

Lin et al. [74] realizaram ensaios de polarização anódica e perda de massa por imersão em solução de 3,5% NaCl com ligas Fe-30Mn-6Si, Fe-30Mn-6Si-5Cr e Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni (%p) e obtiveram resultados que confirmam a melhora na resistência à corrosão com a adição destes elementos. Os autores, porém, não entraram em detalhes nos mecanismos que explicam as causas

desta melhora de desempenho, mas de qualquer forma os resultados são válidos do ponto de vista tecnológico. No ensaio de imersão, por exemplo, ficou evidente que a liga com menor teor de Mn contendo Cr e Ni é superior às outras duas, e obteve resultados semelhantes aos da liga AISI 304, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 3.17. Por sua vez, a liga Fe-30Mn-6Si apresentou a maior perda de massa entre todas as amostras analisadas, mostrando que apenas a presença de Cr já confere algum benefício quanto à resistência à corrosão.

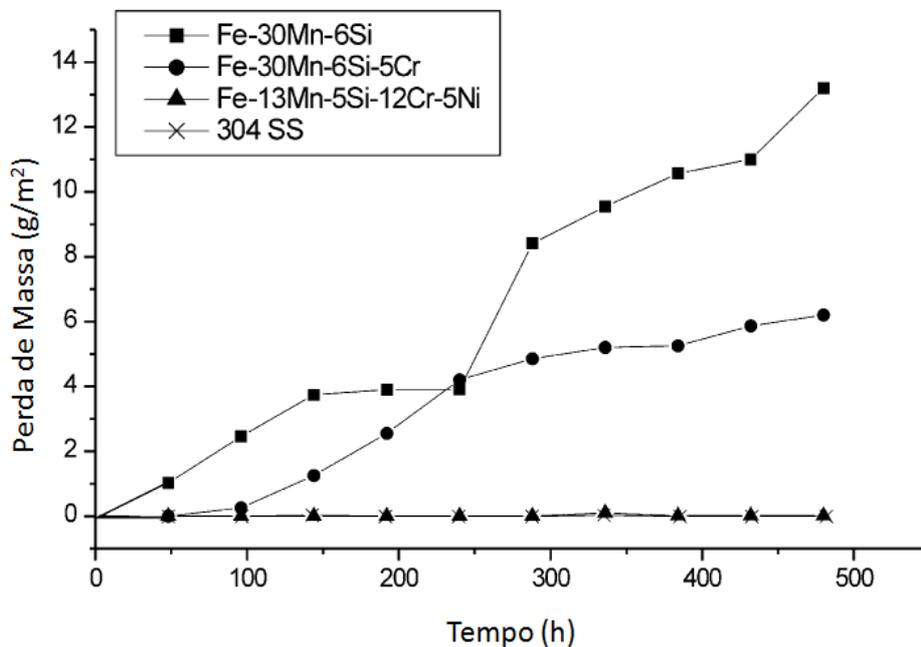


Figura 3.17 - Resultado de ensaio de perda de massa por imersão em ligas com EMF à base de Fe com diferentes composições em relação ao aço AISI 304 em solução de 3,5% NaCl [74].

O ensaio de polarização anódica realizado pelos autores novamente indica que a liga Fe-30Mn-6Si apresenta o menor potencial de corrosão, enquanto a liga Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni obteve o potencial mais nobre, ou seja, tem-se aqui a mesma sequência em termos de resistência à corrosão. Contudo, na liga mais nobre foi observada a maior incidência de pites, e o autor relaciona este fato com a presença de martensita- α' , uma vez que apenas a liga Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni apresentou a ocorrência desta fase em difração de raios X (DRX) [74].

Em outro estudo sobre o comportamento anódico de ligas com EMF à base de ferro, Rovere et al. [75] compararam a resistência à corrosão de ligas Fe–Mn–Si–Cr–Ni–(Co) de diferentes composições químicas com um aço AISI 304 (Figura 3.18), onde a solução utilizada também foi NaCl a 3,5%. Neste caso, o potencial de corrosão migra para regiões mais ativas com o aumento de Mn e redução de Cr na composição, porém o AISI 304 ainda é mais nobre que todas as ligas com EMF. Observa-se também na Figura 3.18 a presença de passividade apenas no aço inoxidável. Segundo Park et al. [76] a presença de Mn provoca o aumento na incidência de precipitados não metálicos e óxidos e sulfetos de Mn, que são sítios de nucleação de pites metaestáveis, dificultando assim a passivação da liga. Desta forma, o Mn degrada a passividade da liga reduzindo sua resistência à corrosão localizada e deslocando o potencial de corrosão para regiões mais ativas.

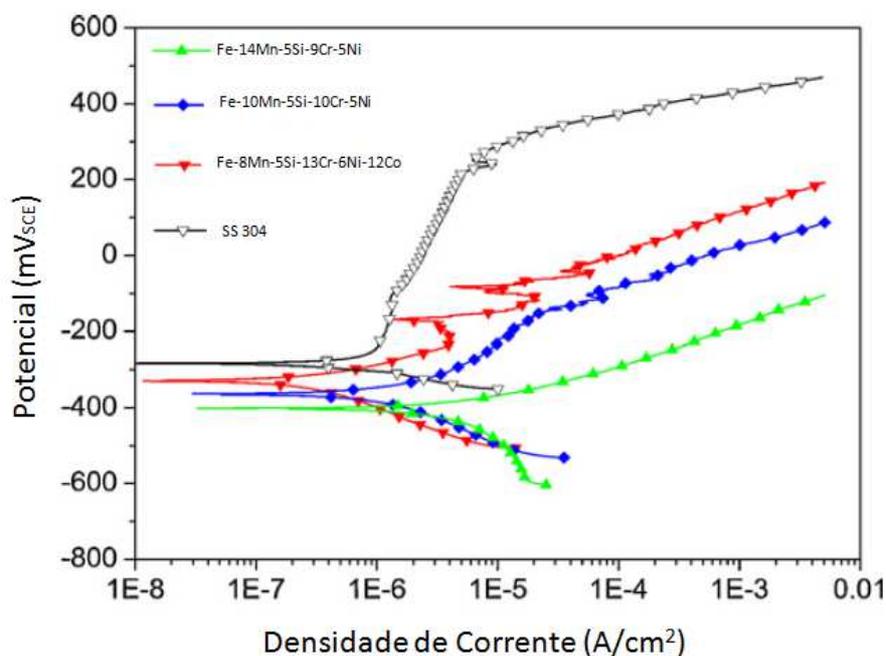


Figura 3.18 - Curvas de polarização anódica com diferentes composições de ligas com EMF à base de ferro em comparação ao SS 304 [75].

Rovere et al. [75] também analisaram a composição do filme passivo em solução de 0,5M de H₂SO₄ através de espectroscopia de fotoelétrons excitados

por Raios X (XPS), e observam a presença significativa de Si e Cr em sua composição, elementos responsáveis por estabilizar a camada passiva. O Mn por sua vez é encontrado em quantidades menores, evidenciando que existe uma dissolução preferencial deste elemento no filme. Através da análise dos espectros de XPS, foi constatado que a efetividade da proteção do filme nestas ligas é resultado da presença de silicatos mistos de (Fe,Cr), porém esta informação deve ser confirmada através de ensaios mais aprofundados. Park [76] corrobora com a hipótese de que o Mn é deletério para a proteção do filme passivo em aços inoxidáveis, pois em medidas realizadas com microeletrodo em regiões com e sem precipitados não metálicos, houve uma maior susceptibilidade da ocorrência de pites em ambas as regiões em comparação a uma liga sem a adição de Mn. Segundo os autores, este elemento aumenta a atividade de espécies ferrosas intermediárias e, além disso, é responsável por induzir a precipitação de partículas de óxidos, que irão agir como caminhos preferenciais de dissolução, e conseqüentemente aumentar a taxa de corrosão.

3.4.2 A influência da microestrutura

Como visto anteriormente, os principais microconstituintes nas ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni são as fases martensita- ϵ e austenita- γ , além de pequena quantidade de ferrita retida (δ), martensita- α' e precipitados formados por elementos químicos comumente adicionados, como carbono, nitrogênio, nióbio e vanádio por exemplo. Via de regra, após a fusão da liga, ela é submetida a tratamentos térmicos que seguem um padrão definido: homogeneização, trabalho a quente e recozimento. Posteriormente, o corpo é submetido à pré-deformação (para a formação de martensita) ou ao treinamento. Caso haja elementos de liga adicionados a fim de criar precipitados, o tratamento de envelhecimento é realizado antes da pré-deformação.

Maji et al. [77] estudaram o comportamento anódico de uma liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni (%p) com diferentes microestruturas, contendo γ e ϵ (Amostra A); γ , ϵ e ferrita- δ (Amostra B) e por fim γ , ϵ e precipitados $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$ (Amostra C), através de curvas de polarização anódica e espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIE). As curvas de polarização obtidas em solução de 0,5M de H_2SO_4 são mostradas na Figura 3.19. Foi constatado que as ligas A e B são bastante similares, e melhores em resistência à corrosão que a liga C. A Tabela 3.3 resume os resultados obtidos por Maji, trazendo o comparativo com um aço AISI 304. Os parâmetros apresentados são densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), corrente crítica (i_{crit}), potencial de passivação (E_{pp}) e densidade de corrente passiva (i_{pass}). A Tabela 3.3 mostra que a variação na microestrutura das ligas com EMF devido ao tratamento térmico tem pouco efeito sobre i_{crit} e i_{pass} uma vez que seus valores são muito próximos. Contudo, em comparação ao AISI 304, tem-se que a i_{crit} das ligas com EMF são maiores, enquanto o i_{pass} possui a mesma ordem de grandeza.

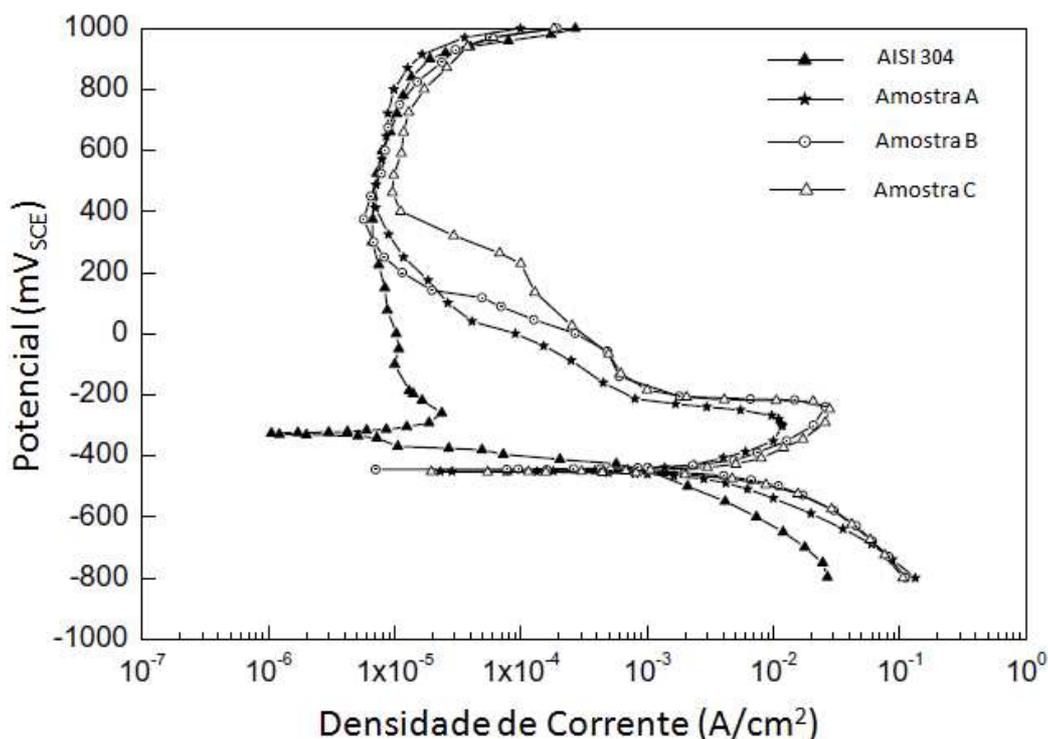


Figura 3.19 - Curvas de polarização anódica para uma liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni (%p) com diferentes microestruturas e comparativo com aço inoxidável AISI 304 [77] em solução de 0,5M de H_2SO_4 .

Tabela 3.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos através de ensaios de polarização anódica e EIE em liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni (%p) [77].

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	i_{crit} (A/cm ²)	E_{pp} (mV _{ECS})	i_{pass} (A/cm ²)
A	$3,34 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$	-305	$8,62 \times 10^{-6}$
B	$2,90 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-2}$	-239	$8,10 \times 10^{-6}$
C	$2,90 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-2}$	-243	$1,11 \times 10^{-5}$
AISI 304	$4,19 \times 10^{-6}$	$2,28 \times 10^{-5}$	-263	$1,05 \times 10^{-5}$

Outra conclusão trazida pelos autores é que o patamar de passivação das Amostras A e B são similares, devido à proximidade da composição química das fases γ e δ . Já a Amostra C possui patamar de passivação menor devido ao maior volume de martensita sugerindo que esta fase é mais ativa que a austenita [12, 77].

Sabe-se que os precipitados exercem influência sobre a resistência à corrosão de materiais metálicos. Liu et al. [78] fizeram um trabalho relacionando o tempo de envelhecimento de uma liga Fe-20Mn-5Si-10Cr-5Ni-0,7V-0,2N-0,1C em solução de 0,5M de H₂SO₄ para verificar esta influência em ligas com EMF à base de ferro. Os precipitados identificados pelos autores foram V(CN) e Cr₂₃C₆. A Figura 3.20 mostra que a i_{pass} das amostras envelhecidas são claramente maiores que a amostra solubilizada, mostrando uma maior dificuldade de passivação em meio ácido.

Este fato é atribuído à presença de Cr, V e N na matriz da amostra solubilizada, que de acordo com Sordeberg et al. [79] é benéfico à resistência à corrosão, e com o envelhecimento, os precipitados retiram estes elementos da solução sólida. Por outro lado, o tempo de envelhecimento parece ter pouca influência em i_{crit} e i_{pass} , mesmo com os autores demonstrando que existe um aumento na quantidade e tamanho dos precipitados. Liu confirma a redução da resistência à corrosão com o envelhecimento através de diagramas de Nyquist, onde os arcos capacitivos diminuem de diâmetro com o aumento do tempo de envelhecimento [78].

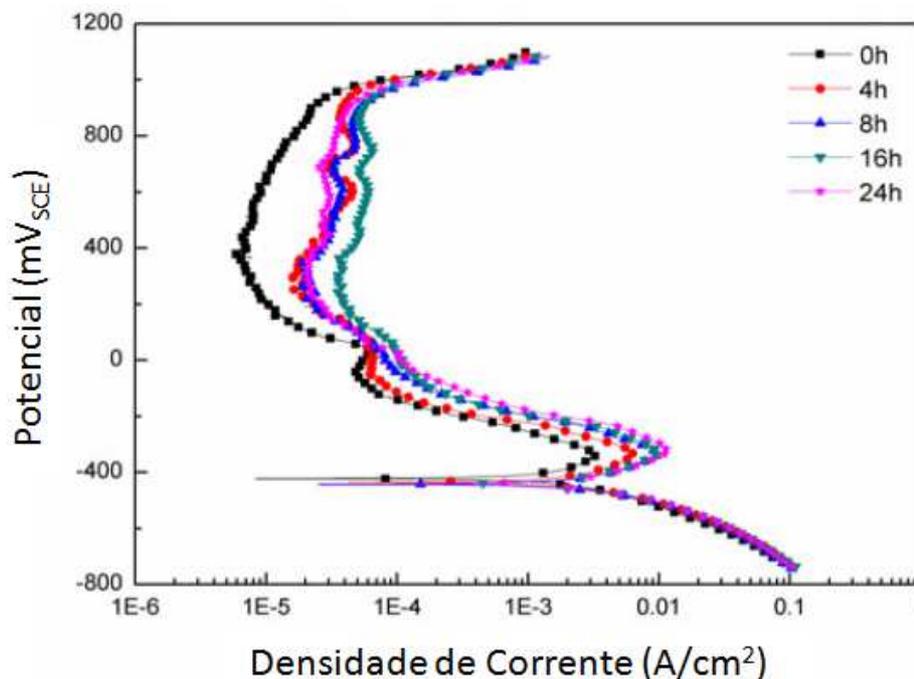


Figura 3.20 - Curvas de polarização anódica para liga Fe-20Mn-5Si-10Cr-5Ni-0,7V-0,2N-0,1C contendo precipitados com diferentes tempos de envelhecimento em solução contendo 0,5M de H_2SO_4 [78].

3.4.3 Corrosão em concreto e ambientes alcalinos

Em concretos não-danificados, devido ao elevado pH do fluido intersticial presente em seu interior (pH=13), o aço permanece passivado em todo o intervalo de estabilidade da água. Esta alcalinidade provém da alta concentração de óxidos de cálcio, sódio e potássio presentes na porosidade microscópica intrínseca ao material, que irão gerar hidróxidos na presença de umidade [80]. Conforme pode ser observado no diagrama de Pourbaix do sistema Fe- H_2O (Figura 3.21), quando o pH se encontra acima de 9 o ferro estará em uma zona de imunidade ou de passivação, e não existe dissolução.

Duas principais causas podem fazer com que o aço se degrade no interior do concreto: a carbonatação ou o ataque por íons cloreto. Outros mecanismos de deterioração, como o ataque por sulfatos, por exemplo, atacam diretamente o concreto, e não o aço, e não serão citados neste trabalho.

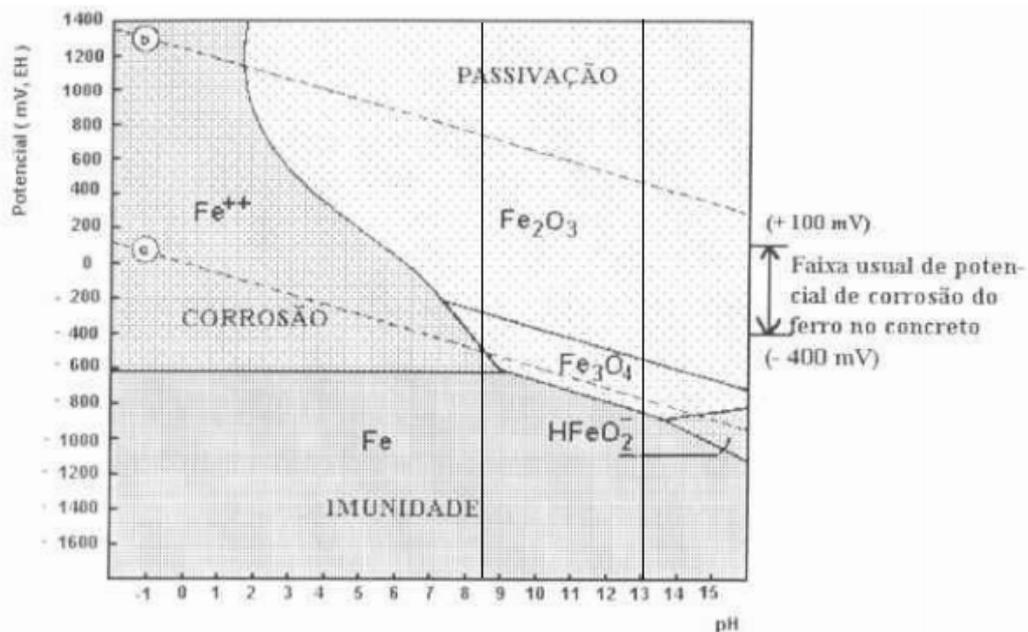


Figura 3.21 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O [81].

A carbonatação do concreto ocorre pela interação do dióxido de carbono gasoso, presente na atmosfera, com os hidróxidos alcalinos presentes no concreto. Nesse mecanismo a portlandita [Ca(OH)₂] e os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) são convertidos em sílica gel e carbonato de cálcio [82]. Após a reação, o pH reduz de 13 para 8,3, valor que pode levar à corrosão do aço. No início da reação, existe muito mais hidróxido de cálcio nas paredes dos poros do que a água em seu interior consegue dissolver. Isto ajuda a manter o pH entre 12 e 13 no decorrer da carbonatação. Contudo, conforme o dióxido de carbono procede com a reação com os hidróxidos alcalinos, eventualmente todo o hidróxido de cálcio terá reagido, dando início à precipitação de carbonato de cálcio e finalmente fazendo com que o pH diminua a ponto de permitir a corrosão do metal [80].

O ataque por cloretos é um dos principais problemas em relação à durabilidade das estruturas de concreto. Existem várias possíveis fontes para estes íons [83], entre elas podemos citar o emprego de produtos contendo cloro, contaminação dos materiais constituintes do concreto, contaminação por névoa salina, contato direto de estruturas marinhas com a água do mar, entre

outros. Os cloretos agem como catalisadores de corrosão, e ao contrário da carbonatação, não são consumidos no processo, mas ajudam a quebrar a camada passiva de óxido e permitem que o processo de corrosão ocorra mais rapidamente [80]. Segundo o relatório “*Protection of Metals in Concrete Against Corrosion*” (ACI-222) [84], uma das teorias que explica o mecanismo de ataque de Cl^- sobre o aço é a de que nos filmes mais grossos os íons cloreto se incorporam em pontos onde existe uma falha, criando defeitos iônicos e possibilitando o transporte de carga iônica. Quando o filme passivo é muito fino, os íons Cl^- competem com as hidroxilas por locais de elevada atividade na superfície do metal, prevenindo assim que o mesmo seja repassivado [84]. De qualquer uma das formas, o resultado final é a degradação do aço no interior do concreto, que após iniciada, se dará de forma autocatalítica.

Em relação a estudos sobre o comportamento de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni em ambiente alcalino, o único trabalho relevante encontrado na literatura foi publicado em 2016 por Lee et al. [85]. Nele, o comportamento eletroquímico de uma liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-1(VC) foi estudado em soluções de poro com pH 13, 8,4 e 4,5, e posteriormente com adição de 0,5M de NaCl nas mesmas soluções sem alteração de pH. Os resultados foram comparados a um aço S500 (Fe-1,7Mn-0,5Si-0,24C) (%p) convencionalmente utilizado como reforço para estruturas de concreto. A Figura 3.22 mostra as curvas de polarização obtidas nas soluções com diferentes pH, com e sem a adição de cloretos, onde em todos os casos o E_{corr} das ligas com EMF foi menos negativo que os do aço S500. Isto sinaliza menor atividade tanto em ambiente ácido quanto alcalino, o que pode ser explicado pela adição de Cr e Ni na composição química.

Observa-se uma extensa região passiva para ambos os casos na solução de pH=13, o que está de acordo com o diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 3.21. Na solução sem cloretos, o súbito aumento da corrente após a região passiva resulta na transpassivação do filme, ocasionado, muito provavelmente, pela evolução do oxigênio (dissolução da água) em potenciais altamente anódicos [85]. Já na presença de cloretos, observa-se que o potencial de pite do aço S500 tem valor bastante inferior ao da liga com EMF,

mostrando menor resistência à corrosão localizada. Observa-se também que existe pouca diferença em E_{corr} entre as duas soluções.

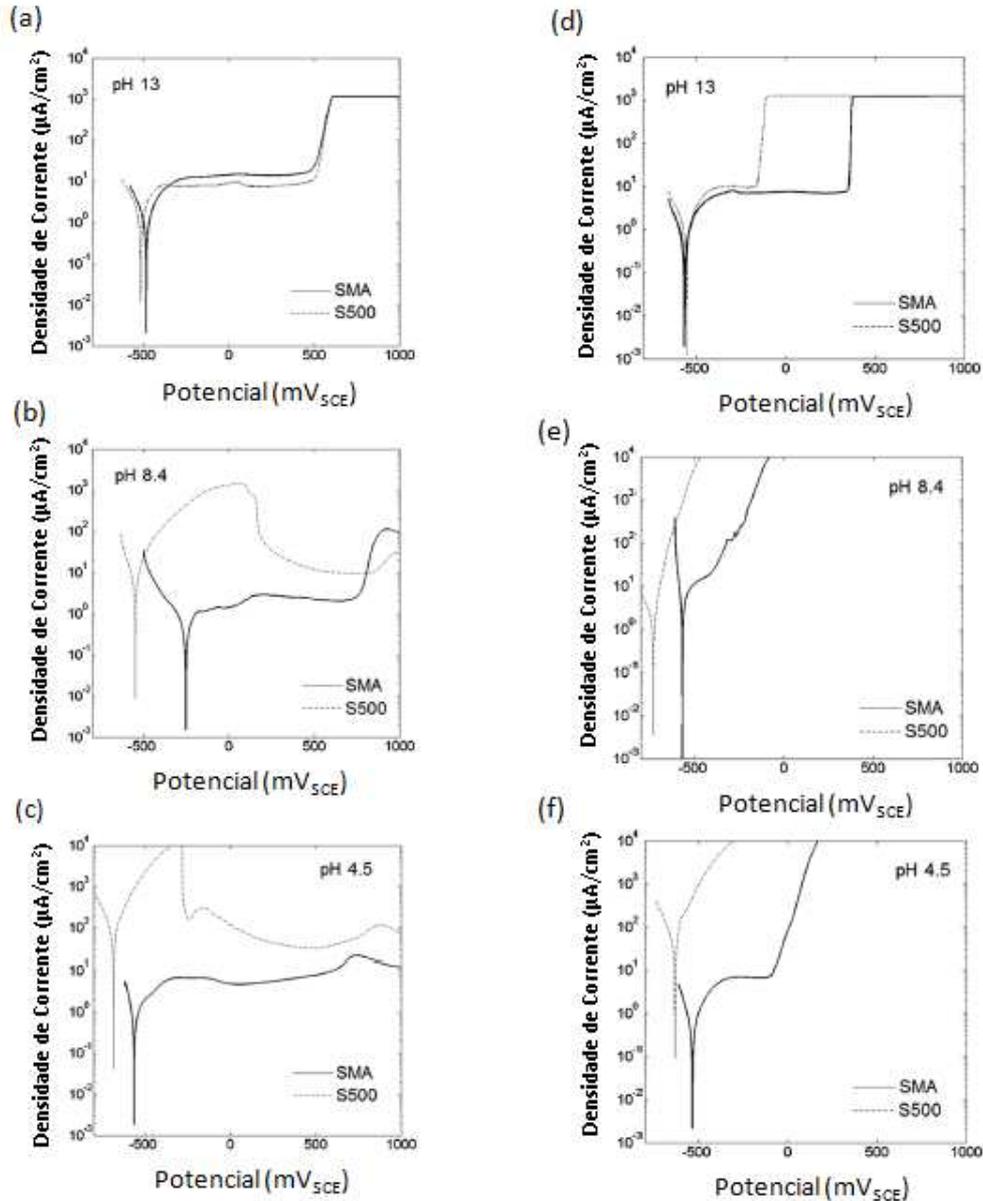


Figura 3.22 - Curvas de polarização anódica para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-V(C) e S500 em soluções sem cloreto de pH=13 (a), 8,4 (b), 4,5 (c) e soluções com 2,8M de cloreto de ph=13 (d), 8,4 (e) e 4,5 (f) [85].

Em pH=8,4, com a adição de íons Cl⁻, observou-se uma atividade de corrosão maior do que na solução sem cloreto para ambas as ligas, além de

uma redução da região passiva e um aumento na i_{pass} , mostrando que filme formado nesse pH com presença de íons cloreto é menos estável. Para comprovar a hipótese da redução de estabilidade do filme passivo, os autores ainda observaram as amostras com e sem cloretos em MEV [85], e constataram que em pH=8,4 a presença de Cl^- foi responsável pela formação de uma considerável densidade de pites na superfície da amostra. Nota-se também que esta foi a única condição onde a liga com EMF apresentou maior i_{corr} do que o aço S500 [Figura 3.22 (e)].

Já em solução ácida (pH=4,5), com a adição de cloretos tem-se uma grande queda no E_{corr} nos dois materiais, porém a liga com EMF apresenta uma ampla região passiva, que segundo Rovere et al. [86], é devido à adição de Si e conseqüentemente à formação de uma camada passiva contendo SiO_2 , tornando-a fortemente protetora.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados para a realização do trabalho e os métodos aplicados para atingir os objetivos do projeto. O fluxograma da Figura 4.1 apresenta um resumo das atividades realizadas para o desenvolvimento do trabalho.

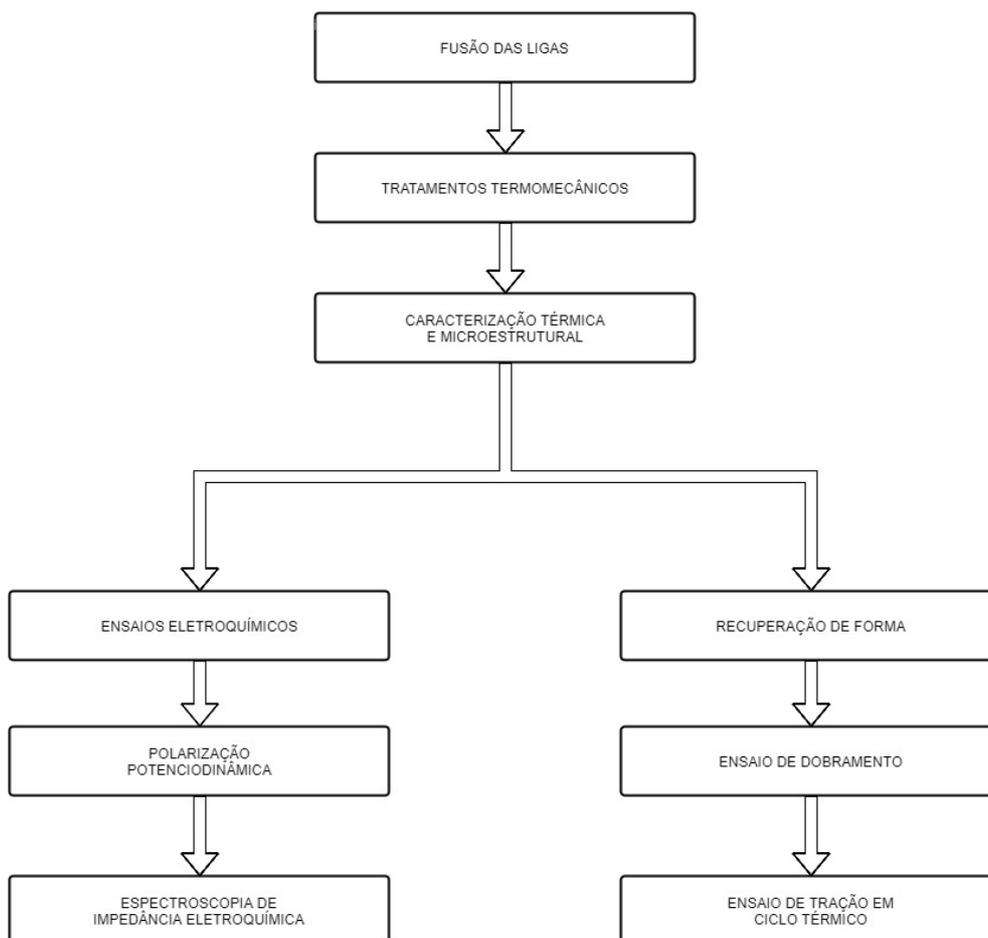


Figura 4.1 - Fluxograma com as atividades do projeto.

4.1 Materiais

Foram realizados estudos em ligas de Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce), com quatro composições com teores distintos de cério. A composição nominal das ligas está indicada na Tabela 4.1.

Estas composições foram estabelecidas após análise em literatura de trabalhos com adição de Ce e/ou outros elementos da série terras-raras para melhoria da resistência a corrosão, EMF e refinamento de microestrutura. Abaixo, seguem as principais referências utilizadas:

- EMF: Entre os trabalhos relacionados ao efeito de memória de forma, podemos citar Zhao et al. [12], que obteve bom resultado com a adição de 0,3 %p de Ce em liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni (bastante superior à mesma composição com adição de Ti e N) e Huang et al. [11] que utilizaram uma mistura não especificada pelo autor de La e Ce em teores de até 0,46 %p.
- Resistência a corrosão: Em estudos de adição de Ce e terras-raras em aços inoxidáveis e aços carbono geralmente são utilizados baixos teores, até 0,05 %p [87–90]. Já para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni, teores de até 0,3 %p de terras raras (mistura contendo Ce e La não especificada pelos autores) foram utilizados por Huang et al. [10], onde uma composição de 0,16 %p desta mistura obteve excelentes resultados em testes de imersão e polarização potenciodinâmica.
- Alteração microestrutural: A adição de Ce é responsável pela alteração morfológica e refinamento de inclusões presentes na microestrutura de aços em geral. De acordo com Qu et al. [91] existe um processo de esferoidização e refinamento de carbeto em aços hiper-eutéticos, o que pode ser benéfico também para as ligas com EMF estudadas, uma vez que estas alterações em inclusões podem trazer melhorias tanto para EMF quanto para a resistência à corrosão. As quantidades de Ce utilizadas neste estudo [91] foram de 0,5 %p, 1,0 %p e 1,5 %p.

Tabela 4.1 - Composição química nominal das amostras (% em peso).

Amostra	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	C	Ce
Ce-0	67,51	14,00	4,30	9,53	4,64	0,02	0,00
Ce-0,18	67,40	13,98	4,29	9,52	4,63	0,02	0,16
Ce-0,42	67,17	13,93	4,28	9,48	4,62	0,02	0,50
Ce-0,96	66,83	13,86	4,26	9,44	4,59	0,02	1,00

As ligas foram fundidas em dois fornos distintos, sendo um a indução e outro a arco elétrico, ambos com câmara de vácuo em atmosfera inerte saturada com argônio. As fusões foram realizadas utilizando aço inoxidável AISI 304, ferro eletrolítico em pó de elevada pureza (partícula dendrítica), e elementos Ni, Mn, Si e Ce de alta pureza. A amostra Ce-0, por se tratar da “liga-mãe” foi fundida em forno de indução *Stokes* modelo 437-519 no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em lingote de 3 kg. Todas as outras amostras foram feitas a partir de Ce-0, em forno a arco elétrico-voltaico *Bühler* modelo AM, resultando em amostras de aproximadamente 50g. Todos os corpos fundidos passaram por tratamento de homogeneização por 2 horas a 1050 °C. Posteriormente foram submetidos à laminação a quente a 1200 °C em passes de 2 mm, obtendo a espessura final de 16 mm. Após a laminação as ligas foram submetidas a um tratamento de solubilização a 1050 °C por 1 hora seguido de resfriamento em água. As amostras para caracterização, ensaios eletroquímicos e ensaios mecânicos foram retiradas por meio de eletroerosão a fio.

4.2 Caracterização das ligas

A composição química das ligas foi aferida via espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), e a posterior caracterização microestrutural foi realizada utilizando-se microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), além da técnica de difração de raios X (DRX), de forma a analisar a presença de fases e microconstituintes. A

caracterização térmica foi realizada por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Todas as técnicas de análise são detalhadas a seguir:

4.2.1 Análise da composição química

As análises químicas foram realizadas através de ICP-OES em equipamento *Varian Vista AX*, em amostras de 1,5g para a determinação dos elementos Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Ce. Os elementos C e S foram posteriormente determinados por combustão e quantificação por absorção de infravermelho em equipamento *LECO CS-844*.

4.2.2 Determinação da microestrutura por obtenção de imagens microscópicas

O procedimento de preparação dos corpos de prova para a microscopia (MO e MEV) foi feita por meio de embutimento em resina poliéster de cura a frio, lixamento em granulometrias variando de 240 a 1200 mesh e polimento com suspensão de alumina de 1,0 μm . Os procedimentos de lixamento e polimento foram feitos tomando-se os devidos cuidados para que a pressão aplicada na amostra fosse similar entre elas, de forma que não ocorresse diferenças na microestrutura devido à formação de diferentes quantidades de martensita induzida por deformação. Em seguida foi realizado ataque químico com o reagente de Vilella (5 mL HCl + 2 g Ácido Pícrico + 100 mL Álcool Etílico) em banho ultrassônico para revelar a microestrutura. Para a determinação dos tamanhos de grão, as amostras foram previamente envelhecidas a 800 °C por 15 minutos e atacadas com ácido oxálico a 10%, por via eletrolítica, com uma densidade de corrente de 1 A/cm² por 60s. A contagem foi realizada de acordo com a norma ASTM-E112. O tamanho de grão foi determinado através do método do intercepto linear, com três contagens por região, pegando-se três regiões por amostra, utilizando-se a relação da Equação 4.1:

$$G = -3,2877 + 6,6439 \log_{10}(\bar{N}_L) \quad (4.1)$$

onde G é o tamanho de grão ASTM e N_L é o número de interceptos por unidade de comprimento das linhas de referência.

A microscopia ótica foi realizada em microscópio *Olympus BX41M-LED* acoplado a uma câmera *Lumenera* modelo *Infinity1* para aquisição de imagens, que foram tratadas e analisadas no software *Image J*. A microscopia eletrônica de varredura foi feita em alta resolução, em um equipamento *FEI* modelo *Inspect S50*, tanto com amostras atacadas com Vilella (verificação detalhada das fases presentes) quanto em amostras sem ataque (para a obtenção de imagens das inclusões e precipitados). Foi utilizado detector de elétrons retroespalhados para obtenção de informações químicas sobre microconstituintes da liga, e análises de composição química semi-quantitativas foram realizadas através de EDS.

4.2.3 Difração de raios X

Os corpos de prova foram lixados até granulação 2000 e polidos até obtenção de superfície espelhada com suspensão de alumina de 1,0 μm . Foi utilizado o equipamento *Siemens D5005*, com radiação $K\alpha$ Cu a 450 kV e 100 mA, com varredura (2θ) entre 30° e 90° e velocidade de 2°/min. Os difratogramas foram indexados utilizando softwares específicos de identificação de picos, que foram comparados com resultados prévios encontrados na literatura.

4.2.4 Caracterização térmica

A caracterização térmica teve como base a norma ASTM-F2004, que define o procedimento de determinação de temperaturas de transformação

para ligas NiTi. Conhecendo as temperaturas típicas de transformação de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni, foi possível prever que as temperaturas limites utilizadas pela norma estão num intervalo que também engloba as temperaturas destas ligas.

A determinação das temperaturas de transformação M_I , M_F , A_I e A_F das ligas foi realizada através de ensaios de DSC em equipamento *TA Instruments* modelo *Q-100*. A panela utilizada como porta-amostra foi de alumínio, sendo uma panela vazia utilizada como referência.

Os corpos de prova foram retirados por eletroerosão a fio, com subsequente lixamento em granulometrias variando de 240 a 1200 mesh e imersão em HNO₃ 10% a 60 °C por 10 minutos para remoção da camada superficial de óxido. As massas das amostras são muito próximas, e na média apresentaram os seguintes valores: Ce-0 = 25,3 ± 1,0 mg; Ce-0,18 = 27,0 ± 2,9 mg; Ce-0,42 = 25,7 ± 1,6 mg; e Ce-0,96 = 26,2 ± 1,4 mg. Esta diferença é pequena e não deve interferir nos resultados, pois o fluxo de calor deve ser igualmente similar entre elas.

Posteriormente as amostras passaram por um ciclo térmico de aquecimento à temperatura de 200 °C, resfriamento até -30 °C, e novamente foram aquecidos a 200 °C, a uma taxa de 10 °C/min com tempo de encharque de 10 minutos a cada temperatura limite atingida. Os valores das temperaturas críticas foram obtidos através do método do intercepto aplicado às curvas de DSC obtidas, de acordo com a norma utilizada para o ensaio.

4.3 Ensaio eletroquímico

Através de ensaios de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e EIE foram analisados o comportamento eletroquímico das ligas utilizadas neste trabalho. Conforme mencionado na Seção 3.4, o foco é a determinação do comportamento destes materiais em solução de elevado pH simulando sua aplicação em concreto. Para isso, o eletrólito utilizado foi uma solução simulada de água de poro, composta por 10 mM Na₂SO₄ + 0,4M KOH + 1 mM Ca(OH)₂, cujo pH medido com peagâmetro digital foi de 13,2. Posteriormente, 3,5% (0,6M) de NaCl foram adicionados na solução para a

determinação do comportamento da liga em meio básico também com a presença de íons cloreto. Esta concentração de Cl^- pode ser considerada agressiva, podendo efetivamente tornar a liga susceptível à corrosão [92], especialmente quando sulfatos estão presentes na composição da mesma [93].

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com um contra-eletródo de placa de platina com área de $1,5 \text{ cm}^2$ e eletrodo de referência de Ag/AgCl com solução saturada de cloreto de potássio (KCl), conforme ilustrado na Figura 4.2. O eletrodo de trabalho foi retirado do lingote solubilizado, no sentido de laminação (corte transversal), em cilindros de $1,0 \text{ cm}$ de diâmetro. Os corpos de prova foram soldados em sua extremidade com um fio de cobre para estabelecer contato elétrico com os eletrodos para os ensaios, e posteriormente embutidos em resina de poliéster de cura a frio, seguindo as melhores práticas de embutimento para que não se formasse frestas na interface entre a amostra e a resina. Foram lixados em lixas d'água de granulometrias variando entre 240 e 600 mesh, e para a última corrida as amostras foram polidas para posterior análise da formação de pites em MEV.

O sistema eletroquímico utilizado é composto por um potenciostato/galvanostato/ZRA da marca *Gamry* modelo *Reference 3000*. Para obtenção e análise dos dados foram utilizados os softwares *Gamry Framework* e *Echem Analyst*.

Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, sem agitação e com a solução naturalmente aerada e segundo a norma ASTM G5 – 14. Para garantir a reprodutibilidade, ao menos três medidas foram feitas para cada amostra e os resultados apresentados são as médias dos valores encontrados.

4.3.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA})

Neste ensaio a amostra permanece durante 60 minutos em imersão na célula eletroquímica descrita, em contato com solução eletrolítica definida. O monitoramento da diferença de potencial entre o eletrodo e a solução é então

realizado integralmente durante o tempo de imersão, sem a aplicação de qualquer tipo de estímulo elétrico. Este potencial, quando medido em relação a um eletrodo de referência passa a ser o potencial de circuito aberto (E_{CA}).

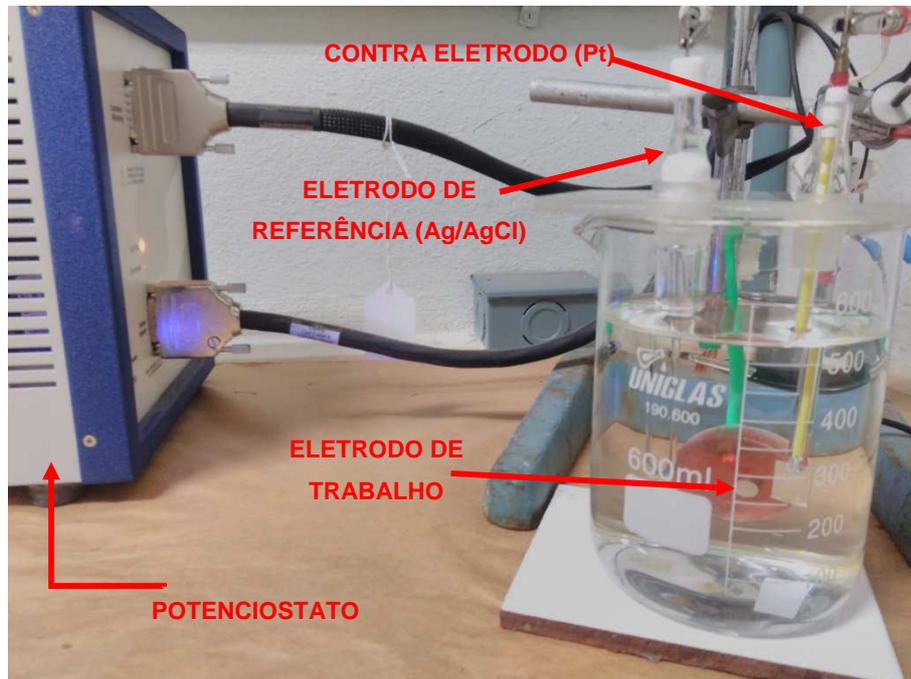


Figura 4.2 - Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios para determinar comportamentos de corrosão.

4.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada imediatamente após a obtenção de E_{CA} . A amplitude do potencial alternado aplicado foi de 10 mV partindo de E_{CA} da amostra previamente estabelecido. A faixa de frequência varrida foi de 10^5 a 10^{-2} Hz com taxa de aquisição de dez pontos por década.

A partir da obtenção dos dados de impedância, as análises foram feitas utilizando-se os diagramas de Nyquist e Bode, que são os mais usuais para análises de EIE, e trazem resultados sobre o comportamento capacitivo-

resistivo, a resistência à polarização (R_p), o módulo da impedância ($|Z|$) e a defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado.

Foi proposto também um circuito elétrico equivalente para a determinação de parâmetros como resistência (R_f) e capacitância (Q_f) do filme passivo, resistência à transferência de carga (R_{ct}) e capacitância da dupla camada elétrica na interface filme/solução via elemento de fase constante (Q_{dl}). O método utilizado para a resolução iterativa utilizada no modelamento matemático foi o algoritmo de Lavemberg-Marquardt. Os resultados foram considerados satisfatórios quando a verificação por método de qui-quadrado era da ordem de 10^{-4} ou inferior.

4.3.3 Polarização Potenciodinâmica

O início das corridas para este ensaio foi programado para começar após o ensaio de EIE, utilizando-se varreduras em sentido anódico. O potencial de início foi de -300 mV abaixo de E_{CA} e a varredura terminou em 1000 mV_{Ag/AgCl} em solução sem cloreto, e 10^{-3} A/cm² em soluções contendo cloreto, ambas feitas a uma taxa de 1 mV/s.

A partir das curvas de polarização, é possível obter dados importantes sobre o comportamento das ligas no meio estudado utilizando o método da extrapolação de Tafel. Neste trabalho, os limites utilizados para a extrapolação foram trechos lineares em ± 200 mV a partir de E_{corr} . Assim, foi possível determinar valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), além dos valores dos declives anódico e catódico. O potencial transpassivo em amostras sem cloreto (E_{transp}) e potencial de pite em amostras com cloreto (E_{pite}) também foram obtidos quantitativamente.

4.4 Ensaios de recuperação de forma

4.4.1 Ensaio de dobramento

O ensaio de dobramento foi realizado com corpos de prova em formato de fios com 1mm de diâmetro retirados longitudinalmente à direção de laminação das amostras via eletroerosão a fio. Os fios foram dobrados em temperatura ambiente, em torno de um rolete de 24 mm de diâmetro, a uma velocidade de deslocamento de 10 mm/min, gerando uma deformação de 4% conforme a Equação 3.1. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos *Instron* modelo 5500R. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, e a Figura 4.3 mostra como foi a adaptação na máquina de tração para que o ensaio fosse realizado.



Figura 4.3 - Montagem do ensaio de dobramento em máquina universal de tração.

Após o dobramento o ângulo de abertura das amostras foi medido para a obtenção de θ_E . Na sequência, foram colocadas em forno mufla a uma temperatura de 600 °C por aproximadamente 5 min para que a memória de forma fosse ativada, e o ângulo final foi posteriormente medido para a obtenção de θ_M . As medidas de θ_E e θ_M foram então inseridas na Equação 3.2 para o cálculo das frações recuperadas elástica (f_{EL}), de efeito de memória de forma (f_{MF}) e total (f_{TOTAL}).

4.4.2 Ensaio de Tração em ciclo térmico

Para este ensaio, utilizaram-se corpos de prova típicos e padronizados para ensaios de tração conforme norma ASTM E8/E8M, e um exemplo está apresentado na Figura 4.4. A pré-deformação utilizada foi de 4%, realizada a uma velocidade de avanço de 0,5 mm/min, e a carga remanescente para contrabalançar a dilatação térmica variou entre 120 MPa e 480 MPa. Este ensaio exige que a deformação seja constante ao longo do tempo, e algumas tentativas foram feitas com a travessa da máquina de tração com posicionamento constante e outras foram feitas com extensômetro em posicionamento constante.



Figura 4.4 - Corpo de prova utilizado para o ensaio de ciclo térmico.

Os ensaios tiveram início em caráter de teste nas dependências do DEMa, na máquina de tração *Instron* modelo 5500R, com célula de carga de 250 kN, acoplada à estufa da mesma marca, modelo 3119-607, para a realização do ciclo térmico. Um termopar foi acoplado à amostra para simples monitoramento, pois não há registro de temperatura pela estufa e não é possível que seu controle seja realizado por termopar externo. A Figura 4.5 mostra imagens do sistema montado. O ciclo térmico se deu da temperatura ambiente (25 °C) até 210 °C, a taxa de aquecimento de 2 °C/min, e retornando posteriormente à temperatura ambiente.

Foram feitos dois ensaios em caráter de teste mantendo as configurações de equipamento definidas, sendo um deles sem a utilização de amostras (fixação direta das garras do equipamento) para determinação do efeito da dilatação térmica do sistema e outro com uma amostra de sacrifício de aço inoxidável AISI 304, que possui coeficiente de dilatação térmica similar ao material estudado, porém não apresenta EMF.

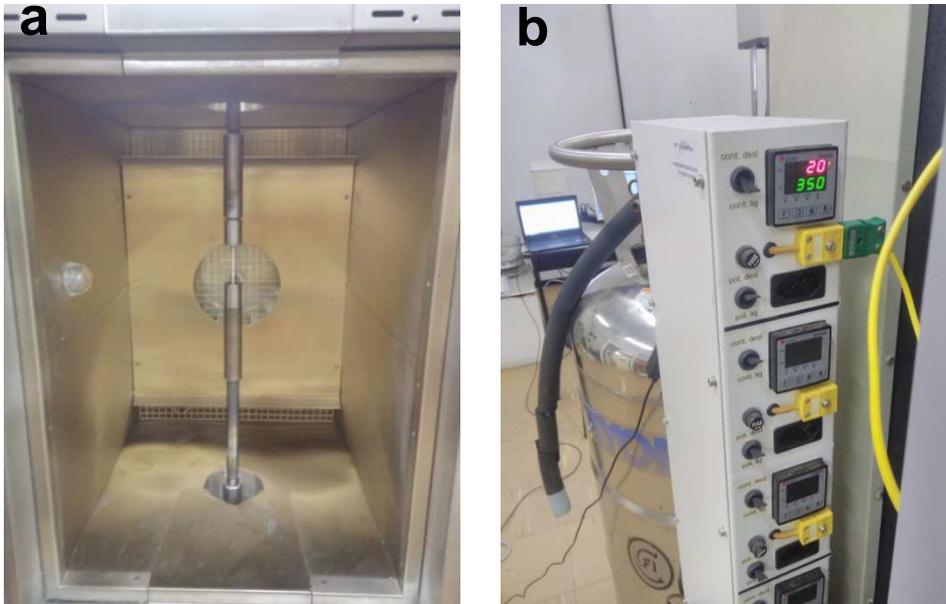


Figura 4.5 - Sistema montado para a realização do ensaio de ciclo térmico (a) corpo de prova posicionado dentro da estufa de aquecimento e (b) torre para leitura do termopar e registro de temperatura.

Este ensaio tem o objetivo de determinar a tensão vinculada à recuperação de forma e é de extrema importância em aplicações que dependem desta característica, como fixação de componentes e reforço de concreto, por exemplo. Neste projeto, o ensaio obteve medidas com resultados insatisfatórios, e o histórico de atividades e suas condições são apresentados e discutidos no Apêndice A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através dos métodos apresentados na seção anterior. Primeiramente são expostos os resultados de composição química, caracterização térmica e caracterização microestrutural. Na sequência são apresentados os dados obtidos com os ensaios eletroquímicos e os ensaios relacionados à medida da recuperação de forma das ligas estudadas. As discussões dos resultados são feitas conforme os resultados são apresentados.

5.1 Composição Química

A análise química das amostras realizada após o tratamento de laminação revelou que a composição se manteve próxima ao objetivo, e é apresentada na Tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1 - Composição química das amostras fundidas experimentalmente, determinada através de ICP-OES (% em peso).

	Mn	Si	Cr	Ni	Ce	C	S	Fe
Ce-0	13,50	3,98	9,54	4,51	0,00	0,029	0,006	68,44
Ce-0,18	13,47	3,99	9,46	4,57	0,18	0,023	0,007	68,30
Ce-0,42	13,54	4,01	9,50	4,53	0,42	0,019	0,005	67,98
Ce-0,96	13,56	3,95	9,57	4,56	0,96	0,022	0,004	67,37

5.2 Caracterização Microestrutural

5.2.1 Microscopia ótica

As imagens obtidas por microscopia ótica são apresentadas na Figura 5.1 e mostram as características microestruturais das ligas. Já na Figura 5.2 percebe-se um claro refinamento no tamanho de grão com o aumento do teor

de Ce, resultado já reportado em trabalhos obtidos na literatura [11, 90]. Os valores dos tamanhos de grão encontrados estão listados na Tabela 5.2.

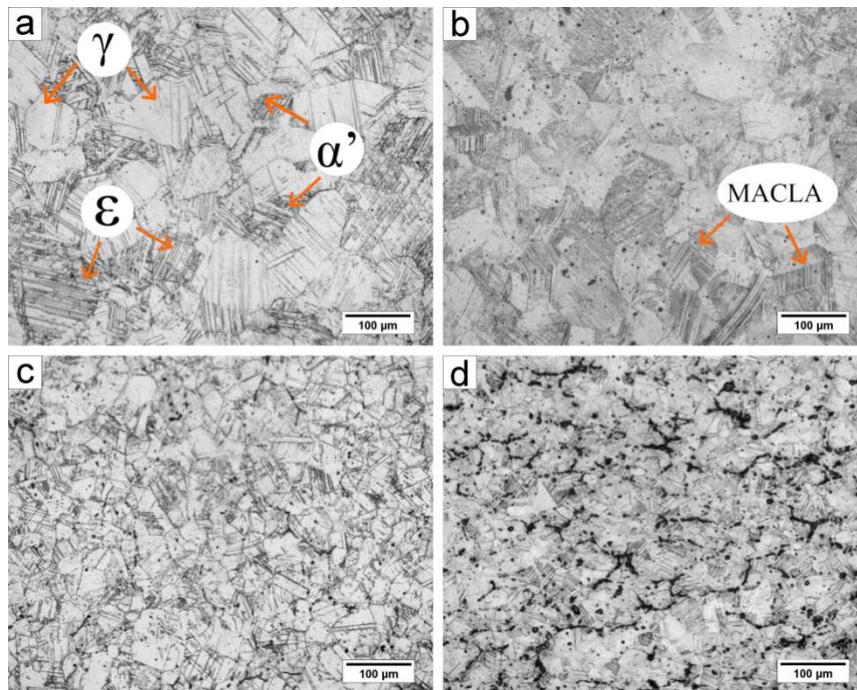


Figura 5.1 - Imagens de microscopia ótica das ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42e (d) Ce-0,96 com indicação da fases presentes e contornos de macla.

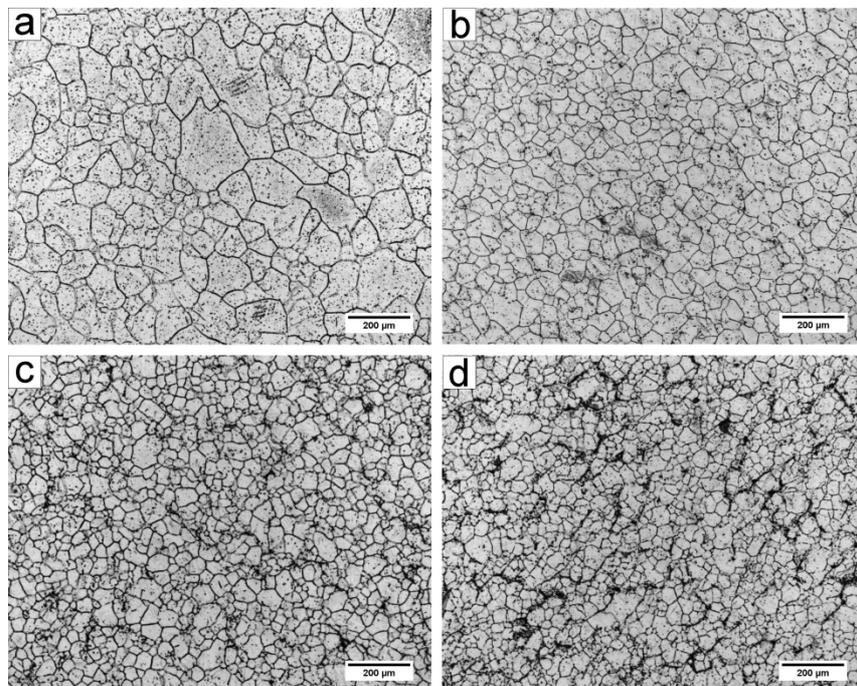


Figura 5.2 - Imagem das amostras utilizadas para contagem dos tamanhos de grão das ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42e (d) Ce-0,96.

Tabela 5.2 - Resultado dos tamanhos de grão obtidos por contagem via microscopia ótica.

Amostra	Tamanho de Grão (μm)	Tamanho de Grão (ASTM)
Ce-0	79,06 \pm 14,71	4,05 \pm 0,54
Ce-0,18	51,97 \pm 9,42	5,26 \pm 0,52
Ce-0,42	41,13 \pm 0,27	5,92 \pm 0,02
Ce-0,96	34,32 \pm 1,64	6,44 \pm 0,13

As fases identificadas visualmente por semelhança de morfologia nas micrografias são austenita- γ , martensita- ε e martensita- α' . Além disso, contornos de macla também são encontrados e estão indicados por seta na Figura 5.1 (b). A martensita presente na microestrutura é formada a partir dos grãos austeníticos, em parte devido à transformação induzida por temperatura após a realização do resfriamento rápido em água e parte devido à deformação plástica durante procedimento de preparação das amostras, nos processos abrasivos de lixamento e polimento [9, 33, 52, 95]. A martensita- ε é observada em sua maioria na forma morfológica de placas, porém também é encontrada em menor quantidade na forma de ripas. Já a martensita- α' é encontrada em quantidade bastante inferior, não sendo preponderante na microestrutura, e também está presente na forma de placas. A formação de martensita- α' induzida por deformação ocorre a partir de placas de martensita- ε ($\varepsilon \rightarrow \alpha'$) durante a pré-deformação [50]. Nota-se também uma diferença na quantidade e morfologia das inclusões (nas ligas contendo Ce), que serão analisadas em detalhes na seção subsequente.

A Figura 5.1 (b) mostra que na liga Ce-0,18 as inclusões são arredondadas e pontuais, e aparecem tanto em contornos quanto no interior dos grãos. Na Figura 5.1 (c) observa-se que com 0,42% de Ce as inclusões são maiores, aparecem em maior quantidade e tendem a formar aglomerados (pontuais no interior, e alongados nos contornos). Já na Figura 5.1 (d) observa-se uma predominância de aglomerados alongados acompanhando os contornos de grão.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As microestruturas também foram analisadas via MEV, com o objetivo de investigar detalhadamente suas especificidades. Primeiramente são apresentadas micrografias (Figura 5.3) em amostras atacadas com reagente Villela, onde se observa com detalhes a presença de contornos de macla. De acordo com Wen [28], a partir de um tratamento mecânico seguido por recozimento a 1100 °C a proporção de contorno de macla em relação a contornos de grão pode ser de até 56%. O autor relaciona uma redução do EMF com o aumento desta relação, uma vez que as maclas não retornam à orientação do grão original após o aquecimento acima de A_1 .

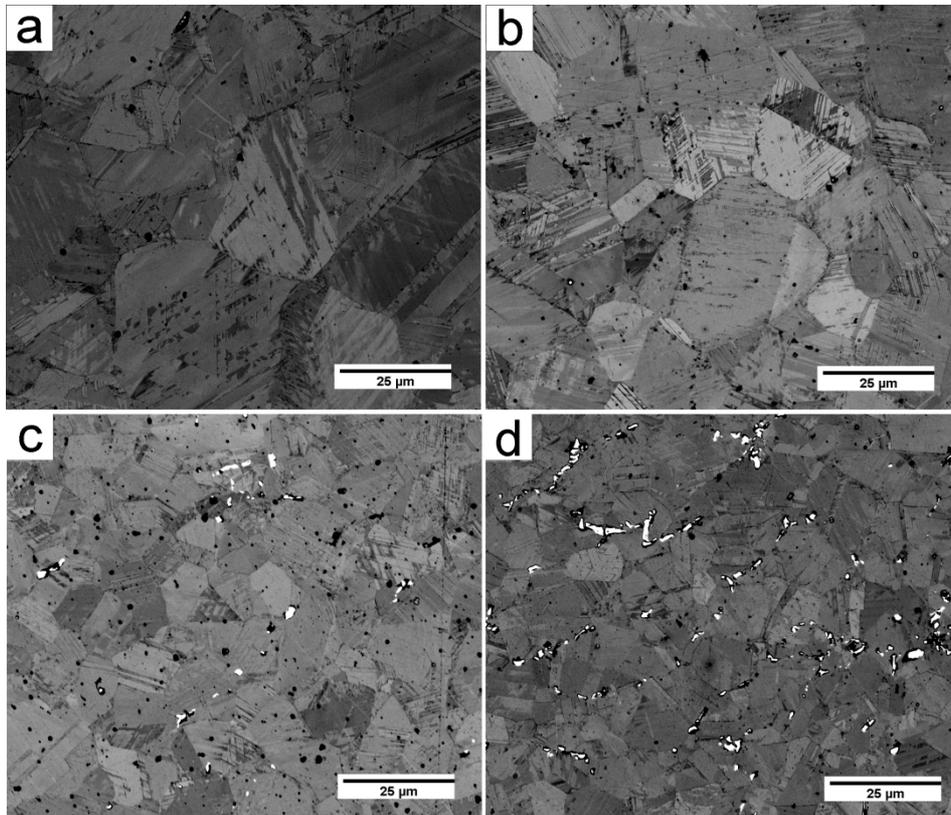


Figura 5.3 - Imagens de MEV via elétrons retroespalhados (BSE) com detalhes da microestrutura em (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.

A Figura 5.4 apresenta as amostras sem ataque químico, revelando as características das inclusões mencionadas anteriormente. Nota-se que existe

um aumento na quantidade e alteração na morfologia destas inclusões com o aumento do teor de Ce.

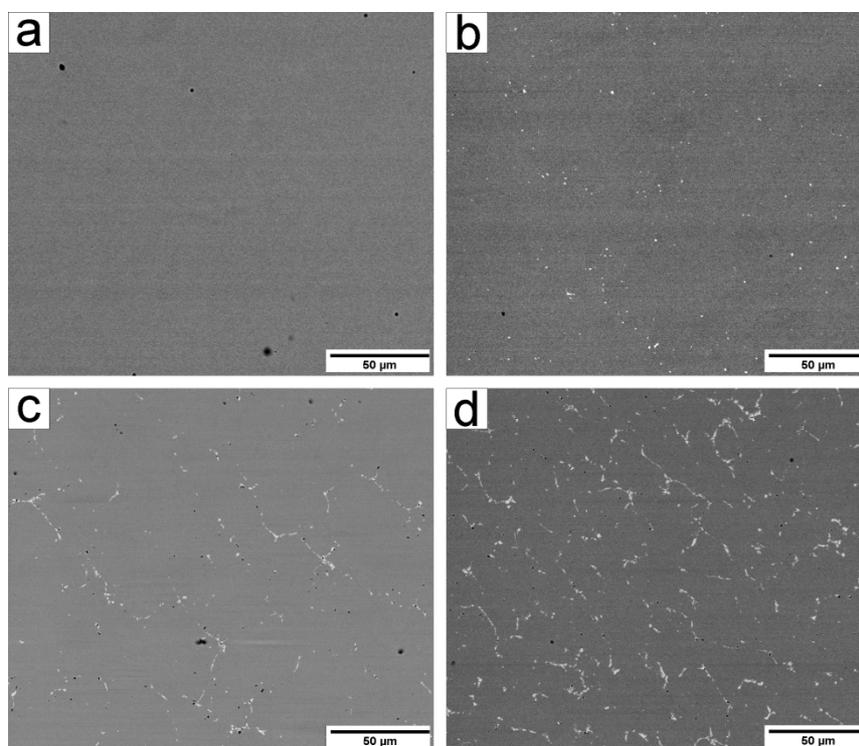


Figura 5.4 - Imagens de MEV (BSE) das amostras sem ataque químico evidenciando a diferença na quantidade e morfologia das inclusões nas ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.

A Figura 5.5 apresenta as inclusões observadas nas microestruturas das ligas contendo Ce. Observa-se que elas são compostas por *clusters* de diferentes composições químicas (que são apresentadas na mesma figura, determinadas a partir de EDS), onde as estruturas mais claras são ricas em Ce. Diferentes tipo de inclusão foram reportadas em ligas inoxidáveis e Fe-Mn-Si contendo Ce, com a presença de diferentes elementos de liga em sua composição e geralmente identificados na forma de intermetálicos, óxidos e/ou sulfetos [87, 96].

Os resultados de EDS foram obtidos após a normalização dos dados dos principais elementos de liga detectados, para que ocorresse a exclusão dos ruídos de elementos não-desejáveis. As tabelas de composição química mostram que as inclusões são formadas por óxidos mistos de (Fe, Mn, Si, Ni,

Ce) em diferentes estequiometrias, onde Fe e Ce são os elementos predominantes. Nas amostras Ce-0,18 e Ce-0,96 foram detectados respectivamente óxidos e oxi-sulfetos mistos de (Fe, Mn, Si, Ni, Ce), respectivamente, porém este último em quantidade inferior. Na amostra Ce-0,42 foram identificadas partículas que possuem características de intermetálicos, porém não foi realizada uma análise aprofundada com outras técnicas de microscopia eletrônica para sua identificação. Os trabalhos na literatura que adicionaram TR em ligas com EMF à base de Fe também não apresentam caracterizações das inclusões formadas, e apenas corroboram com a informação que são óxidos e intermetálicos com a presença destes elementos [10, 11]. Já o trabalho de Maji et al. [95] detectaram via MET a presença de $(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}$ e $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$ em uma liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni.

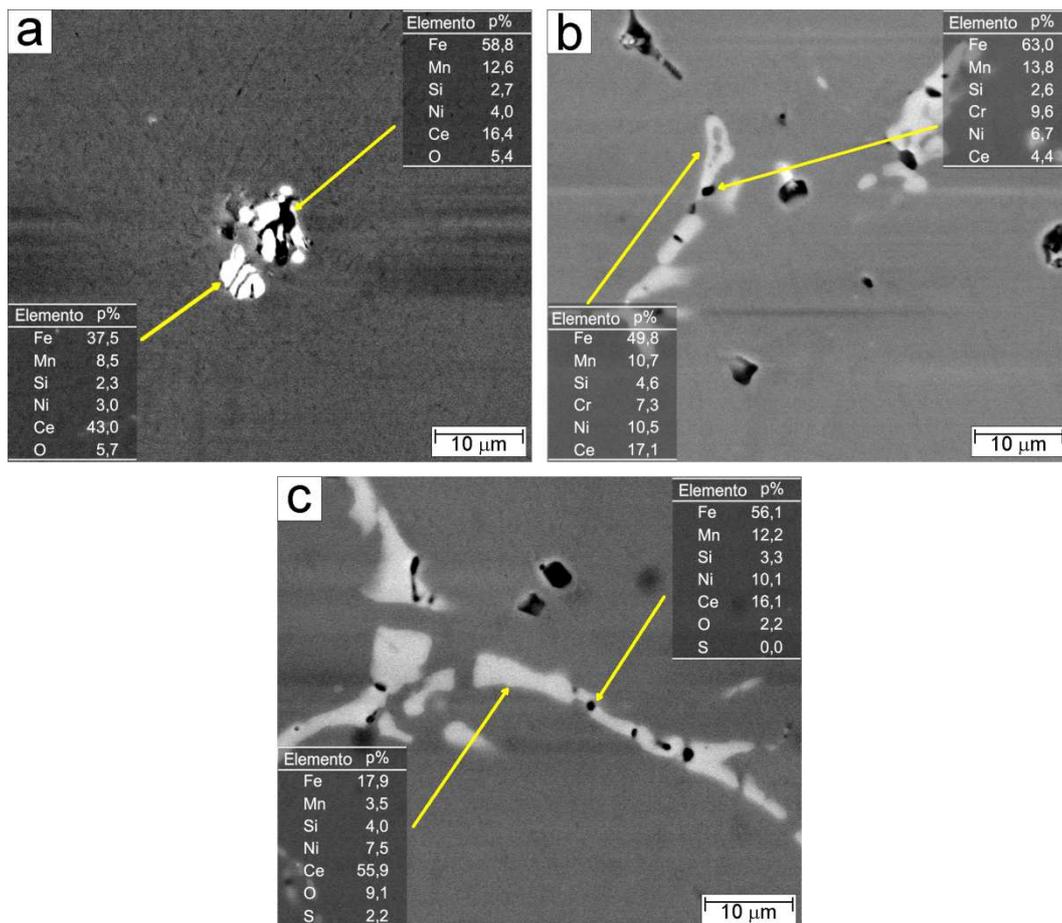


Figura 5.5 - Inclusões presentes nas amostras contendo Ce (a) Ce-0,18 (b) Ce-0,42 e (c) Ce-0,96. Imagens obtidas por MEV em detector BSE.

5.2.3 Difração de raios X

Os espectros obtidos através de DRX estão apresentados na Figura 5.6. A identificação das fases foi feita com base na literatura, através da comparação entre os picos encontrados no presente trabalho e em trabalhos anteriores [9, 29, 33, 44, 52, 97–100].

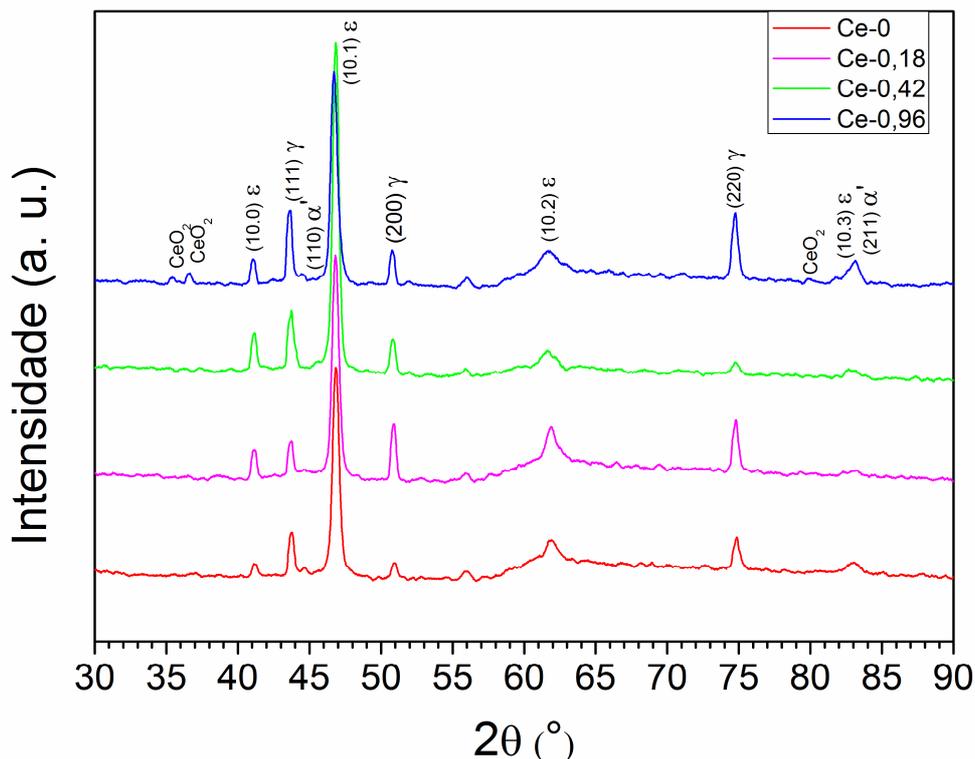


Figura 5.6 - Espectros de raios X das ligas estudadas com as respectivas fases identificadas no difratograma.

As fases predominantes indicadas no difratograma são martensita- ϵ e austenita- γ , com presença em quantidade reduzida de martensita- α' , resultados que corroboram com as fases apontadas nas micrografias. Observa-se que os picos referentes à martensita- ϵ são menos intensos na amostra Ce-0, e uma possível explicação seria a redução da EFE provocada pela adição de Ce na composição química [9, 11, 12]. Com isto, existe uma maior facilidade na formação das discordâncias parciais de Shockley, facilitando a transformação direta austenita- $\gamma \rightarrow$ martensita- ϵ , e aumentando a quantidade desta fase na microestrutura. Esta característica é benéfica ao EMF uma vez que este efeito

é dependente da presença de martensita- ϵ na microestrutura após deformação plástica. Outra observação na Figura 5.6 é a ausência de picos relativos à CeO_2 nas amostras Ce-0,18 e Ce-0,42. Este fato deve-se provavelmente à baixa fração de partículas contendo CeO_2 nestas amostras, visto que os resultados de EDS comprovam sua existência e as imagens de microscopia evidenciam que elas são distribuídas de forma irregular e em menor quantidade nestas ligas. A presença de um pico em 56° em todos os espectros deve ser desconsiderada, pois se trata de um artefato causado pelo porta amostra.

5.3 Caracterização Térmica

As curvas obtidas pela análise de calorimetria diferencial de varredura estão apresentadas na Figura 5.7. Os picos de máximo representam reações exotérmicas, como é o caso da transformação austenita- $\gamma \rightarrow$ martensita- ϵ ocorridas no resfriamento, e os picos voltados para baixo são as reações endotérmicas referentes à transformação reversa martensita- $\epsilon \rightarrow$ austenita- γ formados durante o aquecimento. As temperaturas de transformação M_i , M_F , A_i e A_F foram determinadas através do método do intercepto, e os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.3. Os valores de temperatura máxima dos picos das transformações exotérmicas e endotérmicas (M_P e A_P , respectivamente) também são comparados na tabela de resultados.

Fica evidente que as amostras Ce-0 e Ce-0,18 apresentam resultados similares entre si, assim como as amostras Ce-0,42 e Ce-0,96. A principal diferença entre os dois grupos está na temperatura M_i , de início de transformação martensítica, onde as amostras com maior teor de Ce apresentam valores da ordem de até 70% maiores que as amostras Ce-0 e Ce-0,18. Este resultado pode ser considerado como uma indicação de que o EMF das ligas Ce-0,42 e Ce-0,96 deverá ser menor que os das outras ligas, uma vez que os valores estão bem acima da temperatura ambiente. Como as deformações para ativação de EMF são aplicadas em temperatura ambiente, a quantidade de martensita formada por temperatura aumenta com o aumento de M_i , e assim menos grãos de austenita sobram para a formação de martensita

induzida por deformação. Além disso, a histerese térmica definida por $A_I - M_I$ é menor, e conforme explicado na seção 3.2, a força motriz para que o EMF ocorra também é reduzido.

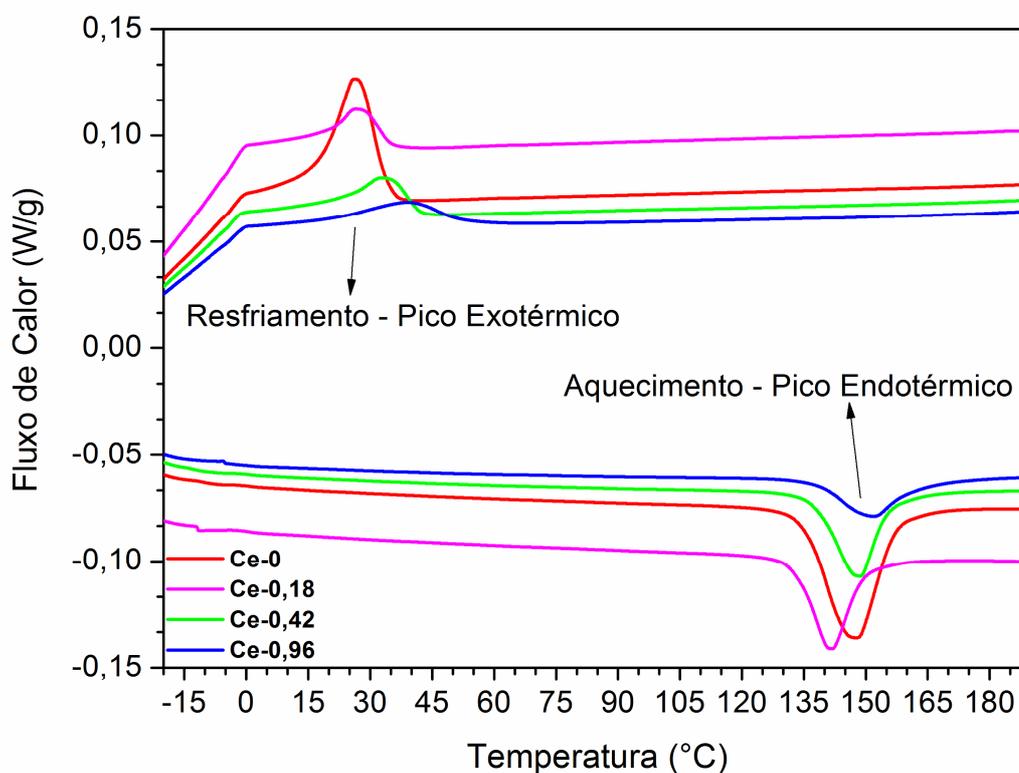


Figura 5.7 - Curvas de DSC das ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.

Tabela 5.3 - Valores das temperaturas de transformação obtidas através de DSC em (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.

	M_F (°C)	M_I (°C)	M_P (°C)	A_I (°C)	A_F (°C)	A_P (°C)
Ce-0	17 ± 2	35 ± 1	26 ± 1	135 ± 1	159 ± 2	147 ± 1
Ce-0,18	16 ± 1	33 ± 0	29 ± 4	131 ± 0	160 ± 1	143 ± 2
Ce-0,42	19 ± 5	54 ± 11	34 ± 3	134 ± 3	170 ± 3	151 ± 3
Ce-0,96	19 ± 3	60 ± 6	38 ± 0	135 ± 2	170 ± 9	154 ± 3

As temperaturas M_F e A_I são pouco influenciadas pela adição de Ce nas ligas, e observa-se uma diferença pequena para estas temperaturas entre as amostras. Já a temperatura A_F possui uma diferença de aproximadamente 10

°C entre as amostras com menor teor de Ce (Ce-0 e Ce-0,18) e com maior teor de Ce (Ce-0,42 e Ce-0,96), informação que deverá ser levada em conta para a realização dos ensaios de ciclo térmico, uma vez que a temperatura final de ensaio deve ser escolhida de forma a ultrapassar A_F em todos os casos.

É interessante observar que as temperaturas M_I encontradas na literatura trazem valores bastante divergentes para ligas com formulação parecida com Ce-0. Alguns autores trazem valores para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni inferiores aos encontrados neste trabalho [27, 42, 54, 101], porém outros trazem alguns valores similares [50, 77, 95]. Com a adição de 0,024% de Ce, Zhou et al. [9] encontraram valores acima de 66 °C, maior que M_I para uma amostra com mesma composição base porém sem este elemento (56 °C).

5.4 Ensaios Eletroquímicos

5.4.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA})

O potencial de circuito aberto representa o potencial de um metal com relação a um eletrodo de referência, quando não existe aplicação de potencial ou corrente na célula eletroquímica. Em geral, constitui um parâmetro termodinâmico que indica a tendência de um metal a sofrer reações eletroquímicas no meio em que está inserido, onde o metal que possui E_{CA} mais nobre é mais estável do que metais com menor E_{CA} .

No caso das ligas estudadas neste trabalho, os potenciais foram deixados em condições de circuito aberto por 60 minutos antes da aplicação do potencial para outras técnicas, tempo suficiente para que o mesmo fosse estabilizado. A Figura 5.8 apresenta as curvas de E_{CA} para as ligas estudadas em solução de poro com e sem a presença de cloretos. Observa-se que na solução sem Cl^- [Figura 5.8 (a)] as amostras apresentaram comportamentos similares, com o início da forte passivação já esperada para esse valor de pH.

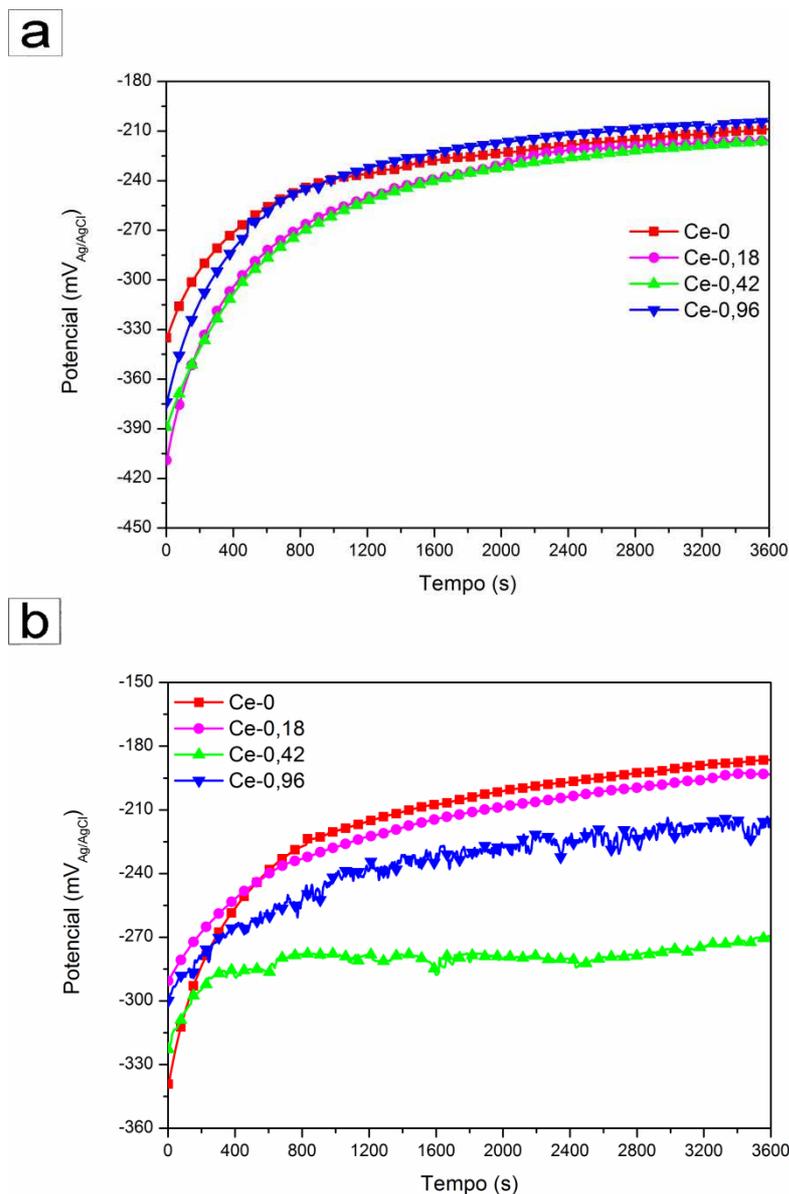


Figura 5.8 - Gráfico da variação de E_{CA} em relação ao tempo em soluções (a) com cloretos e (b) sem cloretos.

Na Figura 5.8 (b) observamos a variação do E_{CA} em relação ao tempo em solução contendo cloretos. Percebe-se que as ligas Ce-0 e Ce-0,18 possuem potenciais similares, mais nobres que as duas outras ligas. Além disso, observa-se uma grande instabilidade na curva da amostra Ce-0,96, que se deve à formação de pites metaestáveis que são nucleados e rapidamente repassivados, não contribuindo para a corrosão localizada mas indicando maior facilidade para formação de pites. A liga Ce-0,42 apresenta o menor valor de E_{CA} e também se observa uma certa instabilidade nas curvas indicando que

esta composição é susceptível à nucleação de pites metaestáveis. As ligas Ce-0,18 e Ce-0 não apresentam estas instabilidades, obtendo curvas mais suaves e contínuas.

5.4.2 Polarização potenciodinâmica

A Figura 5.9 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em solução alcalina na ausência de íons cloreto, e é possível observar que todas as ligas estudadas apresentam um comportamento de passividade espontânea muito similar, dado pela formação de um filme passivo com característica bastante protetora. Conforme mencionado na seção 3.4.3, isto ocorre devido à elevada passividade para esta liga em ambientes com pH acima de 9, segundo o diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O [102], onde o ferro se encontra em uma zona de imunidade (passivação) sem possibilidade da ocorrência de dissolução, devido à formação de um filme superficial bastante protetor.

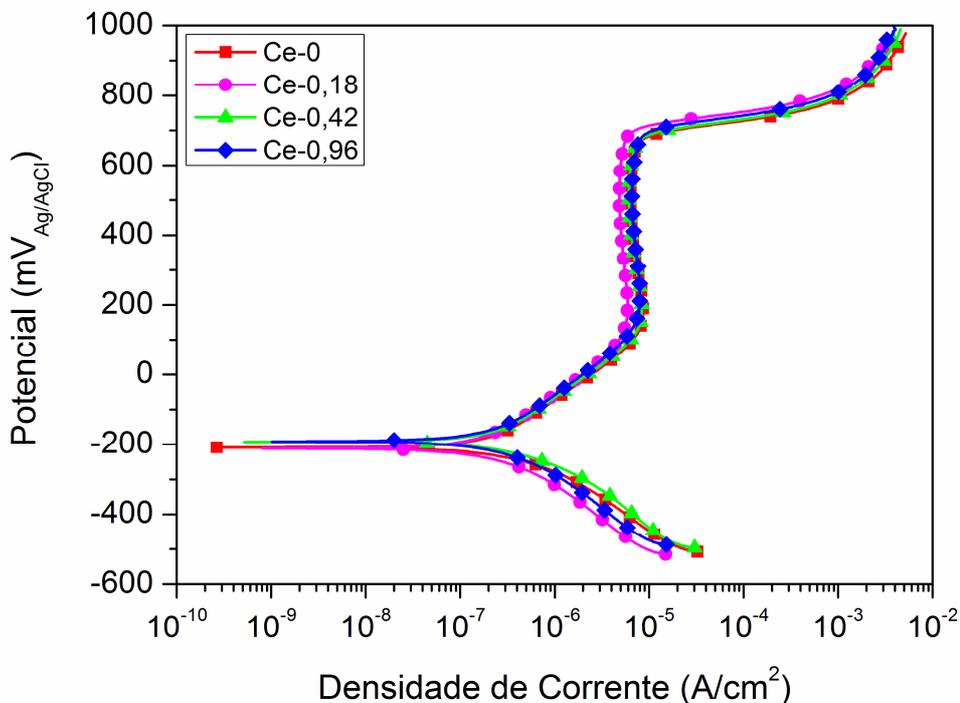


Figura 5.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras em solução de poro na ausência de íons cloreto.

Embora existam diferentes abordagens acerca da formação de filmes passivos em meio alcalino, é bem aceito que este é composto por uma dupla camada tri-dimensional sendo uma camada interna formada por $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e óxidos mistos de Fe, como magnetita (Fe_3O_4) por exemplo, e uma camada externa composta por diferentes oxi-hidróxidos de Fe(III), como a limonita $\text{Fe}(\text{OOH})$ por exemplo [103, 104]. Assim, a degradação do filme se dá pela dissolução de Fe(III) na interface filme-solução. Quando Cr é utilizado como elemento de liga, mesmo em baixos teores, o filme superficial se torna ainda mais eficiente com relação à proteção à corrosão [105–108], devido à presença de Cr(III) na forma de oxi-hidróxidos, majoritariamente na camada mais externa do filme [108].

Em ambientes alcalinos ocorrem algumas modificações importantes que afetam diretamente as características do filme passivo. Olsson et al. [109] afirmam que em aços inoxidáveis austeníticos o Fe muda sua valência de II para III em aproximadamente $-300 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ ($-520 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$). Além disso, em ligas Fe-Cr a solubilidade é menor para o Fe e maior para o Cr. Esta diferença de solubilidade irá aumentar o enriquecimento de Cr na composição do filme, tornando-o mais eficiente na proteção à corrosão. Outro fator que eleva o teor de Cr presente no filme passivo é a formação de íons metálicos (Fe, Mn, Cr) de baixa valência que ocorre no início do processo. Estes íons tendem a migrar da parte interna para a parte externa do filme, em direção à interface filme-eletrólito, ao mesmo tempo em que O_2 e OH^- migram no sentido oposto. Com o decorrer do tempo, caso o potencial seja mantido na região passiva, a concentração de óxidos de Fe^{2+} e Mn^{2+} será reduzida devido à oxidação para Fe^{3+} e Mn^{3+} , respectivamente, na camada externa do filme, que será enriquecido com íons Cr^{3+} [110]. Assim, pode-se dizer que o crescimento de um filme passivo de alta qualidade depende da dissolução preferencial dos cátions Fe^{2+} e Mn^{2+} na interface filme-eletrólito e da presença de uma zona enriquecida em Cr nas camadas mais externas do filme passivo. Adicionalmente, a introdução de Ce ajuda na estabilização da camada de óxido, já que este elemento apresenta elevada afinidade com oxigênio formando óxidos estáveis na interface metal-eletrólito [111].

Com relação aos resultados obtidos, os comportamentos anódico e catódico, o potencial de corrosão, o patamar passivo e o potencial transpassivo (E_{transp}) apresentam uma variação muito pequena entre as amostras. A única diferença observada, mesmo assim de pequena expressividade, foi a densidade de corrente passiva da liga Ce-0,18 em relação às outras ligas estudadas, conforme pode ser observado na Tabela 5.4 que também contém outros parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização. É importante mencionar que os valores de i_{pass} foram arbitrariamente definidos como o valor da densidade de corrente a $+300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, e os valores de E_{transp} foram tomados a uma densidade de corrente de $10 \mu\text{A/cm}^2$. As curvas apresentam patamares passivos ($E_{\text{transp}} - E_{\text{corr}}$) de aproximadamente $900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e E_{transp} na ordem de $690 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Este potencial é definido pelo súbito aumento de corrente e é causado pela evolução do oxigênio, segundo o diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O, devido à decomposição das moléculas de água em elevados potenciais anódicos em meio alcalino [85, 102]. Cabe ressaltar que a decomposição da água depende do pH do meio e pode ser calculado através da reação apresentada na Equação 5.1.

$$E_{\text{SHE}} = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} \quad (5.1)$$

Também é possível observar na Tabela 5.4 que a simples adição de Ce não é responsável por alterações importantes em i_{corr} e E_{corr} , com uma diferença total de 75 nA/cm^2 e $22 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ respectivamente, o que sugere fortemente que a elevada passividade do metal nesse meio é a principal responsável pela resistência a corrosão neste caso.

O trabalho previamente citado de Lee et al. [85] em solução de poro similar à utilizada neste trabalho com liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-1(VC), mostrou resultados de E_{corr} de $-500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ($-480 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$) e E_{transp} de $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ($520 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$), mostrando uma certa superioridade das ligas deste trabalho em comparação com as ligas estudadas pelo autor, guardadas as devidas diferenças nas condições de ensaio. Já Zhang et al. [110] estudaram o comportamento de ligas Fe-Mn em ambiente alcalino em solução de 30%

NaOH, e obtiveram valores de potencial transpassivo de aproximadamente 400 mV_{SCE} (420 mV_{Ag/AgCl}) para ligas Fe–24Mn–4Al–5Cr e Fe–31Mn–7Cr, também mostrando no artigo um comportamento passivo para estas ligas neste meio.

Tabela 5.4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de poro na ausência de íons cloreto.

	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)*	E_{transp} (mV _{Ag/AgCl})**
Ce-0	0,272 ± 0,074	-211 ± 9	2,20 ± 0,10	695 ± 13
Ce-0,18	0,284 ± 0,049	-217 ± 20	1,77 ± 0,19	698 ± 10
Ce-0,42	0,347 ± 0,059	-205 ± 15	2,17 ± 0,20	679 ± 13
Ce-0,96	0,335 ± 0,031	-195 ± 8	2,05 ± 0,13	685 ± 3

* valores de i_{pass} tomados em valores de potencial de +300 mV_{Ag/AgCl}

** valores de E_{transp} tomados a uma densidade de corrente de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

As curvas de polarização obtidas para as amostras em solução de mesma composição das apresentadas até o momento, porém com a adição de 0,6M de NaCl, é apresentada na Figura 5.10 e indica que a liga Ce-0,18 demonstrou um comportamento passivo superior às outras ligas, sugerindo uma boa estabilidade e elevada capacidade de proteção do filme passivo. Este fato é corroborado pelos resultados numéricos dos parâmetros eletroquímicos obtidos na polarização, apresentados na Tabela 5.5, onde fica evidente que Ce-0,18 apresenta um valor de i_{pass} bastante inferior às demais amostras. Além disso, a Tabela 5.5 também mostra um aumento significativo de i_{corr} para as amostras Ce-0,42 e Ce-0,96, sugerindo uma maior atividade de corrosão em comparação com a solução sem cloretos.

Tabela 5.5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de poro na presença de íons cloreto.

	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)*	E_{pit} (mV _{Ag/AgCl})
Ce-0	0,365 ± 0,128	-217 ± 42	10,320 ± 2,418	435 ± 46
Ce-0,18	0,282 ± 0,022	-224 ± 20	2,086 ± 0,170	507 ± 50
Ce-0,42	1,999 ± 0,149	-258 ± 24	8,745 ± 1,252	426 ± 50
Ce-0,96	1,142 ± 0,777	-206 ± 11	12,760 ± 1,751	445 ± 44

* valores de i_{pass} tomados em valores de potencial de +300 mV_{Ag/AgCl}

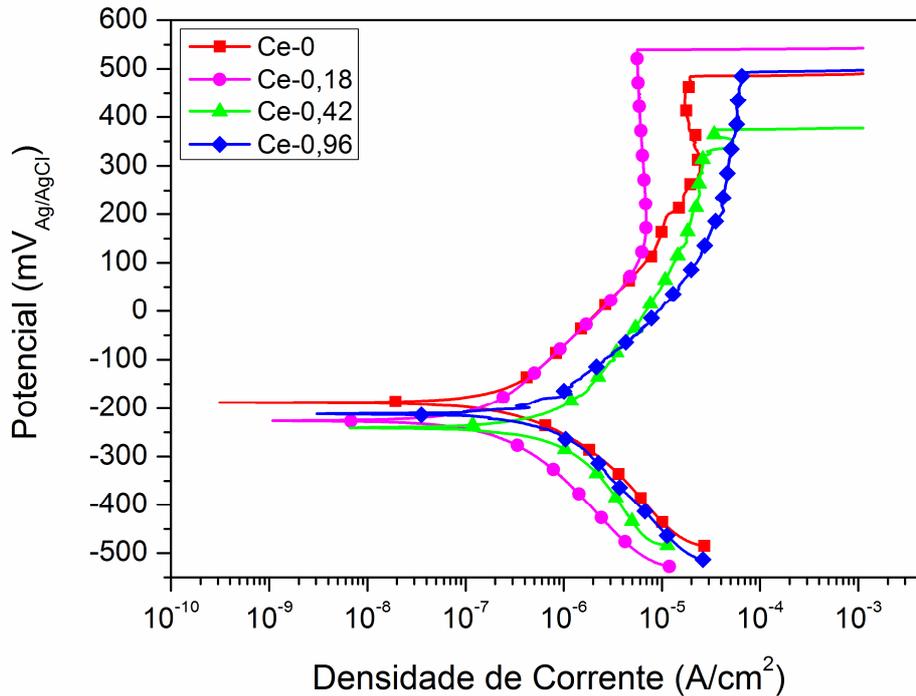


Figura 5.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras em solução de poro na presença de íons cloreto.

O maior valor de E_{pit} foi novamente apresentado pela liga Ce-0,18 com 507 $mV_{Ag/AgCl}$, seguido por Ce-0,96, Ce-0 e Ce-0,42, sendo que as três últimas apresentaram valores similares. A diferença dos valores encontrados indica que a amostra Ce-0,18 apresenta um potencial de pite mais elevado que as outras, apesar da diferença entre ela e a média das outras amostras ser de aproximadamente 80 $mV_{Ag/AgCl}$, valor que não é considerado alto devido à natureza probabilística da ocorrência de pites [112]. Estes resultados sugerem que a adição de 0,18% de Ce é suficiente para o aumento da proteção à corrosão, com efeito devido à mudança na morfologia de inclusões de MnS e aumento do efeito protetivo do filme passivo, porém insuficiente para a formação de óxidos, sulfetos e intermetálicos que irão degradar a proteção à corrosão localizada. Este fato explicaria a similaridade de E_{pit} para Ce-0, Ce-0,42 e Ce-0,96.

Estes resultados são consideravelmente maiores do que os encontrados na literatura para aços carbono, como os reportados por Moreno et al. [113]. Neste

trabalho os autores estudaram um aço AISI 1010 em uma solução de pH=13,9 com adição de 3% de cloretos e obtiveram E_{pit} de 200 mV_{SHE} (-22 mV_{Ag/AgCl}). Já quando se compara as ligas estudadas com um aço inoxidável AISI 304, os valores reportados por Freire et al. [105] em uma solução de pH=13, porém com teor de cloretos de 10%, são de aproximadamente 520 mV_{SCE} (540 mV_{Ag/AgCl}). Este valor é maior do que os encontrados para as ligas Ce-0, Ce-0,42 e Ce-0,96 com 3,5% de Cl⁻, permitindo inferir que o AISI 304 seria ainda mais resistente em teores de cloreto similares. Esta diferença pode estar relacionada principalmente ao maior teor de Cr na composição química dos aços AISI 304 bem como pelo elevado teor de Mn apresentado pelas ligas com EMF à base de Fe.

Em relação às ligas estudadas, a elevada quantidade de inclusões apresentadas pelas ligas Ce-0,42 e Ce-0,96 pode representar, por si só, um fator para o decréscimo nas propriedades de proteção à corrosão [114], visto que uma possível micro-célula galvânica pode ser formada no entorno dos precipitados. Neste caso as inclusões agem como micro-catodos e a matriz têm o papel de micro-anodo [78], gerando zonas onde o ataque de íons cloreto ao filme passivo é facilitado, promovendo corrosão localizada no material. O teor de cromo presente na liga também influencia diretamente a formação de pites e a severidade dos ataques localizados. Além disso, o elevado teor de Mn é responsável pela formação de partículas de sulfeto de manganês que também atua como sítios para nucleação de pites.

A Figura 5.11 mostra a formação de pites após polarização anódica em solução contendo cloreto. Pode ser observado que nas ligas Ce-0,42 e Ce-0,96 os pites foram nucleados nas interfaces da inclusão-matriz, que são sítios ativos para o ataque de Cl⁻ sobre o filme passivo. A Figura 5.12 mostra com detalhe a interação de inclusões com os pites formados na amostra Ce-0,42. Já nas amostras Ce-0 e Ce-0,18 os pites estão localizados nas placas de martensita-ε ou contornos de grão, sendo possível observar a estrutura martensítica na parede do fundo do pite, conforme evidenciado na Figura 5.13.

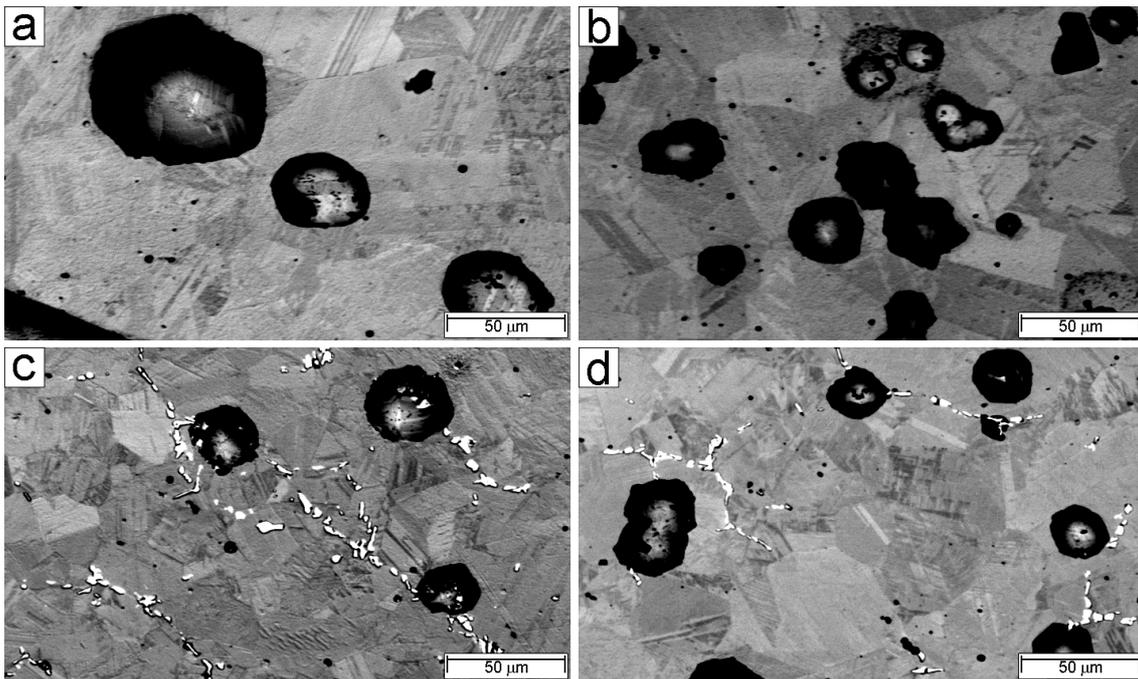


Figura 5.11 - Imagens de MEV (EBSD) da formação de pites nas ligas (a) Ce-0 (b) Ce-0,18 (c) Ce-0,42 e (d) Ce-0,96.

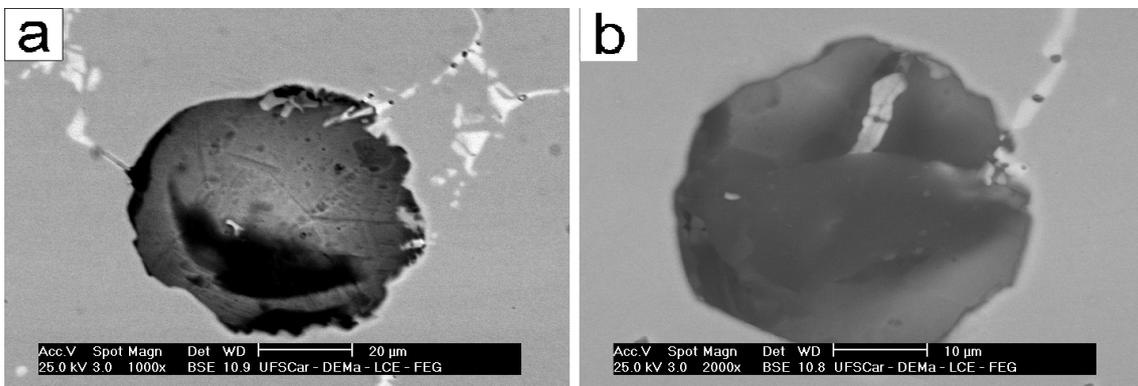


Figura 5.12 - Detalhe da interação de inclusões com o pite formado na amostra Ce-0,42 com diferentes magnificações em (a) e (b). Imagens obtidas via MEV com detector EBSD.

Estudos prévios da literatura demonstram a ocorrência de corrosão localizada em ligas com EMF à base de Fe em soluções contendo 3,5% de NaCl. Lin et al. [74] reporta a ocorrência de pites em ligas Fe–13Mn–5Si–12Cr–5Ni, sem a adição de elementos geradores de precipitados, e relaciona com a

existência de uma alta densidade de discordância em martensita- α' além do efeito galvânico da interface γ - α' . Em outro estudo, Rovere et al. [75] analisaram a superfície de uma liga Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni (entre outras composições com resultados de corrosão localizada similares) e chegaram à conclusão que a ocorrência de pites, mesmo sem a presença de partículas de segunda fase, se dá preferencialmente na interface entre inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr, Si) e a matriz.

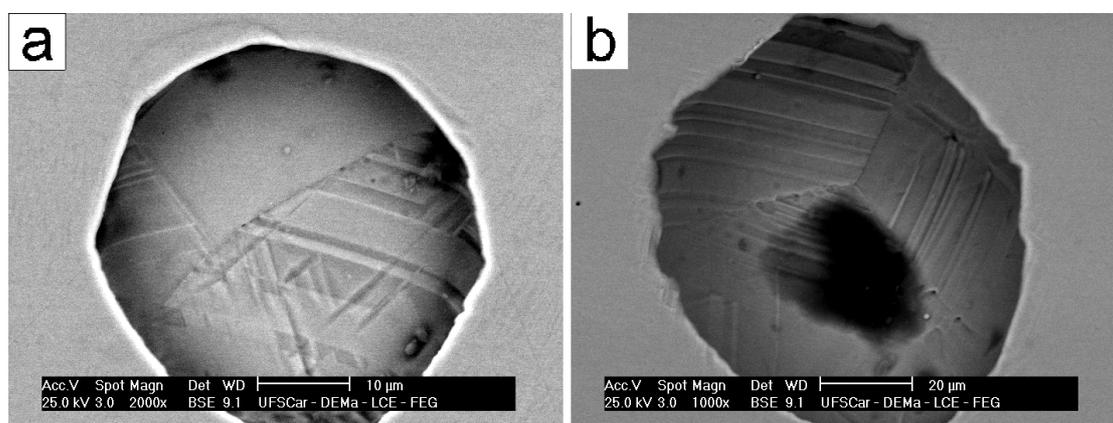


Figura 5.13 - Detalhe da observação de estrutura martensítica no fundo do pite formado na amostra Ce-0 com diferentes magnificações em (a) e (b). Imagens obtidas via MEV com detector EBSD.

Como o Ce possui elevada afinidade com oxigênio, ocorrerá a formação de um filme passivo estável, reduzindo sua reatividade através da obstrução de sítios ativos na superfície e promovendo a formação de sulfetos contendo Ce na microestrutura [7, 89]. Esta formação irá alterar a quantidade, distribuição e morfologia de partículas de MnS [96]. Alguns trabalhos da literatura estudaram o efeito da adição de pequenas quantidades de Ce e outros terras-raras em filmes passivos e resistência à corrosão de aços inoxidáveis e de alta liga, confirmando estas alterações. Como exemplo podemos citar Jinzhu et al. (0.015 < TR % < 0.1) [90], Kim et al. (0.011 < Ce% < 0.14) [115] and Kim et al. (0.005 TR%) [96]. Entende-se que existe um consenso quanto aos efeitos benéficos que o Ce promove em termos de proteção à corrosão devido à

alteração causada nas inclusões e à conseqüente redução de interface inclusão-matriz. Além disso, inclusões contendo terras-raras com óxidos mistos de (Mn, Cr, Si, Ce) são mais resistentes à corrosão do que inclusões sem TR [sulfetos de (Mn, Cr), óxidos de (Mn, Cr, Fe, Si) e oxi-sulfetos de (Mn, Cr, Fe)] [96]. Outro estudo importante realizado por Lu e Ives [7], que implantaram 1,24 at% de Ce na superfície de um aço inoxidável 316L, também relata que a adição deste elemento reduz as reações anódica e catódica através da redução de sítios ativos da superfície através da formação de uma camada contendo óxidos de Ce termodinamicamente estáveis.

5.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os resultados da EIE confirmam o comportamento de corrosão verificado nos ensaios de polarização apresentados. Os gráficos de Nyquist são apresentados nas Figura 5.14 (a) e (b) e mostram os semi-arcos capacitivos para todas as ligas estudadas em soluções sem e com a adição de cloretos, respectivamente. Pode-se observar que a presença de íons cloreto é responsável pela redução dos valores de impedância em todos os casos, porém a liga Ce-0,18 mostra novamente o melhor resultado com uma redução pouco significativa. Já para as ligas Ce-0,42 e Ce-0,96 a impedância foi reduzida consideravelmente, percebida pela drástica redução do diâmetro dos semi-arcos. Ye et al. [116] estudaram o limite da concentração de Cl^- em aço utilizado em reforço de concreto (0,18 %p C) em solução de poro, a partir do qual a corrosão começa a ocorrer em nível avançado. Os autores reportaram que a partir de 0,01M de NaCl em solução os semi-arcos capacitivos reduziram significativamente, sendo esta concentração bastante inferior à utilizada neste trabalho (0,6M). Porém é notório que as ligas Ce-0 e Ce-0,18 não apresentaram grande variação nesta propriedade, demonstrando uma boa resistência à corrosão mesmo em elevadas concentrações de Cl^- .

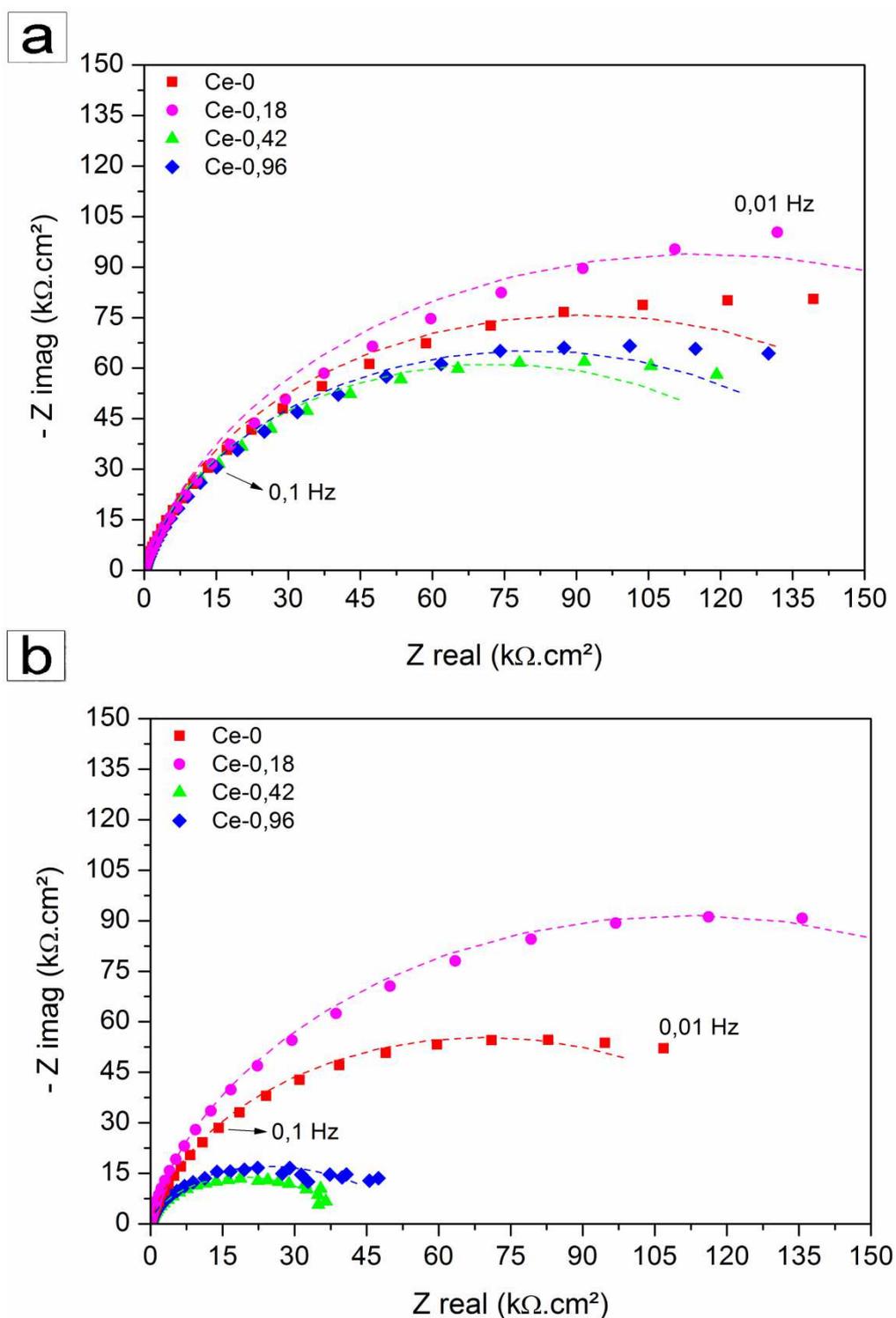


Figura 5.14 - Gráficos de Nyquist obtidos por EIE das ligas estudadas: (a) sem a presença de cloreto e (b) com a presença de cloreto. As linhas pontilhadas representam os resultados de ajuste das curvas após a modelagem realizada com o CEE.

A redução na impedância após a adição de cloretos, evidenciada na Figura 5.14, corresponde a uma proporcional redução da resistência à polarização (R_p) que pode ser interpretada como uma degradação do filme passivo como consequência da atividade de íons Cl^- , tornando-o instável e promovendo a ocorrência de quebras pontuais em sua estrutura. No caso das amostras Ce-0,42 e Ce-0,96, foi demonstrado que a interface inclusão-matriz é um sítio potencial para a nucleação de pites, tornando estas composições mais susceptíveis à corrosão localizada. Ainda sobre estas amostras, observa-se na Figura 5.14 (b) que em baixas frequências existe uma instabilidade nos semi-arcs capacitivos, e esta região corresponde a reações na interface entre o eletrólito infiltrado através de defeitos existentes e a camada interna do filme passivo, corroborando com o pior desempenho do filme destas ligas em relação à proteção à corrosão.

A avaliação quantitativa da interface filme-eletrólito foi realizada através da escolha de um circuito elétrico equivalente (CEE), proposto neste trabalho com base em estudos publicados na literatura de sistemas análogos [88, 105, 116, 117]. A

Figura 5.15 (a) e (b) apresentam o CEE utilizado para as soluções sem e com a presença de cloretos, respectivamente. O resultado do ajuste após modelamento matemático foi inserido com linhas tracejadas nos gráficos de Nyquist (Figura 5.14). Um elemento de fase constante (CPE) foi utilizado em substituição ao capacitor devido a heterogeneidades presentes na superfície não-ideal dos corpos de prova, e sua impedância pode ser descrita através da Equação 5.2.

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^a]^{-1} \quad (5.2)$$

onde Q é um parâmetro relacionado à capacitância ($S.s^a/cm^2$), j é o número imaginário, ω é a frequência (Hz), e a é o parâmetro que indica o desvio de linearidade capacitiva do elemento. Se $a=1$, o CPE descreve um capacitor ideal, enquanto se o valor de $a=0,5$, o CPE deve estar sob regime de controle difusional, com a presença da chamada *impedância de Warburg*.

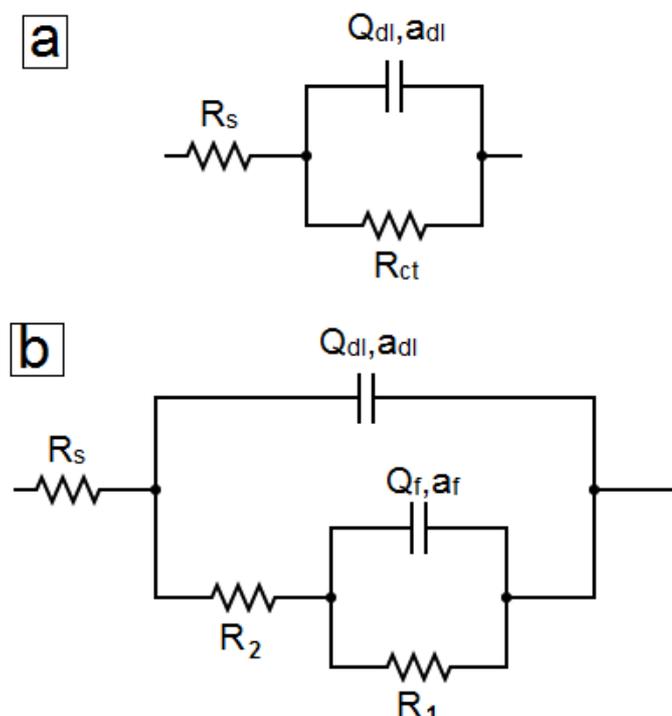


Figura 5.15 - CEE do sistema utilizado para modelamento do sistema e análise quantitativa após realização de EIE.

Como as ligas testadas em solução sem cloretos estão fortemente passivadas durante o ensaio, apenas uma constante de tempo foi utilizada no CEE para descrever a interface metal-solução [Figura 5.15 (a)]. Esta constante é formada pelo par (Q_{dl}, R_{ct}) e engloba a resistência imposta pelo filme bem como a capacitância do sistema. Já em solução contendo íons cloreto, o CEE utilizado levou em consideração uma estrutura mais complexa formada pela camada mais externa do filme passivo, que é porosa e contém grande quantidade de defeitos, além de uma camada interna que age como barreira física protetora do metal. Por isso, neste caso foram usadas duas constantes de tempo [Figura 5.15 (b)].

Na literatura, diversos autores descrevem sistemas análogos de aços utilizados como reforço de concreto em solução de poro na presença de cloretos, porém a descrição física dos elementos individuais ainda possui controvérsias, pois mais de uma abordagem pode ser utilizada. No presente

trabalho, a constante de alta frequência (Q_{dl} , R_2) descreve a interface entre a solução e a camada mais externa do filme, composta por oxi-hidróxidos de Fe(III), e está relacionada com reações de oxi-redução que ocorrem nesta região. Neste caso Q_{dl} é uma variável associada à capacitância da dupla camada elétrica e R_2 é a resistência associada a esta camada. No caso de aços austeníticos em solução de elevado pH, além das reações eletroquímicas de corrosão, ocorre uma reação de oxi-redução de transformação de Fe(OOH) (limonita) em Fe_3O_4 (magnetita) que promove variações na constante de tempo de alta frequência [118]. Já a constante de baixa frequência (Q_f , R_1) está associada com as propriedades de barreira física empenhada pela camada mais interna do filme passivo, e relacionada, portanto, às suas propriedades protetoras que efetivamente irão retardar os efeitos do eletrólito sobre a amostra. Por fim, R_s representa a resistência imposta pela solução ao sistema.

Estas constantes de tempo deveriam ser visíveis nos gráficos de Nyquist na forma de dois semi-arcs capacitivos distintos, porém isto não é observado na prática. Este fato se deve pela proximidade dos valores das constantes formadas pelo par Resistor-CPE, que possuem a mesma ordem de grandeza e faz com que os semi-arcs se sobreponham. Esta proximidade de valores das constantes de tempo é responsável pelo surgimento de um grau de incerteza nas condições de contorno das iterações matemáticas realizadas, e assim alguns parâmetros podem apresentar um erro associado bastante significativo [118]. Os resultados originados através do ajuste matemático nos espectros de impedância são apresentados na Tabela 5.6 e Tabela 5.7 e mostram novamente uma grande similaridade entre todas as ligas em solução sem cloretos e a superioridade das ligas Ce-0 e Ce-0,18 em solução com cloretos. Na Tabela 5.7 foi inserida uma coluna com os valores de R_{ct} , referente à resistência à transferência de carga efetiva do sistema como um todo, ou seja, é a somatória das resistências R_1 e R_2 .

Ressalta-se que todas as medidas tiveram o teste chi-quadrado (χ^2) realizado para a verificação do grau de correlação entre as curvas medidas e ajustadas, onde todos obtiveram valores na ordem de 10^{-3} (ou inferiores a isso) e foram consideradas satisfatórias.

Tabela 5.6 - Parâmetros de impedância eletroquímica obtidos através do circuito equivalente em ambiente sem a presença de cloretos.

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl} ($10^{-6}(\text{S} \cdot \text{s}^a)/\text{cm}^2$)	a_{dl}	χ^2
Ce-0	$39,2 \pm 0,2$	$167,2 \pm 2,6$	$34,3 \pm 0,2$	$0,90 \pm 0,00$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Ce-0,18	$29,9 \pm 0,2$	$216,9 \pm 3,1$	$29,1 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,00$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ce-0,42	$29,3 \pm 0,2$	$126,7 \pm 1,7$	$35,7 \pm 0,3$	$0,89 \pm 0,00$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Ce-0,96	$30,6 \pm 0,2$	$166,8 \pm 2,4$	$31,6 \pm 0,2$	$0,90 \pm 0,00$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Tabela 5.7 - Parâmetros de impedância eletroquímica obtidos através do circuito equivalente em ambiente com a presença de cloretos.

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl} ($10^{-6}(\text{S} \cdot \text{s}^a)/\text{cm}^2$)	a_{dl}	R_1 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_f ($10^{-6}(\text{S} \cdot \text{s}^a)/\text{cm}^2$)	a_f	R_{ct} ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	χ^2
Ce-0	$3,5 \pm 0,0$	$2,7 \pm 2,5$	$37,5 \pm 2,8$	$0,90 \pm 0,01$	$140,6 \pm 5,7$	$9,2 \pm 2,6$	$0,75 \pm 0,03$	$143,3 \pm 8,2$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Ce-0,18	$3,6 \pm 0,0$	$78,9 \pm 44,0$	$30,7 \pm 0,4$	$0,93 \pm 0,00$	$126,5 \pm 5,7$	$11,7 \pm 1,1$	$0,64 \pm 0,19$	$205,4 \pm 49,7$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Ce-0,42	$3,4 \pm 0,0$	$7,9 \pm 5,4$	$29,8 \pm 1,1$	$0,93 \pm 0,00$	$31,6 \pm 6,9$	$23,4 \pm 8,4$	$0,54 \pm 0,08$	$39,5 \pm 12,3$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Ce-0,96	$3,6 \pm 0,0$	$7,9 \pm 9,8$	$30,1 \pm 1,4$	$0,93 \pm 0,01$	$42,9 \pm 11,9$	$17,5 \pm 8,4$	$0,51 \pm 0,08$	$50,8 \pm 21,7$	$3,8 \cdot 10^{-4}$

Em relação aos valores de resistência à transferência de carga, destacam-se as ligas Ce-0,42 e Ce-0,96 que tiveram uma queda muito acentuada após a adição de cloretos, da ordem de 70% (em média), enquanto as duas outras composições apresentaram uma redução menor (10% em média), refletindo o comportamento observado nas curvas de Nyquist. Conforme discutido na subseção anterior, estas duas composições com maior teor de cério (0,42 e 0,96%) são mais susceptíveis à corrosão localizada e ainda apresentam maior densidade de corrente de corrosão, sendo natural a constatação que a resistência à transferência de carga efetiva do filme passivo seja bastante afetada com a adição de Cl^- em solução. A amostra Ce-0,18, especificamente, apresenta sua resistência efetiva melhor distribuída entre R_1 e R_2 , mostrando que ambas as camadas do filme passivo são mais resistentes do que as amostras com maior teor de Ce. Já a amostra Ce-0 apresenta resultados que indicam que grande parte de sua resistência à transferência de carga na solução com cloretos se deve à R_1 , ou seja, pode-se perceber que o cério possui efeito significativo em R_2 desde que seja adicionado em teores próximos à 0,18%.

De qualquer forma, percebe-se que os valores de R_1 são sempre maiores que R_2 , chegando esta diferença a duas ordens de grandeza em Ce-0. Este comportamento era esperado, uma vez que a camada interna possui poucos defeitos e atua como barreira protetora ao material. Valores de resistência do filme (R_1) encontrados na literatura para aço inoxidável 304 em solução alcalina são bastante abrangentes, geralmente na ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (com e sem Cl^-), e os resultados das amostras Ce-0,42 e Ce-0,96 estão abaixo desta faixa quando a solução contém íons cloreto. Este fato, conforme mencionado, indica que estas duas composições apresentam um filme pouco protetor na presença de Cl^- . Em relação à resistência da camada externa (R_2) observa-se resultados similares à literatura, que indica valores na ordem de $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, na mesma faixa apresentada na Tabela 5.7. Os valores citados da literatura foram obtidos em [118, 119].

No que se refere às capacitâncias, foi utilizada a simplificação $Q_{dl} = C_{dl}$ (em ambas as soluções), pois foram obtidos valores de a acima de 0,9, ou seja,

próximos à unidade, que indicam aproximação do comportamento de um capacitor ideal. Percebe-se que além de apresentarem valores próximos entre as amostras, não houve variação significativa entre as soluções, quando se esperava uma elevação neste valor devido ao aumento no acúmulo de cargas, principalmente na camada mais externa do filme passivo, com a adição de Cl^- . Já os valores de C_f obtidos em solução contendo íons cloreto, não podem utilizar a mesma simplificação, pois os valores de a são baixos e se afastam do comportamento de um capacitor ideal. Especificamente, os valores das amostras Ce-0,42 e Ce-0,96 são próximos de 0,5, sugerindo que existe um processo difusional de íons e vacâncias de oxigênio no filme passivo [117] afetando as reações de oxi-redução ocorrendo na interface filme-solução. A redução de a após a introdução de íons cloreto se dá pelo aumento da heterogeneidade ou da quantidade de defeitos do filme, com consequente aumento do desvio de linearidade do CPE em relação a um capacitor ideal.

Comparando os valores de capacitância com os encontrados na literatura obtidos para aço inoxidável 304, observa-se que foram encontrados valores considerados baixos. Blanco et al. [118] relatam que valores de 50 a 150 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ são típicos de um capacitor de dupla camada, e esta faixa é superior aos obtidos para ambas as soluções utilizadas.

Em análises de EIE, os gráficos de Bode também são amplamente utilizados, pois trazem informações diretas do módulo de impedância e da defasagem da corrente em relação à frequência utilizada para aplicação do potencial de forma sinusoidal, e estão apresentados na Figura 5.16. Como esperado, as curvas das ligas em solução sem a presença de cloretos [Figura 5.16 (a)] se sobrepõem, pois as amostras se encontram fortemente passivadas e a dissolução do ferro não é termodinamicamente possível sem a ação de agentes externos.

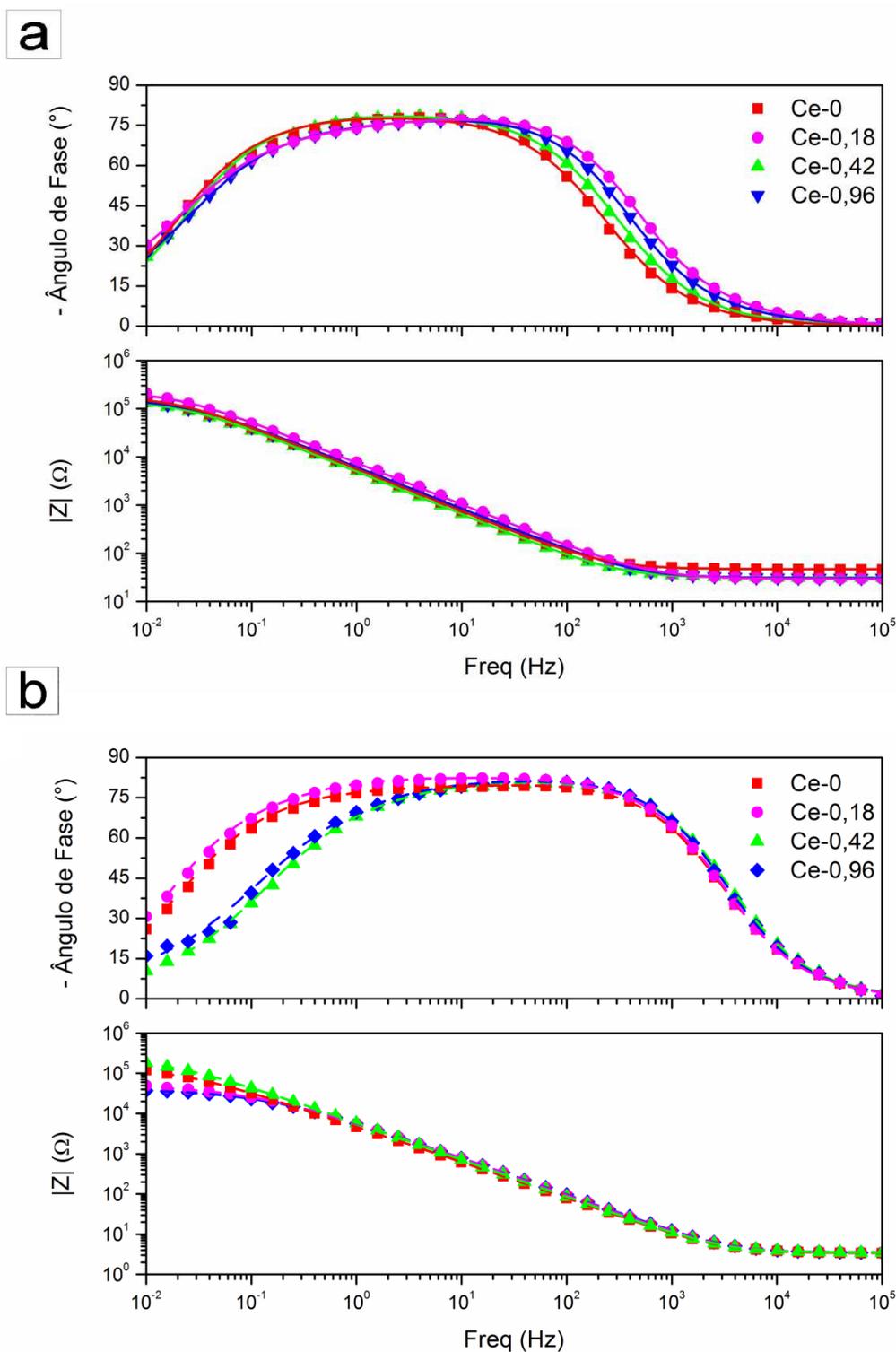


Figura 5.16 - Diagramas de Bode obtidos através de EIE (a) em solução sem cloretos e (b) com a adição de íons cloreto no eletrólito. As linhas pontilhadas representam os resultados de ajuste das curvas após a modelagem realizada com o CEE.

Já na Figura 5.16 (b) percebe-se que a partir de aproximadamente 100 Hz ocorre o início de um descolamento das curvas Ce-0,42 e Ce-0,96 que começam a apresentar valores menores de ângulo de fase, e permanecem assim até o final do ensaio em 10^{-2} Hz, indicando que estas amostras apresentam comportamento passivo inferior em relação às outras duas. Nesta mesma figura, se observa que os valores do módulo de impedância também começam a se diferenciar em uma determinada frequência, neste caso em aproximadamente 0,1 Hz, e as amostras Ce-0,42 e Ce-0,96 novamente apresentam valores inferiores. A queda nesta região da curva está associada à R_1 , que corresponde a fenômenos observados em baixa frequência, e está de acordo com os valores numéricos apresentados na Tabela 5.7. Esta ocorrência se dá muito provavelmente pelo início da nucleação de pites no corpo de prova ensaiado.

5.5 Efeito de Memória de Forma

Devido à sua complexidade, inúmeras variáveis estão presentes na resultante final da fração de recuperação de forma de ligas metálicas. Entre elas algumas estão relacionadas ao material (como tamanho de grão, presença de inclusões e precipitados, presença de martensita- α' , EFE, temperaturas de início e fim de transformação martensítica e austenítica, resistência mecânica e dureza da matriz) e outras estão relacionadas ao seu processamento (temperatura de recozimento e/ou envelhecimento, temperatura de pré-deformação, grau de pré-deformação e condições de tratamentos termomecânicos). Como as condições de processamento das ligas não foram alteradas, apenas as respostas em relação ao material serão analisadas neste estudo e a contribuição de cada uma delas deverá ser discutida.

A Figura 5.17 mostra os resultados dos ensaios de dobramento realizados e a Tabela 5.8 complementa estes resultados apresentando os dados numéricos obtidos. Observa-se que a amostra Ce-0,42 obteve o melhor resultado em relação à fração de recuperação de forma total (f_{TOTAL}) chegando a 92%, ou seja, um retorno de 3,68% em relação aos 4% de pré-deformação. É

interessante observar que em termos de fração recuperada devido à memória de forma (f_{MF}), o aumento do teor de Ce reduz este parâmetro gradativamente. Outra observação oportuna é a redução significativa da componente elástica (f_{EL}) na amostra Ce-0,96 após um gradativo aumento entre 0% e 0,42% no teor de Ce, levando a uma redução na fração de recuperação total da amostra.

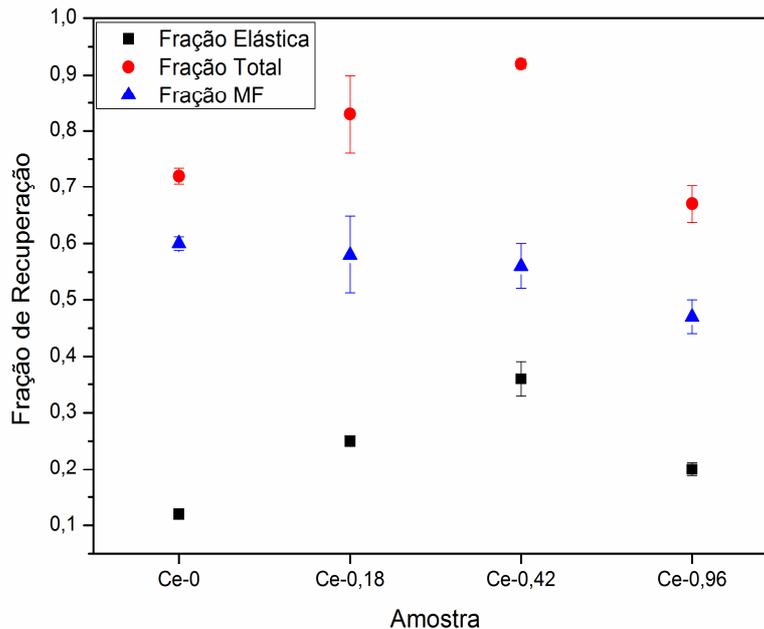


Figura 5.17 - Resultados das componentes do efeito de memória de forma e fração total de retorno.

De forma geral, esta separação entre as duas componentes do EMF nem sempre é reportada em estudos da literatura, e apenas os dados da recuperação de forma total são apresentados. Acredita-se que esta tendência se deve ao fato de que na prática o resultado mais importante, sem dúvida, é a recuperação total, porém em termos de compreensão dos fenômenos envolvidos para a que o EMF ocorra, a separação entre elas pode ser bastante útil. Uma das principais características que fazem o balanço entre essas componentes de recuperação de forma é a resistência da matriz austenítica. Quando a resistência é baixa tem-se uma menor incidência de defeitos complexos, e a principal componente atuando é a de recuperação por memória de forma no aquecimento, pois o movimento reverso das parciais de Shockley é facilitado pela ausência destes defeitos [120–122]. Quando a resistência da

matriz aumenta, a componente elástica também aumenta, chegando a superar a componente de memória de forma em determinado momento.

Tabela 5.8 - Resultados das frações de efeito de memória de forma de todas as amostras através de ensaio de dobra. As frações totais foram divididas entre as componentes elástica e de memória de forma.

	f_{EL}	f_{RM}	f_{TOTAL}
Ce-0	0,12 ± 0,002	0,60 ± 0,012	0,72 ± 0,014
Ce-0,18	0,25 ± 0,003	0,58 ± 0,068	0,83 ± 0,069
Ce-0,42	0,36 ± 0,031	0,56 ± 0,040	0,92 ± 0,008
Ce-0,96	0,20 ± 0,012	0,47 ± 0,030	0,67 ± 0,033

O aumento na componente elástica pode ser consequência tanto do módulo elástico intrínseco ao material quanto do efeito pseudoelástico apresentado pelas ligas com EMF à base de Fe [51]. No segundo caso, tem-se que os defeitos da rede cristalina e as partículas de segunda fase promovem o apinamento (efeito *pinning*) na formação de placas martensíticas recém-formadas por deformação, gerando assim um efeito local de tensão de retorno. Estes campos de tensão promovem o movimento reverso das parciais de Shockley, pois na retirada da carga após transformação direta $\gamma \rightarrow \varepsilon$ na pré-deformação, uma fração da martensita- ε recém formada pode ser imediatamente transformada em austenita- γ novamente, ocorrendo uma mudança de forma macroscópica [122].

Comparativamente a valores obtidos na literatura, as ligas estudadas apresentaram bons resultados em termos de f_{TOTAL} . Como muitos trabalhos utilizam condições diferentes dos utilizados neste estudo em termos de processamento, nível de pré-deformação e composição química das amostras, esta comparação pode apresentar tendências equivocadas. Contudo, entre os estudos que relatam condições similares à utilizada neste trabalho (fusão, homogeneização, laminação a quente e recozimento da liga próximo a 1000 °C), Zhao encontra valores entre 70% e 72% [12, 73] em uma liga Fe-16Mn-5Si-8Cr-5Ni-0,3Ce e deformada em 2,1% em temperatura ambiente. Huang et

al. [11] utilizam uma liga Fe-25Mn-6Si-5Cr com adição de 0,16% a 0,46% de terras-raras, recozidas a 900°C e deformadas a 4%. O melhor resultado demonstrado foi com adição de 0,16% de TR, obtendo valor acima de 95% de recuperação de forma total. Já Li et al. [42] encontra o valor de 60% para uma liga Fe-13Mn-5Si-10Cr-6Ni deformada a 4% em temperatura ambiente, resultado bastante inferior aos já mencionados que possuem Ce (ou uma mistura de TR) em sua composição química. Outros autores reportam resultados de amostras contendo partículas precipitadas ou de segunda fase, muitas vezes após treinamento termomecânico. O trabalho de Dong et al. [27], por exemplo, para uma liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-1(VC) e pré-deformação de 4%, obteve um retorno de forma de 92% com envelhecimento a 850 °C por duas horas e deformação em baixa temperatura (-48 °C). Para deformação em temperatura ambiente e solubilização a 900 °C por meia hora, o resultado obtido foi da ordem de 72%. Estes dados mostram que o resultado obtido para a liga Ce-0 está de acordo com a literatura, e os valores da amostra Ce-0,42 são superiores aos reportados com as mesmas condições de composição e processamento até o momento, sendo similares a ligas que passaram por tratamento de envelhecimento ou foram deformados em baixas temperaturas.

A pré-deformação em baixas temperaturas é uma forma de aumentar significativamente o EMF para ligas à base de Fe. Diversos fatores para este efeito são apontados na literatura, como: a redução da EFE gerando uma maior densidade de falhas de empilhamento (e conseqüentemente uma maior facilidade para transformação direta $\gamma \rightarrow \epsilon$) causada pela redução da diferença de energia livre entre as duas fases [123]; maior dificuldade de movimentação de discordâncias perfeitas, pois se observa uma redução no módulo de elasticidade, reduzindo assim a tensão crítica para a transformação martensítica [27, 73, 123]; e a formação de uma grande quantidade de martensita térmica na matriz austenítica antes da pré-deformação, promovendo uma reorientação dos grãos desta martensita previamente formada [123].

Na caracterização das amostras apresentada nas seções anteriores, verifica-se uma grande diferença entre elas no que diz respeito ao tamanho de grão e presença de inclusões. Sobre a redução no tamanho de grão, existe

uma divergência conceitual na literatura, onde autores suportam efeitos opostos desta variável no EMF em ligas à base de Fe. A ampla maioria defende que a redução do tamanho de grão gera aumento no EMF, uma vez que existem mais sítios preferenciais para nucleação de martensita- ϵ induzida por deformação. Otubo et al. [124], por exemplo, trazem evidências que a fração volumétrica de martensita- ϵ induzida por deformação é maior com a redução do tamanho de grão e conseqüentemente a transformação reversa no aquecimento também aumenta. Além disso, outros efeitos são reportados como benéficos ao EMF causado pela redução de grão, por exemplo: 1) a facilidade para que as parciais de Shockley alcancem os contornos de grão durante sua movimentação, sendo que em grãos maiores a distância a ser percorrida é maior, assim, seria energeticamente mais favorável a nucleação de outra variante para aliviar a tensão de deformação gerada pela transformação [125, 126]; e 2) as placas mais largas de martensita promovem uma maior resistência à transformação reversa, devido à acomodação plástica (redução da tensão de retorno) no entorno das placas [42, 51].

A distribuição e orientação das placas de martensita também são importantes, porém este efeito só é observado com a introdução de tratamentos termomecânicos cíclicos (treinamento). Quando a placa é fina, a ponta da placa que cresce pode permanecer dentro de um grão da amostra deformada, configurando um balanço termoelástico com a matriz. A espessura desta placa deve ser de aproximadamente 6 camadas atômicas, porém as pontas são de apenas 2 camadas, gerando assim um campo de tensão elástica [47]. Estas pontas serão facilmente movimentadas promovendo também uma facilidade na transformação reversa. Por outro lado, quando a espessura das placas é larga, os campos de tensão elástica serão acomodados ao redor das pontas em movimento [42, 51]. Por isso estas pontas não poderão permanecer dentro dos grãos, e eventualmente esbarram em um contorno de grão (ou macla) e acabam por relaxar o campo de tensão elástica que estava presente através de escorregamento na fase austenítica. Neste caso, seria difícil que estas discordâncias parciais induzidas por deformação na transformação direta

$\gamma \rightarrow \varepsilon$ tenham um movimento reverso harmônico capaz de gerar um elevado EMF [47].

Já os autores que defendem a redução do EMF com a redução do tamanho de grão argumentam que os contornos de grão suprimem a transformação martensítica induzida por deformação que aconteceria em suas imediações. De acordo com a relação de Hall-Petch, a redução do tamanho de grão é um efetivo meio para aumentar a tensão de escoamento de um material, e assim, há também um aumento na tensão crítica para a formação de martensita induzida por deformação [127, 128]. Além disso, em grãos maiores ocorre a ativação de apenas um sistema de deslizamento, enquanto em grãos menores a tendência é que ocorra a ativação de dois ou mais sistemas. Desta forma, grãos austeníticos grosseiros possuem a vantagem de apresentar um número menor de colisões entre placas e bandas de martensita recém formadas, principalmente quando a pré-deformação inicial do corpo é elevada [128]. Cabe ressaltar que o trabalho de Otubo et al. [124], que prega o efeito oposto, ou seja, a ocorrência de maior número de variantes martensíticas com o aumento do tamanho de grão, é corroborado com resultados de análises via difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

Em relação a inclusões e partículas precipitadas, o aumento do EMF se dá principalmente pelo seu efeito no aumento da resistência mecânica da matriz austenítica, que leva a uma maior dificuldade no escorregamento permanente de discordâncias. Como mencionado anteriormente, este aumento na resistência mecânica terá influência principalmente na componente elástica do EMF, e se deve ao aumento do efeito pseudoelástico. As ligas estudadas neste trabalho apresentam inclusões com diferentes composições químicas, formatos e dimensões, conforme descrito na seção 5.2.2 e ilustrado na Figura 5.4. De acordo com Stanford et al. [129], quanto maior a partícula maior seu efeito benéfico ao EMF. Partículas finas podem se precipitar sobre discordâncias parciais, limitando seu retorno na transformação reversa. As partículas mais efetivas não são coerentes com a matriz, pois as coerentes, em geral, são finamente distribuídas [129]. De acordo com o autor, existe um limite de 30 nm, abaixo do qual as partículas passam a ser deletérias, e acima de 50 nm

começam a ter uma influência significativa em relação ao EMF. As caracterizações das partículas neste estudo foram realizadas através de MEV e não incluiu técnicas de alta resolução, e as menores partículas encontradas foram na amostra Ce-0,16 com dimensões de aproximadamente 2 μm de diâmetro.

Em relação à adição de Ce, sabe-se que este elemento é responsável por grande parte das modificações microestruturais e metalúrgicas nas amostras, como refinamento de grão, precipitação de partículas de segunda fase, redução da EFE e alteração nas temperaturas de transformação martensítica. Todos esses fatores terão influência, positiva ou negativa, sobre o EMF observado entre elas. A solubilidade do Ce em ligas com EMF à base de Fe está próximo a 0,2% [11], porém como foram observadas partículas já na composição com 0,16% deste elemento, na prática o limite de solubilidade está abaixo deste valor. Assim, ao exceder este limite, o maior efeito observado deverá ser relativo ao aumento do número de inclusões, que ainda irão promover refino de grão e aumento de M_I . Porém a redução da EFE não deverá acompanhar esta tendência, uma vez que ela ocorre pela migração de átomos de Ce da rede cristalina que são segregados sobre falhas de empilhamento (efeito Suzuki), ficando limitada à solubilidade do Ce na matriz [11].

A fração de recuperação vinculada à memória de forma (Tabela 5.8) decresce com o aumento do teor de Ce, fato relacionado ao gradativo aumento de M_I para valores progressivamente acima da temperatura ambiente, reduzindo a histerese térmica e consequentemente a força motriz para a transformação martensítica [35]. Como este aumento em M_I é bastante expressivo, conclui-se que a contribuição desta característica para o f_{RM} é maior que a contribuição da EFE, que deve ser similar para qualquer teor de Ce acima do limite de solubilidade. Outra hipótese levantada para a redução de f_{RM} é a maior probabilidade de formação de martensita- α' devido ao aumento de martensita térmica provocada pelo aumento de M_I . Isto ocorre pois existe a possibilidade da sobreposição das placas desta martensita (formada por

temperatura) com as placas de martensita induzida por deformação, contribuindo para a formação de martensita- α' .

Já a componente elástica não acompanha a teoria que sugere seu aumento com o aumento da resistência da matriz. Com a redução do tamanho de grão e aumento na densidade de inclusões tem-se um aumento na resistência mecânica e na dureza da matriz, o que deveria, em tese, promover um aumento em f_{EL} . Isto não ocorre para a amostra Ce-0,96 que apresenta o menor valor para esta componente, mesmo com menor tamanho de grão e maior densidade de inclusões. Nesta composição, aparentemente existe um excesso de partículas na microestrutura, que associado ao reduzido tamanho médio dos grãos, resulta em brusca queda de f_{EL} . Efeito similar foi reportado por Kajiwara [130], onde o autor sugere que amostras com grãos pequenos associados a defeitos estruturais (neste caso o excesso de inclusões), leva a um aumento de forças de tensão contrárias à transformação, reduzindo a expansão volumétrica e suprimindo a transformação martensítica.

O trabalho de Huang et al. [11] também reporta um comportamento análogo, com a queda do EMF devido à formação excessiva de precipitados. Neste estudo, porém, há uma divergência em relação ao teor de terras-raras utilizadas, uma vez que o melhor resultado de f_{TOTAL} foi obtido para amostra com 0,16% de adição de TR. Após este limite houve uma queda gradativa com o aumento do teor destes elementos, mesmo com redução de tamanho de grão e presença de inclusões. Como este fato está em desacordo com a vasta maioria dos trabalhos da literatura que pregam este aumento de f_{EL} com o aumento da resistência da matriz austenítica, outros tipos de análise devem ser realizadas, afim de detectar o motivo de um excesso de partículas grosseiras, localizadas majoritariamente nos contornos de grão e distribuídas de forma não-homogênea, reduzir a f_{EL} de maneira acentuada.

6 CONCLUSÕES

1. A adição de cério promove alterações microestruturais importantes na liga, como redução do tamanho de grão e aumento de partículas de óxido e intermetálicos.
2. Existe um aumento significativo na temperatura M_I a partir de 0,42% de adição de Ce. Além disso, A_F também é impactada, porém em menor grau.
3. Apesar de revelar o valor de E_{CA} mais nobre, a liga Ce-0,96 apresenta uma curva de potencial de circuito aberto bastante irregular, indicando a ocorrência de pites metaestáveis. O mesmo ocorre com a liga Ce-0,42, porém com E_{CA} mais ativo entre todas as amostras. As outras duas ligas apresentaram valores intermediários, porém com curvas suaves e sem a ocorrência de pites metaestável.
4. Em solução de poro sem a presença de cloretos todas as amostras apresentaram comportamentos passivos análogos, demonstrado nas curvas de polarização potenciodinâmica. Assim, a elevada passivação do metal é a principal responsável pela resistência à corrosão neste caso.
5. Já na presença de íons cloreto em solução, a liga Ce-0,18 foi a única a manter uma passividade, com valor de i_{pass} similar à obtida na ausência de íons Cl^- . As outras amostras apresentaram aumento significativo no valor da corrente de passivação, indicando pior estabilidade e menor capacidade de proteção do filme passivo.
6. As amostras Ce-0,42 e Ce-0,96 apresentaram aumento de i_{corr} em solução contendo cloretos, sugerindo uma maior atividade de corrosão em comparação com a solução sem cloretos.

7. O potencial de pite das amostras teve uma variação pequena, porém a amostra Ce-0,18 novamente apresentou o melhor resultado.
8. Acima de 0,42% de adição de Ce, as inclusões tornam-se sítios preferenciais de nucleação de pites. As amostras Ce-0 e Ce-0,18 se mostraram mais resistentes à corrosão localizada.
9. A diferença dos semi-arcos capacitivos entre as soluções com e sem cloretos indica que as amostras Ce-0 e Ce-0,18 mostraram uma leve queda na impedância. Já as amostras Ce-0,42 e Ce-0,96 apresentaram uma redução significativa.
10. Os resultados matemáticos obtidos com o circuito elétrico equivalente mostram novamente a superioridade das ligas Ce-0 e Ce-0,18 em solução contendo Cl^- , que apresentam maior resistência à transferência de carga do que as amostras Ce-0,42 e Ce-0,96.
11. A adição de 0,18% de Ce mostrou-se suficiente para o aumento da proteção à corrosão devido à mudança na morfologia de inclusões e aumento do efeito protetivo do filme passivo, porém insuficiente para a formação de óxidos, sulfetos e intermetálicos que irão degradar a proteção à corrosão localizada.
12. A fração de recuperação de forma total aumenta com adições de Ce de 0,18% e 0,42%. Porém a adição de 0,96% promove uma degradação do EMF.
13. A componente elástica da recuperação de forma segue a tendência da recuperação total, onde houve um aumento em 0,18% e 0,42% com posterior redução em 0,96%. Já a componente de memória de forma reduz gradativamente com o aumento do teor de Ce.

14. A redução do EMF na liga Ce-0,96 se dá pela formação de partículas de inclusão grosseiras deixando a microestrutura heterogênea, suprimindo a transformação martensítica. Assim, tem-se que a amostra Ce-0,42 apresentou o melhor resultado, seguido pela amostra Ce-0,18.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Estudar os efeitos da carbonatação no comportamento à corrosão das ligas desenvolvidas.
2. Ensaios de corrosão em corpos de prova de concreto reforçado com ligas com teor de Ce entre 0,16% e 0,42% devido ao melhor balanço entre EMF e proteção à corrosão.
3. Ensaios de corrosão para determinação de corrosão sob tensão.
4. Ampliar e detalhar a caracterização das ligas através de análises de XPS, EBSD e determinação de intermetálicos via MET.
5. Realizar ensaios de compressão para complementar os estudos com relação ao EMF.
6. Concluir o ensaio de tensão de recuperação vinculada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Maletta, E. Sgambitterra, F. Furgiuele, R. Casati, and A. Tuissi, *Fatigue properties of a pseudoelastic NiTi alloy: Strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading*, **Int. J. Fatigue**, vol. 66, pp. 78–85, 2014.
- [2] W. Huang, *Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures*, University of Cambridge, 1998.
- [3] L. Huijun, *The development of new iron based shape memory alloys*, University of Wollongong, 1996.
- [4] K. K. Alaneme and E. A. Okotete, *Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems*, **Eng. Sci. Technol. an Int. J.**, p. , 2016.
- [5] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. a. Gibson, *A review of shape memory alloy research, applications and opportunities*, **Mater. Des.**, vol. 56, pp. 1078–1113, 2014.
- [6] A. Sato, E. Chishima, K. Soma, and T. Mori, *Shape memory effect in g-e transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals*, **Acta Metall.**, vol. 30, no. 6, pp. 1177–1183, 1982.
- [7] Y. C. Lu and M. B. Ives, *The Improvement of Localized Corrosion Resistance of Stainless Steel by Cerium*, **Corros. Sci.**, vol. 34, no. 11, pp. 1773–1785, 1993.
- [8] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd ed. **New York: John Wiley & Sons**, 1996.
- [9] W. Zhou, B. Jiang, X. Qi, and T. . Hsu(Xu Zuyao), *The influence of rare earth element on shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **Scr. Mater.**, vol. 39, no. 10, pp. 1483–1487, 1998.
- [10] X. Huang, S. Chen, T. Y. Hsu, and X. Zuyao, *Corrosion behavior of Fe25Mn6Si5Cr shape memory alloys modified with rare earth in a NaCl solution*, **J. Mater. Sci.**, vol. 39, no. 22, pp. 6857–6859, 2004.
- [11] X. Huang, Y. Lei, B. Huang, S. Chen, and T. Y. Hsu, *Effect of rare-earth addition on the shape memory behavior of a FeMnSiCr alloy*, **Mater. Lett.**, vol. 57, no. 19, pp. 2787–2791, 2003.
- [12] C. Zhao, G. Liang, C. Li, and Z. Jin, *Influence of Cerium, Titanium and Nitrogen on Shape Memory Effect of Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloys*, **Scr. Mater.**, vol. 38, no. 7, pp. 1163–1168, 1998.
- [13] D. E. Hodgson, M. H. Wu, and R. J. Biermann, *Shape memory alloys*, **ASM Handbook, Vol. 2 Prop. Sel. Nonferrous Alloy. Spec. Mater.**, pp. 997–902, 1990.
- [14] W. Cai, X. L. Meng, and L. C. Zhao, *Recent development of TiNi-based shape memory alloys*, **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.**, vol. 9, no. 6, pp. 296–302, 2005.

- [15] K. Enami, A. Nagasawa, and S. Nenno, *Reversible Shape Memory Effect in Fe-Base Alloys*, **Scr. Metall.**, vol. 9, no. 9, pp. 941–948, 1975.
- [16] J. H. Yang, H. Chen, and C. M. Wayman, *Development of Fe-Based Shape Memory Alloys Associated with FCC-Centered Cubic-Hexagonal Close-Packed Martensitic Transformations: Part I. Shape Memory Behavior*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 23, no. May, p. 1431, 1992.
- [17] A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji, and T. Mori, *Orientation and composition dependencies of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **Acta Metall.**, vol. 32, no. 4, pp. 539–547, 1984.
- [18] A. Sato, Y. Yamaji, and T. Mori, *Physical properties controlling shape memory effect in FeMnSi alloys*, **Acta Metall.**, vol. 34, no. 2, pp. 287–294, 1986.
- [19] A. Sato and T. Mori, *Development of a shape memory alloy FeMnSi*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 146, no. 1–2, pp. 197–204, 1991.
- [20] X. Wu and T. Y. Hsu, *Effect of the Neel temperature, T_N , on martensitic transformation in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys*, **Mater. Charact.**, vol. 45, no. 2, pp. 137–142, 2000.
- [21] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, and L. W. Meyer, *High strength Fe-Mn-(Al,Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application*, **Int. J. Plast.**, vol. 16, pp. 1391–1409, 2000.
- [22] A. Cladera, B. Weber, C. Leinenbach, C. Czaderski, M. Shahverdi, and M. Motavalli, *Iron-based shape memory alloys for civil engineering structures: An overview*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 63, pp. 281–293, 2014.
- [23] Z. Nishiyama, M. E. Fine, M. Meshii, and C. M. Wayman, *Martensitic transformation*, 1978.
- [24] Q. Gu, J. Van Humbeeck, and L. Delaey, *A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **Le J. Phys. IV**, vol. 04, no. C3, pp. C3-135-C3-144, 1994.
- [25] H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, and M. Murakami, *Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys.*, **ISIJ Int.**, vol. 30, no. 8, pp. 674–679, 1990.
- [26] Y. H. Wen, N. Li, and L. R. Xiong, *Composition design principles for Fe-Mn-Si-Cr-Ni based alloys with better shape memory effect and higher recovery stress*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 407, no. 1–2, pp. 31–35, 2005.
- [27] Z. Dong, U. E. Klotz, C. Leinenbach, A. Bergamini, C. Czaderski, and M. Motavalli, *A novel Fe-Mn-Si shape memory alloy with improved shape recovery properties by VC precipitation*, **Adv. Eng. Mater.**, vol. 11, no. 1–2, pp. 40–44, 2009.
- [28] Y. H. Wen, H. B. Peng, D. Raabe, I. Gutierrez-Urrutia, J. Chen, and Y. Y. Du, *Large recovery strain in Fe-Mn-Si-based shape memory steels obtained by engineering annealing twin boundaries.*, **Nat. Commun.**, vol. 5, p. 4964, 2014.

- [29] X. Tian and Y. Zhang, *Effect of Si content on the stacking fault energy in γ -Fe-Mn-Si-C alloys: Part I. X-ray diffraction line profile analysis*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 516, no. 1–2, pp. 73–77, 2009.
- [30] H. Otsuka, M. Murakami, and S. Matsuda, *Shape memory materials, in Proceedings of the MRS International Meetings on Advanced Materials, vol 9, 1988*, p. 451.
- [31] L. J. Rong, D. H. Ping, Y. Y. Li, and C. X. Shi, *Improvement of Shape Memory Effect in Fe-Mn-Si Alloy By Cr and Ni Addition*, **Scr. Metall. Mater.**, pp. 1905–1909, 1994.
- [32] K. Tsuzaki, Y. Natsume, Y. Tomota, and T. Maki, *Effect of Solution Hardening on the Shape Memory Effect of Fe-Mn Based Alloys*, **Scr. Metall. Mater.**, vol. 33, no. 7, pp. 1087–1092, 1995.
- [33] K. M. Mostafa, J. De Baerdema'eker, N. Van Caenegem, D. Segers, and Y. Houbaert, *Influence of Carbon on the Microstructure of a Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy*, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 18, no. August, pp. 575–581, 2009.
- [34] G. Wang, H. Peng, P. Sun, S. Wang, and Y. Wen, *Effect of titanium addition on shape memory effect and recovery stress of training-free cast Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 657, pp. 339–346, 2016.
- [35] J. Otubo, *Desenvolvimento de Ligas Inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: Elaboração e Caracterização*, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- [36] S. Miyazaki and K. Otsuka, *Development of shape memory alloys*, **ISIJ Int.**, vol. 29, pp. 353–377, 1989.
- [37] R. P. Reed and R. E. Schramm, *Relationship between stacking-fault energy and x-ray measurements of stacking-fault probability and microstrain*, **J. Appl. Phys.**, vol. 45, no. 11, pp. 4705–4711, 1974.
- [38] R. E. Schramm and R. P. Reed, *Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels*, **Metall. Trans. A**, vol. 6, no. 7, pp. 1345–1351, 1975.
- [39] H. Suzuki, *Segregation of solute atoms to stacking faults*, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 17, no. 2, pp. 322–325, 1962.
- [40] E. Cadel, A. Fraczkiewicz, and D. Blavette, *Suzuki effect on $\{0\ 0\ 1\}$ stacking faults in boron-doped FeAl intermetallics*, **Scr. Mater.**, vol. 51, no. 5, pp. 437–441, 2004.
- [41] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, 7th ed. **Butterworth-Heinemann**, 2011.
- [42] H. Li, D. Dunne, and N. Kennon, *Factors influencing shape memory effect and phase transformation behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 273–275, pp. 517–523, 1999.
- [43] Q. Gu, J. Van Humbeeck, and L. Delaey, *A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **J. Phys. IV**,

- vol. 4, no. Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, pp. 135–144, 1994.
- [44] C. A. Della Rovere, *Caracterização da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma*, UFSCar, 2011.
- [45] K. Ogawa and S. Kajiwara, *HREM Study of Stress-Induced Transformation Structures in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy*, **Mater. Trans. JIM**, vol. 34, no. 12, pp. 1169–1176, 1993.
- [46] H. B. Peng, Y. H. Wen, B. B. Ye, and N. Li, *Influence of ageing after pre-deformation on shape memory effect in a FeMnSiCrNiC alloy with 13 wt.% Cr content*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 504, no. 1–2, pp. 36–39, 2009.
- [47] S. Kajiwara, *Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 273–275, pp. 67–88, 1999.
- [48] T. Kikuchi and S. Kajiwara, *Microscopic Studies on Stress-induced Martensite Transformation and Its Reversion in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy*, **Mater. Trans. JIM**, vol. 36, no. 6, pp. 719–728, 1995.
- [49] L. Kang, D. Zhizhong, L. Yongchang, and Z. Lin, *A newly developed Fe-based shape memory alloy suitable for smart civil engineering*, **Smart Mater. Struct.**, vol. 22, no. 4, p. 45002, 2013.
- [50] B. C. Maji, M. Krishnan, A. Verma, and R. Basu, *Effect of Pre-straining on the Shape Recovery of Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 46, no. 2, pp. 639–655, 2015.
- [51] a. Akhondzadeh, K. Zangeneh-Madar, and S. M. Abbasi, *Influence of annealing temperature on the shape memory effect of Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni alloy after training treatment*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 489, no. 1–2, pp. 267–272, 2008.
- [52] N. Stanford and D. P. Dunne, *Effect of Si on the reversibility of stress-induced martensite in Fe-Mn-Si shape memory alloys*, **Acta Mater.**, vol. 58, no. 20, pp. 6752–6762, 2010.
- [53] C. Czaderski, M. Shahverdi, R. Brönnimann, C. Leinenbach, and M. Motavalli, *Feasibility of iron-based shape memory alloy strips for prestressed strengthening of concrete structures*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 56, pp. 94–105, 2014.
- [54] W. J. Lee, B. Weber, G. Feltrin, C. Czaderski, M. Motavalli, and C. Leinenbach, *Stress recovery behaviour of an Fe–Mn–Si–Cr–Ni–VC shape memory alloy used for prestressing*, **Smart Mater. Struct.**, vol. 22, no. 12, p. 125037, 2013.
- [55] M. Shahverdi, C. Czaderski, and M. Motavalli, *Iron-based shape memory alloys for prestressed near-surface mounted strengthening of reinforced concrete beams*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 112, pp. 28–38, 2016.
- [56] M. Izadi, A. Hosseini, J. Michels, M. Motavalli, and E. Ghafoori, *Thermally activated iron-based shape memory alloy for strengthening metallic*

- girders*, **Thin-Walled Struct.**, vol. 141, no. May, pp. 389–401, 2019.
- [57] M. Shahverdi, C. Czaderski, P. Annen, and M. Motavalli, *Strengthening of RC beams by iron-based shape memory alloy bars embedded in a shotcrete layer*, **Eng. Struct.**, vol. 117, pp. 263–273, 2016.
- [58] E. Ghafoori, E. Hosseini, C. Leinenbach, J. Michels, and M. Motavalli, *Fatigue behavior of a Fe-Mn-Si shape memory alloy used for prestressed strengthening*, **Mater. Des.**, vol. 133, pp. 349–362, 2017.
- [59] M. Shahverdi, J. Michels, C. Czaderski, and M. Motavalli, *Iron-based shape memory alloy strips for strengthening RC members: Material behavior and characterization*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 173, pp. 586–599, 2018.
- [60] A. V. Druker, A. Perotti, I. Esquivel, and J. Malarría, *A manufacturing process for shaft and pipe couplings of Fe-Mn-Si-Ni-Cr shape memory alloys*, **Mater. Des.**, vol. 56, pp. 878–888, 2014.
- [61] P. Dai and L. Zhou, *Investigation on the connecting strength of Fe-Mn-Si-C shape memory alloy pipe coupling*, **J. Mater. Sci.**, vol. 41, no. 11, pp. 3441–3443, 2006.
- [62] a. V. Druker, a. Perotti, I. Esquivel, and J. Malarría, *Design of Devices and Manufacturing of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy Couplings*, **Procedia Mater. Sci.**, vol. 8, pp. 878–885, 2015.
- [63] K. K. Jee, J. H. Han, and W. Y. Jang, *A method of pipe joining using shape memory alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 438–440, no. SPEC. ISS., pp. 1110–1112, 2006.
- [64] T. Maruyama and H. Kubo, *Ferrous (Fe-based) shape memory alloys (SMAs): Properties, processing and applications*, **Shape Mem. Superelastic Alloy. Technol. Appl.**, pp. 141–159, 2011.
- [65] T. Maruyama, T. Kurita, S. Kozaki, K. Andou, S. Farjami, and H. Kubo, *Innovation in producing crane rail fishplate using Fe-Mn-Si-Cr based shape memory alloy*, **Mater. Sci. Technol.**, vol. 24, no. 8, pp. 908–912, 2008.
- [66] L. Janke, C. Czaderski, M. Motavalli, and J. Ruth, *Applications of shape memory alloys in civil engineering structures - Overview, limits and new ideas*, **Mater. Struct.**, vol. 38, no. 279, pp. 578–592, 2005.
- [67] *Pistas de Protensão*. [Online]. Available: <http://www.weckenmann.com/en/equipment-and-formwork/equipment-and-components/prestressing-technology/>. [Accessed: 03-Mar-2017].
- [68] J. B. De Hanai, *Fundamentos do Concreto Protendido*. São Carlos: Departamento de Engenharia de Estruturas, 2005.
- [69] P. Soroushian, K. Ostowari, A. Nossoni, and H. Chowdhury, *Repair and strengthening of concrete structures through application of corrective posttensioning forces with shape memory alloys*, **Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board**, no. 1770, pp. 20–26, 2001.
- [70] M. R. Izadi, E. Ghafoori, M. Shahverdi, M. Motavalli, and S. Maalek,

- Development of an iron-based shape memory alloy (Fe-SMA) strengthening system for steel plates*, **Eng. Struct.**, vol. 174, pp. 433–446, 2018.
- [71] M. Izadi, M. Motavalli, and E. Ghafoori, *Iron-based shape memory alloy (Fe-SMA) for fatigue strengthening of cracked steel bridge connections*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 227, p. 116800, 2019.
- [72] E. Fritsch, M. Izadi, and E. Ghafoori, *Development of nail-anchor strengthening system with iron-based shape memory alloy (Fe-SMA) strips*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 229, p. 117042, 2019.
- [73] C. Zhao, *Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 34, no. 6, pp. 2599–2604, 1999.
- [74] H. C. Lin, K. M. Lin, C. S. Lin, and T. M. Ouyang, *The corrosion behavior of Fe-based shape memory alloys*, **Corros. Sci.**, vol. 44, no. 9, pp. 2013–2026, 2002.
- [75] C. a Della Rovere, J. H. Alano, R. Silva, P. a P. Nascente, J. Otubo, and S. E. Kuri, *Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels*, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 133, no. 2–3, pp. 668–673, 2012.
- [76] K. Park and H. Kwon, *Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe-18Cr alloys*, **Electrochim. Acta**, vol. 55, no. 9, pp. 3421–3427, 2010.
- [77] B. C. Maji, C. M. Das, M. Krishnan, and R. K. Ray, *The corrosion behaviour of Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni shape memory alloy*, **Corros. Sci.**, vol. 48, no. 4, pp. 937–949, 2006.
- [78] Y. Liu, Z. Dong, L. Yu, Y. Liu, H. Li, and L. Zhang, *Influence of aging on shape memory effect and corrosion resistance of a new Fe–Mn–Si-based alloy*, **J. Mater. Res.**, vol. 29, no. 23, pp. 2809–2816, 2014.
- [79] O. Soederberg, X. W. Liu, P. G. Yakovenko, K. Ullakko, and V. K. Lindroos, *Corrosion behaviour of Fe – Mn – Si based shape memory steels trained by cold rolling*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 275, pp. 543–548, 1999.
- [80] J. P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair, Second Edition*, 2nd ed. **Oxfordshire: Taylor and Francis**, 2006.
- [81] O. Cascudo, *O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas*, 1st ed. **Goiânia: Editora UFG**, 1997.
- [82] B. Huet, V. L’Hostis, F. Miserque, and H. Idrissi, *Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*, **Electrochim. Acta**, vol. 51, no. 1, pp. 172–180, 2005.
- [83] C. de C. Bolina, *INIBIDORES DE CORROSÃO: Avaliação do desempenho frente a corrosão do aço induzida por carbonatação e cloretos*, Universidade Federal de Goiás, 2008.
- [84] ACI Committee 222, *Protection of Metals in Concrete Against Corrosion*,

2001.

- [85] W. J. Lee, R. Partovi-Nia, T. Suter, and C. Leinenbach, *Electrochemical characterization and corrosion behavior of an Fe-Mn-Si shape memory alloy in simulated concrete pore solutions*, **Mater. Corros.**, vol. 67, no. 8, pp. 839–846, 2016.
- [86] C. a D. Rovere, J. H. Alano, J. Otubo, and S. E. Kuri, *Corrosion behavior of shape memory stainless steel in acid media*, **J. Alloys Compd.**, vol. 509, no. 17, pp. 5376–5380, 2011.
- [87] C. Liu, R. I. Revilla, Z. Liu, D. Zhang, X. Li, and H. Terryn, *Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel*, **Corros. Sci.**, vol. 129, no. October, pp. 82–90, 2017.
- [88] Y. H. Yoo, Y. S. Choi, J. G. Kim, and Y. S. Park, *Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels*, **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 4, pp. 1123–1129, 2010.
- [89] S. H. Jeon, S. T. Kim, M. S. Choi, J. S. Kim, K. T. Kim, and Y. S. Park, *Effects of cerium on the compositional variations in and around inclusions and the initiation and propagation of pitting corrosion in hyperduplex stainless steels*, **Corros. Sci.**, vol. 75, pp. 367–375, 2013.
- [90] G. Jinzhu, F. Paixian, L. Hongwei, and L. Dianzhong, *Effects of Rare Earth on the Microstructure and Impact Toughness of H13-Steel*, **Metals (Basel)**, vol. 5, no. 1, pp. 383–394, 2015.
- [91] Y. Qu, J. Xing, X. Zhi, J. Peng, and H. Fu, *Effect of cerium on as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron*, **Mater. Lett.**, vol. 62, pp. 3024–3027, 2008.
- [92] R. R. Hussain, A. Alhozaimy, A. Al-Negheimish, and D. D. N. Singh, *Time-dependent variation of the electrochemical impedance for thermo-mechanically treated versus plain low alloy steel rebars in contact with simulated concrete pore solution*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 73, pp. 283–288, 2014.
- [93] G. Liu, Y. Zhang, Z. Ni, and R. Huang, *Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution*, **Constr. Build. Mater.**, vol. 115, pp. 1–5, 2016.
- [94] William D. Callister Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed. **New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.**, 2001.
- [95] B. C. Maji, M. Krishnan, and V. V. R. Rao, *The Microstructure of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Stainless Steel Shape Memory Alloy*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 34, no. 5, pp. 1029–1042, 2003.
- [96] S. T. Kim, S. H. Jeon, I. S. Lee, and Y. S. Park, *Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel - Part 1*, **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 6, pp. 1897–1904, 2010.
- [97] M. Koyama, T. Sawaguchi, and K. Tsuzaki, *Microstructure characteristic and its effect on mechanical and shape memory properties in a Fe-17Mn-*

- 8Si-0.3C alloy, **J. Alloys Compd.**, vol. 573, pp. 15–19, 2013.
- [98] X. H. Min, T. Sawaguchi, K. Ogawa, T. Maruyama, F. X. Yin, and K. Tsuzaki, *An attempt to lower Mn content of Fe-17Mn-6Si-0.3C shape memory alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 577, no. SUPPL. 1, pp. S478–S482, 2013.
- [99] B. Liu, Y. F. Zheng, and L. Ruan, *In vitro investigation of Fe₃₀Mn₆Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material*, **Mater. Lett.**, vol. 65, no. 3, pp. 540–543, 2011.
- [100] L. Liu, J. Shi, X. Zhang, and J. Liu, *Flower-Like Mn-Doped CeO₂ Microstructures: Synthesis, Characterizations and Catalytic Properties*, **J. Chem.**, vol. 2015, no. Article ID 254750, 2015.
- [101] W. J. Lee, R. Partovi-Nia, T. Suter, and C. Leinenbach, *Electrochemical characterization and corrosion behavior of an Fe-Mn-Si shape memory alloy in simulated concrete pore solutions*, **Mater. Corros.**, vol. 67, no. 8, pp. 839–846, 2016.
- [102] Marcel Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed. Michigan: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [103] M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J. J. García-Jareño, F. Vicente, and C. Alonso, *A theoretical approach of impedance spectroscopy during the passivation of steel in alkaline media*, **Electrochim. Acta**, vol. 54, no. 28, pp. 7222–7226, 2009.
- [104] E. Volpi, A. Olietti, M. Stefanoni, and S. P. Trasatti, *Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment*, **J. Electroanal. Chem.**, vol. 736, pp. 38–46, 2015.
- [105] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, and M. F. Montemor, *The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides*, **Electrochim. Acta**, vol. 56, no. 14, pp. 5280–5289, 2011.
- [106] M. C. García-Alonso, M. L. Escudero, J. M. Miranda, M. I. Vega, F. Capilla, M. J. Correia, M. Salta, A. Bennani, and J. A. González, *Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete*, **Cem. Concr. Res.**, vol. 37, no. 10, pp. 1463–1471, 2007.
- [107] I. G. Ogunsanya and C. M. Hansson, *The semiconductor properties of passive films and corrosion behavior of stainless steel reinforcing bars in simulated concrete pore solution*, **Materialia**, vol. 6, p. 100321, 2019.
- [108] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, and M. C. Pérez, *Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium*, **Electrochim. Acta**, vol. 49, no. 17–18, pp. 3049–3056, 2004.
- [109] C. O. a Olsson and D. Landolt, *Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth*, **Electrochim. Acta**, vol. 48, no. 9 SPEC., pp. 1093–1104, 2003.

- [110] Y. S. Zhang, X. M. Zhu, and S. H. Zhong, *Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe-Mn base alloys in various aqueous solutions*, **Corros. Sci.**, vol. 46, no. 4, pp. 853–876, 2004.
- [111] Y. C. Lu and M. B. Ives, *Chemical treatment with cerium to improve the crevice corrosion resistance of austenitic stainless steels*, **Corros. Sci.**, vol. 37, no. 1, pp. 145–155, 1995.
- [112] K. V. Akpanyung and R. T. Loto, *Pitting corrosion evaluation: A review*, **J. Phys. Conf. Ser.**, vol. 1378, no. 2, p. 022088, 2019.
- [113] M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez, and G. S. Duffó, *Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions effect of carbonation and chloride content*, **Corros. Sci.**, vol. 46, no. 11, pp. 2681–2699, 2004.
- [114] B. C. Maji, C. M. Das, M. Krishnan, and R. K. Ray, *The corrosion behaviour of Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni shape memory alloy*, **Corros. Sci.**, vol. 48, no. 4, pp. 937–949, 2006.
- [115] S. M. Kim, J. S. Kim, K. T. Kim, K. T. Park, Y. S. Park, and C. S. Lee, *Effect of Si and Ce addition on the microstructure and pitting corrosion resistance of hyper-duplex stainless steels*, **Corrosion**, vol. 71, no. 4, pp. 470–482, 2015.
- [116] C. Q. Ye, R. G. Hu, S. G. Dong, X. J. Zhang, R. Q. Hou, R. G. Du, C. J. Lin, and J. S. Pan, *EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions*, **J. Electroanal. Chem.**, vol. 688, pp. 275–281, 2013.
- [117] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J. J. García-Jareño, H. Takenouti, and F. Vicente, *Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores*, **Electrochim. Acta**, vol. 52, no. 27 SPEC. ISS., pp. 7634–7641, 2007.
- [118] G. Blanco, A. Bautista, and H. Takenouti, *EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions*, **Cem. Concr. Compos.**, vol. 28, no. 3, pp. 212–219, 2006.
- [119] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F. J. Palomares, and H. Takenouti, *Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions*, **Corros. Sci.**, vol. 51, no. 4, pp. 785–792, 2009.
- [120] E. C. Andrade, H. H. Bernardi, and J. Otubo, *Microstructural evaluation on shape recovery in stainless Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co SMA processed by wire drawing*, **Mater. Res.**, vol. 17, no. 3, pp. 583–587, 2014.
- [121] K. A. Käfer, H. H. Bernardi, L. K. F. Naito, N. B. de Lima, and J. Otubo, *Shape memory properties of ultrafine-grained austenitic stainless steel*, **Mater. Sci. Forum**, vol. 738–739, pp. 496–500, 2013.
- [122] K. A. Käfer, H. H. Bernardi, O. de S. Santos, L. Otubo, N. B. de Lima, and J. Otubo, *The Influence of Microstructure and Mechanical Resistance on the Shape Memory of Ecae Processed Stainless Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co*

- Steel*, **Mater. Res.**, vol. 21, no. 5, 2018.
- [123] J. H. Yang, H. Chen, and C. M. Wayman, *Development of Fe-based shape memory alloys associated with face-centered cubic-hexagonal close-packed martensitic transformations: Part II. shape memory behavior*, **Metall. Trans. A**, vol. 23, no. 5, pp. 1431–1437, 1992.
- [124] J. Otubo, P. R. Mei, N. B. de Lima, M. M. Serna, and E. Gallego, *O efeito do tamanho de grão austenítico no número de orientações das variantes de martensita em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma*, **Rev. Esc. Minas**, vol. 60, no. 1, pp. 129–134, 2007.
- [125] S. Takaki, H. Nakatsu, and Y. Tokunaga, *Effects of Austenite Grain Size on ϵ Martensitic Transformation in Fe-15mass%Mn Alloy.pdf*, **Mater. Trans. JIM**, vol. 34, no. 6, pp. 489–495, 1993.
- [126] J. Otubo, F. C. Nascimento, P. R. Mei, L. P. Cardoso, and M. J. Kaufman, *Influence of Austenite Grain Size on Mechanical Properties of Stainless SMA*, **Mater. Trans. JIM**, vol. 43, no. 5, pp. 916–919, 2002.
- [127] G. Wang, H. Peng, C. Zhang, S. Wang, and Y. Wen, *Relationship among grain size, annealing twins and shape memory effect in Fe-Mn-Si based shape memory alloys*, **Smart Mater. Struct.**, vol. 25, no. 7, pp. 1–9, 2016.
- [128] H. Peng, G. Wang, S. Wang, J. Chen, I. MacLaren, and Y. Wen, *Key criterion for achieving giant recovery strains in polycrystalline Fe-Mn-Si based shape memory alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 712, no. November 2017, pp. 37–49, 2018.
- [129] N. Stanford and D. P. Dunne, *Effect of second-phase particles on shape memory in Fe-Mn-Si-based alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 454–455, pp. 407–415, 2007.
- [130] S. Kajiwara, *Roles of Dislocations and Grain Boundaries in Martensite Nucleation*, **Metall. Trans. A**, vol. 17, no. 10, pp. 1693–1702, 1986.

APÊNDICE A

Nesta seção serão apresentadas as atividades executadas em relação ao ensaio de ciclo térmico e os resultados não satisfatórios obtidos serão apresentados e discutidos.

As primeiras tentativas foram realizadas na máquina *Instron 5500R* sem a utilização de extensômetro para a manutenção da deformação da amostra constante, por receio que houvesse uma movimentação muito sensível no sistema de fusos e engrenagens, o que poderia danificar o equipamento. No primeiro ensaio verificou-se que a tensão inicial aplicada (120 MPa) foi sendo rapidamente reduzida com o aumento da temperatura e chegou a 0 MPa em 25 minutos, comportamento similar ao da amostra de AISI 304 que não apresenta EMF. A Figura A.1 mostra o gráfico de tensão e temperatura em função do tempo obtido com este teste. Na sequência, mais duas tentativas foram realizadas para verificação de algumas hipóteses. O primeiro foi com a permanência do corpo de prova por tempos mais longos, mesmo com a tensão atingindo 0 MPa após o início do ensaio, para verificar o comportamento durante a totalidade do ciclo térmico. No segundo foi feita uma modificação na preparação do corpo de prova: até então todos os testes haviam sido realizados com pré-deformação e início de ensaio em temperatura ambiente, porém como os resultados de DSC mostraram que as temperaturas M_I estavam acima de 30 °C, nesta ocasião o corpo de prova foi submetido a um tratamento de austenitização a 650 °C [42, 51] com posterior resfriamento em água a 80 °C. Foi então levado à máquina de tração nesta temperatura, e a estufa acoplada foi pré-aquecida a 45 °C para que em nenhum momento a temperatura ficasse abaixo de M_I . Desta forma, o início da transformação martensítica por temperatura seria evitado, com o conseqüente aumento da incidência de martensita induzida por deformação. Novamente ambos os ensaios não obtiveram sucesso e não houve verificação de EMF em nenhum caso.

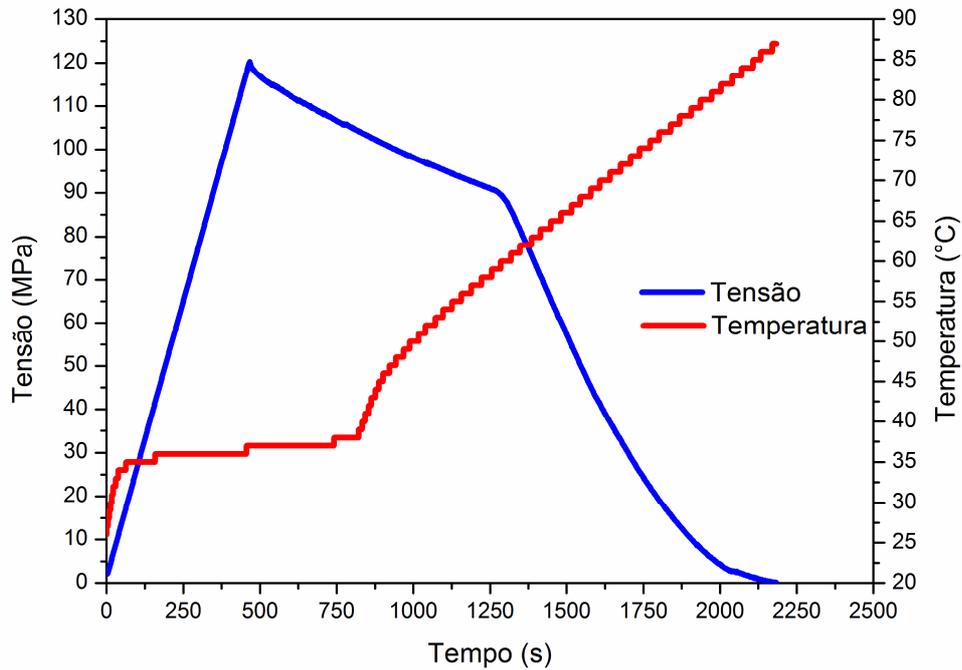


Figura A.1 - Gráfico de tensão e temperatura em função do tempo de ensaio, evidenciando a ausência de registro do retorno de forma do material testado.

Foram feitos então mais dois ensaios com 420 MPa e 480 MPa de tensão inicial, respectivamente, para verificar se uma maior tensão inicial seria capaz de contrabalancear por completo a dilatação térmica, porém todos apresentaram o mesmo comportamento. A Figura A.2 mostra os gráficos de tensão e temperatura dos ensaios descritos.

Analisando os reverses das tentativas de ensaio relatadas anteriormente, buscou-se explicar a ausência da manifestação do EMF dos corpos de prova testados. Acredita-se que o principal motivo seria a ausência do extensômetro aliada ao sistema de garras da máquina, que possui um sistema articulado de pino que permite o livre movimento da amostra durante sua dilatação térmica (no sentido de compressão) e trava apenas no esforço em tração que neste caso seria referente ao EMF e à contração térmica. Este sistema está ilustrado na Figura A.3.

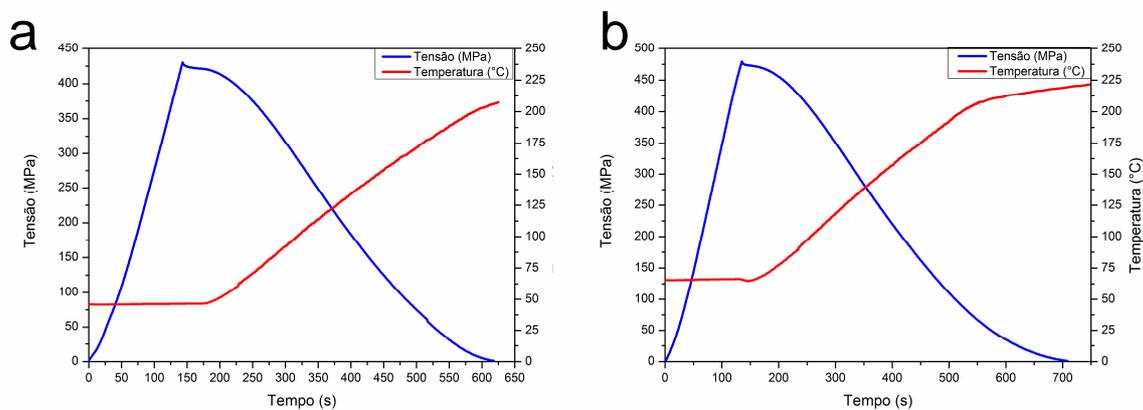


Figura A.2 - Curvas de tensão e temperatura em função do tempo em ensaios de ciclo térmico com tensão inicial de (a) 420 MPa e (b) 480 MPa.



Figura A.3 - Sistema de garras da máquina Instron 5500R do Laboratório de Ensaio Mecânico do DEMa.

Desta forma, a dilatação térmica de todo o conjunto (garras + braços + amostra) é calculada conforme indicado na Equação A.1 a seguir:

$$\Delta l = \alpha_l \Delta T l_0 \quad (\text{A.1})$$

onde Δl é a diferença entre o comprimento final e inicial, α_l é o coeficiente linear de expansão térmica intrínseco ao material, ΔT é a diferença de temperatura e l_0 é o comprimento inicial do corpo. Para efeitos de cálculo será utilizado o coeficiente α do aço inoxidável austenítico AISI 316 obtido em [94]. Neste caso, temos os seguintes valores: $\alpha_l = 16 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$; $\Delta T = 185 \text{ °C}$ e $l_0 = 560 \text{ mm}$ (referente a todo o comprimento do conjunto dentro da estufa, composto por amostra e braços). Assim, temos:

$$\Delta l = 16 \cdot 10^{-6} \cdot 185 \cdot 560 = 1,65 \text{ mm}$$

O corpo de prova utilizado para o teste foi da liga Ce-0, assim, o EMF teórico do corpo de prova baseado nos ensaios de dobramento é calculado da seguinte forma:

$$f_{TOTAL} \cdot 4\% \cdot l_{UTIL} = 0,72 \cdot 0,04 \cdot 24 = 0,69 \text{ mm}$$

Com a análise dos números de dilatação térmica e retorno teórico de memória de forma, percebe-se que a utilização do extensômetro para controle de variação dimensional se torna necessário, uma vez que este ensaio deve ser realizado em regime de deformação constante. Assim, a simples permanência da travessa da máquina em posição fixa ao longo do ensaio não foi suficiente para que isso ocorresse e neste momento foi decidido que outro equipamento deveria ser utilizado, pois além do extensômetro, um sistema hidráulico traria mais precisão aos resultados.

O próximo equipamento foi então a máquina para ensaios de fadiga *Instron* modelo 8802, com célula de carga de 10 kN, também presente no laboratório de ensaios mecânicos do DEMa, ilustrado na Figura A.4. Assim, um extensômetro pode ser utilizado, pois a resposta do equipamento (que possui sistema de movimentação hidráulico) seria compatível com a sensibilidade

deste acessório. Neste caso o forno utilizado foi de alta temperatura, da marca *Instron* modelo *SF 868E*. Porém durante a realização do ensaio, a máquina apresentou uma falha no sistema da servobomba, obrigando sua interrupção. Por se tratar de um problema complexo, a máquina ficou fora de uso aguardando manutenção por alguns meses, e não foi mais uma opção para a realização de ensaios.

Numa próxima etapa, tentou-se utilizar a mesma estratégia em uma máquina de tração *Instron* modelo *5585H*, com célula de carga de 250 kN, localizada no CCDM e também com sistema de movimentação hidráulico e possibilidade de uso de um extensômetro para aplicação a quente. Novamente uma falha ocorreu na máquina durante o ensaio, onde um ruído não convencional teve início, e o técnico responsável decidiu pela sua interrupção.

Após estes resultados negativos, decidiu-se que o EMF seria analisado somente com os resultados obtidos através dos ensaios de dobramento, e todas as discussões neste trabalho terão como base estes ensaios.

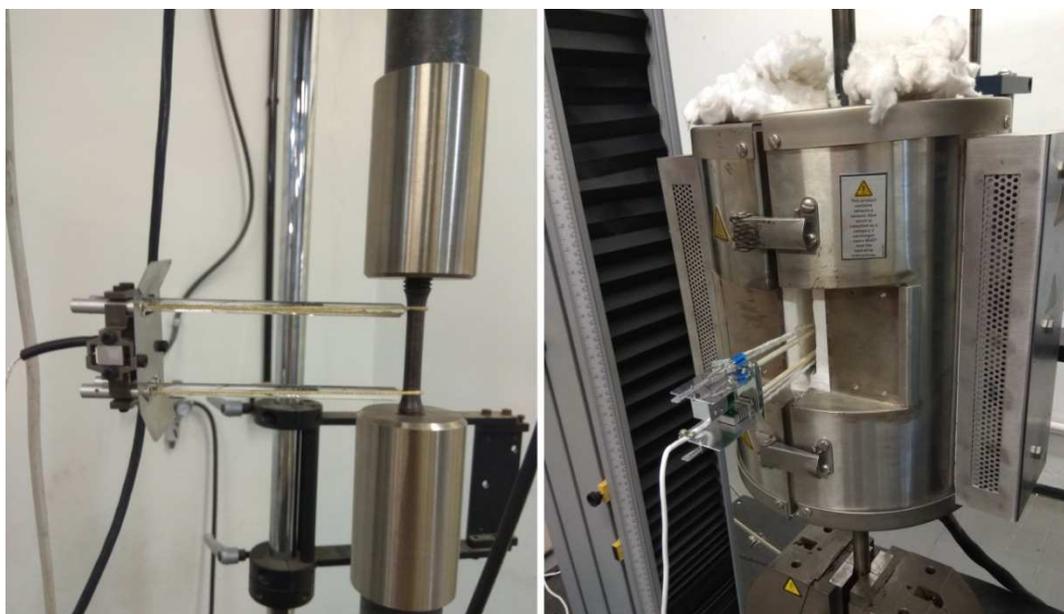


Figura A.4 - Máquina de ensaios de fadiga utilizada na segunda tentativa para medida de tensão vinculado ao efeito de memória de forma.