

**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 MICROESTRUTURA E
COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS Fe-
Mn-Si-Cr-Ni COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

Rodrigo da Silva

São Carlos-SP
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 MICROESTRUTURA E
COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS Fe-
Mn-Si-Cr-Ni COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

Rodrigo da Silva

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: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência Financiadora: CNPq (processo: 141288/2016-7)

São Carlos-SP

2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

A meu pai Márcio Francisco da Silva, que sempre acreditou neste momento.

À minha vó Angelina da Conceição Albano, por todo cuidado e carinho.

À minha irmã Valéria Albano da Silva, por sempre acreditar em mim.

À minha companheira Jaqueline Ferreira Santos, pelo apoio e incentivo durante todo o tempo.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2016), licenciado em Química pela UFSCar (2013).



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

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rodrigo da Silva, realizada em 15/01/2020

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar

Profa. Dra. Andrea Madera Klauze
UFSCar

Prof. Dr. Guilherme Zepón
UFSCar

Prof. Dr. Jorge Oubó
IAE

Prof. Dr. André Manoel de Sousa Malafaia
UFSJ

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere pela valiosa orientação, amizade, apoio e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi pela valiosa coorientação, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri pela amizade e apoio irrestrito durante a minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia, pela amizade, paciência e colaboração na discussão dos resultados e escrita de artigos científicos.

À Prof.^a Dra. Celine Pascal pela ajuda nas simulações termodinâmicas e colaboração na discussão dos resultados e escrita de artigos.

Ao Prof. Dr. Aníbal de Andrade Mendes Filho, pela amizade, paciência e colaboração nas análises de microscopia eletrônica de transmissão e escrita de artigos científicos.

Ao Prof. Dr. Guilherme Zepon, ao Prof. Dr. Piter Gargarella e à Prof.^a Dra. Andrea Madeira Kliauga pelos valiosos comentários realizados durante o exame de qualificação deste projeto de tese.

Aos amigos, integrantes e ex-integrantes, do laboratório de corrosão Prof. Munir Rachid: Claudio Beserra Martins Júnior, Cristie Luis Kugelmeier, Danielle Cristina Camilo Magalhães, Filipe Nascimento de Carvalho, Guilherme dos Santos Vacchi, Icaro Gabriel Rodrigues Santos, Luís Felipe Baroni Sverzut, Maria Eurenice Rocha Cronemberger, Ricardo Marques e Silva e Silvia Midori Higa, pela amizade, apoio e contribuições técnico-científicas na realização dos ensaios.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

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

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pela facilidade nas análises de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, como também nas análises de difração de raios X.

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

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

RESUMO

Neste estudo, a influência de pequenas adições de cério (Ce) na microestrutura e comportamento de oxidação de aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito de memória de forma (EMF) foi investigada. Os resultados obtidos mostram que a adição de Ce na liga promove uma diminuição no tamanho de grão e a formação tanto de inclusões de óxido contendo Ce como também de partículas de fase secundárias. A fração de martensita- ϵ térmica diminui com o aumento do teor de Ce na liga. Por outro lado, a temperatura M_f aumenta em função do teor de Ce para valores acima da temperatura ambiente. O EMF melhora com adições de Ce na liga de 0,18 e 0,42% em peso. Contudo, a adição de 0,96% em peso de Ce degrada o EMF. A resistência à oxidação da liga testada melhora com o aumento do teor de Ce em até 0,42% em peso. Por outro lado, a adição de 0,96% em peso de Ce diminui relativamente a resistência à oxidação. A restrita lei parabólica somente é observada para as ligas contendo 0,18 e 0,42% em peso de Ce. A camada de óxido formada após 120 h de oxidação é composta por óxidos de Mn, promovendo o empobrecimento deste elemento abaixo do óxido e a transformação de fase de austenita para ferrita. Os resultados obtidos mostram que a adição de Ce de 0,18 e 0,42% em peso na liga diminui as inclusões de MnS levando à formação de uma camada de óxido mais compacta e um aumento da resistência à oxidação. Entretanto, a adição de 0,96% em peso de Ce aumenta a quantidade de inclusões de óxido contendo Ce que aceleram a difusão do Mn para a camada de óxido, levando à formação de uma camada de óxido menos protetora.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF; Oxidação em alta temperatura; Terras-raras; Simulações termodinâmicas.

INFLUENCE OF CERIUM ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND OXIDATION BEHAVIOR OF Fe-Mn-Si-Cr-Ni SHAPE MEMORY STAINLESS STEELS

ABSTRACT

In this study, the influence of small cerium additions on the microstructure and oxidation behavior of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steels (SMSSs) was investigated. The results show that the Ce addition in the alloy promotes a decrease in grain size and the formation of both Ce-containing oxide inclusions as well as secondary phase particles. The fraction of thermal martensite- ϵ decreases with increasing Ce content in the alloy. On the other hand, the M_s temperature increases with the Ce content to values above the room temperature. The shape memory effect (SME) enhances with Ce additions in the alloy of 0.18 and 0.42 wt.%. However, the Ce addition of 0.96 wt.% degrades SME. The oxidation resistance of the tested alloy increases significantly with increasing Ce content. Nevertheless, the Ce addition of 0.96 wt.% decreases relatively to the oxidation resistance. The restrict parabolic law is only observed for alloys containing 0.18 and 0.42 wt.% of Ce. The oxide layer formed after 120 h of oxidation is composed of Mn oxides, promoting the depletion of this element below the oxide and phase transformation from austenite to ferrite. The obtained results show that the Ce addition of 0.18 and 0.42 wt.% in the alloy decreases the MnS inclusions leading to the formation of a more compact oxide layer and an increase on the resistance to oxidation. However, the Ce addition of 0.96 wt.% increases the amount of Ce-containing oxide inclusions that accelerate the Mn diffusion toward the oxide layer, leading to the formation of a less protective oxide layer.

Keywords: Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steels; High-temperature oxidation; Rare earth; Thermodynamic simulations.

PUBLICAÇÕES

SILVA, R.; ARANA, C.; MALAFAIA, A. M. S.; MENDES FILHO, A. A.; PASCAL, C.; OTUBO, J.; SORDI, V. L.; ROVERE, C. A. D. Microstructure and surface oxidation behavior of an austenitic Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co shape memory stainless steel at 800 °C in air. **Corrosion Science**, v. 158, p. 108103, 2019.

SILVA, R.; VACCHI, G. S.; SANTOS, I. G. R.; MALAFAIA, A. M. S.; KUGELMEIER, C. L.; MENDES FILHO, A.; PASCAL, C.; SORDI, V. L.; ROVERE, C. A. D. Insights into high-temperature oxidation of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steels and its relationship to alloy chemical composition. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108269, 2019.

RABELO, L. F. P.; SILVA, R.; DELLA ROVERE, C. A.; MALAFAIA, A. M. S. Metal/oxide interface roughness evolution mechanism of an FeMnSiCrNiCe shape memory stainless steel under high temperature oxidation. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108228, 2019.

SILVA, R.; MALAFAIA, A. M. S.; MENDES FILHO, A. A.; SORDI, V. L.; ARANA, C.; ROVERE, C. A. D. Efeito da adição de cério na microestrutura e comportamento de oxidação de uma liga austenítica FeMnSiCrNi com efeito de memória de forma em elevada temperatura. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Anais....Foz do Iguaçu - PR. Novembro, 2018.

SILVA, R.; ARANA, C.; MENDES FILHO, A. A.; OTUBO, J.; SORDI, V. L.; ROVERE, C. A. D. Microstructure and high-temperature oxidation behavior of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co shape memory stainless steel. In: XVII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Anais.... Natal - RN. Setembro, 2018.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Aços inoxidáveis utilizados em elevadas temperaturas.....	5
2.2 O efeito de memória de forma (EMF)	6
2.3 Cristalografia da transformação relacionada ao EMF	7
2.4 Ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF.....	11
2.5 Termodinâmica da oxidação.....	14
2.6 Mecanismos de transporte e imperfeições reticulares.....	18
2.7 Considerações cinéticas.....	21
2.7.1 Lei de velocidade linear.....	22
2.7.2 Lei de velocidade logarítmica.....	23
2.7.3 Lei de velocidade parabólica.....	23
2.8 Terras-raras.....	25
2.8.1 Efeito da adição de elementos terras-raras no comportamento de oxidação de aços inoxidáveis.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33

3.1	Materiais	33
3.2	Caracterização térmica.....	34
3.3	Caracterização do EMF	35
3.4	Testes de microdureza e medidas do tamanho de grão.....	36
3.5	Ensaio de oxidação isotérmica	37
3.6	Caracterização microestrutural.....	38
3.7	Difração de raios X	39
3.8	Simulações termodinâmicas	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	Caracterização microestrutural.....	41
4.2	Caracterização térmica.....	46
4.3	Caracterização do EMF	48
4.5	Testes de oxidação isotérmica	53
4.6	Mecanismo de oxidação	67
5.	CONCLUSÕES.....	79
6.	SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição química das ligas (% em peso).....	33
Tabela 4.1 Temperaturas de transformação obtidas por meio das curvas de DSC.	48
Tabela 4.2 Composição química por EDS da camada de ferrita formada na interface metal/óxido em função do tempo de oxidação.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Ilustração do EMF [17].	7
Figura 2.2	Representação (a) do escorregamento do plano compacto (111) em um cristal CFC, (b) dissociação de uma discordância perfeita em duas parciais de Shockley e (C) formação de martensita- ϵ [24–26].	9
Figura 2.3	Diagrama de fases para o sistema Fe-Mn [28]......	10
Figura 2.4	Formação e crescimento da camada de óxido durante oxidação metálica em elevada temperatura [56].	15
Figura 2.5	Diagrama de Ellingham para alguns óxidos formados em elevadas temperaturas [58].	16
Figura 2.6	Relação entre o coeficiente de difusão do Mn e a temperatura nas fases ferrita e austenita [63].	18
Figura 2.7	Reações de interface e mecanismo de transporte de cátions e ânions durante oxidação metálica em elevada temperatura: (a) difusão de cátions; (b) difusão de ânions [57]......	19
Figura 2.8	Diagramas esquemáticos para (a) semicondutor do tipo-p com deficiência de metal; (b) semicondutor do tipo-n com excesso de metal; (c) semicondutor do tipo-n com vacâncias de ânions [55]. .	20
Figura 2.9	Ganho de peso em função do tempo para leis de velocidades frequentemente observadas durante oxidação metálica [55].	22
Figura 2.10	Influência do teor de S no comportamento de oxidação da liga Fe-20Cr durante exposição a 1000 °C [90].	30
Figura 2.11	Influência do teor de Ce metálico no comportamento de oxidação da liga Fe-10Cr durante exposição a 1000 °C [90]......	31
Figura 3.1	Forno de indução à vácuo utilizado na fusão da liga padrão (a) e liga padrão após laminação a quente seguida de solubilização (b).	34
Figura 3.2	Esquema do ensaio de dobramento utilizado para medir o efeito de memória de forma (a) [94], ensaio de dobramento utilizado para medir o EMF (b), fio após dobramento (c) e fio após recuperação com aquecimento (d).....	36

Figura 3.3 Cadinho de alumina fundida e corpo de prova utilizado nos testes de oxidação isotérmica.....	38
Figura 4.1 Imagens de MO da microestrutura das amostras solubilizadas dos materiais estudados: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) liga D. ...	42
Figura 4.2 Difractogramas de DRX da microestrutura das amostras solubilizadas.	43
Figura 4.3 Imagens de MEV (BSE) da microestrutura das amostras solubilizadas dos materiais estudados: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) liga D.	45
Figura 4.4 Imagem de MET de campo claro das inclusões presentes na microestrutura da amostra solubilizada da liga D.	45
Figura 4.5 Curvas de DSC obtidas a partir dos materiais estudados durante resfriamento.	47
Figura 4.6 Curvas de DSC obtidas a partir dos materiais estudados durante aquecimento.....	47
Figura 4.7 Fração de recuperação de forma total dos materiais estudados em função do teor de Ce.....	49
Figura 4.8 Diâmetro médio do grão dos materiais estudados em função do teor de Ce.....	50
Figura 4.9 Valores médios de microdureza Vickers dos materiais estudados em função do teor de Ce.....	51
Figura 4.10 Frações de recuperação elástica, recuperação de forma e recuperação total em função do teor de Ce.	52
Figura 4.11 Curvas de ganho de peso dos materiais estudados em função do tempo de oxidação.	53
Figura 4.12 Curvas de ganho de peso ao quadrado dos materiais estudados em função do tempo de oxidação.	55
Figura 4.13 Imagem de MEV (BSE) da seção transversal das amostras oxidadas por 120 h da liga A (a), liga (b), liga C (c) e liga D (d), e seus correspondentes padrões de DRX da camada de ferrita formada após completa remoção do óxido por lixamento.	56

Figura 4.14 Cálculos termodinâmicos realizados com o software Thermo-Calc com base de dados TCFE7 a 800 °C com as composições químicas obtidas por EDS da camada empobrecida em Mn formada na interface metal/óxido nos materiais estudados durante o processo de oxidação.....	59
Figura 4.15 Imagens de MEV (SE) da seção transversal e correspondentes mapeamentos elementares da liga A (a), liga B (b), liga C (c) e liga D (d) após 120 h de oxidação.	61
Figura 4.16 Difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga A.	63
Figura 4.17 Difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga B.	64
Figura 4.18 Difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga C.	65
Figura 4.19 Difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga D.	66
Figura 4.20 Fração molar calculada para cada fase em equilíbrio com o aço inoxidável Fe-13.50Mn-3.98Si-9.54Cr-4.51Ni com EMF a 800 °C sob várias atividades de O ₂ usando o software Thermo-Calc com base de dados TCFE9.	68
Figura 4.21 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga A.....	71
Figura 4.22 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga B.....	72
Figura 4.23 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga C.	73
Figura 4.24 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga D.	74

Figura 4.25 Imagens de MEV (SE) e correspondentes mapeamentos elementos da liga A (a), liga B (b), liga C (c) e liga D (d) após 1 h de oxidação.
..... 77

SÍMBOLOS E ABREVIações

Letras latinas e abreviações

ABABAB	sequência de empilhamento dos planos compactos na estrutura hexagonal compacta
ABCABCABC	sequência de empilhamento dos planos compactos na estrutura cúbica de face centrada
A_i	temperatura de início da transformação de fase de martensita para austenita durante aquecimento
AISI 304	aço inoxidável austenítico 304
A_F	temperatura final da transformação de fase de martensita para austenita durante aquecimento
CCC	estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	estrutura cristalina cúbica de face centrada
DSC	calorimetria diferencial de varredura
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EFE	energia de falha de empilhamento
EMF	efeito de memória de forma
FRF	fração de recuperação de forma
HC	estrutura cristalina hexagonal compacta
K_p	coeficiente da taxa de oxidação parabólico
MET	microscópio eletrônico de transmissão
MEV	microscópio eletrônico de varredura
M_i	temperatura de início da transformação de fase de austenita para martensita durante resfriamento
MO	microscópio ótico
M_F	temperatura final da transformação de fase de austenita para martensita durante resfriamento
TCC	estrutura tetragonal de corpo centrado
T_N	temperatura de Néel

Letras gregas

α	fase ferrítica CCC
α'	fase martensítica de estrutura CCC ou TC
γ	fase austenítica de estrutura CFC
ε	fase martensítica de estrutura HC

1. INTRODUÇÃO

As ligas à base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni são materiais de grande interesse tecnológico, porque combinam as boas propriedades dos aços inoxidáveis com a capacidade de recuperação de forma de materiais inteligentes. Nestes aços, o efeito memória de forma (EMF) está associado com a reversibilidade da transformação martensítica (austenita- γ \leftrightarrow martensita- ϵ). Nos últimos anos, o EMF presente nestes materiais tem sido aperfeiçoado e deformações totalmente reversíveis de até 8% alcançadas. Este fato, aliado aos baixos custos de fabricação destes aços inoxidáveis, torna estes materiais promissores para várias aplicações de engenharia, como em dispositivos/sistemas de controle de vibração e acoplamentos de tubulações ou chapas.

Considerando todas as aplicações tecnológicas possíveis e ambientes agressivos onde estes aços inoxidáveis austeníticos podem ser utilizados, o comportamento de oxidação deve ser compreendido, particularmente o ganho de peso que ocorre em elevadas temperaturas, bem como as mudanças microestruturais e as características da camada de óxido formada. Os poucos estudos publicados sobre o comportamento de oxidação de aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF em elevada temperatura (800 °C) relatam que estes materiais exibem baixa resistência à oxidação em comparação ao austenítico AISI 304. Este pobre comportamento tem sido atribuído ao elevado teor de Mn, que favorece o crescimento de óxidos menos protetores (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$) do que o óxido de Cr (Cr_2O_3).

Como a composição química da liga influencia significativamente parâmetros do EMF nestes materiais (temperatura de Néel, temperaturas de transformação de fase, energia de falha de empilhamento etc.), e o elevado teor de Mn é uma condição necessária para o EMF, mais pesquisas devem ser realizadas com o objetivo de desenvolver ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF com resistência à oxidação melhorada. Levando em consideração que a resistência à oxidação de um determinado material depende principalmente de elementos formadores de uma camada de óxido protetora (SiO_2 , Cr_2O_3 e Al_2O_3), isto parece ser alcançado pelo desenvolvimento da liga com combinações de maiores teores

de Cr e Si e menor teor de Mn.

Entretanto, estudos prévios mostram que aumentando o teor de Cr e Si nos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF, a seletiva oxidação do Mn causa um empobrecimento deste elemento abaixo da camada de óxido e uma rápida transformação de fase de austenita para ferrita, que acelera a taxa de difusão do Mn para a camada de óxido e conseqüentemente, o ganho de peso. Deste modo, é necessário verificar a possibilidade de adições de outros elementos de liga, visando aumentar a resistência à oxidação destes materiais sem causar perda do EMF. Neste contexto, a literatura mostra as significativas contribuições da adição de cério (Ce) na melhoria da resistência à oxidação em elevadas temperaturas de aços inoxidáveis. Este fato pode ser uma alternativa para aumentar a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF. Além disso, estudos apontam que a adição de Ce nestes materiais contribui para um aumento do EMF. No entanto, a literatura atual apresenta poucos estudos detalhados sobre o comportamento de oxidação de aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ce com EMF, e nenhum estudo foi realizado para compreender profundamente a evolução da microestrutura e a camada de óxido formada nestes materiais. Estes aspectos reforçam a importância científica e tecnológica para o desenvolvimento desta Tese de doutorado.

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da adição de Ce na microestrutura e comportamento de oxidação de aços inoxidáveis austeníticos Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF. A contribuição original deste estudo reside no desenvolvimento de uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ce com EMF com uma resistência à oxidação superior à observada na literatura para a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF. A relação entre composição química, microestrutura, EMF e taxa de oxidação é o objetivo da pesquisa.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é estabelecida uma abordagem dos fundamentos teóricos que envolvem o tema desta pesquisa. Inicialmente, uma visão geral sobre os aços inoxidáveis frequentemente utilizados em elevada temperatura, o EMF nas ligas Fe-Mn-Si, o desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF e a influência da adição de elementos terras-raras na microestrutura e no EMF são apresentados. Posteriormente, são detalhadas as questões termodinâmicas e cinéticas da oxidação em elevada temperatura. Ao final, o efeito da adição de elementos terras-raras no comportamento de oxidação em elevada temperatura é discutido.

2.1 Aços inoxidáveis utilizados em elevadas temperaturas

A crescente necessidade de materiais resistentes à oxidação em elevadas temperaturas resultou no desenvolvimento de uma ampla variedade de ligas, nas quais um elevado teor de Cr é necessário para formar uma camada protetora (Cr_2O_3) [1]. Entre as diversas ligas desenvolvidas, a maior parte é composta por aços inoxidáveis austeníticos, onde o teor de Cr é superior a 16%, como é o caso do AISI 304 que é frequentemente utilizado [2, 3]. Recentemente, os aços inoxidáveis ferríticos também têm sido desenvolvidos para estas aplicações, oferecendo vantagens em comparação aos aços austeníticos, tais como: (i) menor custo devido ao seu baixo ou nenhum teor de níquel (Ni) (Ni é um elemento caro) [4–6]; (ii) menor coeficiente de expansão térmica, o que é uma vantagem quando é necessária resistência à oxidação cíclica [3, 7]; (iii) maior resistência à oxidação em temperaturas acima de 850 °C em atmosfera oxidante [3, 8].

Entretanto, quando é necessário o uso de materiais com boas propriedades mecânicas (alta resistência à fluência), os aços inoxidáveis austeníticos são os candidatos favoritos [9], sendo amplamente utilizados nas indústrias de processamento químico e de geração de energia em temperaturas na faixa de 600 – 900 °C [5]. Em tais aplicações industriais, tubos e chapas de

aços inoxidáveis austeníticos são geralmente unidos pelo processo de soldagem, que dependendo do procedimento adotado, podem comprometer o desempenho da estrutura montada [10]. Dado este potencial risco estrutural, os aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF surgem como uma alternativa para a junção de tubos e chapas. Esta nova classe de materiais combina propriedades notáveis como EMF, boa resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e facilidade de fabricação que podem ser usadas pelas indústrias para melhorar significativamente a funcionalidade e a durabilidade de suas estruturas montadas [5, 11–13]. Além disso, estes materiais são mais baratos do que os austeníticos convencionais devido ao seu menor teor de Ni [4, 5].

De acordo com Dai et al. [14] e Li et al. [15], o EMF exibido pelos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni pode ser usado como uma alternativa econômica bem-sucedida aos processos de acoplamento de tubulações por soldagem. Deste modo, partes de uma dada estrutura ou componente (utilizado em indústrias químicas ou de geração de energia) podem ser unidas pelo EMF dos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni em temperatura ambiente e, posteriormente, utilizada em elevada temperatura. Portanto, é necessário um entendimento profundo não apenas do comportamento de oxidação destes materiais, mas também das transformações microestruturais durante o processo de oxidação.

2.2 O efeito de memória de forma (EMF)

O EMF está associado com a recuperação do material ao seu formato original após deformação plástica mediante a um tratamento térmico realizado. Este efeito difere daquele observado para metais e ligas convencionais, onde a deformação acima do regime elástico causa deformação plástica permanente não recuperável. Esta característica é resultante da transformação martensítica durante a deformação e sua reversão com aquecimento [16].

A Figura 2.1 exemplifica o EMF. Como pode ser observado, inicialmente o material é moldado e a forma desejada “memorizada” com tratamento térmico na temperatura em que matriz é completamente austenítica, seguido de resfriamento. Após a memorização do material, a transformação martensítica é

induzida na matriz durante a deformação plástica. Posteriormente, o material é aquecido retornando à sua forma memorizada devido à transformação reversa de martensita para austenita.

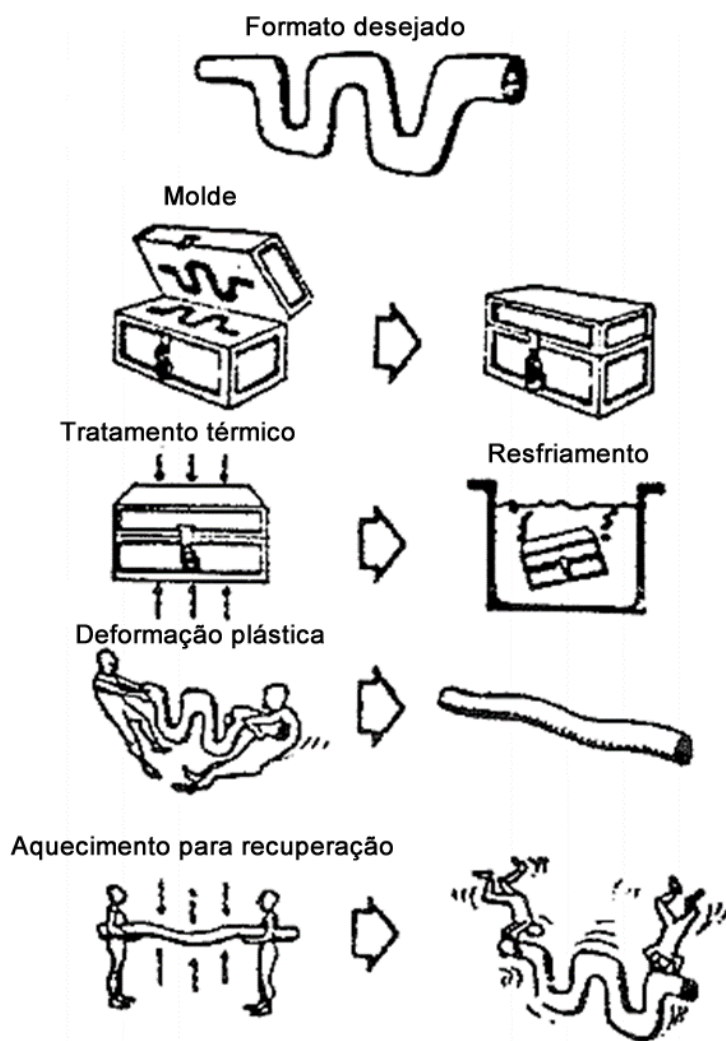


Figura 2.1 Ilustração do EMF [17].

2.3 Cristalografia da transformação relacionada ao EMF

Nas ligas Fe-Mn-Si, o EMF está associado com a transformação induzida por deformação de austenita- γ (cúbica de face centrada - CFC) para martensita- ϵ (hexagonal compacta - HC) e sua reversão com aquecimento [18, 19]. Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a transformação martensítica nestes materiais [20–23]. Entretanto, o mecanismo amplamente aceito considera

que a formação de martensita- ϵ ocorre pela sobreposição de falhas de empilhamento.

De acordo com a literatura [24–26], em materiais com baixa energia de falha de empilhamento (EFE) durante o processo de deformação, as discordâncias perfeitas presentes nos planos compactos $\{111\}$ com um vetor de Burgers do tipo $\frac{a}{2}\langle 10\bar{1} \rangle$ podem se dissociar em duas discordâncias parciais de Shockley do tipo $\frac{a}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$. Conforme a primeira discordância de Shockley se movimenta ao longo do material ocorre a formação de uma falha de empilhamento, alterando a sequência de empilhamento dos planos compactos na estrutura CFC, gerando uma camada de estrutura HC localmente. Este mecanismo pode ser compreendido considerando a sequência de empilhamento ABCABCABC dos planos compactos de um material CFC e o empilhamento ABABAB de um material HC. Durante o movimento da discordância parcial de Shockley $\frac{a}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ através do plano B e C do material CFC, ocorre um deslocamento do cristal abaixo do plano de escorregamento causando a formação de uma falha de empilhamento, ou seja, os átomos na posição C são deslocados para a posição A, e assim sucessivamente. Deste modo, a falha de empilhamento atua como um embrião para nucleação de martensita- ϵ , e o movimento das discordâncias de Shockley a cada dois planos compactos da estrutura CFC aumenta a fração volumétrica da estrutura HC, como observado na Figura 2.2.

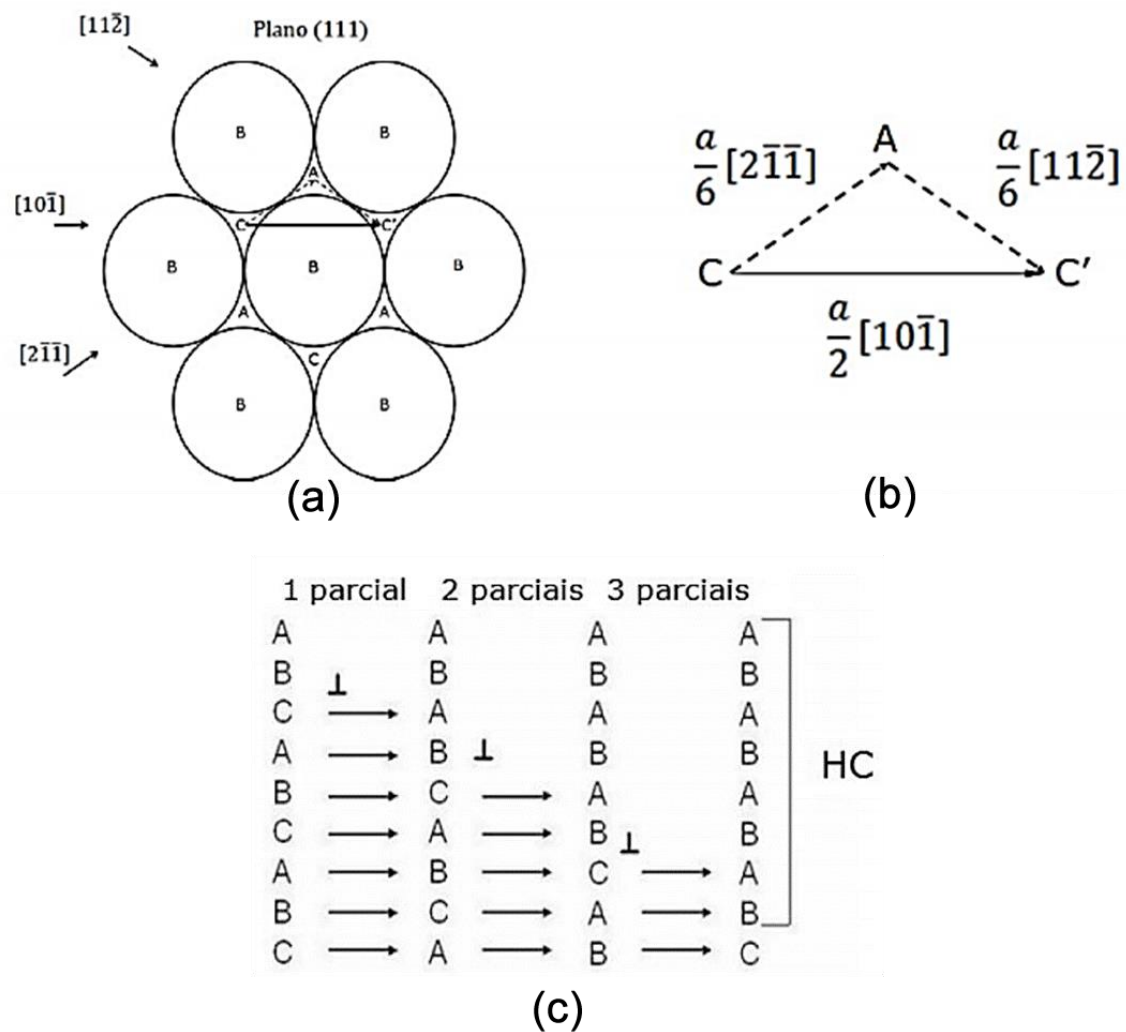


Figura 2.2 Representação (a) do escorregamento do plano compacto (111) em um cristal CFC, (b) dissociação de uma discordância perfeita em duas parciais de Shockley e (c) formação de martensita- ϵ [24–26].

Contudo, dependendo da composição química da liga, também pode ocorrer a transformação indesejável de austenita para martensita- α' (TCC ou CCC), a qual é deletéria para o EMF devido ao impedimento da reversão de martensita- ϵ para austenita durante o aquecimento [27]. A Figura 2.3 mostra a influência do Mn na transformação martensítica em aços baixo carbono (C). Nota-se que teores abaixo de 10% (% atômica) de Mn favorecem apenas a transformação de austenita para martensita- α' , teores de Mn entre 10 – 15% proporcionam a formação das duas fases (ϵ e α'), e acima de 15% a transformação de austenita para martensita- ϵ é dominante.

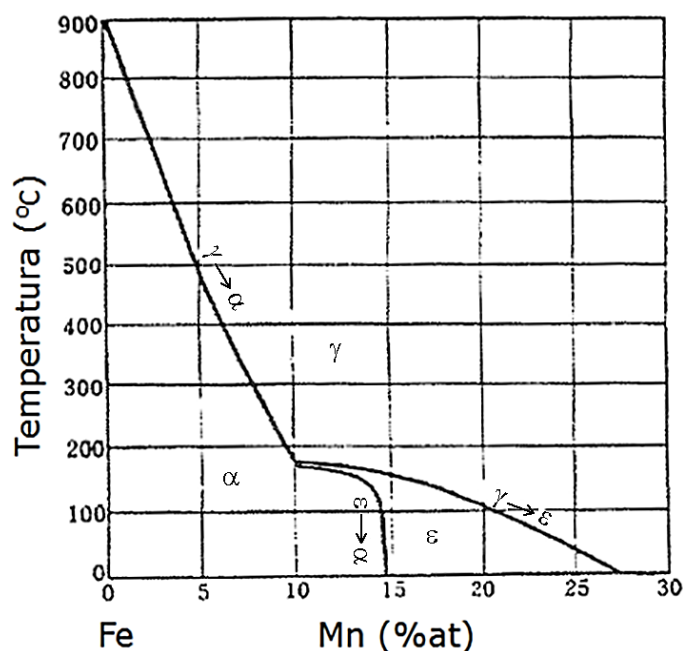


Figura 2.3 Diagrama de fases para o sistema Fe-Mn [28].

O teor de Si também possui influência no EMF. De acordo com a literatura [29–31], adições de Si de até 6,5% em peso melhoram a recuperação de forma das ligas Fe-Mn-Si. Este efeito pode ser atribuído a diversos fatores, tais como: diminuição da temperatura de transição magnética (temperatura de Néel- T_N), endurecimento da matriz por solução sólida, diminuição da EFE e mudança na morfologia da martensita- ϵ . Sato et al. [30] avaliando o efeito da T_N sobre a transformação martensítica em ligas Fe-Mn-Si com teores (% em peso) entre 21 – 32% de Mn e 1 – 6% de Si observaram que a transição antiferromagnética na austenita promovia estabilização da matriz impedindo a transformação martensítica. De acordo com os autores, este resultado é consequência da diminuição da energia livre de Gibbs (G) que ocorre pela transição antiferromagnética, diminuindo a força de reação disponível para transformação martensítica. Deste modo, para melhorar o EMF nestas ligas a T_N deve estar logo abaixo da temperatura de início da transformação de austenita em martensita durante resfriamento (M_I). Isto pode ser alcançado pelo aumento do teor de Mn, elemento estabilizador da austenita, que diminui a temperatura de M_I , aumentando a T_N . Apesar disso, uma maior adição de Si favorece a diminuição na T_N sem interferir na temperatura de M_I [30].

2.4 Ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF

Desde a descoberta por Sato et al. [19] do EMF em ligas Fe-Mn-Si no início de 1980, estes materiais se tornaram candidatos em potencial para substituir as ligas com EMF à base de Cu e Ni-Ti. Uma vez que as ligas de Cu com EMF, apesar de exibirem baixo custo e facilidade de fabricação, são bastante frágeis dificultando seu processamento. Além disso, a resistência à corrosão e a fadiga não é boa e a recuperação de forma é inferior a 4% [32]. Já as ligas de Ni-Ti, embora apresentam um dos melhores desempenhos tanto na recuperação de forma (entre 7 – 8%) como também na resistência à corrosão e à fadiga, e ainda a vantagem de serem biocompatíveis [16, 33], são de elevado custo devido ao preço dos elementos de liga utilizados e também às dificuldades de elaboração e processamento [32].

Estas considerações, aliadas às vantagens na produção das ligas Fe-Mn-Si devido ao baixo custo dos elementos presentes e também à facilidade de fabricação, podendo ser produzidas em escala comercial em unidades de produção de aços convencionais [16, 34], atraiu o interesse de pesquisadores do mundo inteiro. Entretanto, a baixa recuperação de forma apresentada por estes materiais (cerca de 2% sem nenhum tratamento termomecânico), e sua pobre resistência à corrosão inviabilizou seu uso em aplicações de engenharia [33].

Deste modo, com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão das ligas Fe-Mn-Si foram adicionados teores de Cr, Ni e Co [35–39], e estas ligas foram designadas como aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF [33, 40, 41]. A adição de Cr neste sistema de liga possibilitou um aumento da resistência à corrosão, no entanto, conforme os estudos reportados por Otsuka et al. [38] esta adição deve ser acompanhada com a diminuição do teor de Mn, devido ao fato que o Cr também promove uma diminuição nas temperaturas M_I e T_M . Além disso, adições elevadas de Cr (superiores a 7% em peso) são acompanhadas pela adição de Ni, de modo a dificultar a formação de fase sigma (σ) que pode tornar estes materiais frágeis [42]. A adição de cobalto promove uma diminuição da EFE que é uma condição necessária para o EMF nestes materiais [35].

Contudo, o elevado teor de Mn ainda é uma condição necessária para o EMF [26]. Neste contexto, em testes de oxidação em elevadas temperaturas têm sido reportado que o elevado teor deste elemento causa um efeito deletério na resistência à oxidação. Nos estudos relacionados à oxidação dos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF [5, 43, 44], foi observada a formação de uma camada de óxido composta essencialmente por Mn (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$), que devido as maiores taxas de difusão nestes óxidos e pela presença de trincas e poros, possuem caráter menos protetor do que o óxido de Cr_2O_3 [45].

Os estudos reportados por Ma et al. [5] avaliando o comportamento de oxidação do convencional austenítico Fe-14,29Mn-5,57Si-8,23Cr-4,96Ni com EMF durante exposição a 800 °C ao ar por 100 h mostram que este material possui baixa resistência à oxidação, exibindo um ganho de peso doze vezes maior (cerca de 2,88 mg/cm²) do que o observado para o aço inoxidável austenítico AISI 304 testado em condição similar (aproximadamente 0,23 mg/cm²) [46]. Resultados similares também foram reportados por Malafaia e Oliveira [43] testando um aço inoxidável austenítico Fe-17Mn-5Si10Cr-4Ni-0,59V-0,14C com EMF durante oxidação cíclica a 800 °C por aproximadamente 100 h, no qual os autores observaram um ganho de peso de 1,84 mg/cm². Estes resultados, limitam o uso das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF em aplicações de elevadas temperaturas.

Portanto, para uma maior resistência à oxidação destes materiais durante exposição em elevadas temperaturas, é necessário diminuir o elevado teor de Mn, o que prejudica o EMF que é essencial para utilização destes materiais no acoplamento de tubulações. Este impasse poderia ser resolvido adicionando maiores teores de Cr nestes materiais, que é um elemento que também proporciona um aumento no EMF [38]. Contudo, adições de Cr superiores a 13% em peso nestes materiais diminui tanto a T_N como a M_I , o que estabiliza a matriz austenítica suprimindo a transformação martensítica [38].

Visando diminuir o teor de Mn presente nestes materiais sem causar uma diminuição no EMF, a adição de elementos terras-raras pode ser uma alternativa eficiente. De acordo com a literatura [47–50], a adição de pequenas quantidades de elementos terras-raras nas ligas Fe-Mn-Si e Fe-Mn-Si-Cr possui efeitos

significativos no EMF, tais como: diminuição da EFE da matriz; aumento da quantidade de martensita- ϵ térmica e/ou induzida por deformação; diminuição da T_N ; aumento da resistência da matriz e refinamento do tamanho de grão.

Zhao et al. [49] avaliando a influência do Ce no EMF da liga Fe-16,27Mn-5,43Si-8,00Cr-5,04Ni-0,30Ce reportaram que a adição deste elemento promove refinamento da microestrutura e diminuição da EFE, resultando no aumento do EMF. Resultados similares foram observados por Huang et al. [48], que investigando o efeito da adição de teores de Ce entre 0,032 e 0,46% em peso em uma liga Fe-25Mn-6Si-5Cr, observaram que a taxa de recuperação de forma aumentava significativamente com o aumento do teor de Ce na liga (até 0,3%). Os autores atribuíram esta melhoria na redução da EFE e ao refinamento da microestrutura promovida pela adição Ce. Os autores também verificaram que o teor de Ce acima de 0,3% em peso degrada o EMF. Este fato foi relacionado com a baixa solubilidade do Ce na liga, promovendo a formação de partículas grosseiras de fase secundárias heterogeneamente distribuídas na microestrutura, que diminuem a dureza da matriz dificultando o movimento das discordâncias parciais de Shockley.

Dentre os benefícios mencionados da adição de elementos terras-raras na melhoria do EMF de aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni, a redução do tamanho de grão é favorável para ambos, EMF e resistência à oxidação. De acordo com a literatura [51], o endurecimento da matriz austenítica causado pela diminuição do tamanho de grão dificulta a deformação plástica permanente, favorecendo a transformação martensítica. Adicionalmente, o refinamento da microestrutura contribui para uma diminuição no número de orientações das variantes da martensita, fator positivo para as propriedades de recuperação de forma [52]. Além disso, o estudo realizado por Nascimento [53] indica que a diminuição do tamanho de grão diminui a tensão crítica para a transformação martensítica devido ao aumento da quantidade de contornos de grão que são locais preferenciais para nucleação de martensita- ϵ .

Do ponto de vista da resistência à oxidação, a diminuição do tamanho de grão leva a rápida difusão do Cr através dos contornos de grão [1] podendo aumentar a quantidade do espinélio de $MnCr_2O_4$ formado, o que é favorável

durante o processo de oxidação dos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF que possuem baixo teor de Cr. Trindade et al. [54], avaliando o efeito do tamanho de grão no comportamento de oxidação do aço inoxidável austenítico TP 347 durante exposição em 750 °C ao ar por 120 h, verificaram que as amostras oxidadas com um tamanho de grão de aproximadamente 4 µm apresentavam um lento crescimento da camada de Cr₂O₃ e elevada resistência à oxidação. Por outro lado, as amostras oxidadas com um tamanho de grão de aproximadamente 65 µm exibiam o crescimento de um óxido misto de Fe, Cr, Mn e Ni e baixa resistência à oxidação. De acordo com os autores, a diminuição do tamanho de grão causa um aumento na densidade de contornos de grão, promovendo uma rápida difusão do Cr ao longo dos grãos e uma diminuição na quantidade de Cr necessário para formar uma camada protetora.

2.5 Termodinâmica da oxidação

A oxidação é uma reação causada pela interação do metal ou liga com o oxigênio (O₂) formando óxidos. Esta reação pode acontecer em baixas ou elevadas temperaturas e em diferentes atmosferas, como por exemplo, em ambientes contendo dióxido de enxofre e dióxido de carbono. A reação de oxidação pode ser expressa em duas semi-reações, ocorrendo simultaneamente.



Na Figura 2.4 tem-se esquematicamente a formação e o crescimento da camada de óxido em elevada temperatura, onde pode ser observado que no início da reação de oxidação ocorre adsorção do gás na superfície do material. Posteriormente, núcleos de óxido são formados em regiões de maior energia (defeitos), crescendo lateralmente até formar uma camada de óxido contínua

sobre a superfície do material [55]. Após a formação do óxido, a camada formada apresenta um papel fundamental na resistência à oxidação, podendo ser protetora ou crescer de forma não protetora, apresentando defeitos na estrutura do óxido, como trincas, poros ou cavidades [56]. Deste modo, as propriedades químicas e físicas da camada de óxido formada são determinantes na taxa de oxidação do material.

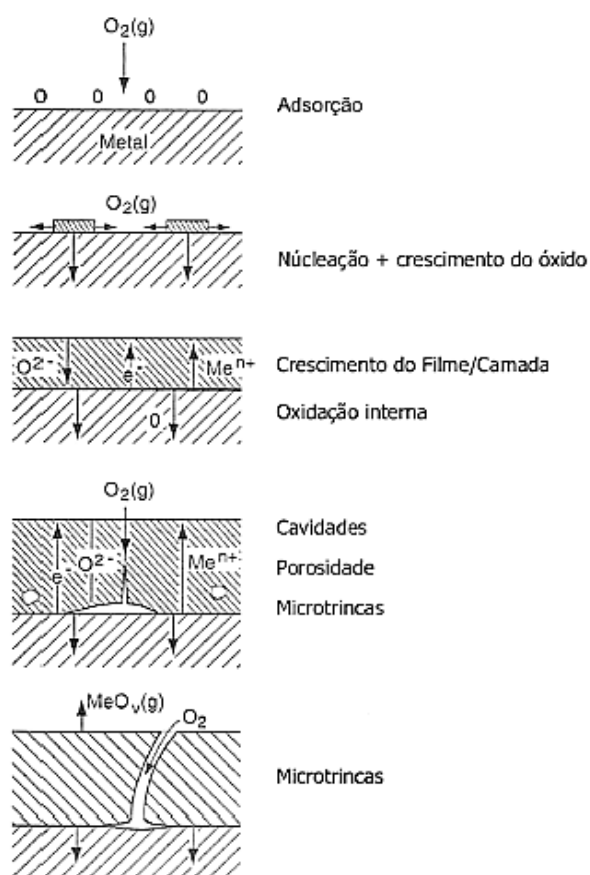


Figura 2.4 Formação e crescimento da camada de óxido durante oxidação metálica em elevada temperatura [56].

Neste contexto, o diagrama de Ellingham (Figura 2.5) é uma importante ferramenta no estudo das reações de oxidação, embora este diagrama não permita determinar a cinética da reação, é possível verificar o óxido mais estável em uma dada temperatura e atmosfera. Como os óxidos mais estáveis possuem ΔG^0 mais negativos e são representados pelas linhas mais baixas do diagrama de Ellingham, a partir da Figura 2.5, pode ser observado que embora o Fe seja

o elemento majoritário das ligas estudadas neste trabalho, seus óxidos são menos estáveis termodinamicamente do que os óxidos dos outros elementos presentes na liga (isto é, Mn, Si e Cr). Deste modo, conforme as ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni são expostas em elevadas temperaturas, ocorre à oxidação destes elementos. Este processo é conhecido como oxidação seletiva [57].

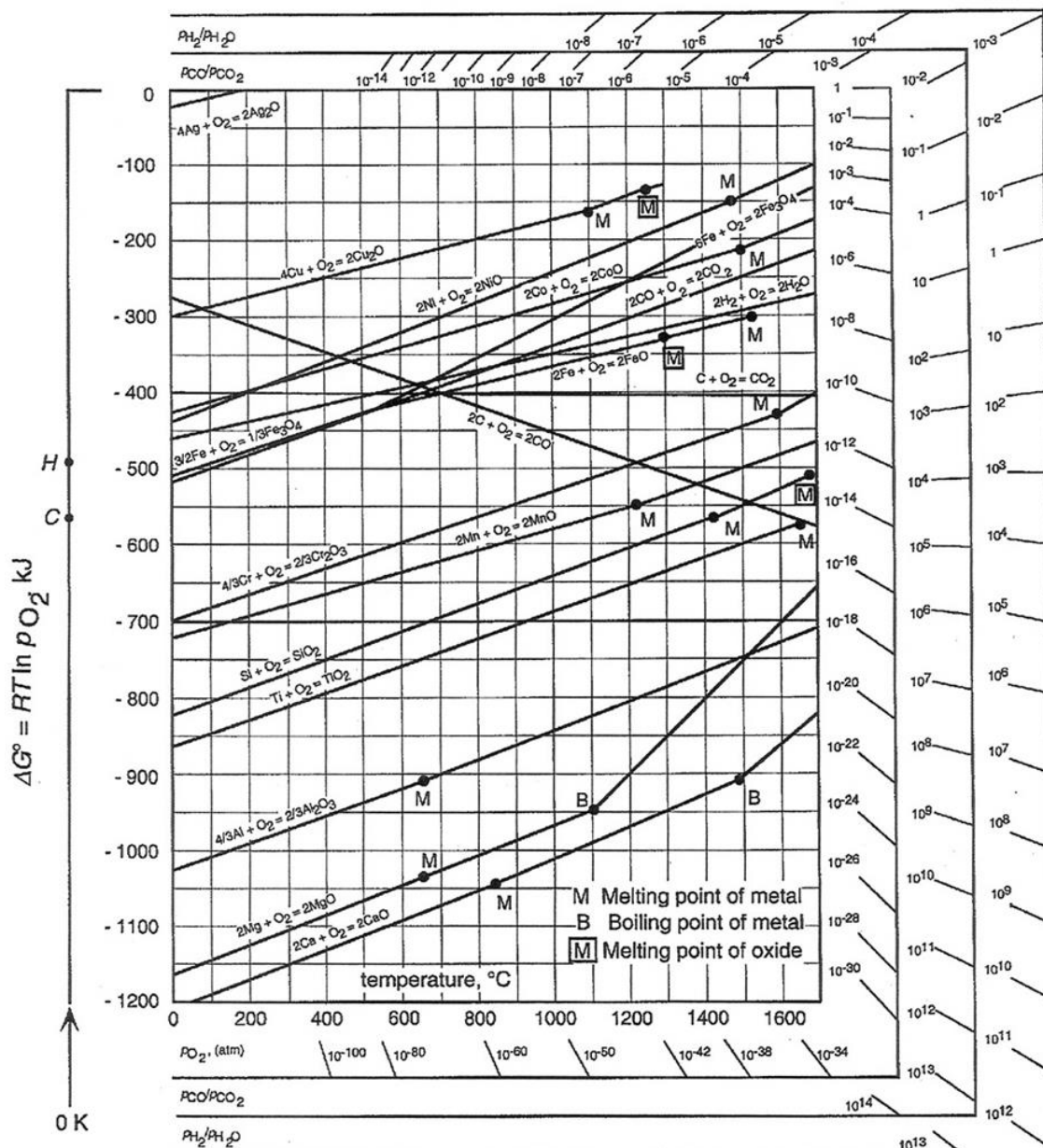


Figura 2.5 Diagrama de Ellingham para alguns óxidos formados em elevadas temperaturas [58].

Apesar do óxido de Cr_2O_3 ser termodinamicamente favorável, fato que pode resultar no aumento da resistência à oxidação dos materiais estudados, o óxido de Mn é ainda mais estável. Deste modo, a presença de pequena quantidade de Mn (menos de 2% em peso) em aços inoxidáveis, pode gerar a formação de óxidos ricos em Mn, como Mn_3O_4 ou espinélio de Mn-Cr que possui caráter menos protetor do que Cr_2O_3 [1, 45].

Outro fato que também pode ser observado por meio do diagrama de Ellingham é que o óxido de Si possui ΔG^0 mais negativo do que o óxido de Mn, o que poderia resultar na melhoria da resistência à oxidação destes materiais, uma vez que a sílica também apresenta caráter protetor. Entretanto, devido à maior mobilidade dos cátions de Mn com relação aos cátions de Si, a oxidação do Mn ocorre preferencialmente nestas ligas [59]. Apesar da formação do óxido de Ni ser menos favorável do que os óxidos dos outros elementos de liga (Figura 2.5), de acordo com a literatura [60], a presença deste elemento pode influenciar na aderência e nas propriedades mecânicas da camada de óxido, além de reduzir a taxa de difusão de cátions na camada de Cr_2O_3 e retardar a transformação de Cr_2O_3 para $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ pela ruptura da camada de óxido.

Considerando que a resistência à oxidação de um determinado material depende principalmente da quantidade de elementos formadores de óxidos protetores (Cr_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3) [57], parece evidente que diminuir levemente o teor de Mn e aumentar os teores de Si e Cr nos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF é o fator chave para melhorar a resistência à oxidação. Entretanto, estudos prévios [61, 62] mostram que aumentando a quantidade de elementos estabilizadores de ferrita (Si e Cr) nestes materiais, a seletiva oxidação do Mn (elemento estabilizador de austenita) gera um empobrecimento deste elemento abaixo da camada de óxido e rápida transformação de fase de austenita para ferrita, que novamente permite uma rápida difusão do Mn para a camada de óxido, e conseqüentemente, aumento da taxa de oxidação. Deste modo, como a estrutura CCC da ferrita possibilita uma maior taxa de difusão do Mn do que a estrutura CFC da matriz austenítica durante exposição em elevadas temperaturas, como pode ser observado pela Figura 2.6, para uma maior

resistência à oxidação destes materiais, a matriz austenítica deve ser estável durante o processo de oxidação.

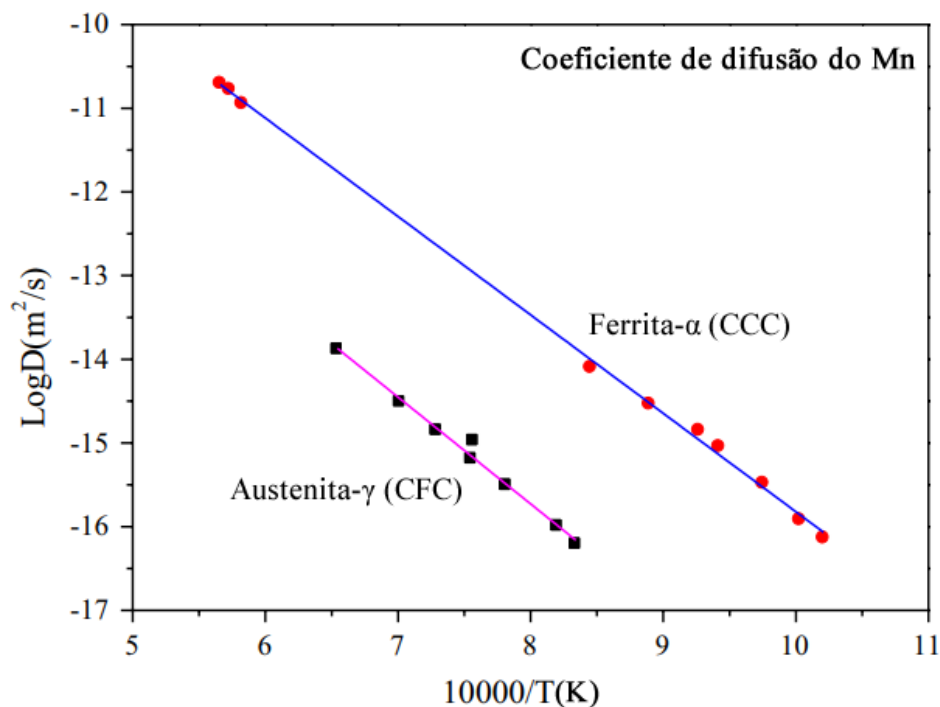


Figura 2.6 Relação entre o coeficiente de difusão do Mn e a temperatura nas fases ferrita e austenita [63].

2.6 Mecanismos de transporte e imperfeições reticulares

A Figura 2.7 mostra um diagrama esquemático do processo de oxidação apresentado na Figura 2.4. Note que os átomos neutros ou íons e elétrons devem se difundir para que o processo de oxidação prossiga. Neste caso, pode ser observado que existe uma grande diferença no crescimento da camada de óxido formada pela difusão de cátions [Figura 2.7 (a)] e ânions [Figura 2.7 (b)]. A difusão de cátions promove o crescimento da camada de óxido na interface óxido/gás, e a difusão de ânions promove o crescimento da camada na interface metal/óxido [64].

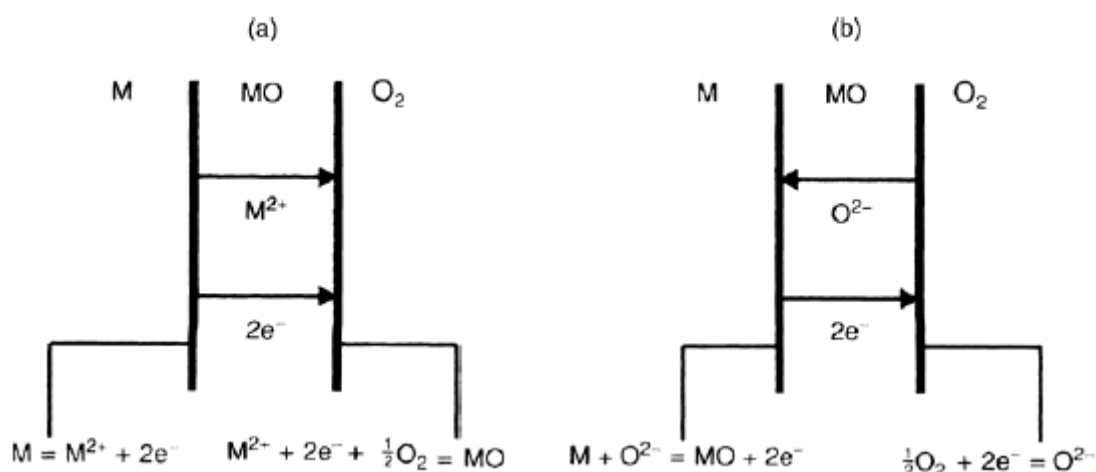


Figura 2.7 Reações de interface e mecanismo de transporte de cátions e ânions durante oxidação metálica em elevada temperatura: (a) difusão de cátions; (b) difusão de ânions [57].

Quando o crescimento da camada de óxido é decorrente da difusão predominante de cátions metálicos através da camada de óxido, pode ocorrer a formação de vazios e cavidades tanto na camada de óxido, como também na interface metal/óxido e dentro do metal [64]. Deste modo, se considerarmos que o óxido forma um filme extremamente rígido ao redor do metal, o volume total de vazios formados será proporcional ao volume do metal oxidado. Entretanto, devido à deformação plástica do óxido, o filme adere na superfície do metal e não há a formação de vazios. Por outro lado, conforme a espessura da camada de óxido aumenta, a deformação plástica do óxido não é suficiente para manter o contato entre o metal e o óxido ao longo da interface, favorecendo a formação de vazios na interface metal/óxido. Adicionalmente, as vacâncias de cátions podem se difundir para o interior do metal, formando vazios preferenciais nos contornos de grão [64].

Dessa forma, para entender a natureza do processo de oxidação é necessário compreender os defeitos reticulares presentes na estrutura da camada do óxido e os mecanismos de difusão que conduzem o processo de oxidação. Como a maioria dos óxidos são semicondutores, e assumindo que durante o processo de oxidação são compostos não estequiométricos, o transporte elétrico na camada de óxido pode ocorrer por meio de semicondutores

do tipo-p com deficiência de metal, ou por semicondutores do tipo-n com excesso de metal ou vacância de ânion [57, 58, 64]. No semicondutor do tipo-p a difusão dos cátions metálicos na estrutura ocorre pela troca dos cátions com posições vacantes. A eletroneutralidade é mantida pela presença de buracos ou cátions de maior valência. No caso do semicondutor do tipo-n, com excesso de metal o transporte elétrico ocorre pelo excesso de elétrons de condução que estabelecem a eletroneutralidade. Por outro lado, no semicondutor do tipo-n com vacâncias de ânions, o transporte elétrico é conduzido pelo movimento dos elétrons que estão em excesso para estabelecer a eletroneutralidade [56, 58]. Na Figura 2.8 são apresentados os diagramas esquemáticos para os diferentes tipos de defeitos iônicos discutidos acima.

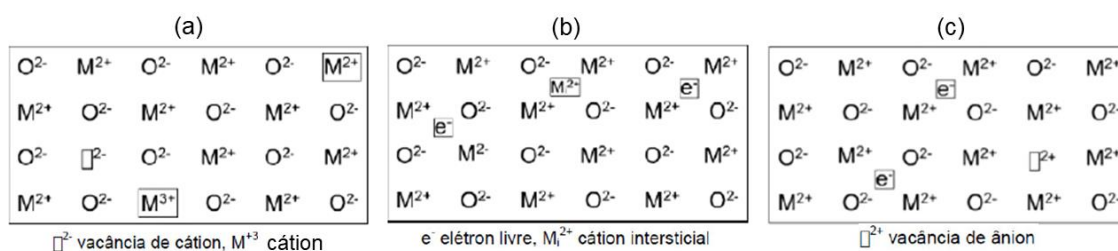


Figura 2.8 Diagramas esquemáticos para (a) semicondutor do tipo-p com deficiência de metal; (b) semicondutor do tipo-n com excesso de metal; (c) semicondutor do tipo-n com vacâncias de ânions [55].

Nos óxidos do tipo-p com deficiência de metal, a reação de redução e o crescimento da camada de óxido ocorre na interface óxido/gás. Neste caso, os cátions metálicos gerados durante a reação de oxidação na interface metal/óxido se difundem para a interface óxido/gás pela troca de posição com as vacâncias de cátions. A carga elétrica é transferida para a interface óxido/gás pelo movimento dos buracos em direção à interface metal/óxido. No óxido do tipo-n com excesso de metal, o crescimento da camada de óxido também ocorre na interface óxido/gás. Durante o processo de oxidação os cátions intersticiais são liberados na interface metal/óxido e se difundem através dos interstícios do óxido para a interface óxido/gás. Os elétrons da banda de condução também se difundem para a interface óxido/gás, onde ocorre a reação de redução.

Entretanto, no caso do óxido do tipo-n com vacância de ânion, o crescimento da camada de óxido tende a ocorrer na interface metal/óxido. Os elétrons da banda de condução se difundem para a interface óxido/gás, onde ocorre a redução do oxigênio. Os ânions de O^{2-} gerados na reação se difundem através da camada de óxido pela troca de posições com as vacâncias de ânions se combinando com os cátions metálicos produzidos durante o processo de oxidação na interface metal/óxido [57].

Embora o processo de oxidação de um material seja controlado pela mobilidade dos elétrons (ou buracos) de condução que possuem maior mobilidade do que os defeitos iônicos [65], uma importante influência da difusão dos defeitos iônicos através da camada de óxido se torna evidente pela dopagem da camada de óxido com cátions de maior valência, que aumenta a concentração de defeitos iônicos nos óxidos do tipo-p, aumentando a taxa de oxidação do material. Por outro lado, a dopagem de cátions de maior valência em óxido do tipo-n diminui a taxa de oxidação [66].

2.7 Considerações cinéticas

Em estudos dos mecanismos de oxidação de um metal ou liga, a taxa de oxidação ou taxa de ganho de peso é um dos parâmetros mais importantes a ser determinado em função da temperatura e da pressão do gás oxidante [67]. Esta taxa depende de diversos fatores como pressão do gás, temperatura, preparação superficial do material e pré-tratamento do material. As principais leis frequentemente observadas durante a oxidação de metais são: linear, logarítmica, parabólica e a combinação destas [57, 58, 64]. Na Figura 2.9 são mostradas curvas dessas equações.

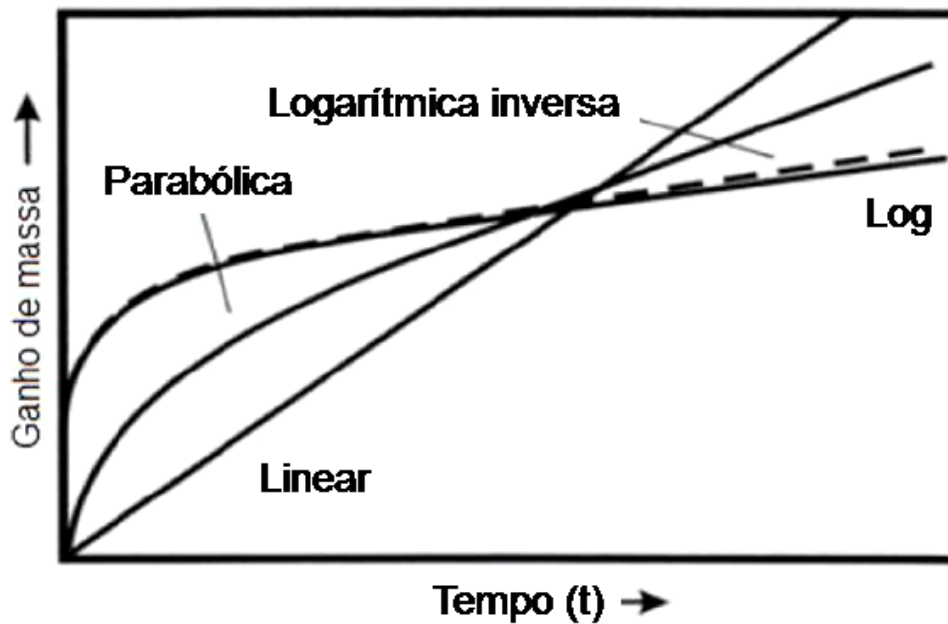


Figura 2.9 Ganho de peso em função do tempo para leis de velocidades frequentemente observadas durante oxidação metálica [55].

2.7.1 Lei de velocidade linear

É observada quando a camada de óxido formada sobre a superfície do metal permite contato direto entre o gás e o metal, devido à presença de porosidade, microtrincas e fissuras, promovendo uma taxa de oxidação constante em função do tempo [55]. Neste caso, a velocidade de crescimento da camada de óxido é independente da espessura da camada de óxido formada. A lei de velocidade linear pode ser expressa como:

$$x = K_l t + C \quad (2.4)$$

Onde x pode significar o ganho de peso, espessura da camada de óxido ou teor de O_2 consumido; k_l é a constante da velocidade de oxidação linear; C é a constante de integração.

2.7.2 Lei de velocidade logarítmica

A lei de oxidação logarítmica é geralmente observada na maioria dos metais quando expostos em temperaturas inferiores a 400 °C [57], com a formação de um filme de óxido extremamente fino. No início do processo de oxidação, a taxa de oxidação é muito rápida, correspondendo ao crescimento de uma camada de óxido de poucos nanômetros. Em seguida, esta taxa diminui bruscamente para valores insignificantes, mantendo a taxa de oxidação praticamente nula. Este comportamento pode ser observado no sentido direto ou indireto:

Lei de velocidade logarítmica direta.

$$x = K' \log t + A \quad (2.5)$$

Lei de velocidade logarítmica indireta.

$$\frac{1}{x} = K'' \log t + B \quad (2.6)$$

Onde x pode significar o ganho de peso; espessura da camada de óxido ou teor de O₂ consumido; t é tempo; K' e K'' são as constantes de velocidade logarítmicas; A e B são as constantes de integração.

Diversas teorias foram criadas para explicar as leis de velocidade logarítmica. Entretanto, o mecanismo exato não é totalmente compreendido. Contudo, sabe-se que estas leis são resultantes do efeito de campos elétricos em finas camadas de óxido, auxiliando o transporte iônico através do óxido [55].

2.7.3 Lei de velocidade parabólica

Em elevadas temperaturas a cinética de oxidação de diversos metais e ligas obedecem à lei parabólica, onde a taxa de oxidação diminui com o aumento da espessura da camada de óxido formada, ou seja, a taxa de oxidação é inversamente proporcional a espessura da camada de óxido [67]. Neste caso, o óxido formado sobre a superfície metálica dificulta o contato entre o gás e o

metal, e o crescimento da camada de óxido ocorre por reações complementares: (i) reações nas interfaces metal/óxido e óxido/gás; (ii) transporte de cátions metálicos, ânions de oxigênio (O^{2-}) e elétrons. Deste modo, a taxa de crescimento da camada de óxido formada é controlada pela taxa de difusão de espécies através dos defeitos formados nos óxidos [67]. Este mecanismo de crescimento do óxido foi proposto por Wagner [67]. A lei de velocidade parabólica pode ser representada como:

$$x^2 = K_p t + D \quad (2.7)$$

Onde x pode significar o ganho de peso, espessura da camada de óxido ou teor de O_2 consumido; K_p é a constante de velocidade parabólica; t é o tempo; D uma constante de integração.

Assumindo que a camada de óxido é extremamente densa, ou seja, sem a presença de poros ou microtrincas e o mecanismo de crescimento do óxido é governado pela difusão na rede, a teoria de Wagner para lei parabólica assume que os cátions metálicos ou ânions se difundem de modo a manter a eletroneutralidade. A difusão de cátions é acompanhada pela difusão de elétrons no mesmo sentido. Esta teoria se baseia nos modelos iônicos e de semicondutores. Como anteriormente discutido, o transporte elétrico em semicondutores ocorre pelo movimento dos elétrons entre os defeitos eletrônicos. A difusão dos cátions ocorre pela troca com pontos vacantes e é mais lenta que a difusão dos elétrons [68]. O crescimento da camada de óxido (dx/dt) é proporcional ao fluxo de cátions metálicos (J_M), descrito pela primeira Lei de Fick:

$$\frac{dx}{dt} = K' J_M = -K' D_M \frac{C_M - C_0}{x} \quad (2.8)$$

Onde J_M corresponde ao fluxo de difusão de cátions por unidade de área na unidade de tempo, que é proporcional ao gradiente de concentração dx/dt ; D é o coeficiente de difusão expressa em cm^2/s ; C é a concentração; x à distância.

Ou,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\text{Constante}}{x} \quad (2.9)$$

Integrando, temos a equação parabólica:

$$x^2 = Kt \quad (2.10)$$

Deve ser mencionado que o mecanismo para prever a velocidade de crescimento da camada de óxido proposto por Wagner só é válido se a camada de óxido for espessa e aderente, de modo que as cargas espaciais nas interfaces metal/óxido e óxido/gás não influenciam. Além disso, o óxido formado deve ser eletricamente neutro e o transporte iônico a etapa determinante na velocidade de crescimento do óxido [65].

Apesar da camada de óxido formada na superfície dos aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF ser composta principalmente de óxidos com caráter menos protetores do que o óxido de Cr_2O_3 , os estudos [5, 43, 44, 61, 62, 69] relacionados ao comportamento de oxidação destes materiais mostram que a cinética de oxidação obedece a lei parabólica.

2.8 Terras-raras

O termo terras-raras é utilizado para classificar o lantânio, os lantanídeos, e também o escândio (Sc) e o ítrio (Y) que são classificados junto aos lantanídeos devido às suas similaridades nas propriedades químicas [70]. Pode-se dizer que a denominação terras-raras é inapropriada, devido ao fato que estes elementos não são raros. A causa desta designação é histórica e se deve a descoberta destes elementos em minerais considerados raros, presentes na forma de óxidos (conhecido como terra antigamente) [71].

Estes elementos oxidam facilmente quando expostos ao ar devido à sua elevada reatividade com oxigênio, formando óxidos do tipo $(\text{TR})_2\text{O}_3$, com exceção do óxido de Ce (CeO_2) [72]. Como o raio atômico dos elementos terras-

raras é significativamente grande, geralmente estes elementos não são encontrados na estrutura cristalina dos minerais constituintes das rochas, a menos que formando sua própria fase cristalina. Dentre os elementos terras-raras, o Ce é o elemento mais abundante e também o mais reativo [71].

2.8.1 Efeito da adição de elementos terras-raras no comportamento de oxidação de aços inoxidáveis

É bem estabelecido que pequenas adições de elementos terras-raras (como por exemplo, Y, Ce, Hf, La e seus óxidos) em ligas formadoras de Cr_2O_3 , aumenta significativamente a resistência à oxidação e a aderência da camada de óxido formada [73]. Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar os efeitos benéficos promovidos pela adição destes elementos na resistência à oxidação, porém não existe um consenso. Nestes mecanismos os elementos terras-raras atuam como:

- Sítios preferenciais para nucleação e crescimento da camada de Cr_2O_3 , possibilitando um rápido crescimento de uma camada protetora [74–76];
- Alterando a estrutura do óxido, como por exemplo, tamanho de grão e textura, promovendo mudanças na plasticidade da camada de Cr_2O_3 , podendo causar modificações no crescimento e/ou nas tensões térmicas geradas dentro da camada de óxido [75–77];
- Impedindo o acúmulo de vazios entre a interface metal/óxido [75, 77];
- Modificando as propriedades mecânicas do óxido [75, 77–79];
- Formando uma camada intermediária de óxido, contendo elementos terras-raras, que atuam como barreira à difusão [75, 77];
- Alterando o mecanismo de crescimento da camada de óxido que passa de difusão catiônica para difusão predominantemente aniônica [78, 80–84].

Hou e Stringer [84] avaliando o comportamento de oxidação das ligas Co-15Cr, Co-25Cr e Ni-25Cr com recobrimento de óxidos de CaO, CeO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , HfO_2 e ZrO_2 em temperaturas de 1000 °C e 1100 °C em atmosfera de oxigênio verificaram que óxidos depositados na superfície dos materiais

estudados atuam como barreira para a difusão do oxigênio. Os autores também reportaram que os recobrimentos mais eficientes foram os óxidos de CeO_2 , Y_2O_3 e La_2O_3 presentes na superfície da liga Ni-25Cr. De acordo com os autores, a melhoria da resistência à oxidação causada pela deposição de óxidos destes elementos resulta: (i) da diminuição do crescimento do óxido; (ii) maior aderência da camada de óxido formada; (iii) mudança no mecanismo de crescimento da camada de óxido; (iiii) oxidação seletiva do Cr eliminando a formação de uma fina camada de NiO acima do óxido de Cr_2O_3 . Adicionalmente, os autores também observaram que os recobrimentos testados não possuem qualquer influência em ligas que não formam Cr_2O_3 , como é o caso das ligas testadas neste estudo.

Roy et al. [85] estudando o comportamento de oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 321 com e sem recobrimento de CeO_2 observaram uma redução significativa na taxa de oxidação e um aumento da aderência da camada de óxido formada na amostra recoberta com CeO_2 . Segundo os autores, as partículas de óxidos de CeO_2 presentes na interface óxido/gás atuam como fontes de íons de Ce^{4+} , que se difundem através da camada segregando nos contornos de grão do óxido, promovendo a nucleação de novos grãos de óxido e uma diminuição do tamanho de grão do óxido formado.

Smeggil [86] estudou o processo de oxidação de ligas Ni-20Cr-12Al-0,1Y (ou 1% em peso de Hf) e Fe-25Cr-4Al-0,1Y e mostrou que as ligas contendo Y apresentavam na interface metal/óxido a formação de pequenos pontos de ancoragem (denominado pelo autor como “pegs”) que aumentavam a aderência da camada de óxido formada. No entanto, as ligas Fe-Cr-Al e Fe-Cr-Al-Hf exibiam grandes “pegs” e baixa aderência da camada de óxido. Como o autor não observou uma diminuição na porosidade da camada de óxido das ligas contendo Y, ele sugeriu que o aumento da aderência da camada de óxido estava relacionada com a reação do Y com o enxofre (S) presente no material. Este fato foi fundamentado na constatação de que ligas contendo baixíssimo teor de enxofre possuem boa aderência da camada de óxido, ainda que sem a adição de Y.

Przybylski et al. [87] estudaram o comportamento de oxidação da liga Co-45Cr implantada com 2×10^{16} íons Y/cm² e reportaram que a taxa de oxidação diminuiu aproximadamente 100 vezes durante a exposição do material a 1000 °C em atmosfera oxidante (oxigênio puro). De acordo com os autores, durante o processo de oxidação os cátions de Y segregam nos contornos de grão do óxido, diminuindo o fluxo de difusão dos cátions do metal para a camada de óxido, alterando o mecanismo de difusão de predominantemente catiônica para aniônica.

Papaiacovou et al. [88] avaliaram efeito do recobrimento de 4 nm de CeO₂ no processo de oxidação da liga Fe-20Cr durante exposição a 900 °C por até 19 h e reportaram uma redução na taxa de oxidação de 10 vezes em comparação à liga sem recobrimento. Além disso, os autores observaram que o mecanismo de difusão alterava de catiônico para aniônico, com o bloqueio dos cátions metálicos pelas partículas de CeO₂ segregadas nos contornos de grão do óxido.

Hussey e Graham [79] avaliando a influência de recobrimentos de Y₂O₃, CeO₂, La₂O₃, CaO, HfO₂ e Sc₂O₃ sobre o comportamento de oxidação do Cr puro e ligas de Fe-16Cr, Fe-26Cr e Ni-25Cr durante exposição a 900 °C em atmosfera de oxigênio verificaram que a eficiência do recobrimento dependia do tipo de óxido utilizado, sendo os óxidos de Y e Ce os mais efetivos na diminuição da taxa de oxidação. Os autores também observaram que os óxidos de terras-raras segregavam nos contornos de grão, impedindo a difusão de cátions e permitindo a difusão de oxigênio na camada, o que alterava o mecanismo de crescimento da camada de óxido.

De acordo com os trabalhos acima citados, pode-se considerar unânime que um dos mecanismos envolvendo a adição de elementos terras-raras na melhoria da resistência à oxidação de aços inoxidáveis formadores de óxido de Cr é o bloqueio da difusão de cátions para a camada de óxido, promovendo uma modificação no mecanismo de crescimento do óxido formado na camada. Deste modo, embora os aços inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF não formem uma camada protetora de Cr₂O₃, a adição de Ce nestas ligas pode dificultar a difusão do Mn para a camada de óxido, mantendo a matriz austenítica abaixo da interface metal/óxido estável durante o processo de oxidação, o que contribui

para uma menor taxa de oxidação do material. Este mecanismo, foi recentemente observado durante o processo de oxidação de um aço inoxidável austenítico fundido contendo baixo teor de Ni e a adição de 0,06% em peso de Ce (Fe-10,22Mn-0,72Si-17,36Cr-4,03Ni-0,06Ce) durante exposição a 900 °C ao ar por até 200 h [89], no qual os autores reportaram que a adição de Ce dificulta a difusão do Mn para a camada de óxido adiando a transformação de fase de austenita para ferrita na interface metal/óxido, aumentando a resistência à oxidação do material em aproximadamente 20% com relação à liga sem adição de Ce.

Além disso, a adição de Ce nestas ligas também é favorável para a formação de inclusões de óxidos contendo Mn e S mais estáveis (pouco reativas) [74, 90, 91]. Estas inclusões de sulfeto de manganês (MnS) são conhecidas por precipitar nestes materiais durante o processo de solidificação devido ao elevado teor de Mn presente [41, 92], e são deletérias para a aderência da camada de óxido formada por causa da tendência do S segregar em vazios abaixo da camada de óxido. Esta segregação diminui a energia livre da superfície, levando à nucleação e crescimento de vazios na interface metal/óxido. Rhys-Jones et al. [74, 90] avaliando o efeito do teor de S nas ligas Fe-20Cr-0,0055S, Fe-20Cr-0,02S e Fe-20Cr-0,02S-0,02Ce durante exposição a 1000 °C por 70 h, observaram que a presença de S na liga aumenta bruscamente a taxa de oxidação do material causando perda da aderência da camada de óxido com o aumento do tempo de oxidação. Por outro lado, a liga contendo Ce (Fe-20Cr-0,02S-0,02Ce) apresentava uma redução no ganho de peso de aproximadamente 10 vezes em relação à liga contendo a mesma quantidade de S (Fe-20Cr-0,02S) sem a adição de Ce, como mostrado na Figura 2.10. De acordo com os autores, os efeitos deletérios do S na liga são reduzidos com a adição de Ce devido a reação do Ce com S formando óxidos mais estáveis, resultando na formação de uma camada de óxido mais compacta e uma diminuição no ganho de peso. Portanto, a formação de inclusões de MnS mais estáveis (Ce_2O_2S) nos materiais estudados pode promover a formação de uma camada de óxido mais compacta, resultando no aumento da resistência à oxidação.

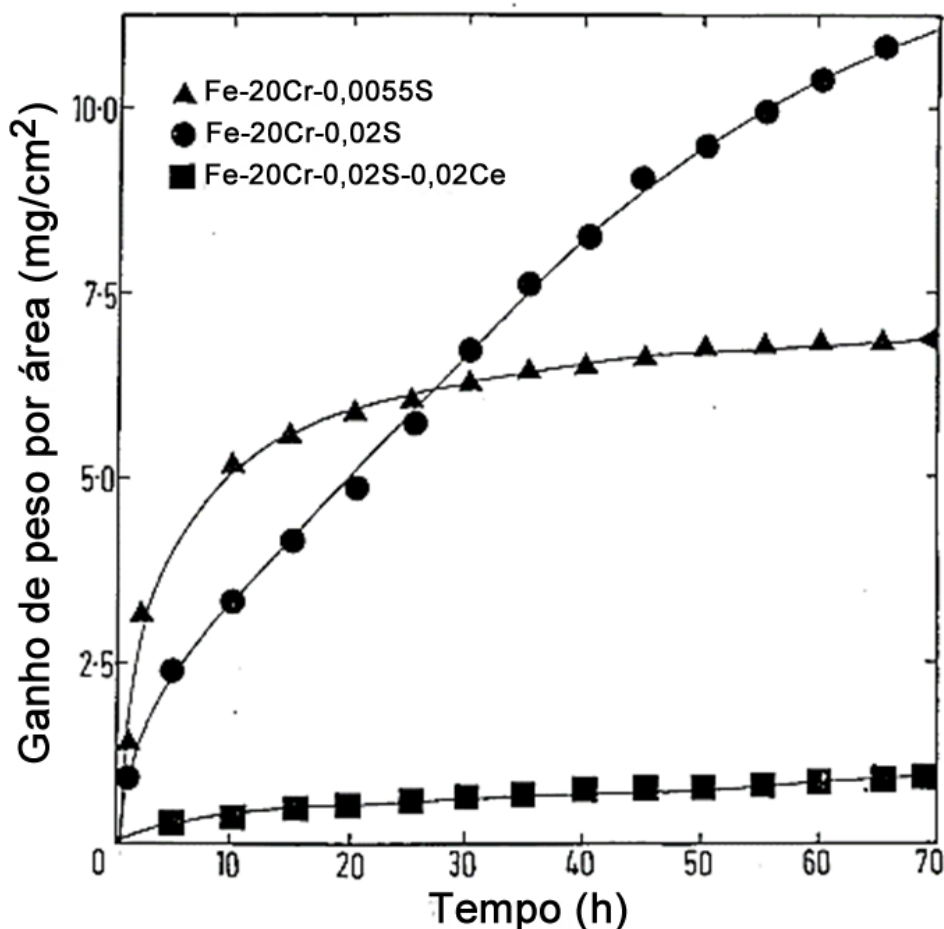


Figura 2.10 Influência do teor de S no comportamento de oxidação da liga Fe-20Cr durante exposição a 1000 °C [90].

Nos estudos de oxidação de aços inoxidáveis formadores de Cr_2O_3 , a adição de elementos terras-raras tem sido realizada por meio de três métodos: (i) fusão com elementos terras-raras metálicos ou na forma de óxidos; (ii) com recobrimentos de óxidos de elementos terras-raras; (iii) com implantação de íons. Neste trabalho, a adição de Ce nos materiais estudados foi realizada por meio de fusão do elemento metálico, devido ao fato que a adição deste elemento na liga é benéfica tanto para o EMF quanto para a diminuição de inclusões de MnS que são frequentemente observadas nestes materiais. Embora quantidades de Ce superiores a 0,30% em peso têm sido reportadas deletérias para o EMF, a literatura [74, 90] mostra que os efeitos benéficos da adição de Ce no comportamento de oxidação aumentam com o aumento da quantidade deste elemento em até 1% em peso, como indicado pela Figura 2.11. Deste modo,

neste trabalho adições de Ce de 0,18, 0,42 e 0,96% em peso foram realizadas no aço inoxidável Fe-13,50Mn-3,98Si-9,54Cr-4,51Ni com EMF, e a relação entre composição química, microestrutura, EMF e comportamento de oxidação avaliada.

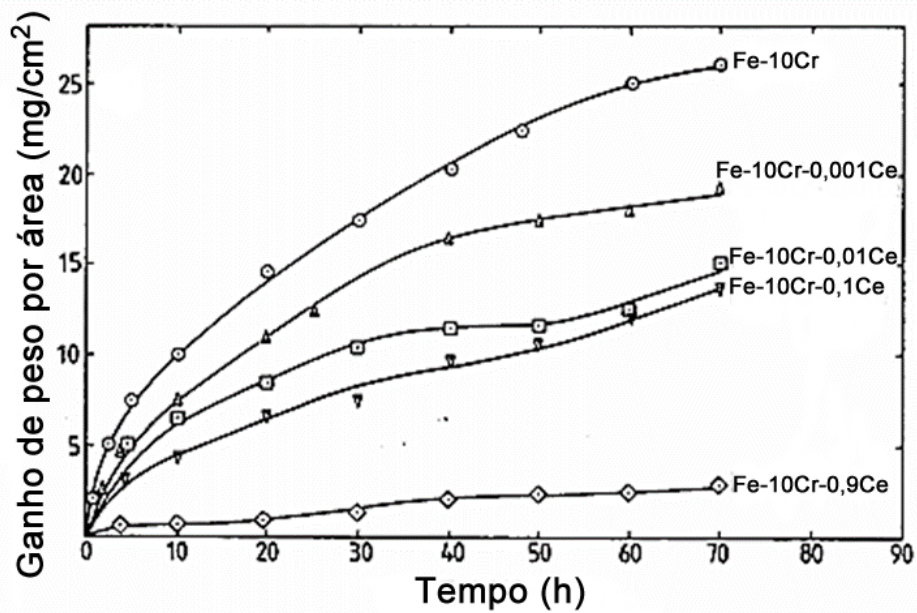


Figura 2.11 Influência do teor de Ce metálico no comportamento de oxidação da liga Fe-10Cr durante exposição a 1000 °C [90].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e o procedimento experimental utilizados para a realização deste trabalho.

3.1 Materiais

Inicialmente, aproximadamente 2,5 kg de uma composição padrão foi fundida em forno de indução à vácuo no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), utilizando como matéria-prima o aço inoxidável AISI 304 e a composição específica do estudo ajustada pelas adições de Fe, Mn, Si, Cr e Ni de elevada pureza. Posteriormente, refusões com aproximadamente 50 g da amostra padrão com pequenas adições de Ce foram realizadas em forno a arco eletrovoltaico (arc-melter) Bühler modelo AM, utilizando eletrodo de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado com água e atmosfera de argônio. Após as fusões, as ligas foram laminadas a quente a 1000 °C, solubilizadas a 1050 °C por 1 h e resfriadas em água. Na Tabela 3.1 são apresentadas as composições químicas dos materiais estudados determinadas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplada indutivamente (ICP-OES). Os teores de carbono (C) e o enxofre (S) foram quantificados por pirólise em equipamento LECO CS-844. A Figura 3.1 mostra o forno de indução à vácuo utilizado na fusão da liga padrão e a liga padrão utilizada neste estudo após laminação a quente seguida de solubilização.

Tabela 3.1 Composição química das ligas (% em peso).

Liga	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Ce	C	S
A	Bal.	13,50	3,98	9,54	4,51	---	0,029	0,006
B	Bal.	13,47	3,99	9,46	4,57	0,18	0,023	0,007
C	Bal.	13,54	4,01	9,50	4,53	0,42	0,019	0,005
D	Bal.	13,56	3,95	9,57	4,56	0,96	0,022	0,004

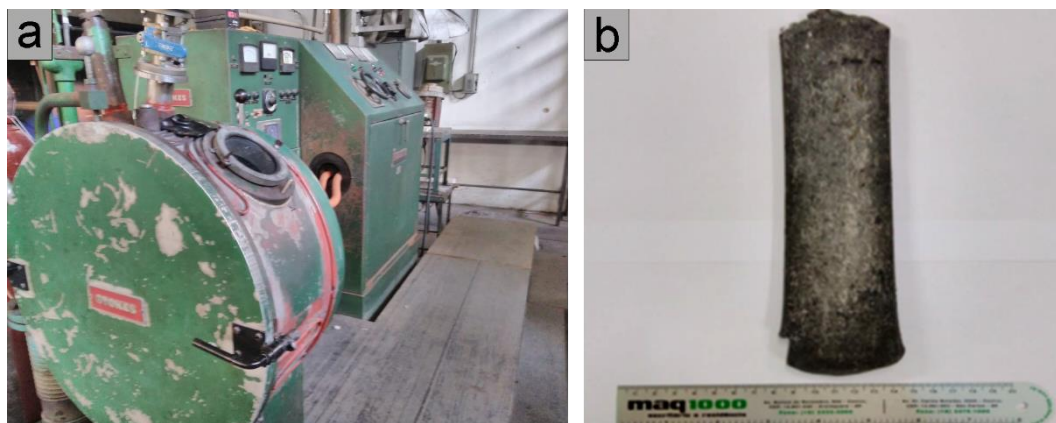


Figura 3.1 Forno de indução à vácuo utilizado na fusão da liga padrão (a) e liga padrão após laminação a quente seguida de solubilização (b).

Posteriormente, fios com 1 mm de diâmetro e aproximadamente 50 mm de comprimento e amostras cilíndricas com 6 mm de diâmetro e comprimento de 10 mm foram cuidadosamente obtidos por eletroerosão para medidas do EMF e testes de oxidação isotérmica.

3.2 Caracterização térmica

As temperaturas de transformação austeníticas e martensíticas (A_1 , A_F , M_1 e M_F) dos materiais estudados foram caracterizadas por meio de medidas de DSC (*Differential scanning calorimetry*), utilizando um equipamento Q2000 da TA *Instruments*. Na realização dos ensaios foram utilizados corpos de prova com aproximadamente 30 mg retirados das amostras solubilizadas por eletroerosão. Antes da realização das medidas de DSC, os corpos de prova foram lixados até a granulação de 1200 e imersos em solução de ácido nítrico (HNO_3) 10% a 60 °C por 10 min, para remover a camada de óxido superficial. Posteriormente, foram aquecidos até 200 °C, e em seguida, resfriados até -30 °C a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Os valores médios e desvio padrão foram obtidos com base 3 medidas de cada material estudado.

3.3 Caracterização do EMF

O EMF das ligas estudadas foi medido por meio de ensaios de dobramento das amostras solubilizadas. Para a realização dos ensaios, foram utilizados fios com 1 mm de diâmetro (t) com aproximadamente 50 mm de comprimento. Inicialmente, os fios foram dobrados aplicando uma carga de deformação (ϵ) de 4%, que é resultante do dobramento de 180° ao redor de um rolete de 25 mm de diâmetro (d), de acordo com a equação 3.1. Após a realização dos ensaios de dobramento, o ângulo de recuperação elástica (θ_E) foi aferido. Em seguida, os fios recém-dobrados foram colocados dentro de um forno elétrico a 600°C por 1 min [51, 93]. Posteriormente, os fios foram retirados do forno e o ângulo formado após o ciclo de aquecimento e resfriamento (θ_M) foi medido. A fração de recuperação de forma (FRF) total foi obtida com base em 3 medidas de cada material de acordo com a equação 3.2. A Figura 3.2 apresenta uma ilustração esquemática do ensaio de dobramento como também o ensaio realizado.

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

$$\text{FRF total} = \frac{\theta_M}{(180^\circ - \theta_E)} \times 100 \quad (3.2)$$

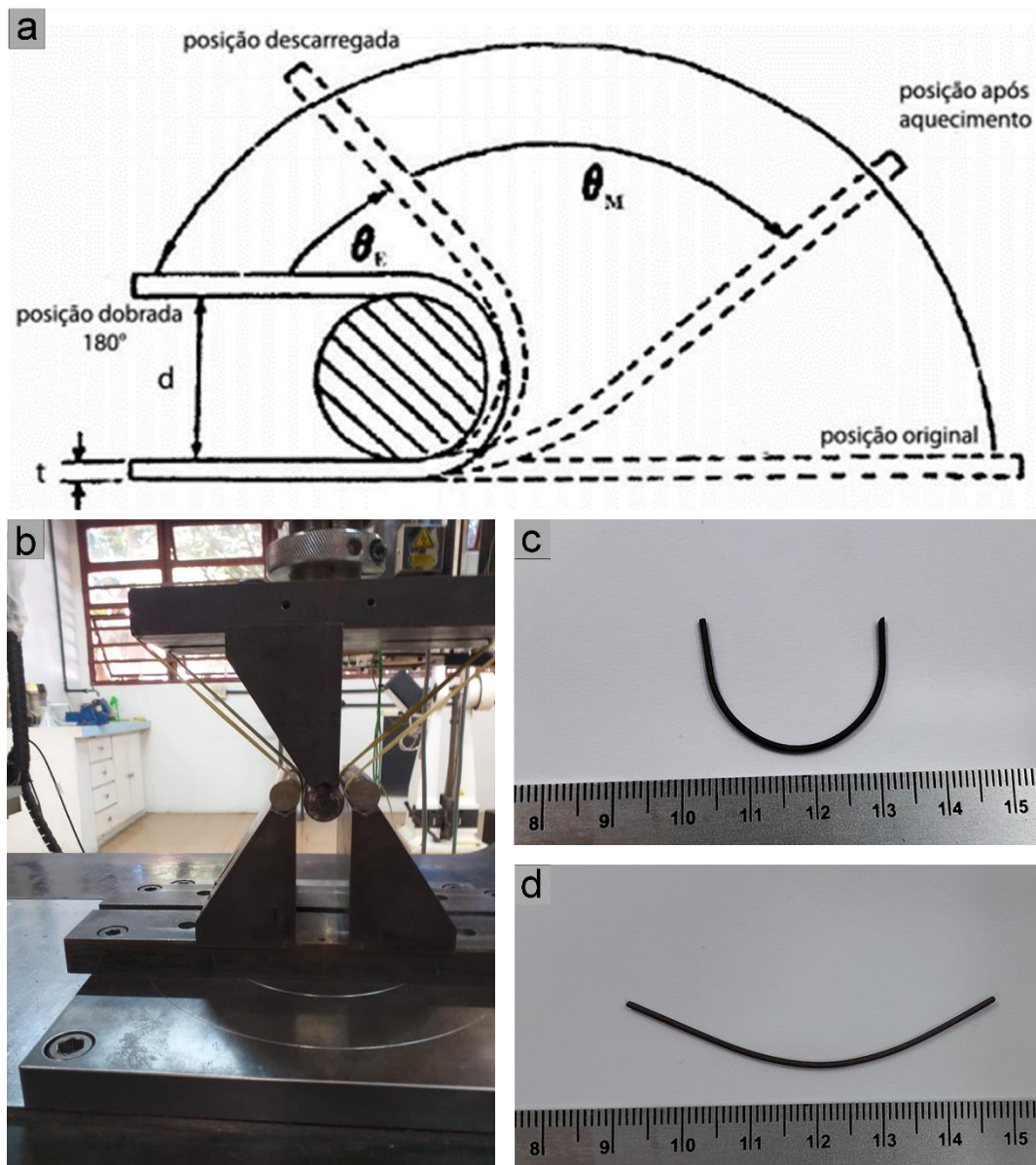


Figura 3.2 Esquema do ensaio de dobramento utilizado para medir o efeito de memória de forma (a) [94], ensaio de dobramento utilizado para medir o EMF (b), fio após dobramento (c) e fio após recuperação com aquecimento (d).

3.4 Testes de microdureza e medidas do tamanho de grão

Para obter os valores médios de dureza dos materiais estudados e correlacioná-los com a adição de Ce, foram realizadas medidas de microdureza Vickers nas amostras solubilizadas utilizando carga de 300 g e tempo de

carregamento de 15 s em um microdurômetro da Future-tech modelo FM500. Os valores médios e os desvios padrões foram obtidos com base em 10 impressões em cada amostra. Adicionalmente, o tamanho médio de grão dos materiais estudados foi determinado pelo método linear de Heyn conforme recomendações da norma ASTM E112 [95]. Como estes materiais não são propensos a um ataque intergranular em ambientes fortemente oxidantes, comumente utilizados para revelar os contornos de grão de aços inoxidáveis austeníticos, devido ao teor de Si que favorece a formação de uma camada protetora de sílica [41], os materiais estudados foram envelhecidos a 800 °C por 15 min para promover a precipitação de fases ricas em Cr nos contornos de grão [5, 96]. Posteriormente, foram atacados eletroliticamente com solução de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 10%, aplicando uma densidade de corrente de 1 A/cm² por 60 s. Este método é conhecido por atacar seletivamente fases com elevado teor de Cr [carbonetos de Cr, fase chi (χ) e fase sigma (σ)] que podem ser formadas enquanto estes materiais são expostos a 800 °C [5, 62, 96].

3.5 Ensaio de oxidação isotérmica

Antes dos testes de oxidação, as superfícies das amostras dos materiais estudados foram lixadas até a granulação de 1200 e desengorduradas com acetona. Posteriormente, as amostras foram colocadas individualmente em cadinhos de alumina fundida para evitar perdas de massa devido a possíveis desprendimentos da camada de óxido formada, como mostrado na Figura 3.3. Os testes de oxidação foram realizados a 800 °C ao ar por períodos de exposição de 10 min e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h. A temperatura foi escolhida com base em estudos prévios [3, 8], que mostram que os aços inoxidáveis austeníticos exibem boa resistência à oxidação quando expostos em temperaturas inferiores a 850 °C. Após os vários períodos de oxidação, os cadinhos e as amostras foram retirados do forno e resfriados ao ar até a temperatura ambiente. As variações de massa devido à formação de óxido foram medidas em uma balança eletrônica com precisão de 0,1 mg. Os valores médios

e os desvios padrões foram calculados com base em três testes de oxidação para cada tempo de exposição.

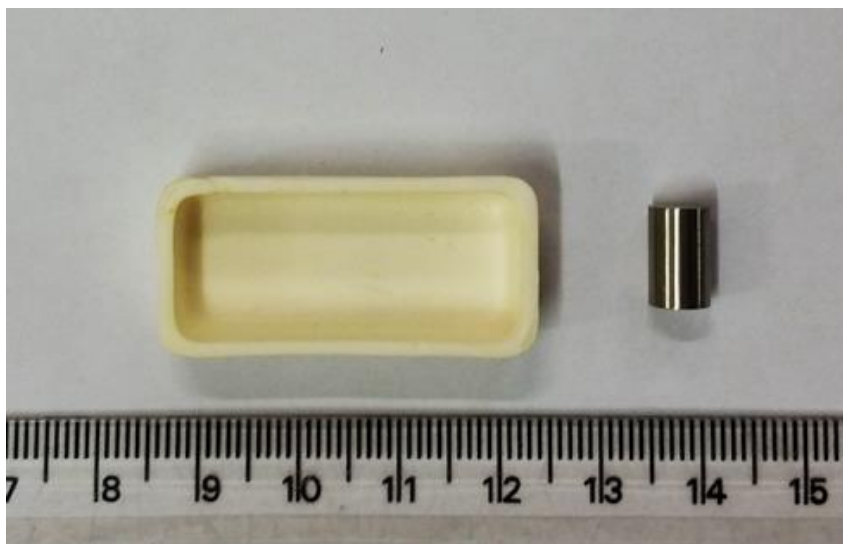


Figura 3.3 Cadinho de alumina fundida e corpo de prova utilizado nos testes de oxidação isotérmica.

3.6 Caracterização microestrutural

Para caracterizar as microestruturas dos materiais estudados, as seções transversais das amostras solubilizadas e oxidadas por até 120 h foram embutidas em resina de poliéster de cura a frio, lixadas até a granulação de 1200 e polidas com suspensão de alumina de 1 μm . Posteriormente, as amostras solubilizadas foram atacadas com o reagente de Vilella [5 mL de HCl a 37% + 95 mL de etanol + 1 g de ácido pícrico ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$)] e as amostras oxidadas por até 120 h foram atacadas eletroliticamente com solução de ácido oxálico 10%, aplicando uma densidade de corrente de 1 A/cm^2 por 60 s. Finalmente, as microestruturas resultantes foram caracterizadas por microscópio ótico (MO) da Olympus BX41M-LED acoplado com uma câmera Infinity 1 da Lumenera Corporation, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) da FEI Inspect™ S50. A microestrutura da amostra solubilizada da liga contendo 0,96% em peso de Ce também foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio FEI Tecnai F20 FEG operando a 200 kV.

Para a realização da análise, a lamela de MET foi preparada por polimento eletrolítico em equipamento da Struers modelo Tenupol III em solução de 95% de CH_3COOH + 5% de HClO_4 aplicando uma voltagem de 40 V em temperatura ambiente.

Adicionalmente, com o intuito de verificar o mecanismo de crescimento da camada de óxido formada sobre as superfícies dos materiais estudados, análises de MEV/EDS foram realizadas na superfície dos materiais estudados após cada período de exposição à oxidação.

3.7 Difração de raios X

As fases constituintes das microestruturas e das camadas de óxido formadas durante o tempo de oxidação foram caracterizadas por análise de difração de raios X (DRX) usando um difratômetro Bruker modelo D8 Advance ECO, operando com radiação $\text{K}\alpha$ Cu a 40 kV e 100 mA, com ângulo de varredura (2θ) de 30° a 90° e velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$. A identificação dos picos foi realizada com auxílio do software Diffrac EVA 4.2.1, sendo posteriormente comparados com a literatura.

3.8 Simulações termodinâmicas

As mudanças de fase e os mecanismos de oxidação dos materiais estudados a 800°C foram discutidos com base na estabilidade termodinâmica das fases previstas por Thermo-calc com base de dados TCFE7 [97, 98] e TCFE9 [99, 100].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, inicialmente são apresentados os resultados experimentais da caracterização microestrutural e térmica dos materiais estudados. Posteriormente, são apresentados os ensaios de dobramento e os testes de oxidação, que são discutidos com base na composição química e microestrutura resultante de cada material.

4.1 Caracterização microestrutural

Na Figura 4.1 são apresentadas as micrografias características das amostras solubilizadas dos materiais estudados, nas quais são observadas microestruturas compostas essencialmente por austenita- γ (caracterizada por maclas de recozimento que são frequentemente observadas em aços inoxidáveis austeníticos com baixa EFE [93]) e placas de martensita- ϵ que foram geradas durante têmpera em água e preparação metalográfica. Pela Figura 4.1 também pode ser visto que aumentando o teor de Ce na liga ocorre um refinamento das placas de martensita- ϵ . Além disso, teores de Ce de 0,42 e 0,96% em peso promovem uma significativa diminuição do tamanho de grão, bem como a formação de inclusões nos contornos de grão. Este resultado é decorrente da elevada afinidade do Ce com oxigênio e enxofre, que promove a formação de inclusões contendo elevado teor de Ce durante o processo de solidificação [91]. Como consequência, a adição deste elemento refina significativamente a microestrutura.

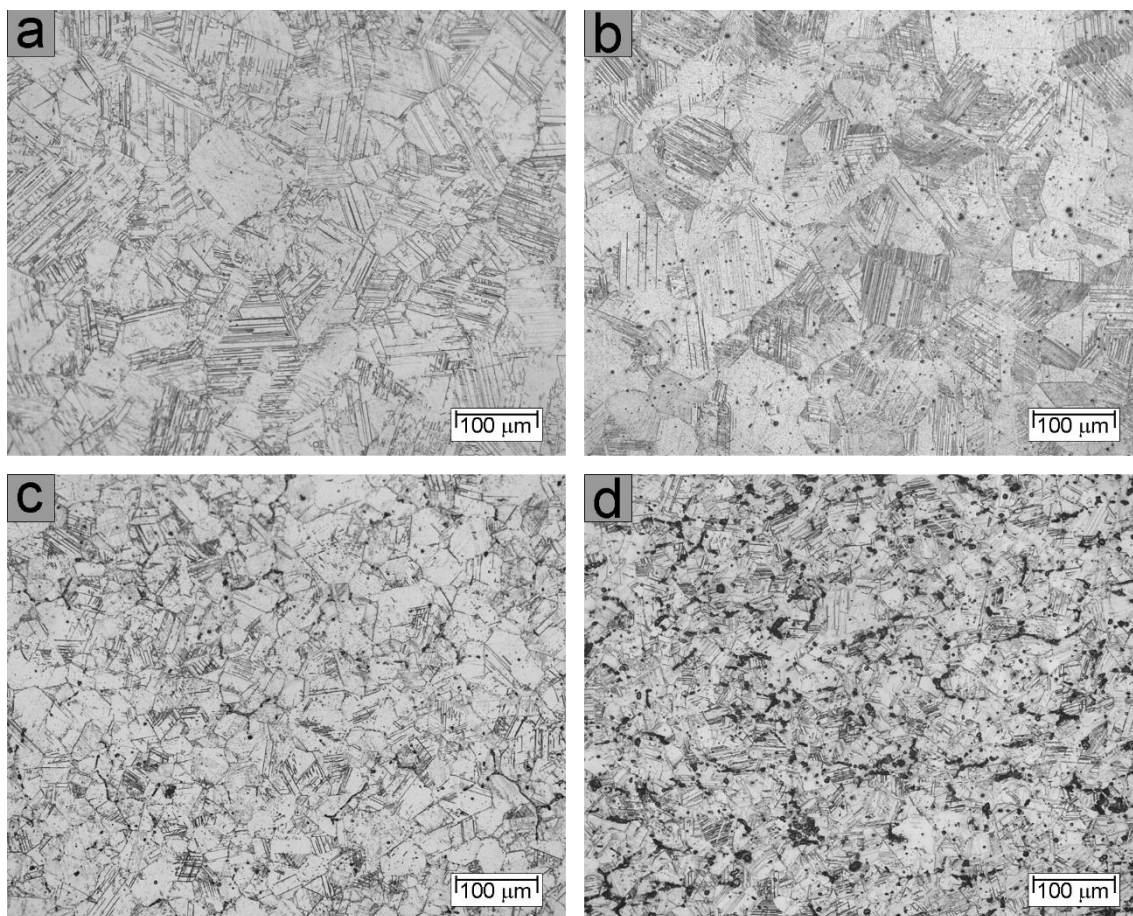


Figura 4.1 Imagens de MO da microestrutura das amostras solubilizadas dos materiais estudados: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) liga D.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de DRX das amostras solubilizadas em função do teor de Ce. Apesar da fração volumétrica das fases presentes nas microestruturas dos materiais estudados não ter sido determinada, a intensidade relativa dos picos é um indicativo da variação da proporção entre as fases com o aumento do teor de Ce. Deste modo, pode ser observado que a fração volumétrica de martensita- ϵ térmica diminui com o aumento do teor de Ce na liga. Além disso, a adição de Ce de 0,42 e 0,96% em peso promove a formação de martensita- α' que atua como barreira para recuperação de forma. A formação desta fase resulta da transformação induzida de γ - ϵ - α' (neste caso preparação metalográfica), e pode estar associada com ancoramento e sobreposição das placas de martensita- ϵ nas inclusões presentes nestes materiais, levando a formação de martensita- α' nas

intersecções das placas de martensita- ϵ [31]. Adicionalmente, pode ser visto pelos difratogramas de DRX a presença de picos característicos de óxido de Ce, confirmando que as inclusões presentes nos contornos de grão das ligas com maior teor de Ce (ligas C e D) são inclusões de óxido contendo Ce.

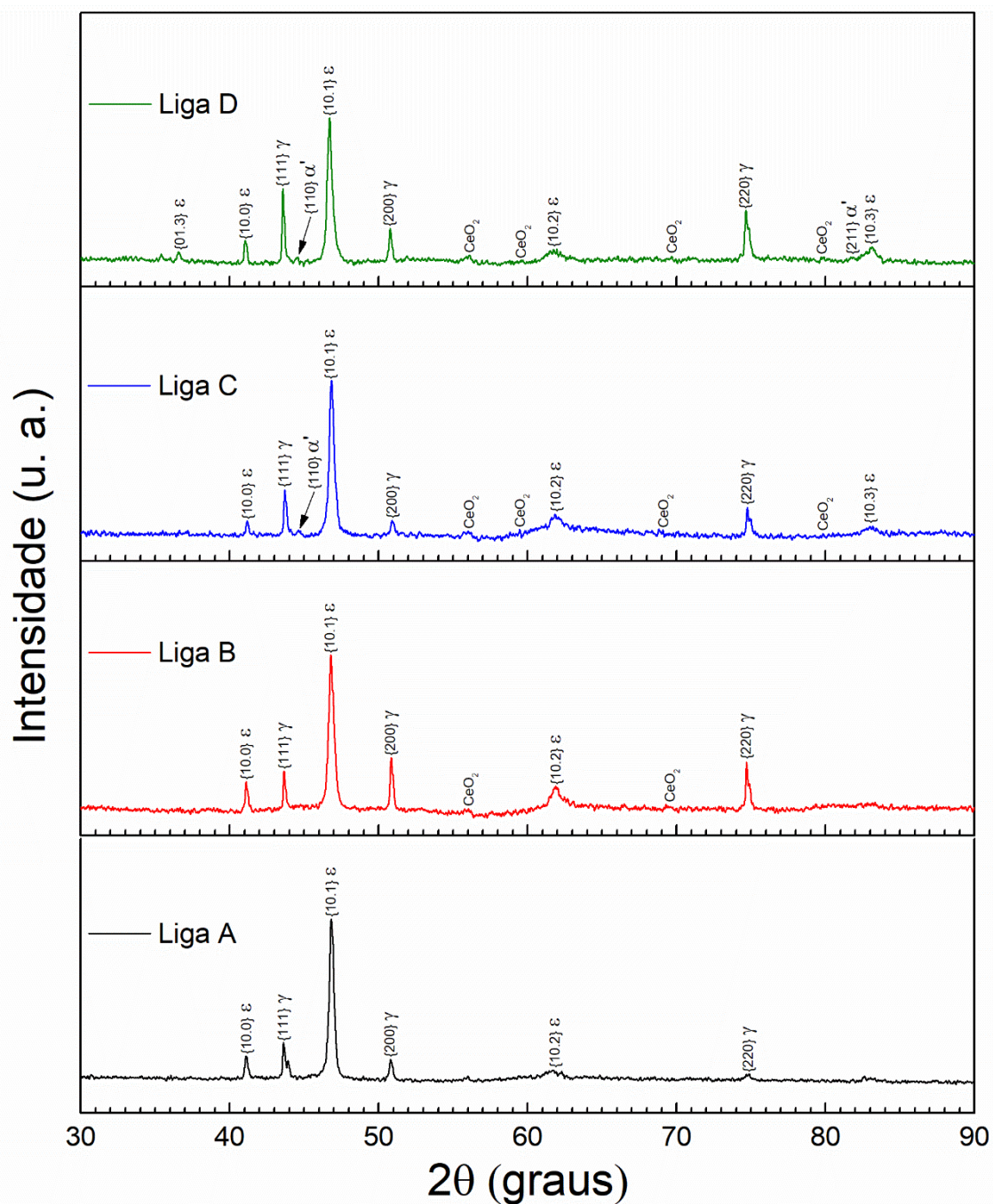


Figura 4.2 Difratogramas de DRX da microestrutura das amostras solubilizadas.

Na Figura 4.3 são mostradas imagens de MEV das microestruturas resultantes dos materiais estudados. Observe que a adição de Ce na liga promove uma redução significativa das inclusões de MnS. Além disso, pode ser visto que a morfologia das inclusões de óxido contendo Ce muda em função do teor deste elemento, a partir de um formato globular para um aspecto alongado que nucleia preferencialmente nos contornos de grão. Adicionalmente, nota-se que as inclusões presentes nas ligas contendo Ce apresentam diferentes composições químicas [análises de composição química por EDS inseridas na Figura 4.3 (a - d)], sendo a maior parte destas inclusões compostas por óxidos de Ce ricos em elementos de liga. Entretanto, pode ser observado na Figura 4.3 (d) que existem inclusões presentes na microestrutura da liga D que não contêm O, indicando a formação de partículas de fase secundárias. A Figura 4.4 mostra imagem de MET de campo claro das inclusões presentes na microestrutura da liga D, onde pode ser visto que a parte externa da partícula é composta por óxido de Ce e a parte intermediária entre a matriz e o óxido é rica em Si, Cr, Ni e Ce, contudo, devido a espessura da lamela utilizada nas análises de MET não foi possível identificar o tipo de intermetálico formado por meio de difração de elétrons, sendo necessário caracterizações mais aprofundadas.

Vale ressaltar que os resultados obtidos diferem dos reportados por Huang et al. [48], nos quais os autores observaram a presença de inclusões (óxidos e partículas de segunda fase) somente com adições de Ce superiores a 0,20% em peso, indicando que o limite de solubilidade deste elemento na matriz é mais baixo.

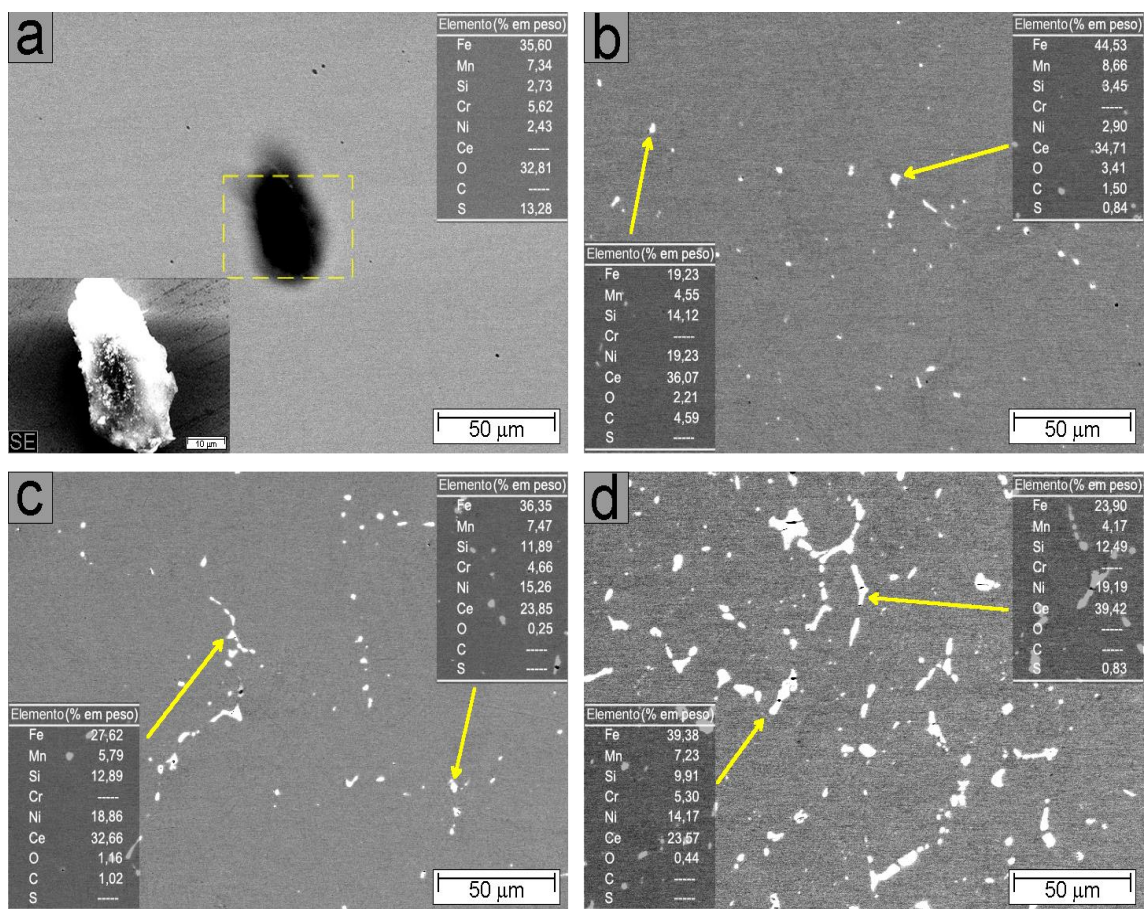


Figura 4.3 Imagens de MEV (BSE) da microestrutura das amostras solubilizadas dos materiais estudados: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) liga D.

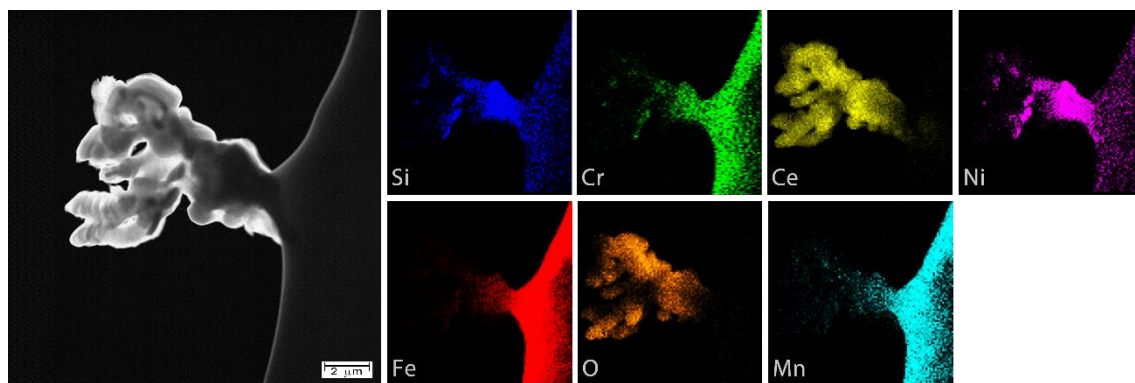


Figura 4.4 Imagem de MET de campo claro das inclusões presentes na microestrutura da amostra solubilizada da liga D.

4.2 Caracterização térmica

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentadas as curvas de DSC dos materiais estudados em função do teor de Ce, nas quais pode ser observado que as variações de fluxo de calor durante aquecimento e resfriamento possibilitaram verificar as temperaturas de transformação A_I , A_F , M_I e M_F . Os picos exotérmicos obtidos durante resfriamento são resultantes da transformação de fase de austenita- γ para martensita- ϵ , e os picos endotérmicos encontrados durante aquecimento são decorrentes da transformação reversa de martensita- ϵ para austenita- γ . Observa-se que os valores médios de A_I , A_F e M_F (Tabela 4.1) parecem não sofrer influência do teor de Ce na liga. Por outro lado, os valores médios de M_I aumentam significativamente em função do teor de Ce.

Na liga A, pode ser visto que o valor médio de M_I está acima da temperatura ambiente (próximo a 36 °C) e aumenta aproximadamente 6 °C com a adição 0,18% em peso de Ce (liga B). Na liga C, pode ser observado um aumento na temperatura M_I de aproximadamente 24 °C em relação a liga A, que permanece praticamente inalterado com a adição de 0,96% em peso de Ce (liga D). Considerando que o aumento da temperatura M_I em função do teor de Ce nos materiais estudados é um indicativo da diminuição da EFE [47], o que pode favorecer para um aumento da fração de martensita- ϵ térmica com a maior adição de Ce, os resultados obtidos sugerem que provavelmente a formação de martensita- ϵ térmica é afetada pela adição de Ce. Este fato pode estar relacionado com a deterioração dos núcleos disponíveis para a formação de martensita- ϵ térmica com a adição deste elemento [31].

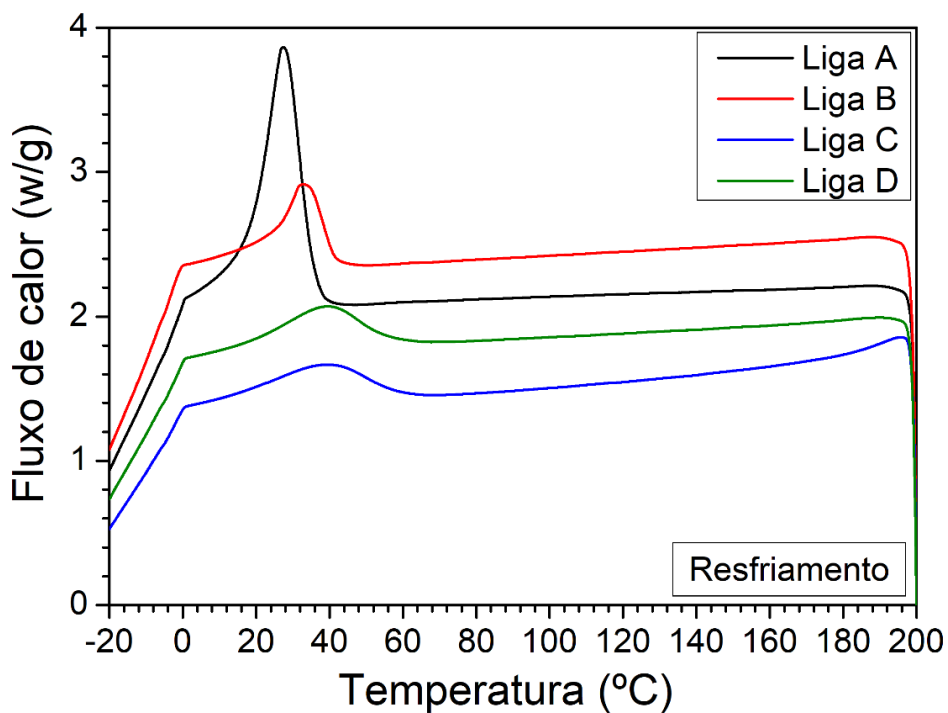


Figura 4.5 Curvas de DSC obtidas a partir dos materiais estudados durante resfriamento.

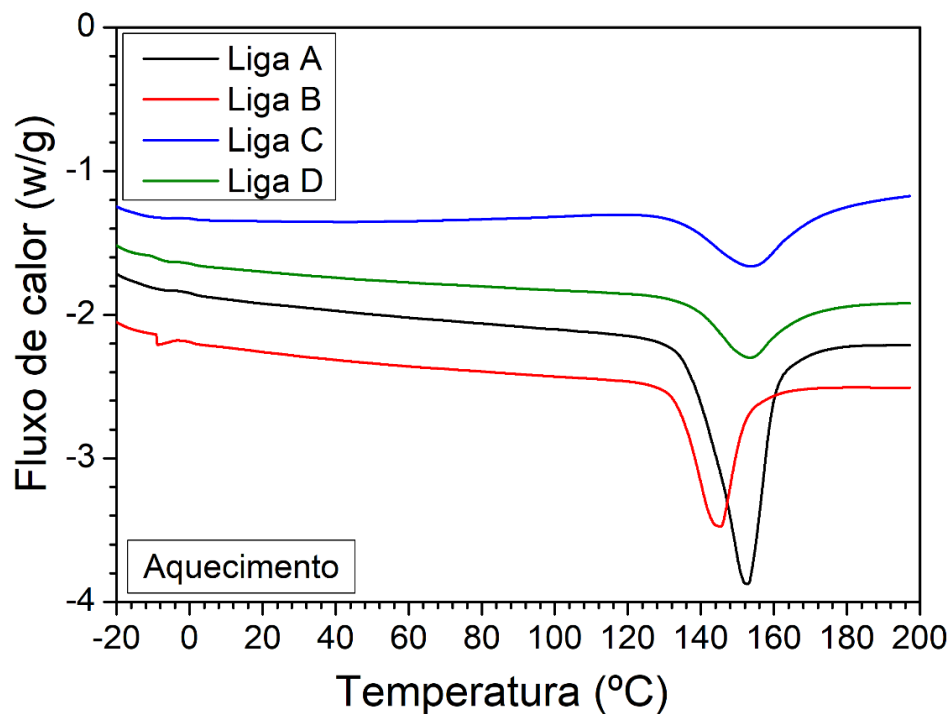


Figura 4.6 Curvas de DSC obtidas a partir dos materiais estudados durante aquecimento.

Tabela 4.1 Temperaturas de transformação obtidas por meio das curvas de DSC.

Material	Temperatura de transformação (°C)			
	M _F	M _I	A _F	A _I
Liga A	15,5±1,6	35,6±1,2	158,8±1,7	135,5±2,3
Liga B	22,6±3,4	42,2±0,8	154,2±0,8	129,2±4,2
Liga C	16,6±0,9	60,1±0,8	168,5±0,7	132,6±1,9
Liga D	17,5±1,3	59,9±6,6	168,6±8,8	136,1±0,7

4.3 Caracterização do EMF

A Figura 4.7 mostra a FRF total dos materiais estudados após 4% de deformação seguido de aquecimento a 600 °C por 1 min. Nota-se que a recuperação de forma aumenta significativamente com o teor de Ce na liga, exceto no caso da liga D na qual a adição de 0,96% em peso de Ce diminuiu drasticamente o EMF para um valor inferior ao observado para a liga sem adição de Ce (aproximadamente 65%). Comparando a FRF dos materiais estudados em função do teor de Ce na liga, pode ser verificado que a liga C contendo 0,42% em peso de Ce apresenta o maior EMF (cerca de 92%), o que difere dos resultados reportados por Huang et al. [48] nos quais os autores observaram uma redução no EMF com adições de Ce superiores a 0,30% em peso em uma liga Fe-24,60Mn-6,44Si-5,34Cr. Esta divergência nos resultados pode estar relacionada com as combinações de elementos de liga utilizadas, que possuem diferentes influências no EMF. Por outro lado, a FRF de aproximadamente 87% observada para a liga B pode ser considerada um bom resultado. Além disso, este valor é superior àquele reportado para o convencional Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni após 4% de deformação seguido de aquecimento a 600 °C por 10 min (cerca de 80%) [31].

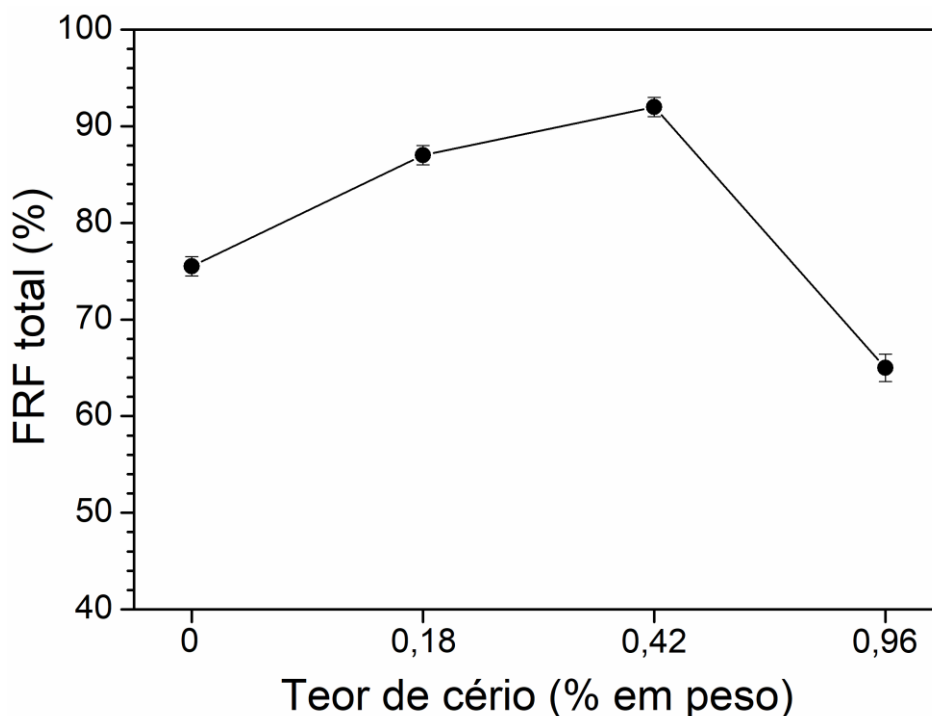


Figura 4.7 Fração de recuperação de forma total dos materiais estudados em função do teor de Ce.

Considerando que a FRF total aumenta proporcionalmente com a quantidade de martensita- ϵ induzida durante a deformação, o aumento da FRF total observada nos materiais estudados com adições de Ce de 0,18 e 0,42% em peso pode estar relacionado com a diminuição da fração volumétrica de martensita- ϵ térmica, favorecendo a formação de uma grande quantidade de martensita- ϵ induzida durante a deformação. Este fato é favorecido com a diminuição do tamanho do grão com a adição de Ce, que como mencionado anteriormente, pode promover endurecimento da matriz austenítica levando a transformação martensítica sem nenhuma deformação plástica permanente [48, 49, 51]. Na Figura 4.8 tem-se os valores do diâmetro médio do grão dos materiais estudados em função do teor de Ce, pelos quais pode ser claramente observado que o aumento do teor de Ce na liga promove uma redução significativa no tamanho de grão. Este resultado é consequência da baixa solubilidade deste elemento na matriz e sua elevada reatividade com O e S, favorecendo a formação de inclusões. Deste modo, grande parte do Ce adicionado na liga se transforma em inclusões de óxidos contendo Ce que segregam

preferencialmente nos contornos de grão, dificultando o seu crescimento [48]. Entretanto, o aumento da dureza da matriz somente ocorre na liga D (Figura 4.9) que apresenta o pior EMF, indicando que o endurecimento da matriz desta liga está relacionado com uma microestrutura muito heterogênea contendo a presença de partículas de fase secundárias.

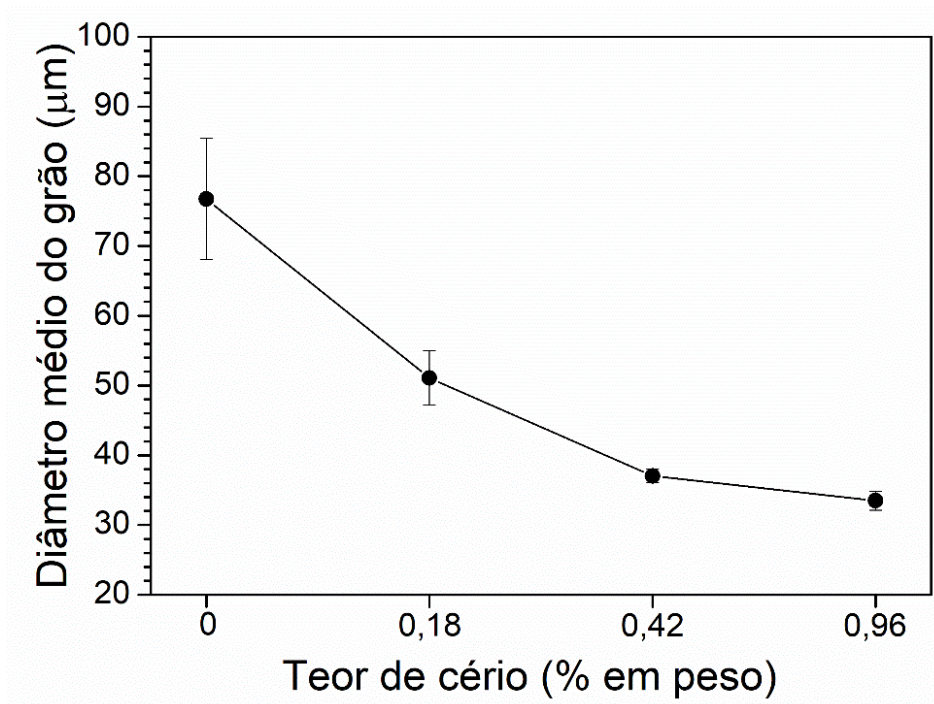


Figura 4.8 Diâmetro médio do grão dos materiais estudados em função do teor de Ce.

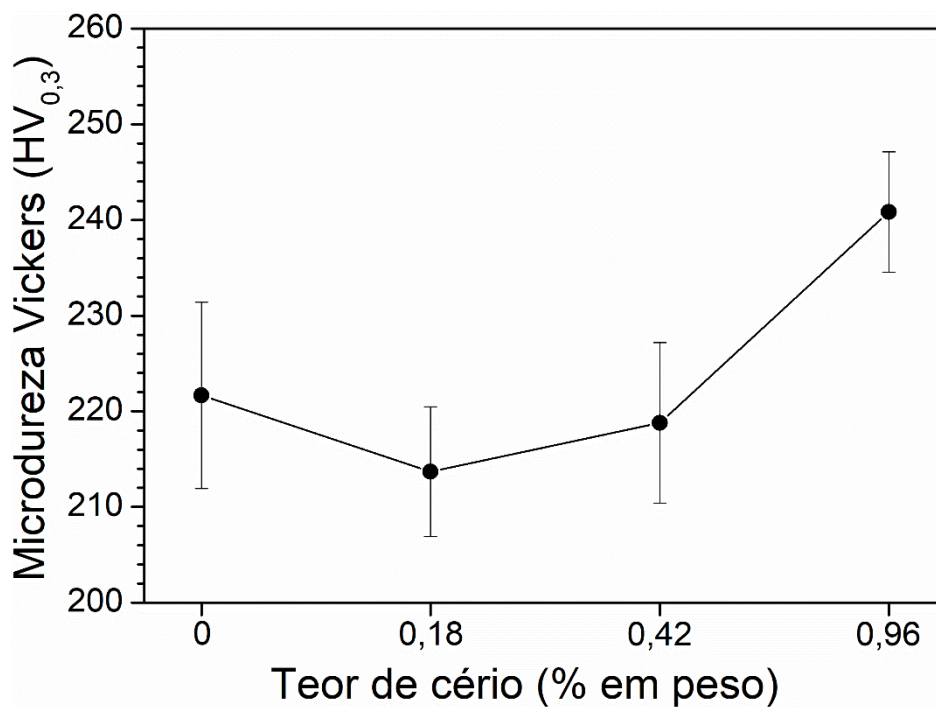


Figura 4.9 Valores médios de microdureza Vickers dos materiais estudados em função do teor de Ce.

Embora nas ligas B e C não seja verificado um endurecimento da matriz em função da diminuição do tamanho de grão, o movimento das discordâncias parciais de Shockley promove tensões de cisalhamento que devem ser alojadas elasticamente em regiões de contornos de grão, e esta condição é favorecida com a diminuição do tamanho de grão que aumenta a área superficial de contornos, melhorando o EMF [32]. Além disso, o aumento da fração volumétrica da matriz austenítica com a adição de Ce aumenta a quantidade de austenita disponível para a transformação martensítica induzida por deformação, que é facilitada pela diminuição da EFE. Deste modo, o aumento da FRF total observado nas ligas B e C é resultante da diminuição do tamanho de grão e supostamente pela redução da EFE.

Contudo, estudos recentes reportados por Käfer et al. [101] e Andrade et al. [102] avaliando a influência da microestrutura e resistência mecânica no EMF, mostram que quando a dureza da matriz é baixa a principal contribuição para a FRF total é resultante da recuperação de forma no aquecimento, e à medida que a dureza da matriz aumenta com a diminuição do tamanho de grão, a

recuperação elástica aumenta ultrapassando a recuperação de forma. A Figura 4.10 mostra as frações de recuperação elástica, recuperação de forma e recuperação total em função do teor de Ce. Observa-se que a redução do tamanho de grão com adições de Ce de 0,18 e 0,42% em peso aumenta significativamente a contribuição da recuperação elástica diminuindo a contribuição da recuperação de forma na FRF total, isto pode ser atribuído a presença de partículas de fase secundárias (óxidos e intermetálicos) que dificultam o movimento das discordâncias parciais de Shockley responsável pela recuperação de forma. Deste modo, a deterioração do EMF observada para a liga D resulta de uma microestrutura muito heterogênea que dificulta o movimento das discordâncias parciais de Shockley, diminuindo a formação de martensita- ϵ induzida por deformação [51].

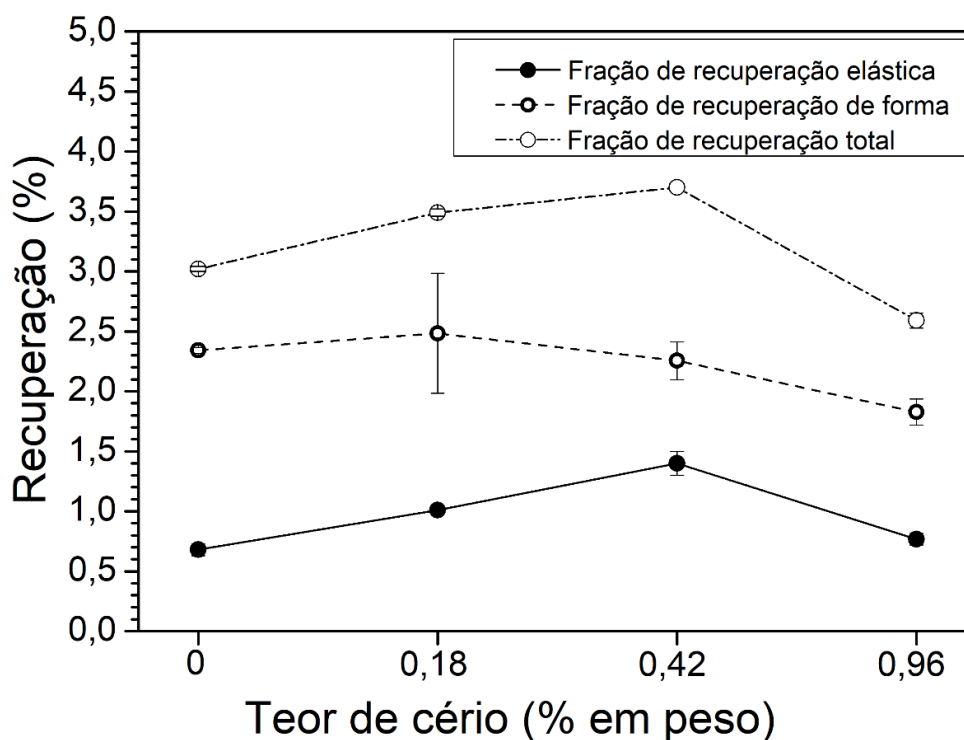


Figura 4.10 Frações de recuperação elástica, recuperação de forma e recuperação total em função do teor de Ce.

4.5 Testes de oxidação isotérmica

A Figura 4.11 mostra as curvas de ganho de peso dos materiais estudados em função do tempo de oxidação a 800 °C ao ar. Note que adições de Ce de 0,18 e 0,42% em peso na liga reduz significativamente o ganho de peso do material. Na liga A, pode ser observado um ganho de peso após 120 h de oxidação de aproximadamente 1,81 mg/cm², que diminui cerca de 20% (1,51 mg/cm²) na liga B, atingindo uma redução de aproximadamente 28% (1,42 mg/cm²) na liga C. Por outro lado, a adição de 0,96% em peso de Ce na liga (liga D) aumenta relativamente o ganho de peso do material (1,90 mg/cm²). Embora a liga D apresente uma diminuição no tamanho de grão de cerca de 56% em relação a liga A (Figura 4.8), o que pode favorecer a rápida formação de uma camada de MnCr₂O₄ devido à difusão mais eficiente do Cr [1], a adição de 0,96% em peso de Ce na liga parece degradar a resistência à oxidação do material.

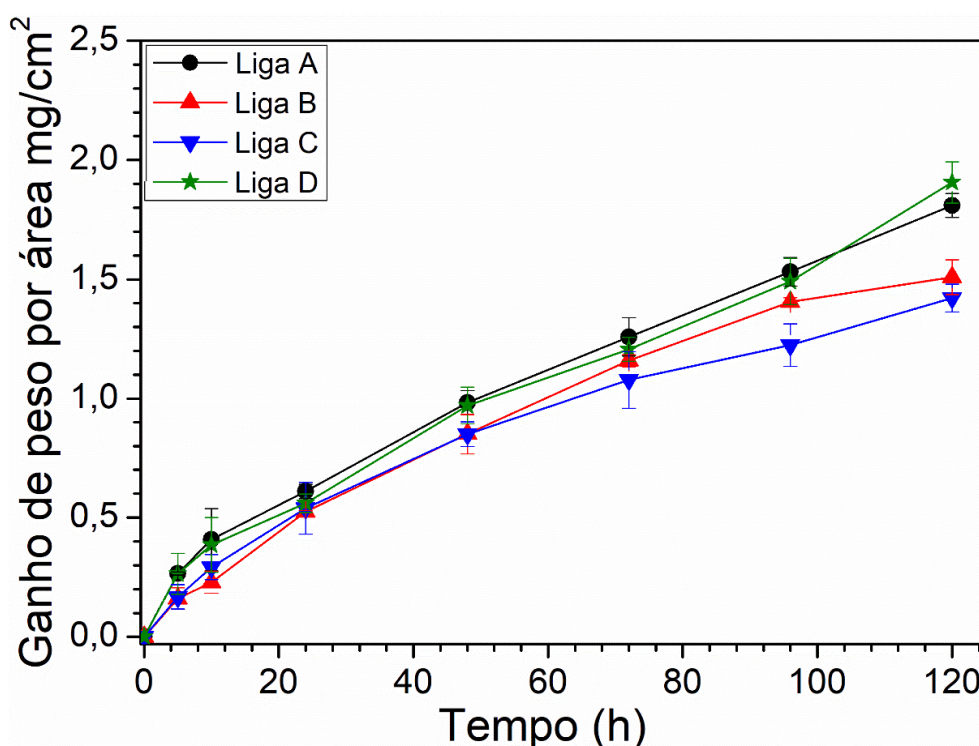


Figura 4.11 Curvas de ganho de peso dos materiais estudados em função do tempo de oxidação.

Pela Figura 4.11 também pode ser visto que a forma geral das curvas de ganho de peso dos materiais estudados em função do tempo de oxidação parece ser parabólica. Deste modo, foram plotados gráficos do quadrado do ganho de peso $(\Delta M/S)^2$ em função do tempo de oxidação. A Figura 4.12 mostra o quadrado do ganho de peso dos materiais estudados, onde pode ser observado uma boa linearização com o aumento do tempo de oxidação para as ligas B e C, indicando que a cinética de oxidação destes materiais obedece a restrita lei parabólica. Por outro lado, os resultados obtidos com as ligas A e D exibem um elevado desvio com a linearização do quadrado de ganho de peso em função do tempo de oxidação, o que pode indicar que a cinética de oxidação destes materiais não obedece a lei parabólica. Contudo, os resultados reportados por Buscail e Larpin [103] mostram que o comportamento de oxidação do Mn puro durante exposição a 800 °C ao ar segue a lei parabólica. Portanto, o elevado desvio observado no comportamento de oxidação das ligas A e D da restrita lei parabólica, pode estar associado com a presença de defeitos na camada de óxido formada na superfície destes materiais durante exposição a 800 °C por até 120 h que promovem um aumento na taxa de oxidação.

Adicionalmente, a taxa da constante parabólica calculada (K_p) para a liga A é de $K_p=2,48 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4$, e diminui com a adição de até 0,42% em peso de Ce ($K_p=1,89 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4$ para a liga B e $K_p=1,61 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4$ para a liga C), provando o melhor desempenho exibido por estas composições. Estes resultados indicam que a adição de 0,42% em peso de Ce é a mais efetiva para aumentar a resistência à oxidação da liga testada. Embora a liga D apresente o maior valor de $K_p=2,54 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4$, este resultado ainda é menor do que o reportado por Ma et al. [5] para o convencional austenítico Fe-14,29Mn-5,57Si-8,23Cr-4,96Ni com EMF, onde um $K_p=1,12 \times 10^{-1} \text{ mg}^2/\text{cm}^4$ foi observado após 100 h de oxidação a 800 °C ao ar. No entanto, deve ser mencionado que no estudo citado a liga testada apresenta comparativamente maior teor de Mn e menor teor de Cr do que os materiais estudados, que são elementos que influenciam a resistência à oxidação de ligas ferrosas [45].

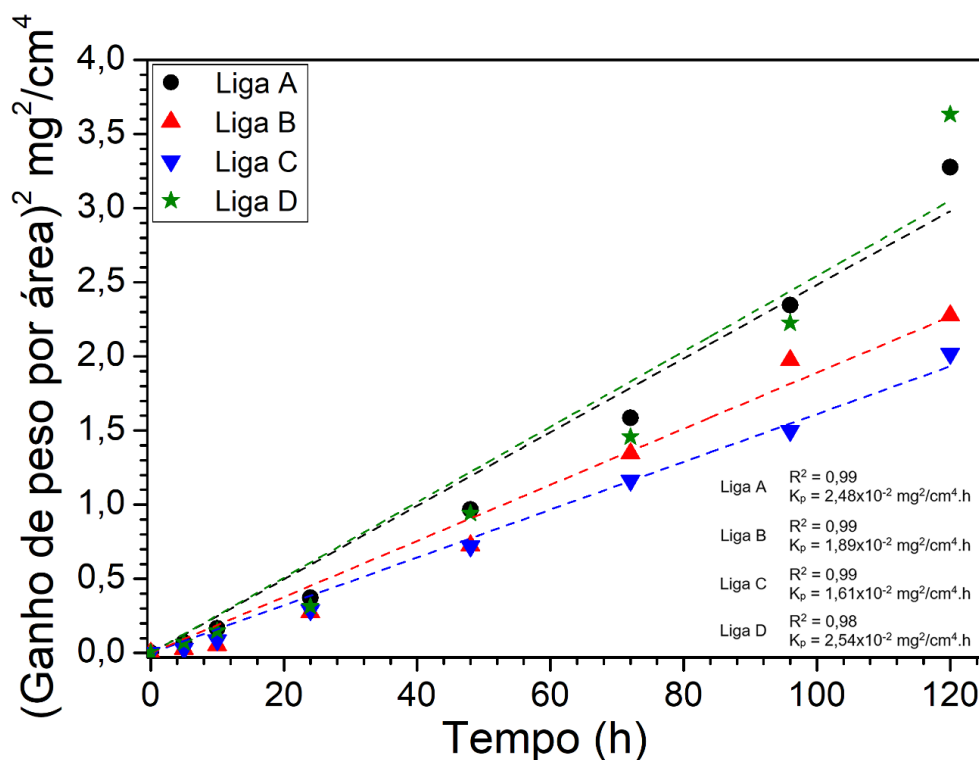


Figura 4.12 Curvas de ganho de peso ao quadrado dos materiais estudados em função do tempo de oxidação.

Na Figura 4.13 são apresentadas as imagens de MEV das seções transversais das amostras oxidadas por 120 h, após ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico 10%. Nos materiais estudados, pode ser observado a formação de uma camada de ferrita induzida durante o processo de oxidação na interface metal/óxido, corroborando com os padrões de DRX realizados após a completa remoção da camada de óxido formada por lixamento, que mostram que a camada contínua abaixo do óxido é ferrita- α (JCPDS 06-0696). Embora nossos estudos prévios [61, 62] mostrem que a taxa de oxidação das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF aumenta significativamente com a transformação de fase de austenita para ferrita nas primeiras horas de oxidação, a espessura da camada de ferrita formada nos materiais estudados com o tempo de oxidação é similar. No entanto, as análises de composição química por EDS realizadas na seção transversal abaixo da camada de óxido em função do tempo de oxidação (Tabela 4.2) indicam que a redução do teor de Mn (elemento estabilizador de austenita) abaixo da camada de óxido durante o processo de oxidação ocorre mais

rapidamente nas ligas A e D. Além disso, pelas análises de composição química por EDS pode ser visto um rápido enriquecimento de Si (elemento estabilizador de ferrita) abaixo da camada de óxido formada nestes materiais nos estágios iniciais de oxidação (5 h).

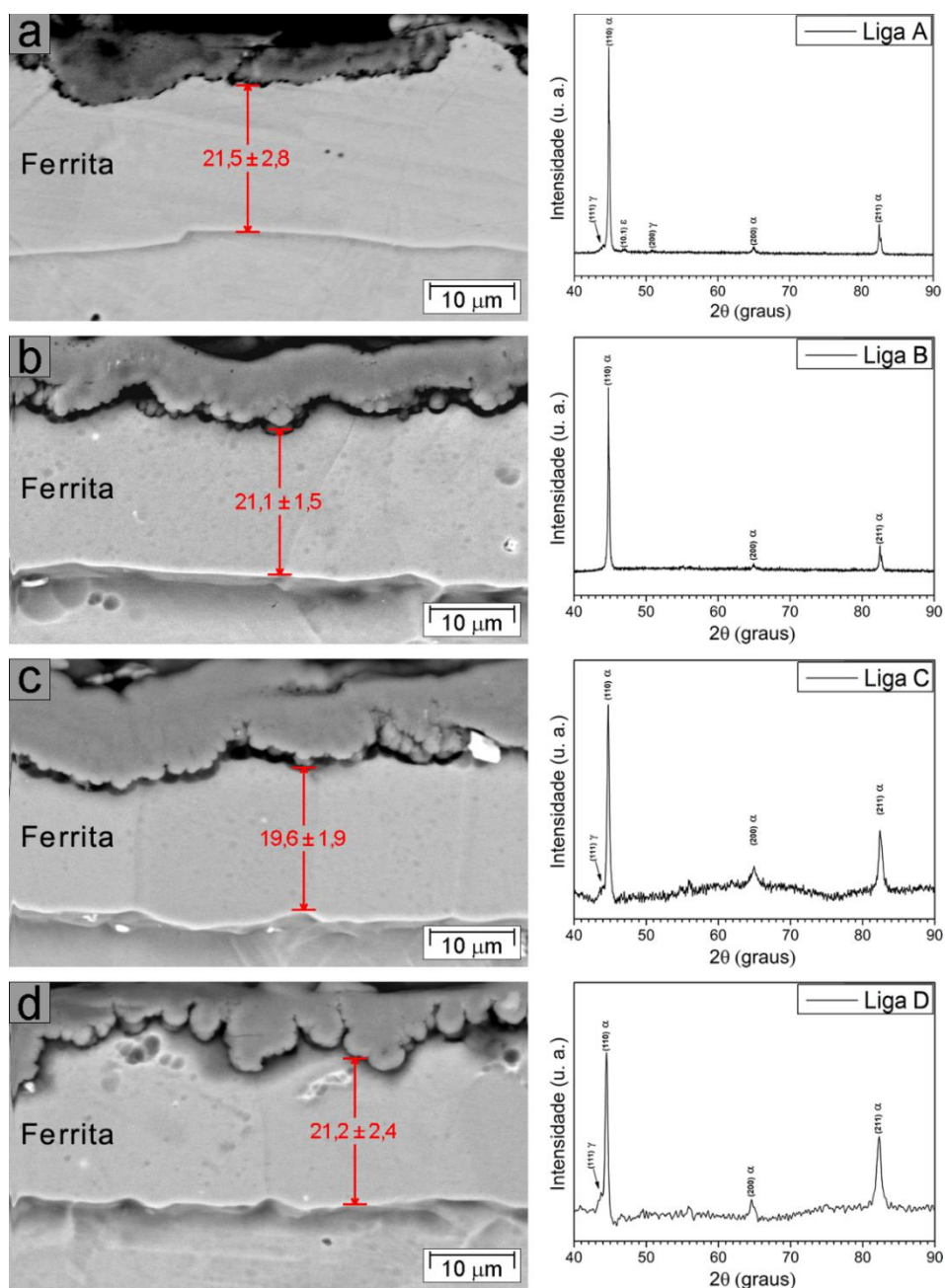


Figura 4.13 Imagem de MEV (BSE) da seção transversal das amostras oxidadas por 120 h da liga A (a), liga (b), liga C (c) e liga D (d), e seus correspondentes padrões de DRX da camada de ferrita formada após completa remoção do óxido por lixamento.

Tabela 4.2 Composição química por EDS da camada de ferrita formada na interface metal/óxido em função do tempo de oxidação.

Material	Tempo (h)	Elemento (% em peso)				
		Fe	Mn	Si	Cr	Ni
Liga A	5	Bal.	3,77	5,23	6,94	5,14
Liga B		Bal.	5,99	3,30	7,59	4,99
Liga C		Bal.	4,31	2,85	7,58	4,08
Liga D		Bal.	3,11	4,83	7,92	4,66
Liga A	10	Bal.	2,42	5,68	6,74	5,07
Liga B		Bal.	2,92	6,41	6,92	5,71
Liga C		Bal.	4,17	3,16	7,31	5,46
Liga D		Bal.	3,07	5,10	7,69	4,87
Liga A	24	Bal.	2,41	5,79	6,53	4,99
Liga B		Bal.	2,36	5,89	6,58	5,18
Liga C		Bal.	3,44	4,00	6,35	5,80
Liga D		Bal.	1,78	5,54	6,40	5,10
Liga A	48	Bal.	1,74	4,62	5,72	4,97
Liga B		Bal.	2,31	6,33	6,08	5,73
Liga C		Bal.	3,67	4,89	7,12	5,32
Liga D		Bal.	1,72	5,21	6,22	4,77
Liga A	72	Bal.	1,74	6,46	5,38	5,36
Liga B		Bal.	1,96	6,05	6,02	5,35
Liga C		Bal.	2,06	5,43	7,04	4,85
Liga D		Bal.	1,85	5,21	6,32	4,77
Liga A	96	Bal.	2,07	6,31	5,67	5,53
Liga B		Bal.	1,86	5,59	5,85	5,29
Liga C		Bal.	1,44	5,29	6,39	4,94
Liga D		Bal.	1,57	4,77	6,10	4,66
Liga A	120	Bal.	1,52	5,61	5,84	5,45
Liga B		Bal.	1,39	5,50	5,90	4,97
Liga C		Bal.	1,56	5,24	7,29	5,34
Liga D		Bal.	1,35	5,13	5,45	4,97

Deste modo, foram realizados cálculos termodinâmicos a 800 °C com as composições químicas obtidas por EDS da camada empobrecida em Mn formada na interface metal/óxido nos materiais estudados durante o processo de oxidação. A partir da Figura 4.14 é previsto que a transformação de fase de austenita para ferrita abaixo da camada de óxido ocorra nas primeiras 5 h de oxidação das ligas A e D. Para liga B, esta transformação de fase é prevista ocorrer após 5 h de oxidação, enquanto que para a liga C a transformação de fase de austenita para ferrita somente é prevista após 24 h de oxidação. Portanto, a maior taxa de oxidação observada para as ligas A e D pode estar associada com a acelerada transformação de fase de austenita para ferrita, que aumenta a taxa de difusão do Mn, promovendo o crescimento da camada de óxido e conseqüentemente um maior ganho de peso. Por outro lado, o aumento da resistência à oxidação observado para as ligas B e C pode estar relacionado com a difusão dos cátions de Ce para os contornos de grão do óxido, que como mencionado anteriormente dificultam a difusão do Mn para a camada de óxido retardando a transformação de fase de austenita para ferrita, e este mecanismo parece aumentar sua eficiência com a adição de 0,42% em peso de Ce na liga. Entretanto, este comportamento parece não ocorrer na liga contendo maior adição de Ce (liga D).

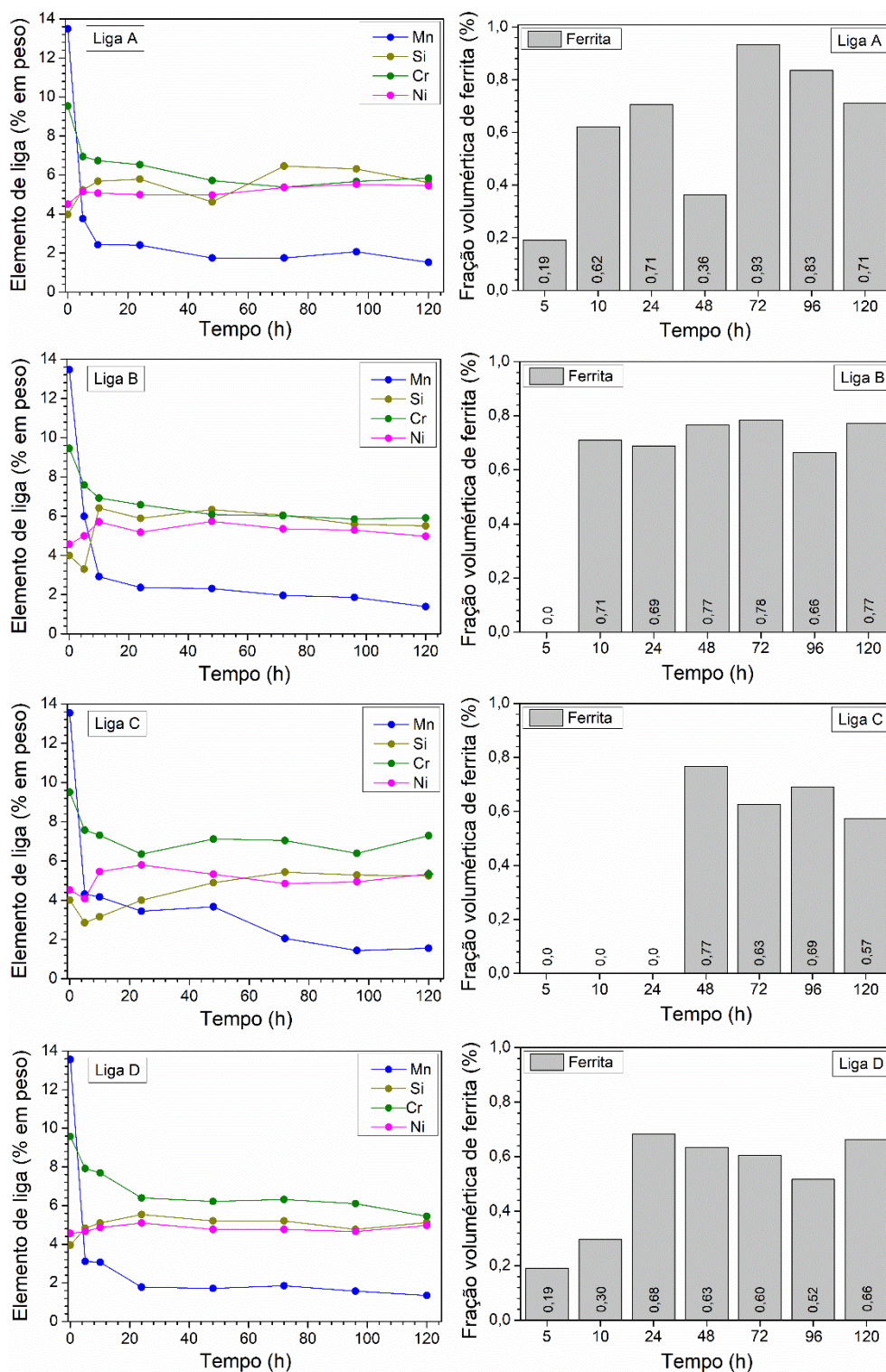


Figura 4.14 Cálculos termodinâmicos realizados com o software Thermo-Calc com base de dados TCFE7 a 800 °C com as composições químicas obtidas por EDS da camada empobrecida em Mn formada na interface metal/óxido nos materiais estudados durante o processo de oxidação.

A Figura 4.15 apresenta imagens de MEV da seção transversal e correspondentes mapeamentos elementares da liga A (a), liga B (b), liga C (c) e liga D (d) após 120 h de oxidação. Nos materiais estudados, a camada de óxido formada consiste principalmente de Mn, Cr e obviamente O. Este resultado é consequência da seletiva oxidação destes elementos que formam óxidos mais estáveis do que Fe e Ni [57]. Apesar do Si não ser observado na camada de óxido, seus óxidos também são estáveis. Desta forma, a ausência deste elemento pode estar relacionada com a espessura da camada de sílica formada na interface metal/óxido [59]. Pelos mapeamentos elementares, também pode ser visto que a quantidade de Mn é maior em relação ao Cr na camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados, o que é atribuído a maior taxa de difusão deste elemento através da camada de óxido [104].

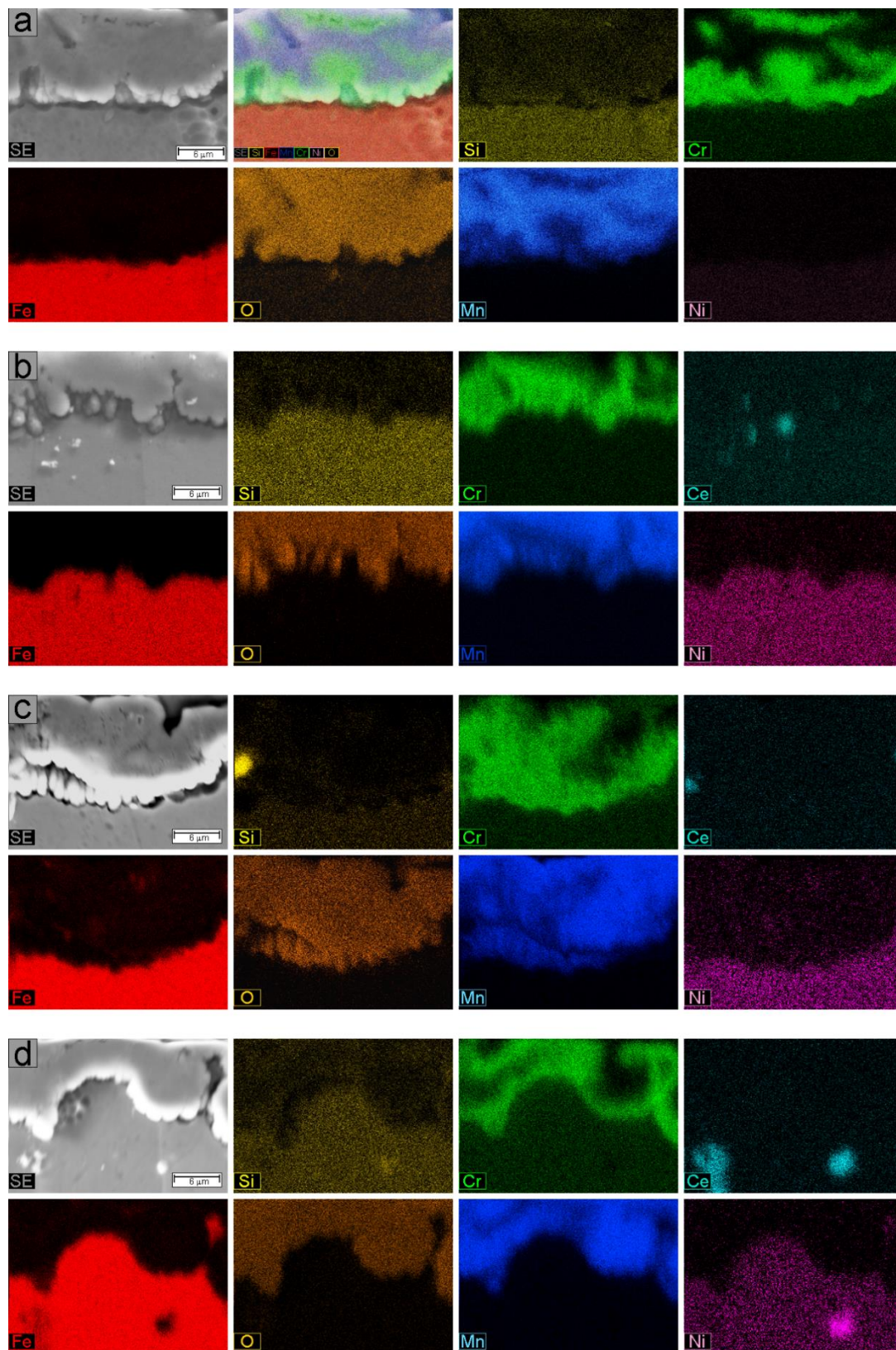


Figura 4.15 Imagens de MEV (SE) da seção transversal e correspondentes mapeamentos elementares da liga A (a), liga B (b), liga C (c) e liga D (d) após 120 h de oxidação.

Os difratogramas de DRX realizados na superfície da camada de óxido das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h (Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19) revelam que os óxidos formados sobre a superfície dos materiais estudados em função do tempo de oxidação são similares. Observa-se que nos estágios iniciais do processo de oxidação (até 1 h), a camada de óxido formada é composta principalmente de Mn_2O_3 (JCPDS 78-0390). Além disso, pode ser observado a presença de picos correspondentes a ferrita- α e austenita- γ . Após 5 h de oxidação, nota-se a presença de pequenos picos de Mn_3O_4 (JCPDS 80-0382) e espinélio de $MnCr_2O_4$ (JCPDS 75-1614), que aumentam em intensidade juntamente com os picos de Mn_2O_3 com o aumento do tempo de oxidação por até 120 h, exceto no caso da liga D, onde a intensidade dos picos correspondentes aos óxidos de Mn_3O_4 e espinélio de $MnCr_2O_4$ são notados somente após 10 h de oxidação.

Estes resultados sugerem que a cinética de oxidação dos materiais estudados é controlada principalmente pelo crescimento de óxidos de Mn_2O_3 nas primeiras horas de oxidação (0 – 5 h), e posteriormente, pelo crescimento do espinélio de Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$. Este comportamento pode ser concebível com a lei parabólica, na qual a variação de peso mais elevada nos tempos iniciais de exposição resulta da formação de uma camada de óxido menos protetora composta essencialmente por óxido de Mn, seguida de uma redução no ganho de peso devido ao crescimento e espessamento do espinélio de $MnCr_2O_4$. Entretanto, a taxa de oxidação dos materiais estudados nas primeiras 10 h é menor do que a observada com o prolongamento do tempo de exposição, como pode ser visto através das curvas de ganho de peso (Figura 4.11).

Este fenômeno também foi reportado por Douglas et al. [105, 106] durante o início do processo de oxidação de aços inoxidáveis austeníticos Fe-Mn-Cr em elevadas temperaturas (700 – 1000 °C) e explicado pela volatilização do Mn. Isto é devido ao fato de que o óxido formado inicialmente na superfície dos materiais estudados é composto principalmente por Mn_2O_3 , que possui um caráter menos protetor do que o espinélio $MnCr_2O_4$, observado em maiores quantidades com o prolongamento do tempo de oxidação. Embora exista a volatilização do Mn, a

transformação de fase de austenita- γ para ferrita- α nos materiais estudados demora para ocorrer, tornando a taxa de oxidação menor nas primeiras horas.

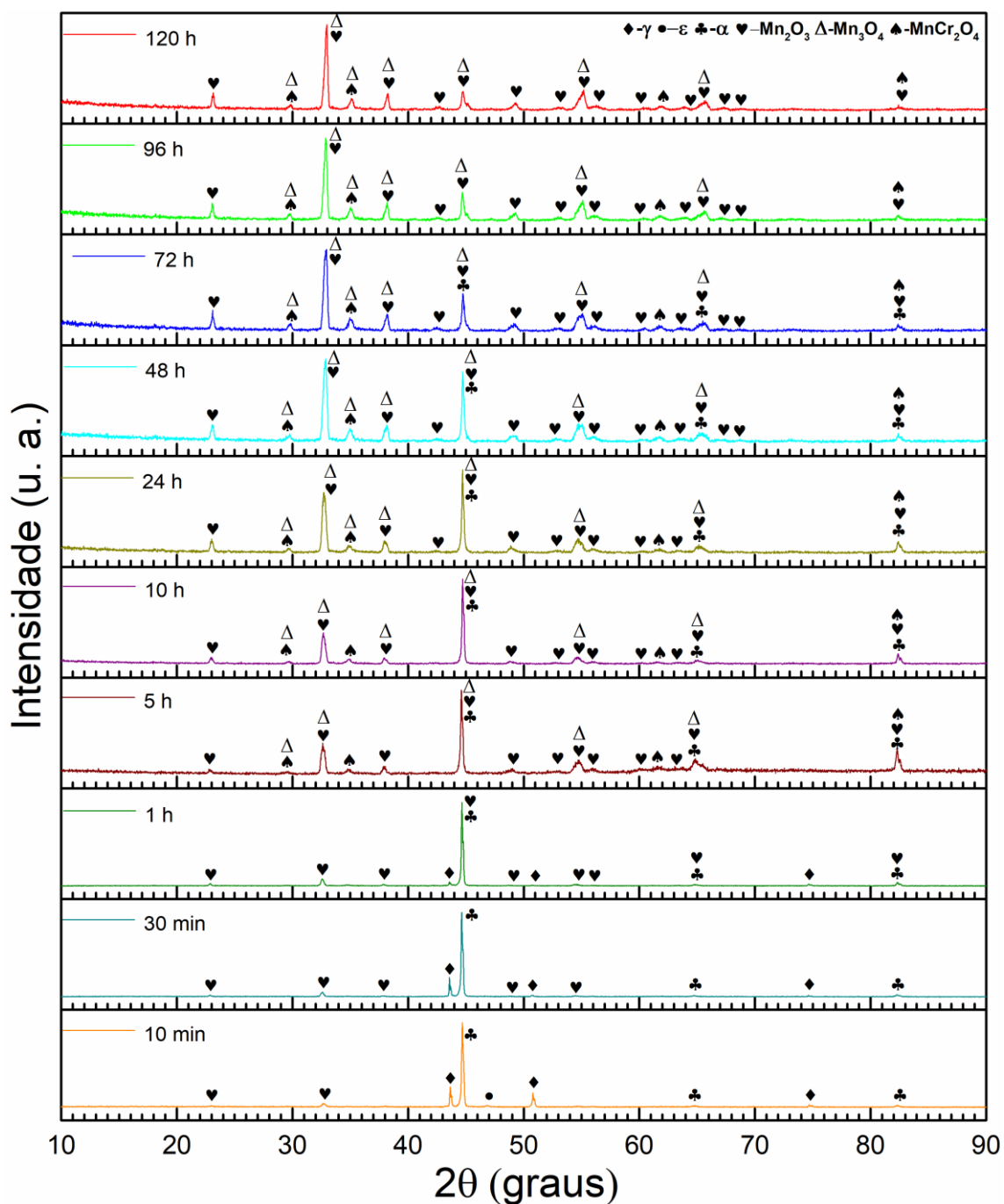


Figura 4.16 Difratomogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga A.

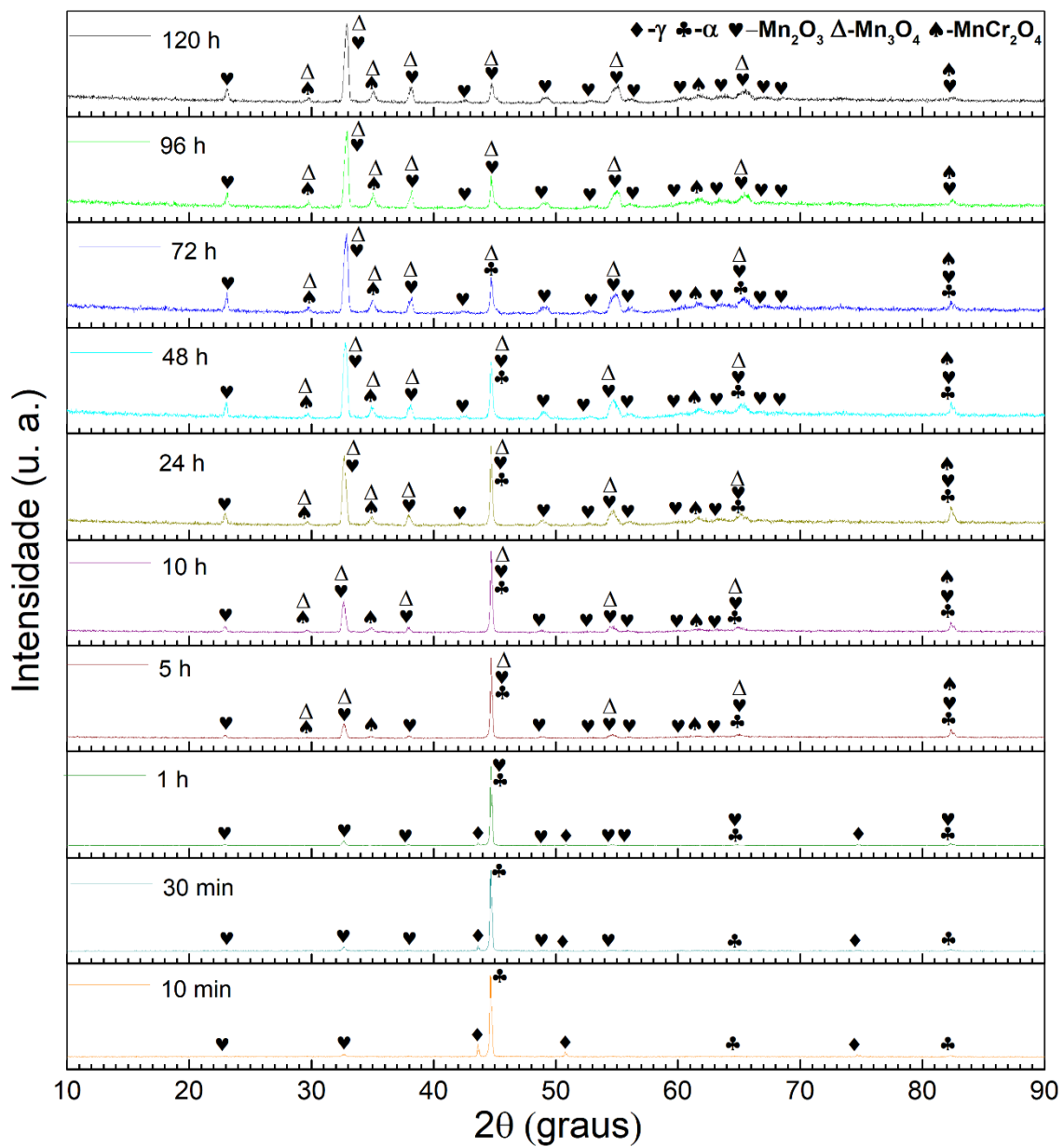


Figura 4.17 Difratomogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga B.

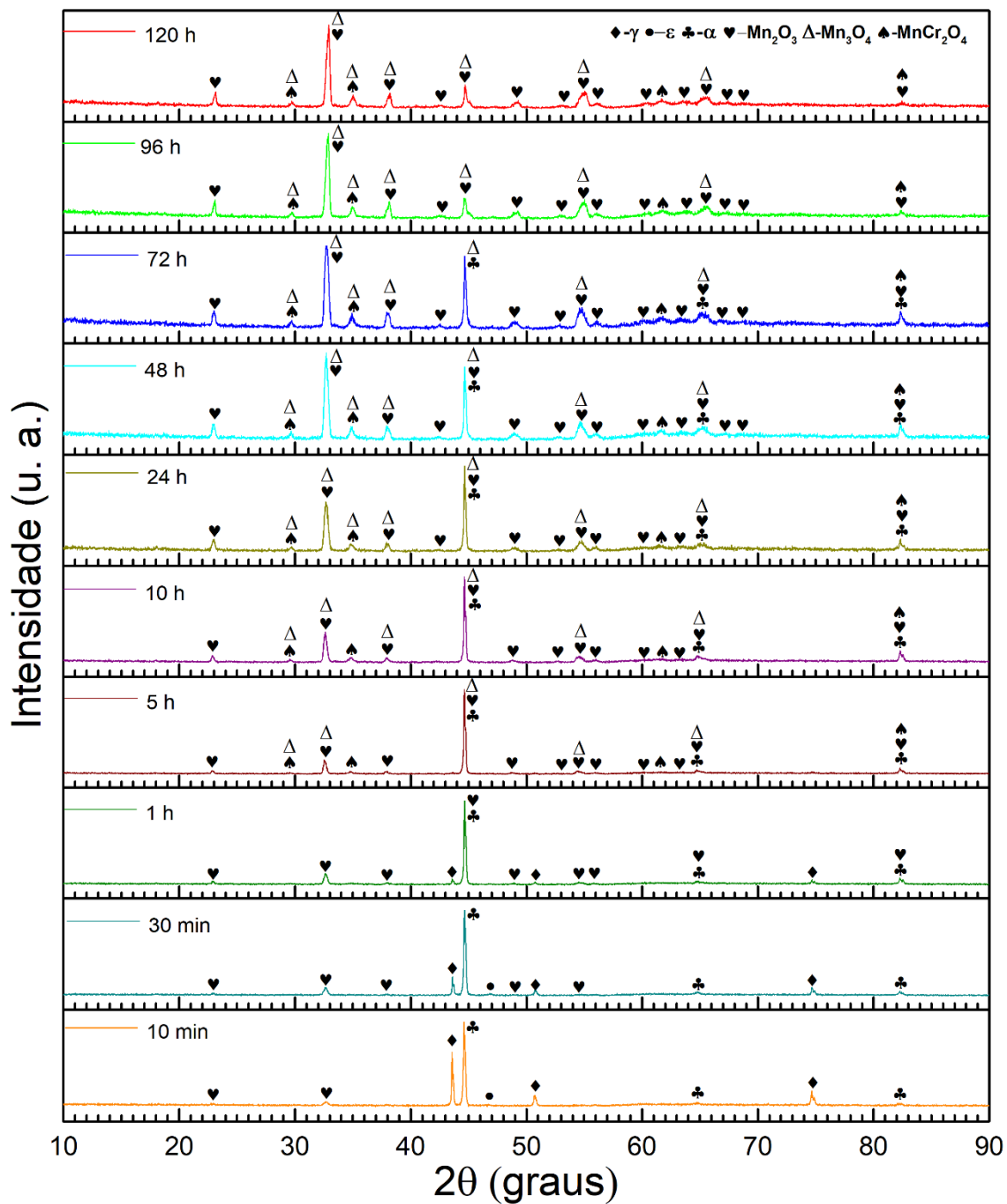


Figura 4.18 Difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga C.

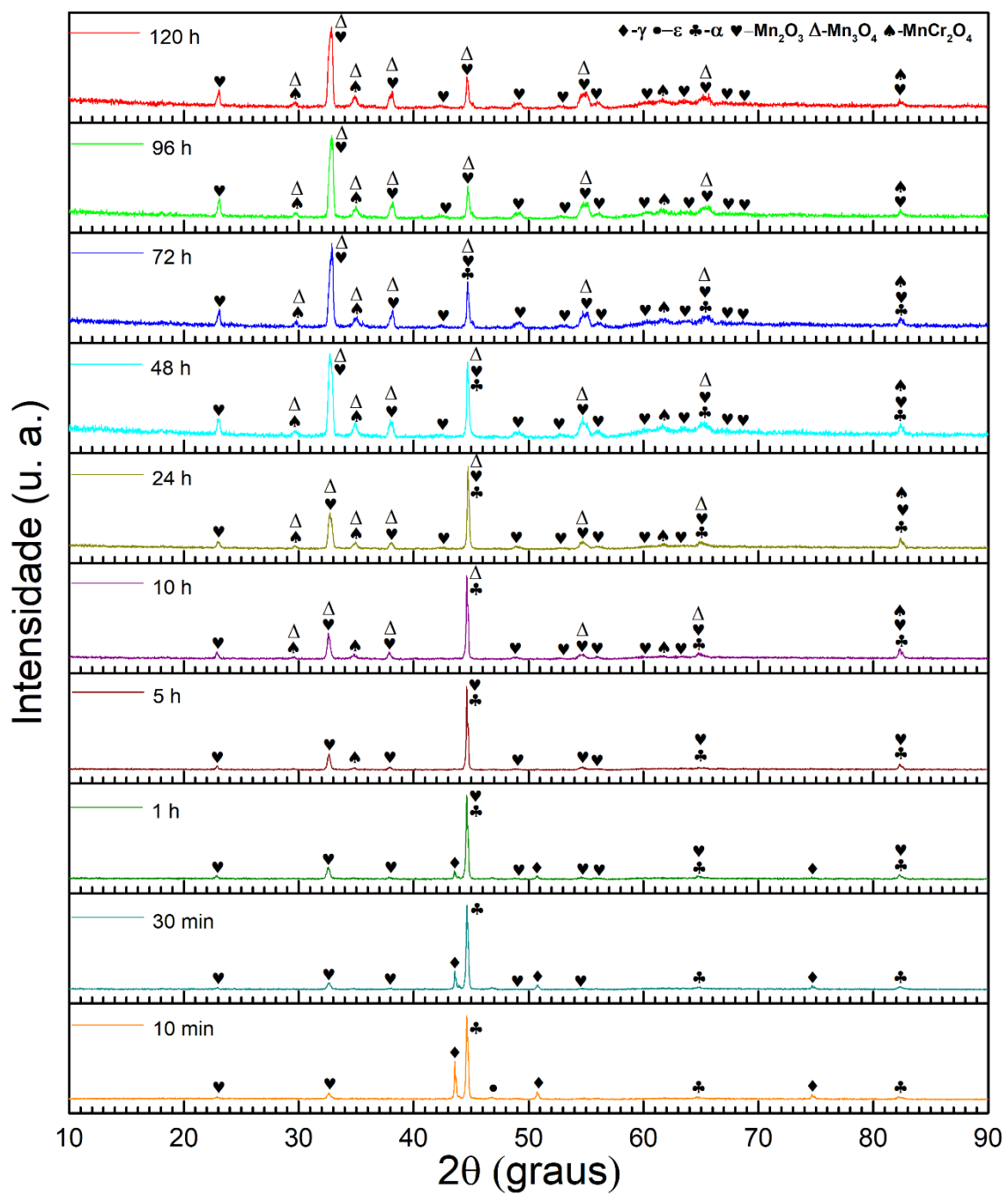


Figura 4.19 Difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície das amostras oxidadas por 10 e 30 min e 1, 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h da liga D.

4.6 Mecanismo de oxidação

Para discutir a camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados durante o processo de oxidação a 800 °C, cálculos termodinâmicos foram realizados usando o software Thermo-Calc com base de dados TCFE9, que possibilita uma previsão da sequência das fases de óxido a partir do substrato metálico para a camada de óxido dependendo da atividade de oxigênio, isto é, desde baixa para alta atividade de O₂. No entanto, como a melhoria da resistência à oxidação de ligas contendo elementos terras-raras é principalmente atribuída ao aumento da velocidade de formação de uma camada protetora, fato que não é avaliado pelo software Thermo-calc, os cálculos termodinâmicos foram realizados somente com o intuito de prever a estabilidade dos óxidos formados na superfície dos materiais estudados a 800 °C. Deste modo, somente são apresentados os cálculos realizados com a liga A.

A partir dos cálculos termodinâmicos (Figura 4.20), seis fases de óxido podem ser formadas na superfície dos materiais estudados (rodonita, olivina, espinélio, halita, quartzo e coríndon). A composição de cada fase de óxido foi calculada, mas não apresentada devido aos cálculos termodinâmicos preverem a composição química de equilíbrio. De acordo com a Figura 4.20, em menor atividade de O₂, a liga é estável e em equilíbrio com rodonita (MnSiO₃) e olivina (Mn₂SiO₄). Para a atividade de O₂ ~10⁻²⁸, o espinélio de MnCr₂O₄ aparece em equilíbrio com rodonita e a liga. Para uma atividade de O₂ superior a 10⁻²⁰, a camada de óxido consiste principalmente em espinélio (Fe,Mn,Cr)₃O₄ e olivina (Fe,Mn)₂SiO₄ com solubilidade de Ni. Além disso, o óxido de halita (Fe,Cr)O também é estável dentro da camada. Para atividades de O₂ superiores a 10⁻¹⁵, a camada mais externa de óxido é rica em Fe e composta de espinélio (Fe,Mn,Cr)₃O₄ e quartzo, que muda para coríndon (Fe,Mn,Cr)₂O₃ em atividade de O₂ superior a 10⁻⁶. A estrutura das sucessivas camadas, dependendo da atividade de O₂ são consistentes com observações experimentais obtidas por meio dos difratogramas de DRX (Figuras 4.16 – 4.19), mostrando o espinélio de MnCr₂O₄, espinélio de (Mn(Cr))₃O₄ e o coríndon (Mn(Cr))₂O₃ a partir da interface metal/óxido para a interface óxido/gás.

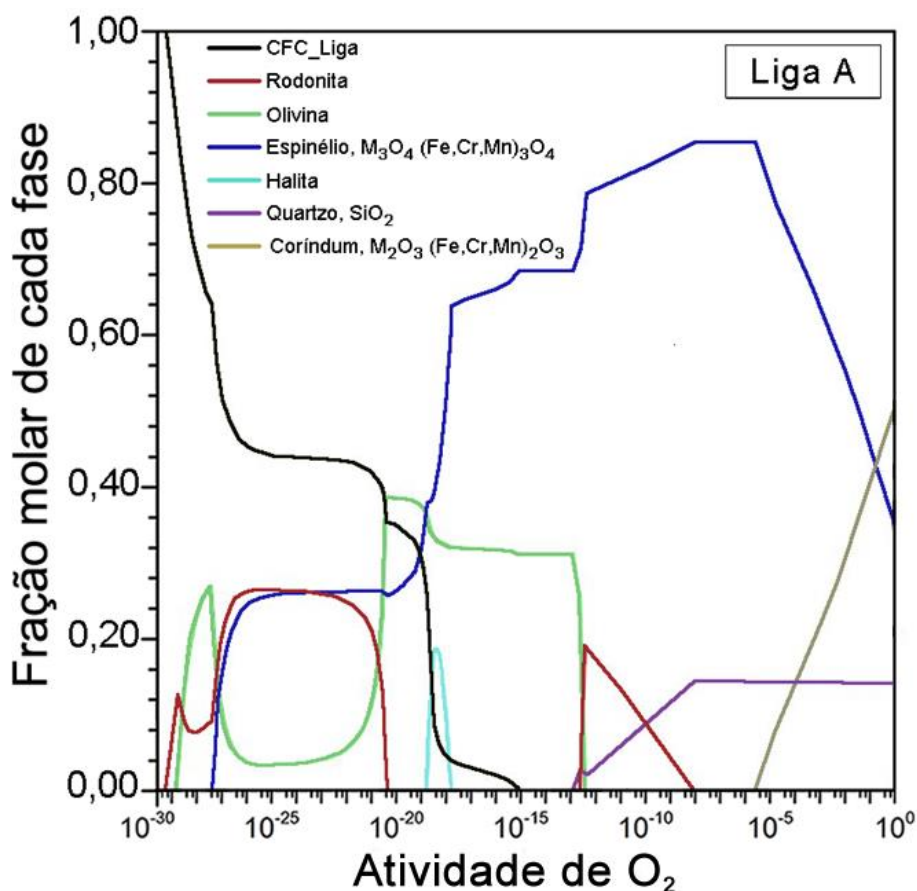


Figura 4.20 Fração molar calculada para cada fase em equilíbrio com o aço inoxidável Fe-13.50Mn-3.98Si-9.54Cr-4.51Ni com EMF a 800 °C sob várias atividades de O_2 usando o software Thermo-Calc com base de dados TCFE9.

Embora a camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados após 120 h de oxidação não contenha Fe, como observado por meio dos mapeamentos elementares (Figura 4.15), o Fe é o elemento majoritário destas ligas e pode se difundir através do espinélio de $MnCr_2O_4$ devido a sua maior taxa de difusão comparada ao Cr [107], e deste modo, a camada externa de óxido pode conter Fe. Entretanto, os difratogramas de DRX da camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados (Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19) não mostram a presença de qualquer óxido de Fe durante o tempo de oxidação. Além disso, os cátions de Mn se difundem mais rapidamente do que os cátions dos outros elementos de liga, favorecendo o crescimento de uma camada de Mn sobre uma camada mista de óxidos estáveis (Mn, Cr e Si).

Adicionalmente, o elevado teor de Si presente nos materiais estudados em comparação aos aços austeníticos convencionais diminui a taxa de oxidação do Fe devido à formação da sílica [108]. De acordo com Huntz et al. [109], comparada a atividade de O_2 na qual os óxidos de Fe são estáveis, a formação da camada de sílica na interface metal/óxido diminui a atividade de O_2 , tornando instável a formação de óxidos de Fe.

As Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 mostram imagens de MEV do topo da camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados durante o processo de oxidação por até 120 h. Observa-se que nos estágios iniciais de oxidação (até 1 h), a camada de óxido formada não cobre totalmente a superfície da liga. Além disso, pode ser visto que a nucleação do óxido ocorre por toda a superfície, mas preferencialmente em inclusões de MnS na liga A, como também em inclusões de óxido de Ce nas ligas contendo adições deste elemento. Nas ligas contendo Ce, a nucleação preferencial de óxido a partir de inclusões ricas em Ce é esperada devido à elevada afinidade deste elemento por oxigênio [7, 110]. Contudo na liga sem adição de Ce, a oxidação preferencial das inclusões de MnS leva à esfoliação dos grãos de óxido em regiões adjacentes, e à formação de vazios permitindo contato direto entre o metal e o gás, como pode ser observado pela Figura 4.21. Embora nos materiais estudados o teor de S é baixo, este elemento é conhecido por segregar e enfraquecer a interface metal/óxido ainda que presente em quantidades de aproximadamente 55 ppm (0,0055% em peso de enxofre) [74, 111].

Esta segregação ocorre durante o processo de oxidação, que favorece a difusão do Mn presente nas inclusões de MnS para a superfície formando óxido, e a aglomeração do S em vazios presentes abaixo da camada de óxido levando a perda da aderência da camada de óxido e aumento da taxa de oxidação. Nas ligas contendo Ce, este comportamento não é observado devido ao fato de que o Ce diminui as segregações de enxofre formando óxidos extremamente estáveis durante o processo de solidificação [91, 112].

Com o aumento do tempo de oxidação, pode ser observado pelo aspecto da superfície que o crescimento do óxido ocorre mais lentamente nas ligas B e C. Este fato pode estar relacionado com a rápida estabilização da ferrita nas ligas

A e D, e conseqüentemente à maior difusão do Mn, corroborando com as curvas de ganho de peso apresentadas na Figura 4.11. Após 120 h de oxidação, observa-se que a camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados é muito porosa, o que é resultante de uma camada de óxido composta principalmente por Mn [45]. Entretanto, pode ser notado que a camada de óxido formada na superfície das ligas B e C é mais compacta do que a camada de óxido formada nas ligas A e D. Esta afirmação é baseada na presença de muitas bolhas e trincas na camada de óxido formada na superfície das ligas A e D com o aumento do tempo de oxidação.

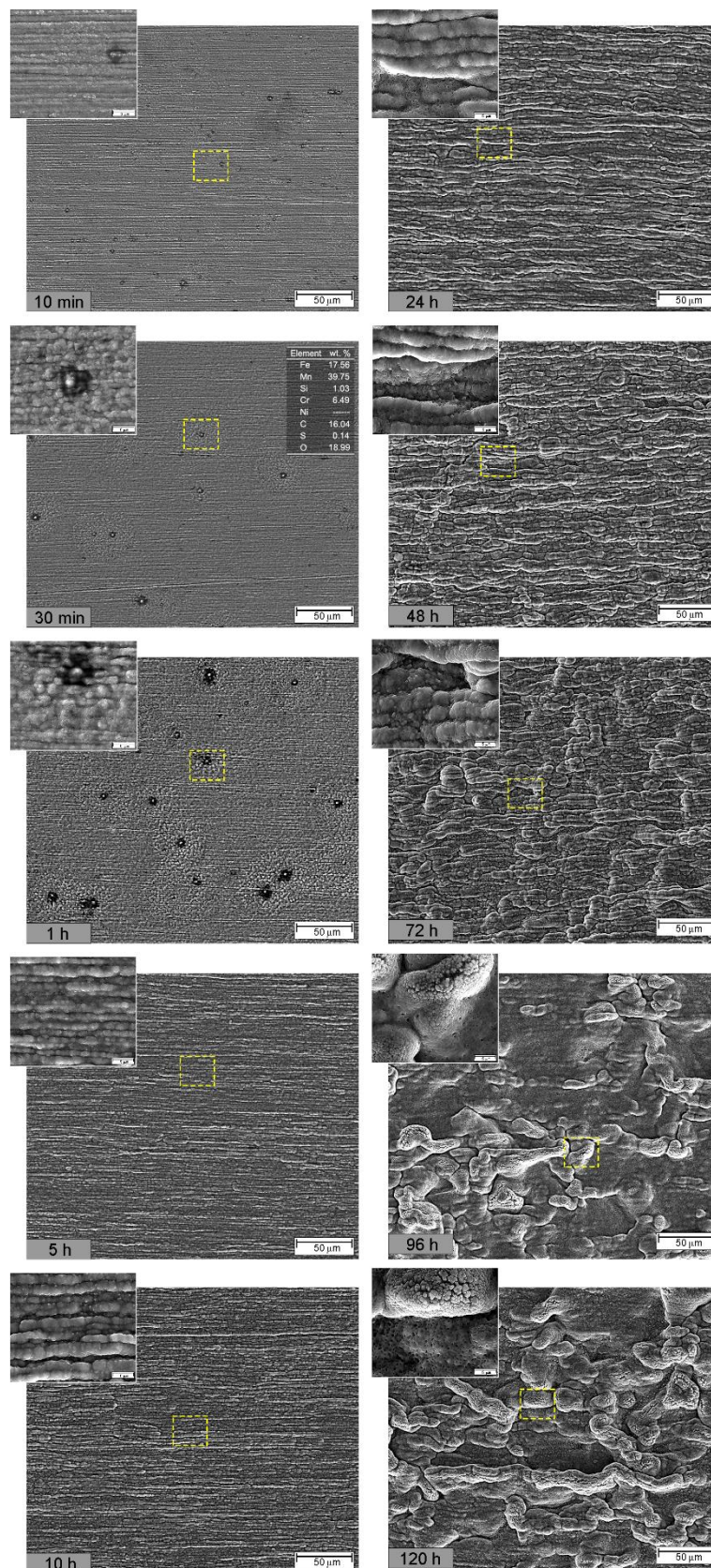


Figura 4.21 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga A.

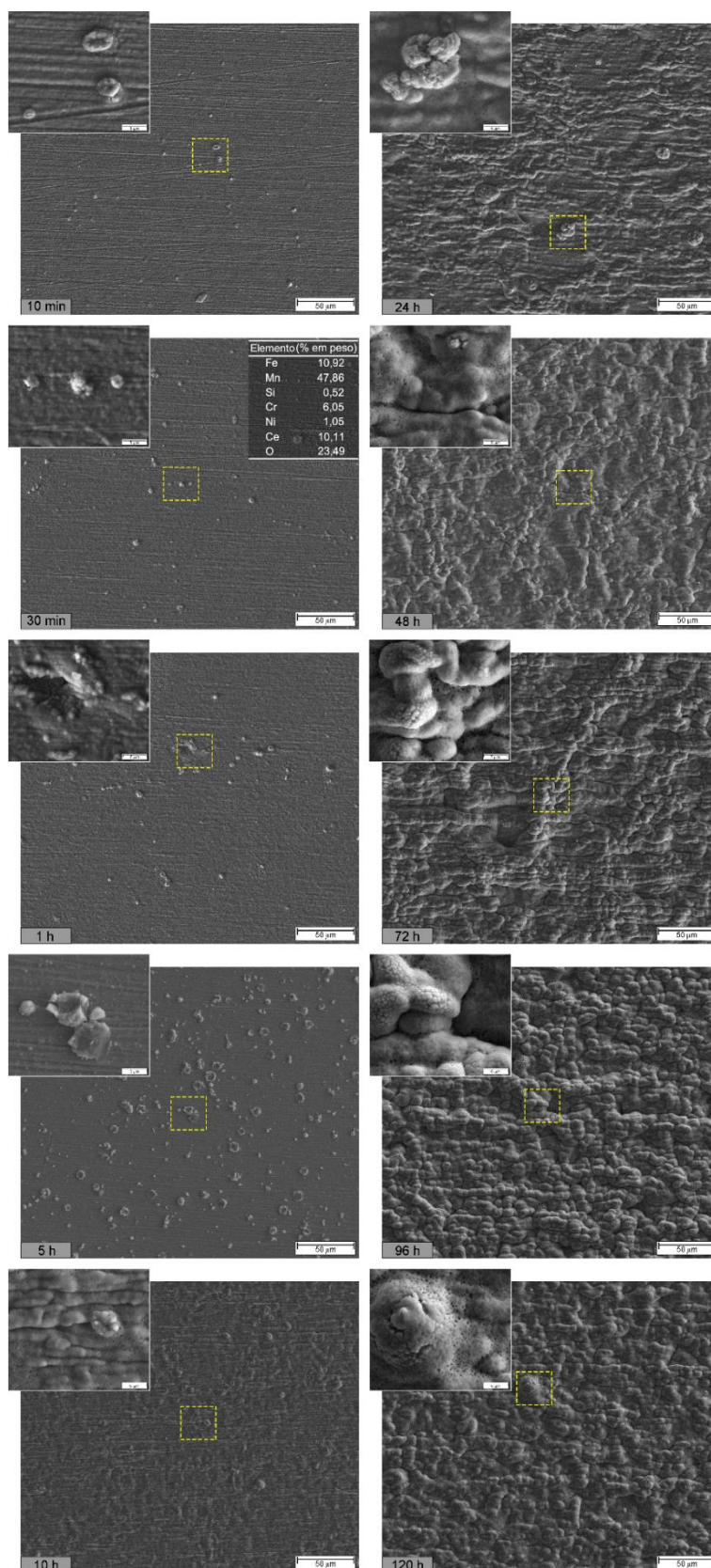


Figura 4.22 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga B.

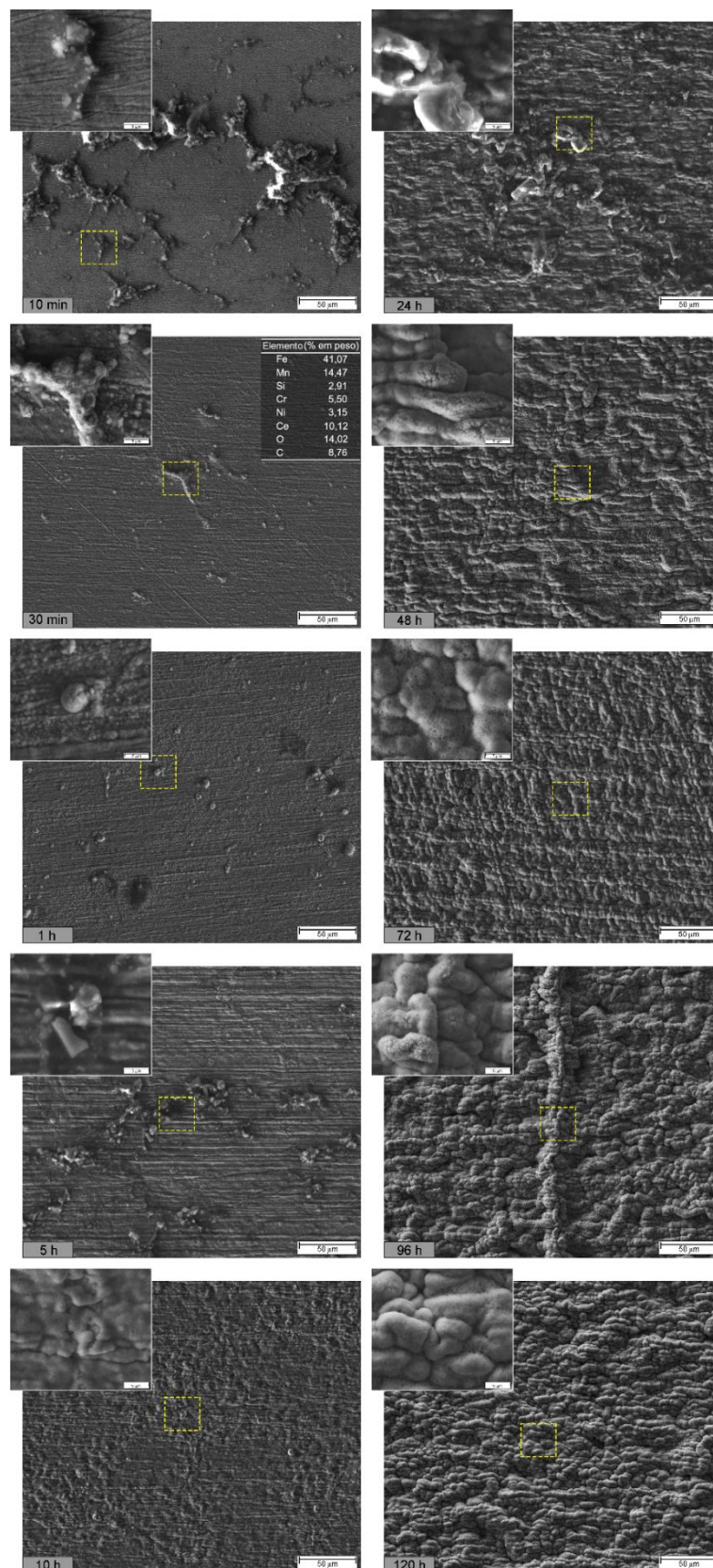


Figura 4.23 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga C.

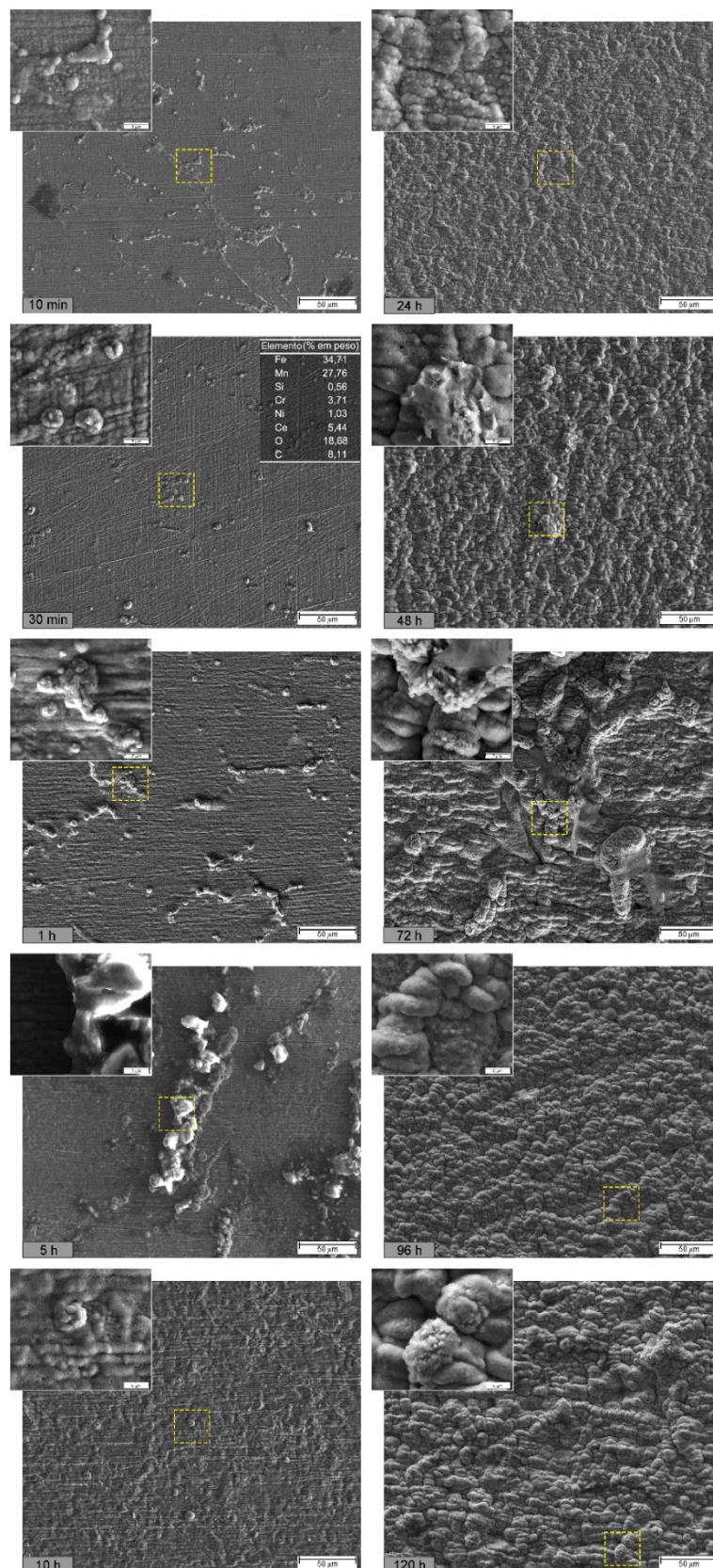


Figura 4.24 Imagens de MEV (SE) do topo da camada de óxido formada durante o processo de oxidação por até 120 h da liga D.

Com base nos resultados obtidos, o mecanismo de oxidação dos materiais estudados durante exposição a 800 °C ao ar pode ser descrito da seguinte forma: nos estágios iniciais de oxidação, as inclusões de óxido de Ce e MnS presente nos materiais estudados atuam como sítios de nucleação de óxidos, e a quantidade de partículas de óxido formada aumenta com a quantidade de inclusões na interface. Diferentemente do observado para as ligas formadoras de óxido de Cr, onde a oxidação preferencial das partículas de óxido de Ce promovem a formação de Cr_2O_3 . Nas ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni contendo Ce, pode ser observado que a oxidação preferencial das inclusões de óxido de Ce aceleram a difusão do Mn promovendo a formação de uma camada de Mn_2O_3 na superfície [Figura 4.25 (b - d)]. Este comportamento também é observado com a oxidação preferencial das inclusões de MnS na superfície da liga A [Figura 4.25 (a)].

Apesar da adição de Ce na liga promover a formação de óxidos extremamente estáveis diminuindo a segregação de enxofre no material, o aumento da taxa de oxidação do Mn com a oxidação das inclusões de óxido de Ce pode ser explicado de acordo com as regras de Wagner-Hauffe [113]. Como os óxidos de Mn e o espinélio Cr-Mn são semicondutores do tipo-p (com deficiência em metal ou excesso de oxigênio) [5, 44] e assumem valências de Mn^{3+} , Mn^{2+} e Cr^{3+} [114], a adição de cátions de um dopante tetravalente (Ce^{4+}) aumenta a concentração de cátions na camada de óxido e, portanto, a taxa de oxidação nestas regiões.

A oxidação do Mn nos materiais estudados causa um empobrecimento deste elemento abaixo da camada de óxido e a transformação de fase de austenita para ferrita que posteriormente controla a cinética de oxidação. No entanto, como a camada de Mn_2O_3 não cobre totalmente a superfície dos materiais estudados nos primeiros estágios de oxidação, novos grãos de Mn_2O_3 nucleiam e crescem nos vazios presentes na camada de óxido, contribuindo para um aumento na camada de ferrita e uma diminuição da atividade de O_2 na camada de óxido, o que permite a formação de óxidos mais estáveis que requerem menor atividade de O_2 , como o espinélio de MnCr_2O_4 [1, 5, 115].

A formação do espinélio de MnCr_2O_4 ocorre na interface metal/óxido e resulta da reação sólida do MnO com Cr_2O_3 gerado pela oxidação seletiva do Cr devido à redução da atividade do Mn na interface metal/óxido, que é causada pelo acentuado empobrecimento deste elemento abaixo da camada de óxido. Embora não é observado um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao espinélio de MnCr_2O_4 na camada de óxido formada na superfície das ligas B e C (Figuras 4.17 e 4.18) que exibem um aumento da resistência à oxidação, a formação de uma camada de óxido mais compacta (livre de bolhas e contendo poucas trincas) observada na superfície destes materiais após 120 h de oxidação contribui para uma maior diminuição na atividade de O_2 , aumentando a quantidade de espinélio de MnCr_2O_4 formado. Este fato pode explicar o aumento da resistência à oxidação observado para estes materiais.

A formação da camada de óxido mais compacta observada na superfície das ligas B e C após 120 h de oxidação pode estar relacionada com a adição de Ce na liga. De acordo com a literatura [85], as partículas de CeO_2 podem atuar como fontes de cátions de Ce^{4+} que se difundem através da camada de óxido durante o processo de oxidação, segregando nos contornos de grão do óxido e promovendo a nucleação de novos grãos de óxido com tamanho reduzido, o que torna a camada de óxido mais compacta. Apesar da liga D possuir a maior quantidade de Ce, este mecanismo pode não ser presenciado devido à elevada quantidade de inclusões de óxido de Ce que aumentam a taxa de difusão do Mn, favorecendo a formação de uma camada mais porosa na qual a atividade de O_2 diminui lentamente, corroborando com os padrões de DRX da camada de óxido formada na superfície deste material durante o processo de oxidação (Figura 4.19), que revelam a presença de picos correspondentes ao espinélio de MnCr_2O_4 somente após 10 h de oxidação.

Embora o acentuado empobrecimento de Mn abaixo da camada de óxido diminua a atividade deste elemento, o Mn continua a oxidar lentamente e sua taxa de difusão no espinélio de MnCr_2O_4 é uma ordem de magnitude menor daquela na camada de MnO [116]. Deste modo, parte dos cátions de Mn se difundem através do espinélio aumentando ainda mais a espessura da camada de Mn_2O_3 , corroborando com os difratogramas de DRX (Figuras 4.16, 4.17, 4.18

e 4.19) que mostram um aumento na intensidade dos picos de Mn_2O_3 com o prolongamento do tempo de oxidação. Adicionalmente, o espessamento da camada de Mn_2O_3 diminui a atividade de oxigênio promovendo a formação de uma camada intermediária de Mn_3O_4 [5, 117].

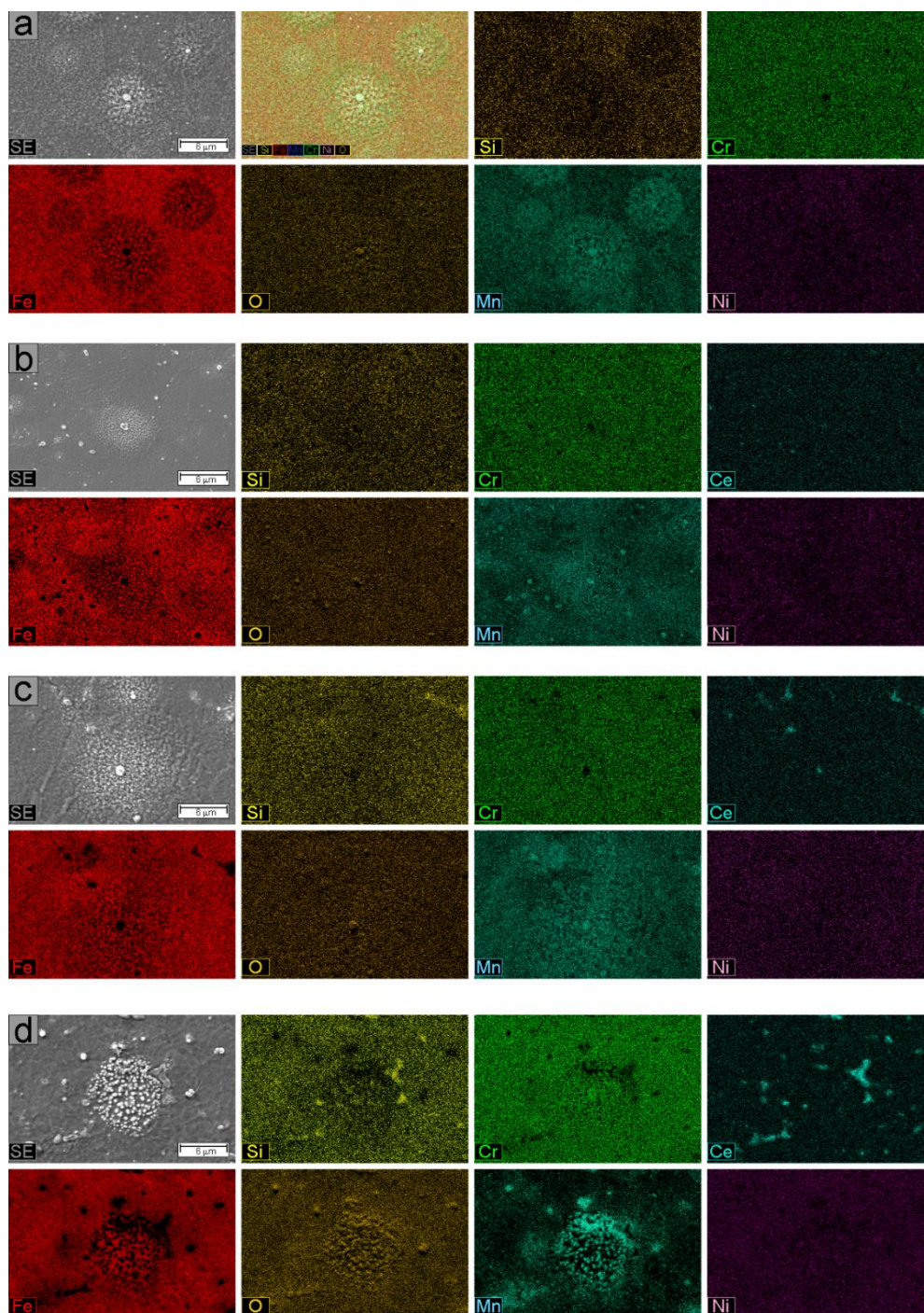


Figura 4.25 Imagens de MEV (SE) e correspondentes mapeamentos elementos da liga A (a), liga B (b), liga C (c) e liga D (d) após 1 h de oxidação.

5. CONCLUSÕES

1. A adição de Ce na liga promove uma diminuição no tamanho de grão e a formação tanto de inclusões de óxido contendo Ce como também de partículas de fase secundárias.
2. A fração volumétrica de martensita- ϵ térmica diminui com o aumento do teor de Ce na liga.
3. A temperatura de M_I aumenta com a adição de Ce na liga para valores muito acima da temperatura ambiente.
4. O EMF aumenta com adições de Ce na liga de 0,18 e 0,42% em peso. Entretanto, a adição de 0,96% em peso de Ce promove uma degradação do EMF.
5. A resistência à oxidação da liga testada aumenta significativamente com o aumento do teor de Ce em até 0,42% em peso. Por outro lado, a adição de 0,96% em peso de Ce diminui relativamente a resistência à oxidação do material.
6. O comportamento de oxidação das ligas contendo 0,18 e 0,42% em peso de Ce durante exposição a 800 °C por até 120 h, obedece a restrita lei parabólica, enquanto que na liga sem adição de Ce e na liga com a adição de 0,96% em peso de Ce a restrita lei parabólica não é observada.
7. Após 120 h de oxidação, a camada de óxido formada na superfície dos materiais estudados consiste essencialmente de óxidos de Mn (camada mais externa de Mn_2O_3 , camada intermediária de Mn_3O_4 e camada interna de $MnCr_2O_4$). Além disso, a oxidação seletiva deste elemento promove a formação de uma camada empobrecida de Mn abaixo da

camada de óxido, causando uma transformação de fase de austenita para ferrita.

8. A nucleação do óxido na superfície dos materiais estudados ocorre preferencialmente em inclusões de MnS na liga sem adição de Ce, como também em inclusões de óxidos contendo Ce nas ligas onde este elemento foi adicionado.
9. A oxidação das inclusões de MnS presentes na liga sem adição de Ce promove a formação de bolhas e trincas na camada de óxido formada durante o processo de oxidação.
10. A adição de Ce na liga diminui as inclusões de MnS promovendo a formação de uma camada de óxido mais compacta e um aumento da resistência à oxidação do material. Entretanto, a adição de 0,96% em peso de Ce aumenta a quantidade de inclusões de óxido contendo Ce que aceleram a difusão do Mn para a camada de óxido, levando à formação de uma camada de óxido menos protetora.
11. Dentre as adições de Ce realizadas no aço inoxidável Fe-13,50Mn-3,98Si-9,54Cr-4,51Ni com EMF, os resultados obtidos indicam que as adições de Ce de 0,18 e 0,42% em peso são favoráveis tanto para a melhoria do EMF quanto para o aumento da resistência à oxidação.

6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterizar a composição química do óxido formado na superfície dos materiais estudados durante o processo de oxidação por até 120 h por meio de análise de XPS.
2. Avaliar a influência de recobrimentos de óxido de Ce no comportamento de oxidação do aço inoxidável Fe-13,50Mn-3,98Si-9,54Cr-4,51Ni com EMF.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COL, A.; PARRY, V.; PASCAL, C. Oxidation of a Fe–18Cr–8Ni austenitic stainless steel at 850 °C in O₂: Microstructure evolution during breakaway oxidation. **Corrosion Science**, v. 114, p. 17–27, 2017.
- [2] PADILHA, A. F.; RIOS P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, p. 325–327, 2002.
- [3] HUNTZ, A. M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SÉVÉRAC, C.; HERBST, M.; RESENDE, F. C. T.; SABIONI, A. C. S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. **Materials Science Engineering A**, v. 447, p. 266–276, 2007.
- [4] SILVA, R.; BARONI, L. F. S.; SILVA, M. B. R.; AFONSO, C. R. M.; KURI, S. E.; DELLA ROVERE, C. A. Effect of thermal aging at 475 °C on the properties of lean duplex stainless steel 2101. **Materials Characterization**, v. 114, p. 211–217, 2016.
- [5] MA, R.; PENG, H.; WEN, Y.; ZHANG, L.; ZHAO, K. Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. **Corrosion Science**, v. 66, p. 269–277, 2013.
- [6] ZHANG, L.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; XU, J.; LI, J. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1522–1528, 2009.
- [7] LI, X.; SHU, J.; CHEN, L.; BI, H. Effect of cerium on high-temperature oxidation resistance of 00Cr17NbTi ferritic stainless steel. **Acta Metallurgica Sinica**, v. 27, p. 501–507, 2014.
- [8] SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A.-M.; LUZ, E. C.; MANTEL, M.; HAUT, C. Comparative study of high temperature oxidation behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. **Materials Research**, v. 6, p. 179–185, 2003.
- [9] YUAN, X.; YAO, Y.; CHEN, L. High-temperature oxidation behavior of a high manganese austenitic steel Fe–25Mn–3Cr–3Al–0.3C–0.01N. **Acta Metallurgica Sinica**, v. 27, p. 401–406, 2014.

- [10] SHALABY, H. M. Failure investigation of 321 stainless steel pipe to flange weld joint. **Engineering Failure Analysis**, v. 80, p. 290–298, 2017.
- [11] DELLA ROVERE, C. A.; SILVA, R.; HAMMER, P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Corrosion Behavior of Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co Shape Memory Stainless Steel in Highly Oxidizing Medium. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 669–674, 2016.
- [12] LIN, H. C.; LIN, K. M.; LIN, C. S.; OUYANG, T. M. The corrosion behavior of Fe-based shape memory alloys. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2013–2026, 2002.
- [13] BU, D.; PENG, H.; WEN, Y.; LI, N. Influence of ageing on wear resistance of an Fe–Mn–Si–Cr–Ni–Ti–C shape memory alloy. **Materials & Design**, v. 32, p. 2969–2973, 2011.
- [14] DAI, P.; ZHOU, L. Investigation on the connecting strength of Fe-Mn-Si-C shape memory alloy pipe coupling. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 3441–3443, 2006.
- [15] LI, J. C.; LÜ, X. X.; JIANG, Q. Shape Memory Effects in an Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni Alloy for Joining Pipe. **ISIJ International**, v. 40, p. 1124–1126, 2000.
- [16] LA ROCA, P.; BARUJ, A.; SADE, M. Shape-memory effect and pseudoelasticity in Fe–Mn-Based Alloys. **Shape Memory and Superelasticity**, v. 3, p. 37–48, 2017.
- [17] JACKSON, C. M.; WAGNER, C. M.; WASILEWSKI, R. J. 55-NITINOL - The alloy with a memory: its physical metallurgy, properties, and applications. NASA-SP 5110.
- [18] KAJIWARA, S. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 273–275, p. 67–88, 1999.
- [19] SATO, A.; CHISHIMA, E.; SOMA, K.; MORI, T. Shape memory effect in $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v. 30, p. 1177–1183, 1982.

- [20] HSU, T. Y.; ZUYAO, X. Martensitic transformation in Fe-Mn-Si based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273–275, p. 494–497, 1999.
- [21] INAGAKI, H. Shape memory effect of Fe-14% Mn-6% Si-9% Cr-6% Ni alloy polycrystals. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 83, p. 90–96, 1992.
- [22] COTES, S. M.; GUILLERMET, A. F.; SADE, M. Fcc/Hcp martensitic transformation in the Fe-Mn system: Part II. Driving force and thermodynamics of the nucleation process. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, p. 83–91, 2004.
- [23] FUJITA, H.; UEDA, S. Stacking faults and f.c.c. (γ) \rightarrow h.c.p. (ϵ) transformation in γ -type stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 20, p. 759–767, 1972.
- [24] SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. **Physical Metallurgy and Advanced Materials**, Elsevier, 2007. 672 p.
- [25] BRACKE, L.; MERTENS, G.; PENNING, J.; DE COOMAN, B. C.; LIEBEHERR, M.; AKDUT, N. Influence of phase transformations on the mechanical properties of high-strength austenitic Fe-Mn-Cr steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 307–317, 2006.
- [26] GU, Q.; VAN HUMBEECK, J.; DELAEY, L. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys, **Le J. Phys. IV**, v. 4, p. C3-135-C3-144, 1994.
- [27] OTUBO, J.; MEI, P. R.; KOSHIMIZU, S.; SHINOHARA, A. H.; SUZUKI, C. K. Relationship between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in stainless Fe-based shape memory alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 273–275, p. 533–537, 1999.
- [28] NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. Editado por Morris E. Fine, M. Meshii, C. M. Wayman. 1^aed. New York: Academic Press, 1978.
- [29] KOYAMA, M.; SAWAGUCHI, T.; TSUZAKI, K. Si content dependence on shape memory and tensile properties in Fe–Mn–Si–C alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 528, p. 2882–2888, 2011.

- [30] SATO, A.; YAMAJI, Y.; MORI, T. Physical properties controlling shape memory effect in Fe Mn Si alloys. **Acta Metallurgica**, v. 34, p. 287–294, 1986.
- [31] MAJI, B. C.; KRISHNAN GOUTHAMA, M.; RAY, R. K. Role of Si in Improving the Shape Recovery of FeMnSiCrNi Shape Memory Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, p. 2153–2165, 2011.
- [32] OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- [33] DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J. KURI, S. E. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. **Corrosion Science**, v. 57, p. 154–161, 2012.
- [34] DELLA ROVERE, C. A. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [35] JIANG, B.; XU, K.; QI, X.; ZHOU, W. Effects of cobalt content on martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys. **Journal of Physics IV**, v. 112, p. 393–396, 2003.
- [36] HUANG, X.; CHEN, S.; HSU, T. Y.; ZUYAO, X. Corrosion behavior of Fe₂₅Mn₆Si₅Cr shape memory alloys modified with rare earth in a NaCl solution. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 6857–6859, 2004.
- [37] RONG, L. J.; PING, D. H.; LI, Y. Y.; SHI, C. X. Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloy by Cr and Ni addition. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 32, p. 1905–1909, 1995.
- [38] OTSUKA, H.; YAMADA, H.; MARUYAMA, T.; TANAHASHI, H.; MATSUDA, S.; MURAKAMI, M. Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v. 30, p. 674–679, 1990.

- [39] BALO, Ş. N.; YAKUPHANOGLU, F. The effects of Cr on isothermal oxidation behavior of Fe-30Mn-6Si alloy. **Thermochimica Acta**, v. 560, p. 43–46, 2013.
- [40] DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Corrosion behavior of shape memory stainless steel in acid media. **Journal Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5376–5380, 2011.
- [41] DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 668–673, 2012.
- [42] FUSTER, V.; DRUKER, A. V.; BARUJ, A.; MALARRÍA, J.; BOLMARO, R. Characterization of phases in an Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy processed by different thermomechanical methods, **Materials Characterization**, v. 109, p. 128–137, 2015.
- [43] MALAFAIA, A. M. S.; OLIVEIRA, M. F. Anomalous cyclic oxidation behaviour of a Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v. 119, p. 112–117, 2017.
- [44] SOUZA, V. F.; ARAÚJO, A. J.; SANTOS, J. L. N.; DELLA ROVERE, C. A.; MALAFAIA, A. M. S. Kinetics oxidation and characterization of cyclically oxidized layers at high temperatures for FeMnSiCrNiCe and FeSiCrNi alloys. **Materials Research**, 2017.
- [45] STOTT, F. H.; WEI, F. I.; ENAHORO, C. A. The influence of manganese on the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys. **Materials and Corrosion**, v. 40, p. 198–205, 1989.
- [46] ISSARTEL, C.; BUSCAIL, H.; CAUDRON, E.; CUEFF, R.; RIFFARD, F.; PERRIER, S.; JACQUET, P.; LAMBERTIN, M. Influence of nitridation on the oxidation of a 304 steel at 800 °C. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2191–2201, 2004.
- [47] ZHOU, W.; JIANG, B.; QI, X.; HSU, T. Y. The influence of rare earth element on shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. **Scripta Materialia**, v.

- 39, p. 1483–1487, 1998.
- [48] HUANG, X.; Lei, Y.; HUANG, B.; CHEN, S.; HSU, T. Y. Effect of rare-earth addition on the shape memory behavior of a FeMnSiCr alloy. **Materials Letters**, v. 57, p. 2787–2791, 2003.
- [49] ZHAO, C.; LIANG, G.; LI, C.; JIN, Z. Influence of cerium, titanium and nitrogen on shape memory effect of Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys. **Scripta Materialia**, v. 38, p. 1163–1168, 1998.
- [50] LIN, K. M.; CHEN, J. H.; LIN, C. C.; LIU, C. H.; LIN, H. C. Optimization of shape-memory effect in Fe-Mn-Si-Cr-Re shape-memory alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, p. 2327–2332, 2014.
- [51] LI, H.; DUNNE, D.; KENNON, N. Factors influencing shape memory effect and phase transformation behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273–275, p. 517–523, 1999.
- [52] WHITTLE, D. P.; STRINGER, J. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive Elements or Oxide dispersions. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 295, p. 309–329, 1980.
- [53] NASCIMENTO, F. C. **Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [54] Trindade, V. B.; Krupp, U.; Hanjari, B. Z.; Yang, S.; Christ, H. J. Effect of alloy grain size on the high-temperature oxidation behavior of the austenitic steel TP 347. **Materials Research**, v. 8, p. 371–375, 2005.
- [55] KHANNA, A. S. **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. Delhi: ASM International, 2004. 325 p.
- [56] JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2^aed. Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc, 1996.

- [57] REVIE, R. W. **Uhlig's corrosion handbook**. 3^ªed. John Wiley & Sons, 2011.
- [58] ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000. p 221–265.
- [59] COCCIA LECIS, G.; LENARDI, C.; SABATINI, A. The effect of Mn-depleted surface layer on the corrosion resistance of shape memory Fe-Mn-Si-Cr alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, p. 1219–1222, 1997.
- [60] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2^ªed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [61] SILVA, R.; VACCHI, G. S.; SANTOS, I. G. R.; SOUSA MALAFAIA, A. M.; KUGELMEIER, C. L.; MENDES FILHO, A. A.; PASCAL, C.; SORDI, V. L.; ROVERE, C. A. D. Insights into high-temperature oxidation of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steels and its relationship to alloy chemical composition. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108269, 2019.
- [62] SILVA, R.; ARANA, C.; SOUSA MALAFAIA, A. M.; MENDES FILHO, A. A.; PASCAL, C.; OTUBO, J.; SORDI, V. L.; ROVERE, C. A. D. Microstructure and surface oxidation behavior of an austenitic Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co shape memory stainless steel at 800 °C in air. **Corrosion Science**, v. 158, p. 108103, 2019.
- [63] JIAO, Y.; ZHANG, H.; WEN, Y. Influence of temperature on the oxidation behaviour of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. **Oxidation of Metals**, v. 92, p. 109–121, 2019.
- [64] BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the High temperature oxidation of metals**. 2^ªed. New York: Cambridge University Press, 2006. 198 p.
- [65] RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus Editora Ltda. 1997.
- [66] SAITO, Y. Effects of rare earth elements on the high temperature oxidation of heat-resisting alloys. **Studies In Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 227–262,

- 1989.
- [67] TALBOT, D. **Corrosion science and technology**. Boca Raton: CRC Press LLC, 1997. 406 p.
- [68] KOSSOWSKY, R.; SINGHAL, S. C. **Surface Engineering: Surface modification of materials**. Springer, 1994. 765 p.
- [69] SOUSA MALAFAIA, A. M.; LATU-ROMAIN, L.; WOUTERS, Y. High temperature oxidation resistance improvement in an FeMnSiCrNi alloy by Mn-depletion under vacuum annealing. **Materials Letters**, v. 241, p. 164–167, 2019.
- [70] FERNANDEZ, V. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. **Resources Policy**, v. 53, p. 26–45, 2017.
- [71] GSCHNEIDNER, K. A. Rare earths the fraternal fifteen - serie understanding the atom. **U.S. Atomic Energy Commission**, 1970.
- [72] HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. **Developments in Geochemistry**, v. 2, p. 1–32, 1984.
- [73] HANCOCK, P.; HURST R. C. The mechanical properties and breakdown of surface oxide films at elevated temperatures. **Advances in Corrosion Science and Technology**, p. 1–84, 1974.
- [74] RHYS-JONES, T. N.; GRABKE, H. J.; KUDIELKA, H. The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys. **Corrosion Science**, v. 27, p. 49–73, 1987.
- [75] MOON, D. P. Role of reactive elements in alloy protection. **Materials Science Technology**, v. 5, p. 754–764, 1989.
- [76] CHEVALIER, S. What did we learn on the reactive element effect in chromia scale since Pfeil's patent?. **Materials and Corrosion**, v. 65, p. 109–115, 2014.
- [77] HUNTZ, A. M. Influence of active elements on the oxidation mechanism of M Cr Al alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 87, p. 251–260, 1987.

- [78] JEDLIŃSKI, J.; BENNETT, M. J.; EVANS, H. E. Experimental data on the spallation of protective oxide scales: a brief literature survey. **Materials at High Temperatures**, v. 12, p. 169–175, 1994.
- [79] HUSSEY, R. J.; GRAHAM, M. J. The influence of reactive-element coatings on the high-temperature oxidation of pure-Cr and high-Cr-content alloys. **Oxidation of Metals**, v. 45, p. 349–374, 1996.
- [80] STRAWBRIDGE, A.; HOU, P. Y. The role of reactive elements in oxide scale adhesion. **Materials at High Temperatures**, v. 12, p. 177–181.
- [81] HUSSEY, R. J.; PAPAIOCOVOU, P.; SHEN, J.; MITCHELL, D. F.; GRAHAM, M. J. The effect of ceria coatings on the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 120–121, p. 147–151, 1989.
- [82] RAPP, R. A. The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusing scales. **Metallurgical Transactions B**, v. 15, p. 195–212, 1984.
- [83] PIERAGGI, B. Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 2844, 1993.
- [84] HOU, P. Y.; STRINGER, J. The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys. **Materials Science Engineering**, v. 87, p. 295–302, 1987.
- [85] ROY, S. K.; SEAL, S.; BOSE, S. K.; CAILLET, M. Effect of superficially applied cerium oxide coating on the non-isothermal oxidation of AISI321 grade stainless steel. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, p. 249–251, 1993.
- [86] SMEGGIL, J. G. Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence. **Materials Science and Engineering**, v. 87, p. 261–265, 1987.
- [87] PRZYBYLSKI, K. Grain Boundary Segregation of Yttrium in Chromia Scales. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, p. 509, 1988.

- [88] PAPAIACOVOU, P.; HUSSEY, R. J.; MITCHELL, D. F.; GRAHAM, M. J. The effect of CeO₂ coatings on the oxidation behaviour of Fe-20Cr alloys in O₂ at 1173 K. **Corrosion Science**, v. 30, p. 451–460, 1990.
- [89] LIU, T.; ZHENG, K.; WANG, J.; LIN, Y.; ZHENG, Z.; LONG, J. Effect of Ce on oxidation behaviour and microstructure evolution of a nickel-saving austenitic heat-resistant cast steel. **Corrosion Science**, p. 108423, 2019.
- [90] RHYS-JONES, T. N.; GRABKE, H. J. Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe–Cr alloys. **Materials Science and Technology**, v. 4, p. 446–454, 1988.
- [91] GAO, J.; FU, P.; LIU, H.; LI, D. Effects of rare earth on the microstructure and impact toughness of H13 steel. **Metals**, v. 5, p. 383–394, 2015.
- [92] PASCAL, C.; PARRY, V.; FEDOROVA, E.; BRACCINI, M.; CHEMELLE, P.; MEYER, N.; OQUAB, D.; MONCEAU, D.; WOUTERS, Y.; MANTEL, M. Breakaway oxidation of austenitic stainless steels induced by alloyed sulphur. **Corrosion Science**, v. 93, p. 100–108, 2015.
- [93] MAJI, B. C.; KRISHNAN, M.; VERMA, A.; BASU, R.; SAMAJDAR, I.; RAY, R. K. Effect of pre-straining on the shape recovery of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, p. 639–655, 2015.
- [94] YANG, J. H.; CHEN, H.; WAYMAN, C. M. Development of Fe-based shape memory alloys associated with face-centered cubic-hexagonal close-packed martensitic transformations: Part I. shape memory behavior. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 23, p. 1431–1437, 1992.
- [95] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. E112-13: Standard test methods for determining average grain size.
- [96] STANFORD, N.; DUNNE, D. P.; MONAGHAN, B. J. Austenite stability in Fe–Mn– Si-based shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, p. 107–115, 2007.
- [97] Thermo-Calc Software AB, TCFE7: TCS Steels/Fe-alloys Database, Version 7.0, Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden, 2012.

- [98] Thermo-Calc Software AB, Thermo-Calc, Version 4.1, Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden, 2014.
- [99] ANDERSSON, J. O.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L.; SHI, P. F.; SUNDMAN, B. ThermoCalc and DICTRA, Computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, p. 273-312, 2002.
- [100] THERMO-CALC Software, Base de dados TCFE9: TCS Steels/Fe-alloys, (acessado em junho de 2019).
- [101] KÄFER, K. A.; BERNARDI, H. H.; SANTOS, O. S.; OTUBO, L.; LIMA, N. B.; OTUBO, J. The Influence of microstructure and mechanical resistance on the shape memory of ecae processed stainless Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co steel, **Materials Research**, v. 21, 2018.
- [102] ANDRADE, E. C.; BERNARDI, H. H.; OTUBO, J. Microstructural evaluation on shape recovery in stainless Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co SMA processed by wire drawing, **Materials Research**, v. 17, p. 583–587, 2014.
- [103] BUSCAIL, H.; LARPIN, J. P. The influence of ceria surface additions on manganese oxidation at high temperatures, **Oxidation of Metals**, v. 43, p. 237–261, 1995.
- [104] WILD, R. K. High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure. **Corrosion Science**, v. 17, p. 87–104, 1977.
- [105] DOUGLASS, D. L.; RIZZO-ASSUNCAO, F. The oxidation of Fe-19.6Cr15.1Mn stainless steel. **Oxidation of Metals**, v. 29, p. 271–287, 1988.
- [106] DOUGLASS, D. L.; GESMUNDO, F.; ASMUNDIS, C. The air oxidation of an austenitic Fe-Mn-Cr stainless steel for fusion-reactor applications. **Oxidation of Metals**, v. 25, p. 235–268, 1986.
- [107] TÖPFER, J.; AGGARWAL, S.; R. DIECKMANN, R. Point defects and cation tracer diffusion in $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{-}\delta\text{O}_4$ spinels. **Solid State Ionics**, v. 81, p. 251–266, 1995.
- [108] Adachi, T.; Meier, G. H. Oxidation of iron-silicon alloys. **Oxidation of**

- Metals**, v. 27, p. 347–366, 1987.
- [109] HUNTZ, A. M.; BAGUE, V.; BEAUPLÉ, G.; HAUT, C.; SÉVÉRAC, C.; LECOUR, P.; LONGAYGUE, X.; ROPITAL, F. Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels. **Applied Surface Science**, v. 207, p. 255–275, 2003.
- [110] WHEELER D. W. Kinetics and mechanism of the oxidation of cerium in air at ambient temperature. **Corrosion Science**, v. 111, p. 52–60, 2016.
- [111] FUNKENBUSCH, A. W.; SMEGGIL, J. G.; BORNSTEIN, N. S. Reactive element-sulfur interaction and oxide scale adherence. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, p. 1164–1166, 1985.
- [112] QU, Y.; XING, J.; ZHI, X.; PENG, J.; FU, H. Effect of cerium on the as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron. **Materials Letters**, v. 62, p. 3024–3027, 2008.
- [113] WOOD, G. C. High-temperature oxidation of alloys. **Oxidation of Metals**, v. 2, p. 11–57, 1970.
- [114] GOLIKOV, Y. V.; BALAKIREV, V. F. Phase equilibrium diagram of the system Mn Cr O. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 71, p. 562–565, 1987.
- [115] PASCAL, C.; BRACCINI, M.; PARRY, V.; FEDOROVA, E.; MANTEL, M.; OQUAB, D.; MONCEAU, D. Relation between microstructure induced by oxidation and room-temperature mechanical properties of the thermally grown oxide scales on austenitic stainless steels. **Materials Characterization**, v. 127, p. 161–170, 2017.
- [116] GILEWICZ-WOLTER, J.; DUDAŁA, J.; ŻUREK, Z.; HOMA, M.; J. LIS, WOLTER, M. Diffusion of chromium, manganese, and iron in MnCr₂O₄ spinel. **Journal Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, p. 561–564, 2005.
- [117] ŠALAK, A.; SELECKÁ, M. Thermodynamic Conditions for the Mn–O System in Sintering of Manganese Steels, in Manganese in Powder Metallurgy Steels. **Cambridge International Science**, p. 5–21, 2012.