UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ARTUR MARIANO DE SOUSA MALAFAIA

Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas
fundidas de baixo custo

São Carlos
2013

ARTUR MARIANO DE SOUSA MALAFAIA

**Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas
fundidas de baixo custo**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, para a obtenção do
título de Doutor em Ciências e Engenharia de
Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Versão Corrigida
(versão original na Escola de Engenharia de São Carlos)

**São Carlos
2013**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M236o Malafaia, Artur Mariano de Sousa
Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas
ferrosas fundidas de baixo custo / Artur Mariano de
Sousa Malafaia; orientador Marcelo Falcão Oliveira. São
Carlos, 2013.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Oxidação cíclica. 2. Ligas ferrosas. 3. Baixo
custo. 4. Cinética. 5. Caracterização. 6. FeMnSiCrNi.
7. Fe3Al. 8. Aço HH. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **ARTUR MARIANO DE SOUSA MALAFAIA**.

Título da tese: "Oxidação Cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo".

Data da defesa: 25/10/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Sebastião Elias Kuri**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Profa. Dra. **Célia Marina de Alvarenga Freire**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

Profa. Associada **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de
Materias:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Embora pouco ajude nos temas, dedico essa tese ao encontro humano, à solidariedade, à amizade e ao diálogo, pois acredito que daí provenha mais progresso que de qualquer avanço científico.

AGRADECIMENTOS

Após quase cinco anos de trabalho são inúmeras as pessoas que merecem um agradecimento, e dessa maneira procurarei não citar muitos, para não ser injusto. Talvez se torne mais fácil buscando as lembranças dos muitos lugares que fazem parte desse trabalho. Partindo da casa, agradeço a toda a minha família, meu pai, minha mãe, meus irmãos, meus avôs in memoriam, minhas avós, meus tios e tias, primos e primas, por sempre incentivarem que eu continuasse a estudar e por sempre serem atenciosos e entenderem os momentos de maior ausência. Ainda no local casa, afinal não vivi neste tempo com a família, agradeço a minha namorada, que muito me apoiou nestes anos, com carinho, amor e amizade, e por fim, todos os companheiros de moradia nesses longos anos em São Carlos e também aqueles com quem convivi em Barcelona, por me proporcionarem sempre bons ambientes.

Barcelona lembra universidade e o período de doutorado sanduíche, partindo então para o meio acadêmico devo agradecer os professores envolvidos, mas também todos os que possibilitam o trabalho nesses grandes centros de pesquisa. Desde os setores administrativos, de serviços de limpeza, alimentação, biblioteca, esportes, que permitem um ambiente propício à pesquisa, até os setores mais técnicos, onde se executam os trabalhos. Seriam inúmeras as pessoas, mas não posso deixar de agradecer ao meu orientador por toda a atenção e disponibilidade.

Outro local que remete a Barcelona é a Comunidade de Sant'Egidio, movimento a quem devo agradecer por todas as pessoas que conheci e todos os amigos que fiz, apesar de ser um movimento também tem sido uma casa. E por falar em amigos, estes nem sempre remetem a um local, tem alguns que são de algum tempo, outros de alguma atividade, mas agradeço por estar todo esse tempo sempre em contato com bons amigos, sejam da graduação, do departamento, da educação física da UFSCar, dos passeios, de Caraguatatuba, e por aí vai. As amizades sem dúvida foram determinantes e fundamentais nestes anos.

Outro local a se agradecer são as instituições, pelos financiamentos e apoios. Agradeço ao CNPq pela bolsa, ao MIB pela parceria e infraestrutura disponibilizada, e também pela amizade. Agradeço ao programa Erasmus pela bolsa de doutorado sanduíche e às universidades USP e UPC. E por último a nova casa, UFSJ.

Por fim, agradeço a Deus por preencher esses anos com muitos momentos de alegria, e pela saúde e harmonia necessárias para conclusão desse trabalho.

*“o ouro e a prata ... utilizam-no
em objetos, estimando-os apenas
pelo valor que a natureza lhes
confere, considerando-os muito
inferiores em valor ao ferro, tão
necessário ao homem ... A
natureza não deu ao ouro e à
prata virtude, cuja falta tenha
inconvenientes para o homem, e
foi a loucura humana que lhes
deu tão grande valor”*

Thomas More (em A Utopia)

RESUMO

MALAFIA, A.M.S. (2013). **Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo**. 146p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

A oxidação cíclica é um fenômeno que pode trazer problemas a diversas indústrias e, apesar de estudada em grande medida para materiais de alto desempenho, como superligas, pesquisas em materiais menos nobres são incipientes. Essa tese teve como objetivo investigar as propriedades de oxidação cíclica de materiais ferrosos de baixo custo e compará-las com as do aço inoxidável fundido ASTM A 297 – grau HH modificado. A motivação surgiu de uma análise de falha de componente feito com aço HH e da possibilidade de pesquisar materiais com melhor relação custo-benefício em aplicações onde a principal solicitação seja a de resistência à oxidação cíclica. Seis ligas ferrosas com teores de cromo e níquel menores que o do aço HH, ou sem esses elementos, compuseram o estudo. Nestas ligas, os elementos silício e alumínio (1 liga) foram utilizados como alternativa para resistir à oxidação. As composições das ligas (% em peso) foram aproximadamente Fe-15Al-1,1C, Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, Fe-5Si-5Cr-V-C, Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C, além do aço HH modificado (HH-mod). Foram realizados ensaios de oxidação cíclica nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C e ensaios de dureza, tração e impacto. As ligas mostraram fragilidade, com exceção das ligas com alto teor de manganês que superaram o aço HH-mod em tenacidade. Em oxidação cíclica, as ligas apresentaram boa resistência, com taxas de variação de massa pequenas ou moderadas, e quando houve destacamento, este foi menor que o apresentado pelo aço HH-mod. Camadas oxidadas foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX). Foi possível verificar a formação de óxidos protetores de Si, Cr ou Al, mas também de Fe, Cu e principalmente Mn. Por fim, a determinação das cinéticas de ganho de massa e destacamento mostrou que apesar de algumas ligas apresentarem k_p maiores que os do aço HH-mod, todas sofreram menores destacamentos, o que ocorreu para o aço HH-mod nas três temperaturas, devido à diferença entre coeficientes de expansão térmica da matriz austenítica e dos óxidos. Dentre as demais ligas, Fe-15Al-1,1C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C não sofreram destacamentos e apresentaram baixo ganho de massa, devido às finas camadas de óxido e assim apresentando os melhores resultados.

Palavras-Chaves: Oxidação cíclica. Ligas ferrosas. Baixo custo. Cinética. Caracterização. FeMnSiCrNi. Fe₃Al. Aço HH.

ABSTRACT

MALAFIA, A.M.S. (2013). **Cyclic oxidation of low cost iron-based cast alloys in high temperature.** 146p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

The cyclic oxidation phenomenon can cause problems to several industries. Although studied in high performance materials, as superalloys, researches on less noble materials are incipient. The aim of this thesis was investigate the cyclic oxidation properties of low cost iron-based alloys and compare them with a cast stainless steel ASTM A 297 –HH modified grade. The motivation was a failure analysis on a component made of HH and the possibility of research materials with a better cost-benefit ratio for applications where the main solicitation is the cyclic oxidation resistance. Six alloys with less chromium and nickel amount than HH steel, or without these elements, constituted the study. In these alloys, silicon and aluminum (1 alloy) were used to improve the oxidation resistance. The alloy compositions (weight %) were nearly Fe-15Al-1,1C, Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, Fe-5Si-5Cr-V-C, Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C and Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C, and the HH steel modified (HH-mod). Cyclic oxidation tests were performed at 800, 900 and 1000 °C and also hardness, impact and tensile tests. The alloys studied presented brittleness, and only the high Mn alloys had better mechanical properties than HH-mod steel. The alloys presented good results on cyclic oxidation, with low or moderate oxidation rates and when suffering spallation, it was less than HH-mod steel. Oxidized scales were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-Ray diffraction (XRD). The formation of protective oxide of Si, Cr or Al was noticed, but also Fe, Cu and Mn oxides were found. Finally, the mass gain and spallation kinetics was determined, and spite the fact of some alloys having higher k_p values than HH-mod, no alloys suffered more spallation than HH steel. The austenitic matrix was considered the responsible of this behavior in all temperatures, due to the high thermal expansion coefficient compared with oxides. The better results were found to Fe-15Al-1,1C and Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C alloy, with low mass gain and without spalling, on account of the thin oxide scales formed.

Palavras-Chaves: Cyclic oxidation. Iron-based alloys. Low-cost. Kinetic. Characterization. FeMnSiCrNi. Fe₃Al. HH steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Ellingham de óxidos	28
Figura 2 – Mecanismos de formação de óxidos	29
Figura 3 – Transporte de íons durante oxidação	30
Figura 4 – Formação de camadas oxidadas em ligas bifásicas.....	32
Figura 5 – Comportamentos possíveis em oxidação cíclica.....	36
Figura 6 – Diagrama de formação de óxidos de Fe em função da temperatura e % em peso de oxigênio.	40
Figura 7 – Efeito de elementos de liga na resistência à oxidação de aços inoxidáveis.	41
Figura 8 – Comparação do custo de matéria-prima para preparação das cargas metálicas.....	74
Figura 9 – Análise micrográfica dos materiais estudados.	75
Figura 10 – Microestrutura das ligas estudadas em maior aumento.	77
Figura 11 – Comparação entre os modos de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração: na temperatura ambiente como fundido (a), tratado termicamente (b), e a 600 °C (c).	85
Figura 12 – Comparação entre os modos de fratura das amostras ensaiadas em impacto: na temperatura ambiente como fundido (a), tratado termicamente (b), e à 600 °C (c).....	86
Figura 13 – Variação de massa pela área superficial em ensaio de oxidação quase-isotérmica a 800 °C.....	87
Figura 14 – Variação de massa pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 800 °C.	89
Figura 15 – Variação de massa pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 900 °C.	89
Figura 16 – Variação de massa pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 1000 °C.	90
Figura 17 – MEV e EDX de seção transversal do aço HH-mod mostrando a camada de óxidos formada a 800 °C.....	91
Figura 18 – MEV e EDX de detalhe da camada oxidada a 800 °C para o aço HH-mod.	92
Figura 19 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C em aço HH-mod.....	93
Figura 20 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C em aço HH-mod.....	93
Figura 21 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C em aço HH-mod.....	94
Figura 22 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material HH-mod.	94
Figura 23 – Análise de destacamento auxiliada pelo software WinCOSP para o aço HH-mod. (a) 800 °C e (b) 900 °C.	95

Figura 24 – MEV e EDX de seção transversal da camada oxidada na liga Fe-15Al-1,1C ensaiado a 800 °C.	97
Figura 25 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-15Al-1,1C.	98
Figura 26 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-15Al-1,1C.	98
Figura 27 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-15Al-1,1C.	98
Figura 28 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para a liga Fe-15Al-1,1C.	100
Figura 29 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para a liga Fe-15Al-1,1C a 900 °C.	100
Figura 30 – MEV e EDX da camada oxidada ciclicamente a 800 °C para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	103
Figura 31 – Detalhe da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	104
Figura 32 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	105
Figura 33 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	105
Figura 34 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	106
Figura 35 – Topografia da camada oxidada que sugere formação de espinélios.	106
Figura 36 – Dados experimentais da oxidação cíclica para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	107
Figura 37 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	108
Figura 38 – MEV da camada oxidada no material Fe-5Si-5Cr-V-C após ensaio a 800 °C.	109
Figura 39 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.	110
Figura 40 – Detalhe de defeito na camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.	111
Figura 41 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.	112
Figura 42 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.	112
Figura 43 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-5Si-5Cr-V-C.	113
Figura 44 – Análise das curvas calculadas e de perdas de massa através do software WinCOSP.	114
Figura 45 – MEV da camada oxidada após ensaio a 800 °C para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	115

Figura 46 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	116
Figura 47 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	117
Figura 48 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	117
Figura 49 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	117
Figura 50 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	118
Figura 51 – MEV da camada oxidada e da zona empobrecida em manganês para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C após oxidação a 800 °C.	120
Figura 52 – MEV e EDX da camada oxidada para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C oxidado a 800 °C.	120
Figura 53 – EDX de linhas mostrando a camada oxidada e a região empobrecida em manganês e cromo: (a) Foto MEV, (b) ferro, (c) manganês, (d) cromo, (e) oxigênio e (f) silício.	121
Figura 54 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.	122
Figura 55 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.	122
Figura 56 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.	122
Figura 57 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.	123
Figura 58 – Curvas simuladas considerando valores de K_p e Q_0 para a liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C utilizando o software WinCOSP.	124
Figura 59 – MEV da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.	126
Figura 60 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.	126
Figura 61 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.	127
Figura 62 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.	127
Figura 63 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.	128
Figura 64 – Curvas geradas pelo software WinCOSP através dos valores de k_p e Q_0	129
Figura 65 – Valores de k_p para todos os materiais nas três temperaturas de ensaio.	131
Figura 66 – Valores de Δm_m para todos os materiais nas três temperaturas de ensaio.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química nominal do aço HH.	45
Tabela 2 – Composição nominal das ligas (% em peso).	57
Tabela 3 – Preço das matérias-primas, em R\$ por quilo (cotação feita pela empresa MIB junto a Embramet - em julho de 2009).	59
Tabela 4 – Porcentagem de cada matéria-prima nas ligas fundidas.	60
Tabela 5 – Dimensões das amostras de ensaios de oxidação quase-isotérmica.	66
Tabela 6 – Dimensões das amostras de ensaios de oxidação cíclica.	67
Tabela 7 – Detalhes de fundição, macroestruturais e de usinagem dos materiais fundidos.	71
Tabela 8 – Composição química medida por EDX quantitativo (% em peso).	73
Tabela 9 – Dureza Rockwell B e C medidas nos materiais estudados e dureza Brinell convertida.	78
Tabela 10 – Energia absorvida em ensaios de impacto Charpy à temperatura ambiente.	79
Tabela 11 – Resultados de Ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente e a quente.	80
Tabela 12 – Resultados de ensaios de tração a temperatura ambiente.	81
Tabela 13 – Resultados de ensaios de tração a alta temperatura.	83
Tabela 14 – Resistência à tração para o material Fe-15Al-1,1C ensaiado em diferentes condições.	84
Tabela 15 – valores da cinética de oxidação cíclica para o aço HH-mod.	96
Tabela 16 – Valores de coeficientes parabólicos de oxidação para o material Fe-15Al- 1,1C.	101
Tabela 17 – Valores de cinéticas parabólica para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.	109
Tabela 18 – Valores de cinéticas parabólica e destacamento para o material Fe-5Si-5Cr- V-C.	115
Tabela 19 – Valores de cinéticas parabólica para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.	119
Tabela 20 – Valores de cinética de oxidação parabólica para o material Fe-17Mn-5Si- 10Cr-4Ni-V-C.	125
Tabela 21 – Valores de cinética de oxidação parabólica para o material Fe-12Mn-5Si- 10Cr-4Ni-Nb-C.	129
Tabela 22 – Valores de k_p para todos os materiais e k_0 , E_a e R^2 para aqueles em que foi possível calcular a energia de ativação do sistema.	130
Tabela 23 – Valores de Q_0 para todos os materiais que apresentaram destacamento.	132
Tabela 24 – Valores de Δm_m para todos os materiais.	133

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>DRX</i>	Difração de raios-X
<i>EDX</i>	Espectroscopia por Dispersão de energia de raios-X
<i>EESC</i>	Escola de Engenharia de São Carlos
<i>HB</i>	Hardness Brinell
<i>HRB</i>	Hardness Rockwell B
<i>HRC</i>	Hardness Rockwell C
<i>MEV</i>	Microscópio eletrônico de varredura
<i>MIB</i>	Materials Institute of Brazil
<i>XPS</i>	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
<i>UFSCar</i>	Universidade Federal de São Carlos
<i>USP</i>	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

k_p	coeficiente de ganho de massa parabólico
E_a	energia de ativação
k_o	constante pré-exponencial
Δm	variação de massa
F_s	fração destacada
Q_0	constante de destacamento
W'_r	quantidade de óxidos remanescente
Δm_m	variação média de massa pela área superficial e pelo número de ciclos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	Oxidação em altas temperaturas.....	27
2.1.1	Mecanismos de formação de óxidos	29
2.1.2	Oxidação seletiva	31
2.1.3	Ensaio de oxidação	32
2.1.4	Parâmetros de influência em ensaios de oxidação cíclica	34
2.1.5	Avaliação de cinéticas em oxidação cíclica	34
2.1.6	Destacamento de óxidos e modelagem matemática da oxidação cíclica.....	37
2.2	Ligas ferrosas - Oxidação e outras propriedades.....	38
2.2.1	Ferro	39
2.2.2	Efeito da adição de elementos de liga na resistência à oxidação.....	40
2.2.3	Efeito de C e carbonetos.....	42
2.2.4	Ligas Fe-Cr.....	43
2.2.5	Ligas Fe-Cr-Ni	44
2.2.5.1	Aço HH	45
2.2.6	Ligas Fe-Si	45
2.2.7	Ligas Fe-Cr-Si	48
2.2.8	Intermetálicos Fe-Al.....	50
2.2.9	Ligas com alto Mn.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	Ligas estudadas	57
3.2	Custo de matéria-prima	59
3.3	Processamento.....	60
3.4	Análise Química.....	61
3.5	Análise Microestrutural e Propriedades Mecânicas	62
3.5.1	Preparação metalográfica	63
3.5.2	Dureza	63
3.5.3	Impacto.....	63
3.5.4	Tração.....	64
3.5.5	Fractografia da liga Fe-15Al-1,1C	64
3.6	Oxidação Quase-Isotérmica	64
3.7	Oxidação Cíclica	66

3.7.1	Caracterização de camadas oxidadas ciclicamente e cinética de oxidação	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	Fundição das ligas e usinagem	71
4.2	Análises químicas	72
4.3	Custo relativo de matéria-prima	73
4.4	Análise microestrutural	74
4.5	Propriedades mecânicas	77
4.5.1	Dureza	77
4.5.2	Impacto	78
4.5.3	Tração	81
4.5.4	Fractografia de ensaios mecânicos para a liga Fe-15Al-1,1C	84
4.6	Oxidação quase-isotérmica	86
4.7	Oxidação cíclica	87
4.7.1	Caracterização de camadas oxidadas ciclicamente e cinéticas de oxidação	90
4.7.1.1	Aço HH-mod	90
4.7.1.2	Fe-15Al-1,1C	96
4.7.1.3	Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	102
4.7.1.4	Fe-5Si-5Cr-V-C	109
4.7.1.5	Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	115
4.7.1.6	Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	119
4.7.1.7	Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	125
4.7.2	Comparativo entre as cinéticas de oxidação	130
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	135
6	CONCLUSÕES	137
	REFERÊNCIAS	139
	LISTA DE PUBLICAÇÕES NO PERÍODO	147

1 INTRODUÇÃO

A relação entre custo e desempenho sempre acompanha a seleção de materiais para as mais diversas indústrias. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver ligas com baixo custo e boas propriedades mecânicas e de oxidação, quando comparadas ao aço inoxidável ASTM A297 - grau HH (modificado). A motivação foi advinda de uma análise de falha realizada pela empresa MIB (São Carlos – SP), parceira no início deste projeto. Nesta análise de falha foi avaliada uma barra de grelha de indústria metalúrgica, fabricada com o aço HH. Em operação, o componente tinha sua funcionalidade comprometida devido à grande perda de dimensional causada por oxidação cíclica. Desta maneira, ligas com menor custo e com as quais se buscava resistência igual ou superior a do aço HH, para esta determinada aplicação, foram desenvolvidas e estudadas. Além de propriedades de oxidação, propriedades mecânicas de tração e impacto foram avaliadas.

Seis ligas ferrosas de diferentes famílias de materiais foram analisadas durante o desenvolvimento do projeto. Inicialmente, foram propostas ligas citadas na literatura (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990; KIM et al., 2007) pelas boas propriedades de oxidação, com altos teores de silício ou de alumínio (aproximadamente 15% em peso nos dois casos). As ligas com alto teor de alumínio, conhecidas pela resistência à oxidação, também sofrem com a fragilização por hidrogênio (LIU; SIKKA; MCKAMEY, 1993); e a liga com silício, mais conhecida pela resistência à corrosão em meios ácidos, apresenta fragilidade inerente à matriz, dado o alto teor de silício (KIM et al., 2007, e CASTRO, et al., 2011). Ainda assim, considerou-se viável o estudo, dado o baixo custo das ligas. Além disso, o aço inoxidável ASTM A297-grau HH, usado como referência, apresenta baixa tenacidade (ASTM A297, 2010), o que não foi considerado problema em uma análise de falha feita pela empresa MIB (MILAN et al., 2008).

Outras ligas estudadas, com o intuito de obter materiais não tão frágeis, foram duas ligas com menor teor de silício (5% em peso), mas com 5% de cromo, buscando garantir boa resistência à oxidação. Em uma dessas ligas foram adicionados 4% de níquel, ainda com o intuito de obter um material mais tenaz. Essas ligas são inéditas, uma vez que, normalmente, quando uma liga contém silício e cromo, se utiliza apenas de pequenos teores de um deles para estabilizar a formação de uma camada de óxido protetora do outro elemento (HUNTZ et al., 2003; ATKINSON, 1982).

As últimas duas ligas estudadas foram baseadas em ligas que são comumente investigadas pela sua memória de forma, sendo os principais elementos Fe-Mn-Si-Cr-Ni (OTSUKA et al., 1990). Apesar de baixa resistência à corrosão/oxidação (COCCIA LECIS, et al., 1997), nenhum estudo aprofundado de oxidação foi encontrado na literatura e optou-se por estudá-las devido ao alto teor de cromo e silício (10 e 5% em peso, respectivamente). Além disso, essas ligas foram analisadas com o intuito de se obter materiais com desempenho mecânico igual ou superior ao do aço HH. Duas composições foram também estudadas para verificar a influência do teor de manganês.

As fundições destas ligas foram realizadas na USP – São Carlos e UFSCar, os ensaios de propriedades mecânicas na empresa MIB e os ensaios de oxidação cíclica na USP – São Carlos. As caracterizações das amostras oxidadas foram feitas na USP – São Carlos, UFSCar e UPC – Barcelona (período sanduíche).

O objetivo central desse estudo consistiu em comparar os materiais supracitados quanto às propriedades de oxidação e mecânicas, com ênfase nos ensaios de oxidação cíclica. A partir desses ensaios, como objetivo complementar, também caracterizar os óxidos formados, utilizando análises por microscopia eletrônica de varredura, com mapas de EDX e difração de raios-X. Por fim, determinar cinéticas de oxidação, verificando a lei de oxidação que cada material obedece, e por meio do software WinCOSP, verificar coeficientes de destacamento para os materiais que perderam massa durante os ensaios.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Todas as ligas estudadas nesta tese foram fundidas e analisadas na condição bruta de fusão ou com algum tratamento térmico, sem utilização de nenhum processo de conformação mecânica. Essa técnica de processamento das ligas foi priorizada pelo baixo custo em relação aos outros processos de fabricação (MILAN et al., 2004). Considerando o processo escolhido, uma grande parcela do custo de um material é representada pelo custo da matéria-prima. Esse valor pode representar em torno de 50 a 65% do custo de produção (AL-TAHAT; ABBAS, 2012; SANTOLIN; GIACOMIN; LORENZONI, 2010), sendo de importância fundamental a escolha dos elementos de liga no custo final de um produto fundido. Portanto, as ligas propostas para este estudo, quando continham níquel e/ou cromo, apresentavam baixos teores quando comparando aos aços inoxidáveis, de maneira a serem materiais de menor custo que o material de referência, aço inoxidável HH modificado com acréscimo de 1,25% em peso de tungstênio, citado a seguir no texto como HH-mod.

A revisão bibliográfica se divide em duas partes principais. A primeira aborda o tema da oxidação, principal objeto da tese, onde são tratados os temas de formação seletiva de óxidos, influência de diferentes elementos químicos, fatores que influenciam o processo, tipos de ensaios de oxidação, destacamento de óxidos e cinéticas de oxidação. Já na segunda parte, são apresentadas informações sobre as ligas e as famílias de ligas estudadas na tese. Foram revisadas, principalmente, propriedades de oxidação, com algumas informações pertinentes às propriedades mecânicas.

2.1 *Oxidação em altas temperaturas*

A oxidação consiste em reações entre gás e metal e é a causa mais frequente de corrosão em altas temperaturas. Durante o fenômeno são formadas camadas de óxidos e pode ocorrer em atmosferas contendo oxigênio, ar, dióxido de carbono, vapor, ou em atmosferas industriais mais complexas. O crescimento dessas camadas de óxidos depende de diversos parâmetros metalúrgicos e ambientais, além das características intrínsecas aos óxidos formados (KHANNA, 2002).

Como é um processo definido pela temperatura e pressão dos gases, o fenômeno da oxidação pode ser descrito termodinamicamente através de equações envolvendo a energia livre de Gibbs, entalpia, temperatura e variação de entropia. Através do conhecimento dessas variáveis é possível prever se um metal formará óxido quando exposto a condições de oxidação e/ou qual óxido pode ser formado e qual será mais estável. O diagrama de Ellingham, Figura 1, relaciona a energia livre de formação com a temperatura, mostrando qual óxido é mais estável, ou seja, aquele que tem uma energia livre de formação mais negativa. Por outro lado, a taxa de oxidação não pode ser inferida pela energia livre, sendo um problema cinético (LAWLESS, 1974). Dessa maneira, podem haver casos onde a cinética de formação de determinado óxido é tão lenta, que apesar de haver a possibilidade de ocorrência do ponto de vista termodinâmico, esta formação não ocorrerá ou levará muito tempo para ocorrer (KHANNA, 2002).

Figura 1 – Diagrama de Ellingham de óxidos
Fonte: adaptado de Khanna (2002).

A avaliação da oxidação de materiais metálicos, em diferentes ensaios, normalmente é feita pela definição da cinética de formação do óxido e pela caracterização da camada de óxidos formada. Wood (1970) descreveu a importância de um estudo multidisciplinar para a oxidação de ligas, utilizando seis diferentes tipos de técnicas: avaliação da taxa global da reação através de medidas cinéticas, estudo da morfologia, estrutura e composição química da liga e do óxido por técnicas físicas e químicas, identificação do fator determinante da taxa de crescimento da camada, estudo da estrutura de defeitos e influência sobre as propriedades mecânicas.

2.1.1 Mecanismos de formação de óxidos

A formação de uma camada de óxidos inicia-se mediante interação do metal com o oxigênio. Nessa etapa, ocorre a adsorção de oxigênio da atmosfera (Figura 2a), seguida da nucleação de partículas de óxidos que vão crescendo lateralmente (Figura 2b). Quando a camada formada é contínua, o processo de oxidação assume outra dinâmica, dependendo das taxas de difusão de íons, elétrons e vacâncias através da camada de óxido, processo ilustrado na Figura 2c. Após a formação de uma camada contínua, portanto, é a difusão que controla a taxa de oxidação. A presença de defeitos também pode interferir na taxa de oxidação, uma vez que pode ocorrer destacamento de camadas, microtrincas, porosidade, entre outros, como mostrado nas Figuras 2d e 2e (SUÁREZ FERNÁNDEZ, 2008).

Figura 2 – Mecanismos de formação de óxidos
Fonte: adaptado de Suárez Fernández (2008).

A teoria de Wagner¹ (1933 apud ATKINSON, 1985) é a principal no que diz respeito à taxa de crescimento de camadas de óxidos. Ele estudou o transporte de íons através de uma camada oxidada de metal puro e comprovou, matematicamente, que a taxa de oxidação seguia a lei parabólica, fato observado anteriormente por Tammann² (1920 apud ATKINSON, 1985). Para determinar suas equações fez diversas considerações, como: taxa controlada pelo transporte de íons, equilíbrio termodinâmico nas interfaces, também não considerou a taxa de solubilidade de oxigênio entre outras variáveis. A Figura 3 mostra como esse transporte de íons e de cargas ocorre. Wagner¹ (1933 apud ATKINSON, 1985) observou ainda que os defeitos eletrônicos migravam com maior facilidade que os íons e que, normalmente, apenas um dos dois íons tinha grande difusividade e controlava o processo. Dessa maneira, pode-se ter predomínio de difusão de cátions metálicos M^{++} ou de ânions O^{--} . No primeiro caso, a camada cresce na interface óxido-gás e no caso de difusão por ânions, a camada cresce na interface metal-óxido.

Figura 3 – Transporte de íons durante oxidação
Fonte: adaptado de Atkinson (1985).

Apesar das simplificações de Wagner¹ (1933 apud ATKINSON, 1985) mostrarem que a taxa de crescimento dos óxidos segue uma lei parabólica por ser um processo controlado pela difusão, posteriormente, foi verificado que diversas leis matemáticas podem descrever o crescimento de camadas de óxidos: lineares, logarítmicas, parabólicas, cúbicas, entre outras. Isso ocorre dado os vários processos que limitam as taxas de oxidação, tais como difusão de cátions e de ânions nos óxidos ou transporte de massa ou elétrons nas interfaces (LAWLESS, 1974). No entanto, apesar das várias leis matemáticas que descrevem as taxas encontradas na

¹ WAGNER, C. (1933). Z. Phys. Chem. B 21, 25

² TAMMANN, G. (1920). Z. Anorg. Allg. Chem. 111, 78

literatura, Khanna (2002) menciona que apenas as leis parabólica, linear e logarítmica são explicadas pelos fenômenos de oxidação, e que as outras são combinações destas. A lei logarítmica está associada mais comumente a camadas finas de óxidos, formadas em temperaturas mais baixas. Os mecanismos associados a esta lei são os transportes de íons ou elétrons. O caso de ganho de massa parabólico é de grande importância na engenharia, pois representa materiais que têm taxa de ganho de massa em constante decréscimo, tendendo a uma estabilidade. Essa característica está presente em grande parte dos metais, principalmente em altas temperaturas e, como demonstrado por Wagner (1933), ocorre pela difusão de íons ou elétrons, através da camada oxidada. Por fim, a lei linear de oxidação está associada a apenas alguns metais e é baseada em reações nas superfícies e contornos de fase. O destacamento de camadas também pode causar uma taxa de oxidação linear, normalmente com altas taxas de oxidação (KHANNA, 2002).

2.1.2 Oxidação seletiva

Quando a oxidação ocorre em ligas metálicas, a presença de dois ou mais elementos, que podem ser oxidados, gera a oxidação seletiva. Este processo ocorre devido às diferentes afinidades com o oxigênio que possuem os elementos de liga, bem como a distribuição porcentual destes na composição química da liga. Além disso, diferentes elementos não apresentam a mesma taxa de difusão no óxido ou na matriz. Consequentemente, equações de cinética simples frequentemente não representam o fenômeno onde a camada de óxido e a liga sofrem uma complexa variação de composição durante o período em que oxidam (WOOD, 1970).

Em ligas binárias e ternárias pode haver solução sólida de óxidos ou formação de óxidos imiscíveis. No caso de óxidos imiscíveis em ligas binárias, a formação da camada de óxidos pode ocorrer de três maneiras, segundo Wood (1970). Pode haver formação predominante de óxido de um metal A (mais nobre), exclusiva de um metal B (menos nobre), ou formação mista de óxidos de A e B.

Khanna (2002) aponta uma classificação atualizada e também baseada em ligas binárias, tal como mostra a Figura 4, onde são considerados três casos: I - nem A nem B se oxidam, II - somente B se oxida e III - A e B se oxidam. Para o caso II, o autor cita três

possibilidades: formação de camada uniforme de óxido BO, oxidação interna de BO ou oxidação uniforme e interna de BO. E para o caso III, pode ocorrer de óxidos AO e BO serem completamente imiscíveis e completamente ou parcialmente miscíveis. A combinação e disposição desses óxidos AO e BO na camada oxidada dependerá da composição química e dos coeficientes de difusão.

Figura 4 – Formação de camadas oxidadas em ligas bifásicas.

Fonte: adaptado de Khanna (2002).

2.1.3 Ensaios de oxidação

Os ensaios de oxidação podem ser realizados em diferentes atmosferas e com diferentes controles de temperatura, para tentar simular melhor as condições onde o material será aplicado. Em ambiente industrial, Liu e Chang (1997) citaram, por exemplo, atmosferas oxidantes contendo oxigênio, enxofre, carbono e nitrogênio, geralmente com baixo potencial de oxigênio e altas temperaturas.

Para avaliação da oxidação em altas temperaturas, o método mais utilizado consiste em medir a variação de massa por unidade de área em um determinado tempo. A determinação da denominação dos ensaios ocorre pelos diferentes métodos de controle da temperatura. Para ensaios isotérmicos são utilizadas termobalanças, que fazem a medida da

massa de maneira contínua. Por outro lado, existem ensaios onde são necessários o resfriamento do material e a retirada do forno para a medição da massa. Este ensaio é denominado de oxidação quase-isotérmica ou oxidação descontínua. E por fim, os ensaios cíclicos promovem aquecimentos e resfriamentos do material, normalmente sem medição da massa continuamente, etapa que se realiza em intervalos arbitrários de ciclos (NICHOLLS; BENNETT, 1999).

Com relação a esses três diferentes tipos de ensaios de oxidação, alguns estudos em aços inoxidáveis e materiais intermetálicos Ti-Al fizeram comparações que auxiliam na verificação das semelhanças e diferenças entre eles (BRAUN et al., 2005; TOSCAN; GALERIE; SANTACREU, 2004; VOJTECH et al., 2008). Toscan, Galerie e Santacreu (2004) demonstraram que aços inoxidáveis ferríticos apresentaram resultados praticamente idênticos nas condições de ensaio isotérmico e cíclico, sempre com ganho de massa. Já os aços inoxidáveis austeníticos, apesar de também revelarem ganho de massa em oxidação isotérmica, apresentaram perda de massa em oxidação cíclica, decorrente do destacamento de camada durante o resfriamento. Esse destacamento ocorre, principalmente, por consequência das tensões geradas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica entre o óxido e a matriz metálica (KHANNA, 2002). Vojtech et al. (2008) avaliaram duas ligas intermetálicas de Ti-Al e verificaram ganho de massa para ambas, na condição isotérmica. Na condição quase-isotérmica uma apresentou ganho e a outra perda de massa. A liga que perdeu massa havia ganhado mais massa na condição isotérmica, sugerindo que as ligas com maior ganho de massa apresentam maiores tendências de perdas por destacamento durante resfriamentos, devido à maior quantidade de óxido formada, que pode induzir maiores tensões entre a camada de óxido e a matriz, embora isso dependa da aderência dos óxidos.

Braun et al. (2005) também avaliaram intermetálicos Ti-Al e verificaram ganho de massa inicial, tanto em oxidação quase-isotérmica quanto para oxidação cíclica, seguido de destacamento de camadas e perda de massa. No ensaio quase-isotérmico essa perda de massa ocorreu após um maior tempo de exposição: 840 h, contra 700 h, mostrando que o ensaio quase-isotérmico propicia mecanismos de falha comuns ao ensaio cíclico, porém, o menor número de resfriamentos é um dos fatores que retardam o destacamento.

2.1.4 Parâmetros de influência em ensaios de oxidação cíclica

Os ensaios cíclicos apresentam o resfriamento como um grande fator de dano que pode causar destacamento de camadas. Porém, outras variáveis também influenciam na resistência à oxidação das ligas submetidas a ciclos térmicos. Assim, não existem normas para padronizar os ensaios cíclicos, dificultando a comparação entre resultados, apesar do teste de oxidação cíclica ser um método chave para auxiliar na seleção de materiais e para previsão do tempo em serviço de componentes (OSGERBY; PETTERSON, 2006), de maneira que, alguns trabalhos se preocuparam em estudar diretrizes para normatização do ensaio (NICHOLLS; BENNETT, 1999), bem como levantar dados e parâmetros relativos às práticas de oxidação cíclicas documentadas para comparação (OSGERBY; PETTERSON, 2006).

Para os ensaios cíclicos, Osgerby e Petterson (2006) citaram, como principais variáveis, o arranjo do experimento, o controle da temperatura, o método de aquecimento e resfriamento, a atmosfera, as amostras e as técnicas de medidas. Nicholls e Bennett (1999) descreveram os parâmetros que devem ser controlados em testes de oxidação cíclica, de acordo com a literatura, classificando-os em parâmetros relativos ao equipamento e ao material. Para o equipamento citam a temperatura de oxidação, quantidade de tempo nesta temperatura, taxa de resfriamento e de aquecimento, tempo em cada temperatura ΔT , número de ciclos, tempo total de exposição e o ambiente. Com relação ao material, citam a geometria do componente, a composição da liga, a natureza protetora do óxido, a taxa de crescimento do mesmo, resistência de união/tenacidade à fratura do óxido e o comportamento de alívio de tensões do metal e do óxido.

2.1.5 Avaliação de cinéticas em oxidação cíclica

Como pode ser inferido a partir das informações apresentadas no item 2.1.3, a não ser que a camada sofra destacamento, a oxidação sempre resulta em ganho de massa. Devido a isso, a avaliação de materiais, após ensaios isotérmicos, segue normalmente um estudo sobre ganho de massa. Algumas outras técnicas como a medida do consumo de oxigênio, elipsometria ou medidas da espessura de camada formada, como em estudos

pioneiros de cinética de Paidassi (1958), também podem ser utilizadas (KHANNA, 2002). A partir dessas avaliações são feitas análises da cinética de crescimento da camada, que dependem de ensaios em pelo menos três temperaturas para determinação dos parâmetros termodinâmicos que regem o processo.

As equações que regem as cinéticas, portanto, associam a referência utilizada (ganho de massa, consumo de oxigênio, espessura da camada, entre outras) a uma constante e o tempo. Por exemplo, uma equação que descreve a lei parabólica é $x^2 = k_p t + C$, onde C é uma constante, t é o tempo, k_p é a taxa de ganho (com índice p representando parabólica) e x é a variável medida (geralmente a variação de massa normalizada pelas áreas superficiais das amostras oxidadas). A partir de valores de x e t é possível obter os valores de k para as temperaturas de ensaio. Quando se tem valores de k para três temperaturas é possível determinar a energia de ativação E_a de determinado óxido naquele intervalo de temperaturas, bem como a constante pré-exponencial k_0 através da equação de Arrhenius $k_p = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$, onde R é a constante dos gases e T a temperatura (KHANNA, 2002).

No caso dos ensaios cíclicos, devido à maior variação de comportamentos e à presença de destacamento em muitas ocasiões, não existe uma normatização de avaliação, como citado no item anterior. Além disso, como os ensaios cíclicos são utilizados para simular distintas situações, apresentam ciclos com diferentes características (NICHOLLS; BENNETT, 1999). Tudo isto dificulta uma análise do comportamento da cinética em ensaios cíclicos. Há alguma facilidade de determinação da cinética somente na ausência de destacamento com perda de massa acentuada, uma vez que a curva é similar a de um ensaio isotérmico. No entanto, quando há destacamento e perdas de massa progressivas e contínuas, a cinética é mais complexa (SMIALEK, 2003).

Três comportamentos possíveis em oxidação cíclica podem ser observados na Figura 5. As duas primeiras curvas (Figura 5a), com crescimento parabólico, apresentam o comportamento sem destacamento, similar à oxidação isotérmica (curva a 1100 °C) e o comportamento com destacamento contínuo e linear (1200 °C). Na Figura 5b, o modelo de curva apresentado foi descrito por Nicholls e Bennett (1999), dividindo a oxidação cíclica em três estágios denominados “nascimento”, “vida” e “morte”. Seguindo essa sequência, tais etapas são caracterizadas pelo crescimento da camada de óxido em regime parabólico ou sub-parabólico (nascimento), destacamento de camadas e nova formação da camada protetora, empobrecendo a liga do elemento formador do óxido protetor na região próxima à superfície oxidada (vida) e, por fim, depreciação em nível crítico deste elemento gerando oxidação

rápida e interna no material base (morte), fenômeno denominado de “breakaway oxidation”, que é o que difere do comportamento das curvas de oxidação cíclica encontradas mais comumente na literatura. O termo “breakaway” foi mantido, por não ter sido encontrado um termo equivalente em português. Os autores definem o termo como o crescimento de óxidos do material base de maneira catastrófica. Porém, o termo “oxidação catastrófica” remete a outro fenômeno, decorrente da liquefação de óxidos que podem dissolver a camada protetora ou aumentar a taxa de difusão, em ambos os casos aumentando a taxa de oxidação de maneira catastrófica, similar ao que ocorre na “breakaway oxidation” (KHANNA, 2002).

Figura 5 – Comportamentos possíveis em oxidação cíclica.

Fonte: adaptado de Smialek e Auping (2002); Nicholls e Bennett (1999).

Nicholls e Bennett (1999) ressaltam que durante a parte denominada vida, onde ocorre o destacamento, existe a dependência das relações entre a presença de defeitos, tensões e alívio de tensões. O conhecimento do relacionamento desses parâmetros é, portanto, de grande importância para a previsão do tempo de vida de um componente em determinadas condições de ensaio/serviço. Os estudos de Smialek e outros pesquisadores se dedicaram a determinar ferramentas matemáticas para a modelagem do comportamento de destacamento dos óxidos, como mostrado no item a seguir.

2.1.6 Destacamento de óxidos e modelagem matemática da oxidação cíclica

O destacamento de óxidos é citado como principal causa de falha em condições de oxidação cíclica e, como mencionado anteriormente, a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o óxido e a matriz acarreta tensões, principalmente durante os resfriamentos. No entanto, diversos outros aspectos podem influenciar o destacamento, como tensões epitaxiais, modo de difusão das cargas, geometria da amostra, composição da camada e a diferença entre o volume molar do metal e da camada de óxido formada sobre ele, também chamada de razão de Pilling-Bedworth (KHANNA, 2002).

Khanna (2002) traz em seu livro detalhes sobre essas variáveis e explica a importância de se relacionar todas elas. No entanto, para as condições cíclicas, enfatiza a relevância dos coeficientes de expansão térmica do óxido e do metal serem similares para evitar destacamento. Isso explica, por exemplo, a boa aderência dos óxidos de níquel e cobalto (KHANNA, 2002), ou ainda o porquê dos aços austeníticos terem maior tendência de destacamento que aqueles de matriz ferrítica (BALEIX; BERNHART; LOURS, 2002).

Smialek (1978) estudou o comportamento de destacamento em amostras de intermetálico NiAl, propondo um modelo que gerou o software WinCOSP (SMIALEK; AUPING, 2002). O modelo considera a camada oxidada como vários segmentos, e que o destacamento ocorre na interface metal-óxido, onde uma área constante de cada segmento se destaca em cada ciclo de resfriamento e os remanescentes crescem com o tempo. Desta maneira, o software permite associar cinéticas de ganhos e perdas de massa e simular curvas de oxidação cíclica que representam comportamentos típicos de diversos materiais em oxidação cíclica. Uma curva típica é mostrada na Figura 5a (curva a 1200 °C), a qual pode ser descrita como uma curva onde o material atinge um valor máximo de ganho de massa e em seguida experimenta perda de massa devido à maior influência do destacamento do que da formação de novos óxidos. Após algum tempo este material atinge a condição de massa inicial ($\Delta m = 0$), com ganho e perda de massas equivalentes, e a partir desse ponto o material segue perdendo massa com uma taxa linear (estado estacionário) (SMIALEK; AUPING, 2002). Na Figura 5a os círculos e os quadrados representam os dados experimentais e as curvas foram ajustadas pelo software WinCOSP através de parâmetros que representam os ganhos e perdas de massa.

Do ponto de vista matemático, o software WinCOSP (SMIALEK; AUPING, 2002; SMIALEK, 2003) permite simular distintos modelos de ganhos de massa: parabólicos, lineares, logarítmicos ou com outras potências, e perdas de massa que podem ser baseadas em diferentes modelos de destacamento: uniforme, ou por algoritmo de Monte Carlo bimodal ou retangular. Para o destacamento é considerada a perda de massa de óxido calculada pela fórmula:

$$F_S = (Q_0)(W'_r)^\alpha \quad (1)$$

Onde F_S é a fração destacada, Q_0 uma constante de destacamento, W'_r a quantidade de óxidos remanescente e α é uma constante que normalmente assume o valor de 1. E a única entrada que deve ser utilizada pelo software, dependente do material, é o óxido formado, pois a partir dele se calcula uma constante estequiométrica da quantidade de oxigênio no óxido, fator que também influencia no destacamento.

2.2 Ligas ferrosas - Oxidação e outras propriedades

As indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial, metalúrgica, química, entre outras, apresentam diversas aplicações em altas temperaturas onde materiais metálicos são empregados. As principais classes utilizadas são aços baixa liga, aços inoxidáveis e superligas. Dentre essas, os aços baixa liga são os mais econômicos, porém, mais susceptíveis à oxidação em altas temperaturas, sendo utilizados mais comumente em aplicações estruturais (CHANG; WEI, 1989). A necessidade de proteção contra a oxidação torna necessária a utilização de ligas ferrosas com formadores de óxidos protetores, como Si, Cr e Al (PORCAYO-CALDERON; BRITO-FIGUEROA; GONZALEZ-RODRIGUEZ, 1999). Dentre as ligas ferrosas com esses elementos, as ligas Fe-Cr são classificadas normalmente como aços inoxidáveis para teores acima de 11% em massa (LO; SHEK; LAI, 2009). As ligas Fe-Al mais utilizadas são denominadas ligas intermetálicas, formadas por matrizes Fe_3Al ou FeAl e contendo, aproximadamente, entre 12,5 e 21,5% e entre 21,5 e 31% de alumínio em peso, respectivamente (DEEVI; SIKKA, 1996). Por fim, as ligas Fe-Si mais comuns utilizadas para proteção à oxidação e principalmente à corrosão contêm em torno de 14,5% em peso de silício e são denominadas Fe-alto Si. Essas ligas são extremamente frágeis, o que limita a utilização das mesmas (KIM et al., 2007). A norma ASTM A518 define a composição química para uma liga Fe-alto Si.

2.2.1 Ferro

O ferro puro é um material bastante dúctil e pouco resistente, principalmente se comparado aos aços. Bull Simonsen (1963) observou redução de área de 100% em várias amostras forjadas e extrudadas de ferro puro. Verificou-se, nesse estudo, o efeito de recozimento em diferentes temperaturas, de 285 a 947 °C. Foi observada a resistência à tração de 460 MPa, com alongamento de 5% para o material trabalhado a frio e sem recozimento, chegando ao valor mínimo de resistência de aproximadamente 100 MPa para a amostra recozida a 891 °C, e um alongamento máximo para a amostra recozida a 485 °C, com um valor próximo a 56% (com resistência à tração de aproximadamente 220 MPa). Notadamente, o ferro puro não consegue conciliar grande alongamento com grande resistência à tração e, por isso, as ligas ferrosas apresentam carbono para a formação de aços e ferros fundidos, além de outros elementos de liga.

Com respeito à oxidação, o Fe puro ao oxidar pode formar três diferentes óxidos que podem coexistir (PAIDASSI, 1958), fato que ocorre para temperaturas acima de 570 °C aproximadamente (ATKINSON, 1985). Dependendo da faixa de temperatura e atmosfera de oxidação, o Fe vai formar, em maior ou menor quantidade, uma ou mais camadas dentre os três possíveis óxidos (SAUNDERS; MONTEIRO; RIZZO, 2008). Paidassi (1958) apresentou amostras oxidadas com camadas de wustita, hematita e magnetita, assim como mostra o estudo de Yang et al. (2009).

Os três tipos de óxido possuem características distintas, apresentando diferentes comportamentos no que diz respeito à taxa de oxidação, proteção contra oxidação e aderência. A wustita é o óxido com maior teor de metal FeO, se forma somente em temperaturas acima de 570 °C e tem coeficiente de expansão térmica de $1,2 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Apesar deste coeficiente estar próximo do valor para o ferro puro ($1,53 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), a formação de wustita limita a utilização de aços baixa liga acima de 570 °C, pois é um óxido muito poroso e que degrada o material por oxidação interna (ATKINSON, 1985; KHANNA, 2002). A magnetita, (Fe_3O_4), abaixo da temperatura de 570 °C, confere proteção nos aços baixa liga, e quando na presença dos outros dois óxidos de Fe, se apresenta na camada intermediária, com a wustita mais internamente e a hematita mais externamente (PAIDASSI, 1958). O óxido Fe_2O_3 , ou hematita, é o óxido que se forma de maneira mais lenta e sempre apresenta a menor espessura dentre as camadas de óxido (ATKINSON, 1985). Como a hematita tem coeficiente de

expansão térmica de $1,49 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, bastante próximo ao do ferro puro, para temperaturas abaixo de $570 \text{ }^{\circ}\text{C}$ promove a proteção ao ferro ou aço.

Chen e Yuen (2003) acrescentaram ainda que para temperaturas entre 700 e $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o regime de oxidação é parabólico, e as camadas externa de hematita e intermediária de magnetita são finas, enquanto a camada interna de wustita é mais espessa devido à alta taxa de difusão de íons de ferro na camada de wustita e à baixa taxa de difusão de oxigênio na hematita. A Figura 6 apresenta um diagrama de fases de formação de óxidos de Fe a 1 atm, em função da porcentagem em peso de oxigênio e da temperatura (KHANNA, 2002).

Figura 6 – Diagrama de formação de óxidos de Fe em função da temperatura e % em peso de oxigênio.

Fonte: adaptado de Khanna (2002).

2.2.2 Efeito da adição de elementos de liga na resistência à oxidação

Devido à baixa resistência mecânica e à baixa resistência à oxidação do ferro puro, este é preterido pelas ligas ferrosas, as quais são utilizadas como materiais de engenharia e apresentam uma gama muito ampla de composições químicas. O elemento mais comumente presente em ligas ferrosas é o carbono, presente em grande parte das ligas ferrosas, e principal elemento de liga dos aços, sendo que sua quantidade é determinada, principalmente, pelas necessidades de propriedades mecânicas. Nos aços ao carbono, o processo de oxidação ocorre

Dentre os elementos que não formam camadas de óxido protetoras, o níquel é o elemento mais utilizado e está presente na composição de diversos aços inoxidáveis. Isso se deve a um pronunciado efeito benéfico na resistência à oxidação, que se credita a uma melhor adesão e melhores propriedades mecânicas da camada de óxidos de cromo, reduzindo-se a taxa de difusão catiônica no Cr_2O_3 e retardando a transformação de Cr_2O_3 em FeCr_2O_4 + Fe_2O_3 (SEDRIKS, 1979). Como é um elemento mais nobre que o ferro, assim como cobre e estanho, normalmente se acumula na interface metal-óxido, região normalmente empobrecida dos elementos oxidados (CHEN; YUEN, 2003).

O Mn é reportado como sendo prejudicial às propriedades de oxidação de aços inoxidáveis, devido à formação do espinélio $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ no lugar da camada protetora de Cr_2O_3 (SEDRIKS, 1979). Para evitar esse problema, normalmente o Mn está presente em teores abaixo de 1% em aços inoxidáveis (KEMP; BENNEKOM; ROBINSON, 1995).

Os efeitos do silício e do alumínio também são considerados benéficos para a resistência à oxidação de aços inoxidáveis comerciais. Foi sugerida a importância da presença de Mn para a ação do silício, e que esta consiste em auxiliar a formação de uma camada de óxidos rica em Cr (SEDRIKS, 1979). No caso do alumínio, foi observada excelente resistência à oxidação em altas temperaturas. No entanto, para os dois elementos foram encontrados casos de fragilização do material, dependente do teor utilizado (KIM et al., 2007; SEDRIKS, 1979).

2.2.3 Efeito de C e carbonetos

Nos aços ao carbono, este elemento forma normalmente cementita, carboneto de ferro (Fe_3C), que devido à baixa solubilidade de carbono no ferro- α se forma até mesmo para pequenas quantidades de carbono. A cementita, por ser mais dura que a ferrita e ser uma fase precipitada, gera endurecimento e aumento de resistência nos aços (CALLISTER, 2008).

Chen e Yuen (2003), revisando a literatura, destacaram que a oxidação de aços baixo carbono mantinha a mesma lei parabólica de oxidação e a mesma estrutura de camadas que o ferro puro, porém com taxa de oxidação mais lenta. Para ligas contendo mais de 0,1% C em peso, no entanto, destacaram que os efeitos do carbono variam com a temperatura. Abaixo de

570°C o aumento de carbono eleva a taxa de oxidação e a 700°C maiores teores de carbono geram menor aderência da camada e estruturas menos regulares.

Malik (1985) verificou a influência de carbono na oxidação de ligas Fe-5M-C entre 600 e 850 °C, onde M = Si, Cr, Ni, V, W, Ta, Ti e Nb e os teores de carbono foram 0; 0,1; 0,4; 0,8 e 1,2. Para todos os casos, maior quantidade de carbono implicava maior taxa de oxidação. Malik e Whittle (1981), em estudo anterior, verificaram que a forma como o carbono se apresenta na microestrutura da liga modifica as propriedades de oxidação de ligas Fe-C. Ligas com fases insaturadas apresentaram taxas de oxidação muito menores que aquelas com cementita ou fases em solução sólida.

Pela tendência de formação de carbonetos de cromo, o carbono pode ser prejudicial à resistência de ligas onde o cromo é o elemento protetor contra oxidação, pois diminuiria o cromo livre para formação de óxido protetor. Portanto, nessas ligas é comum a presença de outros elementos formadores de carbonetos. São muitas vezes utilizados pequenos teores de Ti, Nb, V, entre outros, que são elementos mais ávidos pelo carbono, evitando que se formem carbonetos de cromo (MILAN et al., 2004).

2.2.4 Ligas Fe-Cr

O cromo puro, quando oxidado na ausência de umidade, forma somente a crômia, Cr_2O_3 , que é a camada que protege normalmente os aços inoxidáveis (CAPLAN, 1963). As ligas ferrosas com cromo apresentam boa resistência à oxidação para teores altos de Cr normalmente acima de 8%, com melhores resultados na faixa de 15 a 20%, que é considerada a faixa mínima para uma proteção constante em altas temperaturas (PORCAYO-CALDERON; BRITO-FIGUEROA; GONZALEZ-RODRIGUEZ, 1999).

Webber (1976) avaliou a oxidação de ligas ferrosas com 2,25; 8,5; 16; 19; 28 e 38% de Cr e Cr puro em atmosfera de O_2 com 3% de H_2O . A temperatura utilizada foi de 950 °C e as ligas que apresentaram melhor desempenho com menor ganho de massa foram aquelas com 16 e 19% de Cr. As ligas com menor quantidade de Cr (até 8,5%) tiveram grandes ganhos de massa, com formação dos óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e espinélio de Fe e Cr. Nas demais ligas o óxido formado foi a crômia (Cr_2O_3) com Fe_2O_3 dissolvido, $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, exceto para Cr puro.

2.2.5 Ligas Fe-Cr-Ni

Diversos aços inoxidáveis e ligas Fe-Cr-Ni são encontrados na literatura. Dentre as ligas utilizadas na condição como fundidas, a norma ASTM A297 traz uma vasta gama, classificando-as em dois grandes grupos: ligas Fe-Cr-Ni e ligas Fe-Ni-Cr. O grupo das ligas refratárias Fe-Cr-Ni compreende as ligas ASTM A297 graus HD, HE, HF, HH, HI, HK e HL. Destas, as mais largamente empregadas pela indústria são as ligas HH e HK. Estas contêm entre 19-32% Cr, 4-22% Ni e 0,2-0,6% C e são predominantemente ou totalmente austeníticas, exceto a liga HD. O alto teor de Cr destas ligas lhes confere boa resistência à oxidação, sulfidação e abrasão a temperaturas acima de 650 °C. Em geral, quanto maior o teor de Cr, maior é a resistência à oxidação e maior a temperatura permitida em serviço. O teor de C contribui decisivamente para a alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, pela precipitação de carbonetos. Essas ligas não são endurecíveis por tratamento térmico e são, usualmente, fornecidas na condição como fundida (PECKNER; BERNSTEIN, 1977).

Com relação à oxidação, os aços inoxidáveis austeníticos têm maior tendência de destacamento que os ferríticos. Baleix, Bernhart e Lours (2002) verificaram, em ensaios de oxidação cíclica, esse comportamento de destacamento de crômia em aços austenítico e ferrítico. Justificaram esse comportamento à maior diferença entre os coeficientes de expansão térmica de uma matriz austenítica ($1,8 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e do óxido de cromo Cr_2O_3 ($8,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), do que deste com relação à uma matriz ferrítica ($1,2 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Antoni e Herbelin (1999) e Toscan, Galerie e Santacreu (2004) também verificaram maior resistência à oxidação cíclica para aços ferríticos do que para aços austeníticos. Além da diferença de coeficientes de expansão térmica, citada anteriormente, estes dois trabalhos afirmaram que o coeficiente de difusão do cromo na ferrita é maior que na austenita, facilitando o suprimento de cromo na interface metal-óxido e a homogeneização dos gradientes de concentração, o que reduz a possibilidade de um empobrecimento de cromo crítico na interface metal-óxido, diminuindo também a possibilidade de oxidação interna. Nos estudos de Antoni e Herbelin (1999); Baleix, Bernhart e Lours (2002) ainda foi verificada a formação de óxidos de silício (SiO_2) na interface metal-óxido e espinélios de manganês e cromo (MnCr_2O_4), que têm coeficientes de expansão térmica menores que a crômia, $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (KHANNA et al., 2002) e $7,2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (QU et al., 2006), respectivamente. A influência do óxido com manganês no destacamento não foi analisada nos estudos, e Baleix, Bernhart e Lours (2002) justificaram que

uma vez que este se encontrava nas camadas externas não tinha grande efeito. E o óxido de silício, apesar do baixo coeficiente de expansão térmica, sofria menos tensão que a crômia em cálculos realizados por Baleix, Bernhart e Lours (2002), que consideraram o destacamento como um efeito causado, principalmente, pela matriz austenítica.

2.2.5.1 Aço HH

A liga HH tem composição química nominal apresentada na Tabela 1. Possui excelente resistência mecânica e à oxidação até temperaturas de 1095 °C, sendo largamente utilizada pela indústria, em ambientes oxidantes envolvendo ar e gases de combustão. Embora a liga HH seja, em tese, totalmente austenítica (Tipo II), dependendo do balanço entre os elementos químicos pode se originar uma liga parcialmente ferrítica (Tipo I). A microestrutura apresenta carbeto ricos em Cr e fase sigma, dependendo da composição e processamentos térmicos (PECKNER; BERNSTEIN, 1977).

Tabela 1 – Composição química nominal do aço HH.

	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	C	Fe
HH	24-28	11-14	0,5max	2,0max	2,0max	0,04max	0,04max	0,2-0,5	Bal

Fonte: extraído de ASTM A297.

2.2.6 Ligas Fe-Si

Devido sua resistência à oxidação e corrosão, a adição de silício em ligas ferrosas foi bastante estudada, principalmente para aplicações em alta temperatura. Porém, a principal limitação imposta por esse elemento é a fragilidade que gera na matriz ferrítica, que perde sua tenacidade (CASTRO et al., 2011; KIM et al., 2007). Portanto, o uso de teores elevados de silício, sem a adição de elementos tenacificadores (como Mn e Ni) limita o uso dessas ligas a aplicações sem grandes esforços mecânicos. Svedung e Vannerberg (1974) sugeriram, por exemplo, que ligas com até 5% de Si em peso podem ser uma boa alternativa em casos onde a resistência mecânica não é tão importante.

O silício puro forma somente um tipo de óxido, a sílica, SiO_2 (ATKINSON, 1982; DEAL; GROVE, 1965), que se apresenta, muitas vezes, na condição amorfa. Com respeito à oxidação em ligas ferrosas, o silício pode formar a sílica, SiO_2 , ou a faialita, Fe_2SiO_4 , sendo a primeira considerada protetora e a segunda não. Para proteção em alta temperatura alguns autores sugeriram um limite mínimo de silício, referente à formação de camada aderente e resistente à ação da oxidação; Tuck (1965) reportou um valor em torno de 3 wt% Si, Porcayo-Calderón, Brito-Figueroa e Gonzalez-Rodriguez (1999) apontaram uma faixa entre 2,63 e 5 wt% Si e Atkinson (1982) citou o valor de 5 wt% Si para formação de um filme contínuo de SiO_2 . Svedung e Vannerberg (1974) observaram que com teores de silício de 5% em peso se consegue formar camadas de sílica estáveis, no entanto, rupturas ocorrem comumente nesta camada, pela dificuldade de acomodar tensões que ocorrem durante aquecimento e dilatação da matriz. Acrescentaram que quando há um empobrecimento de silício na interface óxido-matriz pode ocorrer formação de faialita. Essas rupturas podem ser explicadas pela grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica da sílica e das ligas ferrosas. Valores encontrados na literatura para o coeficiente de expansão térmica da sílica estão entre $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (ANTONI; HERBELIN, 1999; BALEIX; BERNHART; LOURS, 2002; KHANNA, 2002), o que é muito inferior ao das ligas com matriz ferrítica, de $10,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a $11,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Em ligas comerciais, grande parte dos aços ao carbono e ferros fundidos apresenta algum teor de silício, que em alguns casos chega a 3% em peso para ferros fundidos nodulares. Nos aços inoxidáveis ferríticos esse valor situa-se em torno de 0,5% e para austeníticos até 2% (BAMBA et al., 2006). O efeito do silício em ligas ferrosas é bastante estudado nas faixas de 1,5 a 3% em peso, devido às propriedades magnéticas que esses materiais possuem. Recentemente, para os mesmos fins, uma liga com cerca de 6,5% em peso foi estudada (PHWAY; MOSES, 2008).

O efeito de diferentes teores de Si em ligas ferrosas, na proteção contra a oxidação, foi verificado sistematicamente por alguns autores: Adachi e Meier (1987), Emi e Pehlke, (1975), Svedung e Vannerberg, (1974), Volenik (1969a, 1969b) e Yang et al. (2009). Também são encontrados na literatura outros estudos com apenas uma liga Fe-Si, variando parâmetros do ensaio de oxidação, como atmosfera e temperatura; Lashin, Schneeweiss e Houbaert (2008) estudaram uma liga com aproximadamente 3,1% Si, Fukumoto et al. (2011) 1,5% Si e Lee, Bevolo e Lynch (1988) 3,5% Si. Nesses estudos os teores de silício situaram-se entre 0,06 a 20% em peso. Apesar de vários estudos sobre a oxidação, a maior aplicação das ligas com altos teores de silício se encontra na proteção contra a corrosão, onde ligas com teores de

aproximadamente 14,5% são conhecidas desde o princípio do século XX pela “marca” Duriron (PITMAN, 1913) e que atualmente possuem três composições normatizadas pela ASTM A518, sendo citadas por vários autores, devido à resistência à maioria dos meios ácidos (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990; FONTANA, 1953; HURST, 1943; HURST; RILEY, 1944; MECHURA; KABLAN, 1970; REYNAUD, 1996; RILEY; PARK; SOUTHWICK, 1951).

Svedung e Vannerberg (1974) comprovaram a eficácia do silício na resistência à oxidação de ligas ferrosas com 0,06; 0,4; 0,6; 3,1 e 5,34% Si nas temperaturas de 500, 625, 800, 900 e 1000 °C e Adachi e Meier (1987), nas ligas com teores de 5, 10, 14, e 20% em peso de silício, entre 900 e 1100 °C. Em ambos os estudos o aumento de silício implicou diminuição da espessura das camadas oxidadas. Para temperatura mais baixa (400 °C) Volenik (1969a) fez a mesma observação, estudando monocristais com composições de 2,5; 4,5; 6,4; 9,5 e 12 %Si. Por outro lado, Yang et al.(2009) usando ligas com 0,06, 0,51 e 1,91 wt% Si, em oxidação entre 850 e 1200 °C em ar seco, verificaram aumento de taxa de oxidação com o aumento da quantidade de silício para a temperatura de 1200 °C.

Lashin, Schneeweiss e Houbaert (2008) e Volenik (1969b), em ligas Fe-3 wt%Si, observaram que as camadas de óxidos apresentaram somente óxidos de ferro (magnetita e hematita). Svedung e Vannerberg (1974) também detectaram apenas as fases hematita e magnetita após a oxidação de ligas Fe-Si. Porém, a magnetita foi observada somente nas temperaturas mais baixas, de 500 e 625 °C, para as ligas com teores de silício iguais ou menores que 3,1%. Somente a liga com maior teor de Si (5%) não apresentou formação de magnetita nas temperaturas estudadas. Para inferir a presença de óxidos de Si, os autores utilizaram a relação com os óxidos de Fe do estudo de Levin, Robbins e McMurdie (1964), onde a presença ou ausência de magnetita auxilia na determinação de que óxido de silício foi formado. Desta maneira, sugeriram que na presença de magnetita em ligas com baixo Si, que o silício deve se encontrar na fase faialita (Fe_2SiO_4). Já na ausência de magnetita, a sílica (SiO_2) deve ser o óxido encontrado. Além disso, propuseram que as fases com silício não foram observadas possivelmente pela pouca cristalinidade e/ou espessura muito pequena. Em outros casos, a presença de óxidos de silício foi registrada em conjunto com óxidos de Fe (YANG et al., 2009).

Fukumoto et al. (2011) estudaram uma liga com 1,5 %Si em diferentes atmosferas (ar, O_2 , Ar- H_2O , ar- H_2O e O_2 - H_2O) nas temperaturas de 800 e 1000 °C. Verificaram que a formação de óxidos é bastante influenciada pela presença de H_2O . Concluíram que para essa baixa quantidade de silício (1,5%) a presença de umidade é muito prejudicial, pois acelera a

deterioração da camada rica em silício (silica + faialita), formando uma camada de wustita + faialita. Tuck (1965), demonstrou que uma liga Fe-1,74Si-0,3Al-0,1Mn em ensaios de oxidação entre 800 e 1000 °C era extremamente sensível à diferença entre as atmosferas CO₂ e ar. Na atmosfera controlada de CO₂ a camada formada não era protetora, devido ao maior aporte de oxigênio que gerava a formação de wustita e, conseqüentemente, faialita, de acordo com a equação: $2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$.

2.2.7 Ligas Fe-Cr-Si

Além de efeitos como principais elementos de liga, silício e cromo também são utilizados em conjunto para melhorar as propriedades de resistência à oxidação ou corrosão de ligas ferrosas (ATKINSON, 1982; BAMBÁ et al., 2006; HUNTZ et al., 2003; VELASCO; BAUTISTA; GONZÁLEZ-CENTENO, 2009). Os estudos sobre a adição de silício nas ligas Fe-Cr são as principais referências de ligas ferrosas com Cr e Si como elementos de liga. Tais estudos buscam verificar a eficiência do silício na proteção de ligas com teores de Cr insuficientes para promover uma boa resistência à oxidação. Atkinson (1982), por outro lado, cita a possibilidade do Cr ser utilizado como estabilizador na formação de sílica em ligas com altos teores de Si.

Huntz et al. (2003) estudaram quatro ligas Fe-9%Cr com 1%Mo, 0,5%Mn e teores de silício de 0,5; 2; 3 e 4% em duas atmosferas (oxigênio a 1 atm e Ar-H₂/H₂O) e duas temperaturas (600 e 950 °C). O efeito do silício foi estudado porque um teor de 9% de Cr não garante a formação de uma camada contínua de Cr₂O₃ para prevenir a oxidação do material. Para 950 °C, verificaram que a partir de 2% de Si as ligas têm um ganho de massa muito menor que a liga com 0,5% Si. Essa diferença é explicada principalmente pela formação de crômia e sílica (Cr₂O₃ e SiO₂), suprimindo a formação de óxidos de Fe nas ligas com 3 e 4% de Si e diminuindo a ocorrência na liga com 2%. Em alguns casos também foi detectado Mn na camada de crômia. No mesmo artigo ainda estudaram as ligas por XPS e recomendaram a liga com 3% como a mais adequada, pois apesar das ligas com 2 e 4% terem taxas de oxidação um pouco menores, a primeira sofre com destacamento de camadas e a segunda não é muito adequada para aplicações, devido à fragilidade mecânica.

Bamba et al. (2006) estudaram três ligas com um teor maior de Cr (15%) com pequena quantidade de TiC e com 0; 0,5 e 1%Si. Eles utilizaram a atmosfera de Ar-15%O₂ e as temperaturas de 850, 875, 900, 925 e 950 °C para os ensaios de oxidação em termobalança. Verificaram que, com exceção da liga sem silício acima de 900 °C, todas as ligas apresentaram cinéticas de oxidação parabólicas. Apesar da liga sem silício apresentar o maior ganho de massa, foi a liga com 0,5%Si que revelou o menor ganho. Observaram também o destacamento de camadas durante o resfriamento, com resultado inversamente proporcional ao ganho de massa, e realizaram medidas de energia de adesão dos óxidos, apontando que a amostra com 0,5% Si tinha a menor adesão nas camadas. Caracterizações por raios-X e espectroscopia Raman demonstraram a presença do espinélio MnCr₂O₄ na superfície, nódulos de óxidos de Fe na amostra sem Si, e linhas de difração de TiO₂, e SiO₂ não foram detectadas. Em MEV, observaram camadas de óxidos mais finas na amostra com 0,5% Si, precipitados ricos em Ti em todas as amostras e naquelas com Si, oxidação interna de SiO₂. Para a liga com 0,5% Si, partículas do óxido apareceram de maneira discreta na interface do metal e da camada oxidada, enquanto que na amostra com 1%Si ocorreu um filme mais contínuo na interface, com oxidação interna mais perceptível. Além disso, verificaram menor ondulação na interface óxido metal com o aumento de silício.

Em material sinterizado também foi observada a influência do silício nas ligas Fe-Cr. Velasco, Bautista e González-Centeno (2009) demonstraram efeito similar para um aço ferrítico 434L sinterizado com 2%Si ensaiado nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C. As amostras com silício apresentaram maior resistência à oxidação e corrosão que aquelas sem silício; e crômia foi o óxido identificado na camada mais externa, por DRX.

Apesar de menos comum, o efeito do cromo em ligas com alto teor de silício também foi estudado. Castro et al. (2009) estudaram duas ligas Fe-14,5Si, uma delas com 4% Cr, em ensaios de corrosão por imersão em soluções de ácido nítrico 65% e de ácido sulfúrico 20%. Nos dois casos a liga com cromo apresentou melhor resultado, com destaque para o ensaio em ácido sulfúrico, onde a perda de massa em 140 horas de ensaio foi 10% daquela observada para a liga sem cromo. Ainda no mesmo estudo a liga com cromo apresentou melhores resultados em desgaste abrasivo.

2.2.8 Intermetálicos Fe-Al

Intermetálicos compostos por ferro e alumínio são materiais que possuem estruturas cristalinas ordenadas cúbicas de corpo centrado (CCC). Os intermetálicos Fe₃Al apresentam estrutura CCC do tipo DO₃ e são formados em composições entre 12,5 e 21,5% de alumínio em peso. Na faixa entre 21,5 e 31% formam-se as ligas intermetálicas FeAl que apresentam estrutura CCC do tipo B2. Esses materiais possuem resistência a ambientes oxidantes e sulfetantes em altas temperaturas, devido à capacidade do alumínio em formar óxido protetor. Adicionalmente à excelente resistência à corrosão, os intermetálicos Fe-Al oferecem baixo custo de material, facilidade de fabricação e densidade menor que a dos aços inoxidáveis. Por outro lado, as maiores desvantagens desses materiais são as baixas ductilidade e tenacidade à fratura em temperatura ambiente e a baixa resistência mecânica acima de 600°C (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990; LIU; SIKKA; MCKAMEY, 1993; MCKAMEY et al., 1986; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

O principal motivo da baixa tenacidade das ligas compostas por intermetálicos FeAl e Fe₃Al se deve à fragilização por hidrogênio (LIU; SIKKA; MCKAMEY, 1993). O processo de fragilização ocorre quando o vapor d'água, presente na atmosfera, interage com o material ($2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$), resultando na formação de hidrogênio, que entra na forma atômica na microestrutura e gera concentração de tensão (LIU; SIKKA; MCKAMEY, 1993). Isso pode acontecer durante a fusão ou no contato com a atmosfera contendo vapor de água. Esse fenômeno, portanto, diminui a tenacidade das ligas, ocorrendo principalmente em baixas temperaturas e em baixas taxas de carregamento mecânico. Esse efeito pode ser diminuído pela ação da temperatura, seja em tratamentos térmicos ou ensaios a quente (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990; KASUL; HELDT, 1991). Ensaios de tração em vácuo e oxigênio mostraram que na ausência de hidrogênio o alongamento das ligas em temperatura ambiente aumenta substancialmente, passando de 4,1% ao ar para 12% em oxigênio e 12,8% a vácuo (MCKAMEY et al., 1991). Outro fator que diminui a fragilidade é o aumento da temperatura, pois a reação com o hidrogênio é desta forma inibida. Além disso, para altas taxas de carregamento, verificou-se que a fragilização ocorre somente no caso do hidrogênio já estar presente na liga, pois não há tempo para reação durante o ensaio (KASUL; HELDT, 1991).

A fragilização por hidrogênio foi detectada através da comparação de ensaios de tração em atmosfera ambiente, vácuo e oxigênio seco, onde o alongamento variou de 4% para ensaio ao ar, para 12 e 13% para ensaios em oxigênio seco e vácuo, respectivamente (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990). Além disso, ensaios em vapor d'água resultaram em alongamento de 2,1%, o que comprova que a concentração de umidade no meio afeta o material (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990). Kasul e Heldt (1991) também avaliaram a influência da atmosfera de ensaio na fragilidade de ligas Fe-24,6Al. Eles realizaram ensaios de tração ao ar, a vácuo e em oxigênio e obtiveram alongamentos de 4% ao ar e de 6% para os demais meios. Os pesquisadores também adicionaram hidrogênio, por meio de eletrólise em vários corpos de prova, verificando decréscimo de alongamento proporcional ao tempo de pré-carga de hidrogênio. Por fim, algumas dessas amostras carregadas com hidrogênio foram tratadas termicamente antes do ensaio, comprovando a possibilidade de reversão do processo de fragilização.

O efeito da variação da taxa de carregamento sobre a fragilização por hidrogênio em ligas Fe₃Al foi estudado por Kasul e Heldt (1991). Eles realizaram ensaios de tração e impacto com diferentes taxas de carregamento e verificaram que quanto mais baixa a taxa maior é o efeito da fragilização. Avaliaram ainda o efeito de tratamentos térmicos na eliminação do hidrogênio, verificando a eficácia na diminuição do efeito da fragilização. Esse comportamento de diminuição da ductilidade com redução da taxa de carregamento também foi estudado por Chen et al. (1997). Nesse estudo, ensaios de tração e de impacto instrumentado foram realizados em taxas de carregamento entre 10^{-4} s^{-1} e 1300 s^{-1} . Com o incremento da taxa de carregamento os autores perceberam o contínuo aumento da ductilidade (0,987 a 2,774%), do limite de escoamento (469,8 a 841,1 MPa) e do limite de ruptura (549,1 a 1001 MPa).

Chen et al. (1997), no mesmo estudo, analisaram os modos de fratura gerados e a influência da umidade na fragilização em altas taxas de carregamento. Análises em microscopia eletrônica de varredura revelaram fraturas transgranulares por clivagem com áreas planas para taxas lentas de deformação (10^{-4} s^{-1}). Sob taxas mais elevadas, observaram que o modo de fratura começava a apresentar parcelas cada vez maiores de fratura intergranular, chegando a aproximadamente 50% em ensaios a 1300 s^{-1} . Além disso, as regiões de fratura transgranular apresentaram maiores rugosidades com o aumento de taxa de carregamento, demonstrando maior tenacidade, e para o caso extremo de 1300 s^{-1} , apresentaram microvazios, quase-clivagem e rugosidade ainda maior que nos outros casos. Por fim, o estudo avaliou a diferença de propriedades do material ensaiado ao ar e na água,

sob taxa de carregamento de 300 s^{-1} , mostrando que apesar da alta taxa imposta, também ocorria diminuição da ductilidade por fragilização por hidrogênio.

Com relação à adição de elementos, a de carbono foi estudada para algumas ligas intermetálicas Fe_3Al . Schneider et al. (2005) avaliaram o efeito de diferentes porcentagens atômicas de carbono (1, 2 e 3%) em ligas ternárias Fe-Al-C, constituídas das fases Fe_3Al e Fe_3AlC_x . Verificaram, tanto para as amostras como fundidas quanto para as tratadas, que maior teor de carbono na liga aumentava a ductilidade, ainda que esta tenha se mantido no intervalo de valores de 0 a 1,6% de alongamento. O modo de falha observado em todos os casos foi clivagem transgranular, porém com menores facetas para as ligas mais dúcteis (i.e., com maior teor de C). Comparando com o estudo conduzido por Baligidad e Radhakrishna (2000), que utilizou ligas similares e obteve ductilidades maiores, em torno de 4%, Schneider et al. (2005) sugeriram que essa discrepância tenha se originado por diferenças no processamento da liga, mas, principalmente, como decorrência da taxa de carregamento, visto que Baligidad e Radhakrishna (2000) utilizaram uma taxa de 10^{-3} s^{-1} contra apenas 10^{-4} s^{-1} empregada por Schneider et al. (2005).

Apesar das dificuldades em propriedades mecânicas geradas pela fragilização ao hidrogênio, o comportamento de ligas Fe_3Al em oxidação e corrosão vem sendo bastante estudado, devido suas boas propriedades. Das, Balasubramaniam e Mungole (2002), investigaram a resistência à oxidação e corrosão a quente de uma liga Fe_3Al , avaliando também o efeito do carbono. Observaram que a adição de 1% de carbono em peso promoveu pouca diferença em oxidação, com resistência ligeiramente maior nas temperaturas mais altas (952 e 1057 °C), e menor na temperatura de 827 °C. Com respeito à taxa de oxidação constataram que para as duas ligas as curvas se aproximam a curvas parabólicas, porém com taxas distintas no início e fim dos ensaios. Citaram a possibilidade de formação inicial de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é uma fase metaestável, seguida de transformação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esses dois tipos de alumina teriam taxas diferentes de crescimento, a mais alta referente à $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a menor à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e estariam associadas a essa variação da taxa durante o ensaio.

Resultados similares foram observados por Rybicki e Smialek (1989) em intermetálico NiAl, onde os autores separaram a curva de oxidação a 1000 °C em duas partes para calcular valores de k_p para a formação inicial de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, mais rápida, e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mais lenta. Essa transição ocorreu após aproximadamente 8 horas de ensaio. Para ensaios em temperaturas mais baixas, de 800 e 900 °C, não observaram transformação em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ até o tempo de 100 horas, e para temperaturas mais altas, de 1100 e 1200 °C, sugeriram que a transformação

ocorreu em estágios tão iniciais que não contribuiu para a cinética. Babu, Balasubramaniam e Ghosh (2001) também verificaram formação de θ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 em liga Fe_3Al em ensaios em altas temperaturas com duração de 24 horas. Nas temperaturas mais altas, de 1152 e 1257 °C foi observada a formação de α - Al_2O_3 , enquanto que nas temperaturas de 952 e 1057 °C também houve a formação de θ - Al_2O_3 , com maior quantidade na temperatura menor. Para os dados experimentais, apresentados no artigo, fica nítida a mudança de taxa de oxidação após 6 horas de ensaio para a temperatura de 952 graus.

Wright, Pint e Tortorelli (2001) avaliaram a resistência à oxidação isotérmica e cíclica entre 1000 e 1300 °C das ligas Fe_3Al endurecidas por dispersão de óxido (Y_2O_3) e produzidas através de metalurgia do pó em atmosfera de oxigênio “seco”. Verificaram que em todas as temperaturas o crescimento de óxido se deu com taxa aproximadamente parabólica. Avaliando a cinética de oxidação cíclica obtiveram aproximação parabólica com valores de $k_p = 7,5 \times 10^3 e^{(-50,830/T)}$ em $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{s}^1$ com T em Kelvin, e energia de ativação $E_a = 251 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Com relação ao destacamento das camadas em ensaios cíclicos, este foi observado de maneira acentuada para as temperaturas mais elevadas, 1200 e 1300 °C. Para a temperatura de 1000 °C o valor de k_p medido foi de $3,3 \times 10^{-12} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}^1$ para ensaio cíclico e de $3,0 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}^1$ para ensaio isotérmico. Esses valores são muito inferiores aos encontrados no estudo de Huntz, Hou e Molins (2007) onde, em oxidação a 1000 °C ao ar, foi observado um valor de $1,4 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}^1$ para liga fundida $\text{Fe}_3\text{AlCr} + \text{Zr}$. No mesmo estudo, em outras atmosferas, os valores de k_p foram mais baixos, aproximando-se dos valores encontrados por Wright, Pint e Tortorelli (2001), $3,3 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}^1$ e $5,6 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}^1$ para atmosferas de Ar e Ar- H_2 - H_2O , respectivamente, mostrando a grande influência da atmosfera na cinética.

Montealegre et al. (2005), embora tenham estudado ligas FeAlCr com teor de alumínio mais alto que o das ligas Fe_3Al (de 20 a 25% em peso), também observaram destacamento da camada de óxido, fato explicado pelo diferente coeficiente de expansão térmica entre o substrato e a alumina. Essa diferença gerou tensões residuais compressivas durante o resfriamento, da ordem de 12 GPa, valor maior do que o encontrado na literatura para a resistência compressiva da alumina alfa, de 5 GPa. Além disso, verificaram formação de alumina θ - Al_2O_3 para a temperatura de 900 °C, o que gerou taxas de oxidação mais altas que a 1100 °C, onde houve formação de α - Al_2O_3 . A θ - Al_2O_3 , apesar de ser uma fase metaestável que se transforma em α - Al_2O_3 , para temperaturas em torno de 900 °C essa taxa de transformação é muito lenta, permitindo que ela não se tenha transformado completamente no tempo de ensaio do estudo.

A diferença de coeficientes de expansão térmica entre a matriz Fe_3Al e Al_2O_3 foi citada por vários autores para explicar o destacamento de camadas de alumina. No entanto, a variação dos valores desses coeficientes, encontrados na literatura, é bastante grande. Huntz et al. (2006) determinaram dois valores para o coeficiente de expansão térmica da alumina, $10,3$ e $10,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, crescida sobre liga FeCrAl utilizando técnicas diferentes; valores os quais citaram ser maiores que aqueles encontrados por eles na literatura, entre $5,1$ a $9,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Com respeito à matriz Fe_3Al , Huntz, Hou e Molins (2007) obtiveram o valor de $23,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para uma liga Fe_3AlCr , enquanto Montealegre et al. (2005) apresentaram valores entre 30 e $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na faixa entre 800 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para quatro ligas Fe_3AlCr . Kellou et al. (2010) calcularam valores por simulação da dinâmica atomística, e apesar de encontrarem valores mais altos (na ordem de $50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), determinaram também o coeficiente de expansão térmica da fase perovskita Fe_3AlC , a qual se mostrou bastante próxima daquela da fase Fe_3Al , com valores iguais a 600°C e pouco menor para temperaturas superiores, o que é um resultado interessante para as aplicações das ligas $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Fe}_3\text{AlC}$ em altas temperaturas. Por sua vez, Peng et al. (2006), com Fe_3Al monolítico fabricado por metalurgia do pó, citaram um coeficiente de expansão térmica de $12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

2.2.9 Ligas com alto Mn

O manganês é um elemento que apresenta grande afeição pelo oxigênio e dessa forma tem oxidação preferencial até mesmo em ligas com Cr e Si na composição (COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI, 1997 e KIRINDI; GÜLER; DIKICI, 2007). Paidassi e Echeverría (1959) verificaram o comportamento do manganês puro nas temperaturas entre 400 e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o intervalo de 400 a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ houve formação de três camadas de óxidos MnO , Mn_3O_4 e MnO_2 , e entre 900 e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ apenas os óxidos MnO e Mn_3O_4 foram observados. Nos aços inoxidáveis com manganês, normalmente austeníticos, nota-se a formação de óxidos de Mn ou espinélios constituídos por Mn e Cr até mesmo para pequenas quantidades de manganês. Os óxidos formados são normalmente Mn_3O_4 e $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$, situando-se nas camadas externas, sobre a camada de crômia (Cr_2O_3) característica dos aços inoxidáveis (LI; CHEN, 2011).

Para os materiais ferrosos, os óxidos de manganês não são protetores como os de silício, alumínio e cromo, e devido a isso, e à afeição ao oxigênio, não são comuns ligas

ferrosas com altos teores de manganês, pois também possuem baixa proteção contra corrosão (COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI, 1997). Apesar dessas desvantagens, por ser um elemento austenitizante e de custo muito mais baixo que o níquel, é estudado desde a década de 1950 para substituição do níquel em aços inoxidáveis (KEMP; BENNEKOM; ROBINSON, 1995; YAMAMOTO et al., 2009). Recentemente, ligas com altos teores de manganês, com composições baseadas nos elementos de liga Fe-Mn-Si e Fe-Mn-Si-Cr-Ni têm sido estudadas principalmente por possuírem propriedades de memória de forma e boas propriedades mecânicas (ARRUDA; BUONO; ANDRADE, 1999; CHENGXIN et al., 2006a, 2006b; COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI, 1997; OTSUKA et al., 1990; WANG et al., 2011). Apesar disso, os melhores resultados são para estudos feitos em monocristais de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni e com alto controle de composição química, posto que as propriedades de memória de forma são bastante sensíveis; soma-se a isso as limitações com relação a resistência à oxidação e à corrosão (ARRUDA; BUONO; ANDRADE, 1999; COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI, 1997). No entanto, alguns autores denominam essas ligas como “aço inoxidável austenítico estabilizado com alto manganês” (YAMAMOTO et al., 2009) ou “aços inoxidáveis com memória de forma” (DELLA ROVERE et al., 2011), mostrando a possibilidade de ligas com melhores desempenhos nessas aplicações.

Recentemente, um estudo sobre a oxidação dessas ligas foi publicado por Ma et al. (2013). Nele, em ensaio quase-isotérmico a 800 °C ao ar com duração de 100 horas, os autores observaram a formação dos óxidos Mn_2O_3 mais externamente, Mn_3O_4 e $MnCr_2O_4$, mais internamente, seguindo a lei parabólica de oxidação. Observaram também a formação de uma camada empobrecida em manganês entre a camada oxidada e matriz austenítica. Essa é uma característica comum dessas ligas, já mencionada por outros autores (COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI, 1997). Nessa camada, a matriz austenítica pode se transformar em ferrita, estratégia que Coccia Lecis, Lenardi e Sabatini (1997) utilizaram para melhorar as propriedades de corrosão. Primeiramente fizeram um tratamento térmico, onde uma camada de óxido rico em manganês era formada, promovendo uma zona pobre em manganês na interface metal-óxido. Esse empobrecimento de manganês promovia a transformação de austenita para ferrita. Após desenvolver essa camada de ferrita removeram a camada de óxido e, dessa maneira, melhoraram a resistência à corrosão.

O mecanismo de formação das camadas foi descrito por Ma et al. (2013) iniciando-se com a formação de Mn_2O_3 que cresce até se tornar pouco porosa. Nesse ponto, o transporte de oxigênio é reduzido, o que gera a formação de Mn_3O_4 internamente. Isso dificulta ainda mais

a passagem de ânions de oxigênio, gerando formação de MnO. Além disso, devido ao empobrecimento de manganês, inicia-se a formação de crômia, Cr_2O_3 , que se combina com MnO para a formação de MnCr_2O_4 . Através de simulação em software foi encontrada a possibilidade de formação de SiO_2 , porém os autores não detectaram esse óxido. Apesar disso, não descartaram a formação da sílica, uma vez que esta se forma de maneira nanométrica algumas vezes. Por fim, verificaram destacamento de camadas somente para tempos de ensaio maiores que 80 horas.

Com relação à cinética de oxidação e o destacamento de óxidos, poucos estudos estão disponíveis na literatura. A partir dos dados experimentais de Ma et al. (2013), o valor de k_p para a liga estudada estaria em torno de $k_p = 2,55 \times 10^{-9} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{s}^1$, valor mais alto do que aqueles citados anteriormente para outros materiais. E considerando o coeficiente de expansão térmica da matriz e dos óxidos, Wen, Li e Xiong (2005) citaram um valor de $17,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para uma liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, valor condizente ao citado anteriormente para uma matriz austenítica de um aço inoxidável, uma vez que as ligas com alto Mn também são austeníticas. No que diz respeito aos óxidos, os valores de coeficientes de expansão térmica para a crômia e o espinélio MnCr_2O_4 foram anteriormente citados, sendo ambos menores que o da matriz, com maior diferença para o espinélio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ligas estudadas

A escolha de se trabalhar com ligas como fundidas foi feita pelas vantagens de custo e tempo de fabricação que esse tipo de processamento proporciona. No entanto, ligas fundidas e utilizadas na condição bruta de fusão podem apresentar algumas desvantagens, como heterogeneidade e defeitos de fundição que afetam as propriedades do material, bem como a usinabilidade. Além disso, o processo de fusão em forno de indução pode ser dificultado pela reatividade do material ou de algum elemento de liga com o oxigênio, como citado na revisão bibliográfica para o caso do Al em ligas Fe-Al, fato que também ocorre com ligas contendo manganês. O processo de fundição será descrito a seguir e no capítulo referente aos resultados será adicionada uma breve compilação de características macroestruturais das ligas brutas de fusão, detalhes do processo de fundição e comportamento durante usinagem. A Tabela 2 apresenta a composição das sete ligas estudadas.

Tabela 2 – Composição nominal das ligas (% em peso).

Materiais	C	Al	Cr	Ni	Si	Mn	W	Mo	Cu	V	Nb
Aço HH-mod	0,35	-	25,0	12,0	0,8	1,5	1,25	0,4	-	-	-
Fe-15Al-1,1C	1,1	15,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	0,75	-	4,0	-	14,5	0,4	-	0,3	0,35	-	-
Fe-5Si-5Cr-V-C	0,2	-	5,0	-	5,0	-	-	-	-	0,84	-
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	0,12	-	5,0	4,0	5,0	-	-	-	-	-	0,93
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	0,14	-	10,0	4,0	5,0	17,0	-	-	-	0,59	-
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	0,12	-	10,0	4,0	5,0	12,0	-	-	-	-	0,93

A escolha das ligas segue uma ordem cronológica, não sendo todas propostas ao início do projeto. O ponto de partida foi o estudo de Milan et al. (2008), onde uma análise de falha de uma barra de grelha constata problemas de perda dimensional. Essa falha, segundo os autores, era causada por processos combinados de oxidação térmica, desgaste abrasivo e corrosão. Esse componente era utilizado no processo de pelletização de minério de ferro em indústria metalúrgica e era fabricado com o aço inoxidável fundido HH, baseado na norma ASTM A297, contendo altos teores de cromo e níquel.

Dada à aplicação citada, foi notada a considerável importância da resistência à oxidação, ao passo que a resistência mecânica e tenacidade não tinham papel fundamental. Isso pode ser observado no próprio aço HH utilizado, que não apresenta grande tenacidade. A partir dessa constatação, buscou-se desenvolver ligas ferrosas com boa resistência à oxidação e que não contivessem grandes quantidades de cromo e níquel, devido ao custo mais elevado desses elementos de liga. Portanto, as primeiras ligas buscadas continham silício e alumínio, outros dois elementos que, como o cromo, promovem proteção contra oxidação. Ligas Fe-Si e Fe-Al são conhecidas pela fragilidade, porém, desde que não excessiva, seria uma deficiência aceitável para a aplicação motivadora do estudo. A liga Fe-15Al-1,1C pesquisada tinha como objetivo a composição para formar uma matriz ordenada Fe_3Al , bastante estudada na literatura, como mostrada na revisão bibliográfica e conhecida por promover boa propriedade de oxidação, porém com limitações de propriedades mecânicas devido ao processo de fragilização por hidrogênio. Baseado nos estudos de Schneider et al. (2005), carbono foi adicionado à liga para formar a fase Fe_3AlC além da matriz, que permitiria endurecimento e alívio do efeito de fragilização por hidrogênio. A liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C foi motivada por estudo anterior do grupo (CASTRO et al., 2008, 2011), onde os elementos Mn e Cu foram utilizados na intenção de tenacificar a liga e o molibdênio para resistência a quente. Essas ligas, apesar da grande fragilidade, apresentam boas propriedades de corrosão, e por isso foi decidido verificar o seu comportamento em oxidação.

Devido à baixa tenacidade dessas duas ligas, e problemas durante o processamento de fundição, foram consideradas ligas que pudessem ter, além de resistência à oxidação, maior tenacidade e também bom processamento por fundição. Como possíveis soluções foram avaliadas ligas com menores teores de silício, buscando menor fragilidade, tendo a compensação na resistência à oxidação pelo acréscimo de algum teor de cromo. Duas ligas foram estudadas, Fe-5Si-5Cr-V-C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, contendo 5% de silício e 5% de cromo (% em peso), tendo a segunda delas 4% de níquel, como tentativa de tenacificar o material. Foram utilizados os formadores de carbonetos, vanádio ou nióbio, para evitar a formação de carbonetos de cromo, deixando o cromo livre para proteção contra a oxidação. Além disso, esses carbonetos tinham a função de dar maior resistência a quente.

Por fim, as duas últimas ligas foram baseadas em ligas com memória de forma de alto teor de manganês, contendo Fe, Mn, Si, Cr e Ni, que na literatura apresentam boas propriedades mecânicas. Essas ligas também apresentavam formadores de carboneto e carbono, de modo a não permitir a formação de carbonetos de cromo e gerar resistência a

quente, denominadas Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C. Apesar de conhecidas na literatura pela baixa resistência à corrosão, principalmente pelo alto teor de manganês (normalmente entre 12 e 20%), foi considerada a possibilidade de estudar o comportamento delas em oxidação, por causa do alto teor de cromo (em torno de 10%) e silício (em torno de 5%). A quantidade de manganês foi de 12 e 17% para verificar a influência na resistência à oxidação e nas propriedades mecânicas, enquanto os outros elementos foram mantidos com o mesmo valor (5% Si, 10% Cr e 4% Ni), com alteração apenas no formador de carboneto, vanádio ou nióbio.

3.2 *Custo de matéria-prima*

A partir das matérias-primas utilizadas para a fusão de cada material, foi possível estimar o custo relativo de cada liga à época das fusões. Os preços foram obtidos pelo orçamento fornecido pela empresa Embramet à empresa MIB (Materials Institute of Brazil), parceira no projeto inicial (Tabela 3). A estimativa do preço de matéria-prima para cada liga será apresentada nos resultados, e para o aço HH-mod, foi calculado um valor baseado em uma fusão hipotética, utilizando as matérias-primas orçadas, da maneira mais econômica possível. A Tabela 4 mostra a quantidade porcentual de cada matéria-prima utilizada para a confecção de cada uma das ligas, bem como para a fusão hipotética do aço HH-mod.

Tabela 3 – Preço das matérias-primas, em R\$ por quilo (cotação feita pela empresa MIB junto a Embramet - em julho de 2009).

Elemento	R\$/kg	Elemento	R\$/kg
Si Metálico	7,00	Al	7,15
Mn Metálico	13,00	Fe V	63,00
Ni Eletrolítico	53,00	Fe Nb	94,50
Fe Cr baixo C	12,00	sucata aço	0,70
Fe Mo	55,65	Trifer	1,00
Fe Mn alto C	3,57	sucata 304	6,00
Fe Si/75%	3,99	sucata fofo	1,00
Fe W	63,00	Grafite	9,00

Tabela 4 – Porcentagem de cada matéria-prima nas ligas fundidas.

Materiais	HH-mod	Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	Fe-15Al-1,1C	Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	Fe- 5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	Fe-5Si-5Cr-V-C
Matéria-prima	porcentagem (%)						
Si Metálico				4,72	4,90	4,84	4,69
Mn Metálico				16,72		11,92	
Ni Eletrolítico	6,60			4,00	3,94	3,96	
Fe Cr baixo C	20,92	6,64		16,71	8,28	16,72	8,26
Fe Mo	0,66						
Fe Mn alto C	1,45						
Fe Si/75%	0,35	17,49					
Fe W	1,74						
Al			15,15				
Fe V				0,79			1,13
Fe Nb					1,40	1,40	
sucata aço		35,11	83,67	57,07			85,92
Trifer					78,72	58,51	
sucata 304	68,05						
sucata fofo		40,76	1,18		2,76	2,66	
Grafite	0,23						
Total	100	100	100	100	100	100	100

3.3 Processamento

Com relação ao processamento, o aço HH-mod foi adquirido e os outros materiais foram fundidos em forno de indução e vazados em molde de areia. Para as ligas Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-15Al-1,1C as fusões foram realizadas no Laboratório de Fundição da UFSCar, com cargas metálicas de 33,2 e 34,0 kg, respectivamente. Para a liga Fe-15Al-1,1C, apesar de relatos na literatura sobre o processo Exo-Melt para facilitar a produção (DEEVI; SIKKA, 1996), foi decidido fundir primeiramente as sucatas de aço e ferro fundido, e após ter o ferro líquido + carbono, adicionou-se alumínio metálico pré-aquecido a 500 °C. A liga foi vazada em seis moldes de areia do tipo blocos em Y, seguindo dimensional da norma ASTM A476/476M. Uma refusão foi necessária e nesta o banho metálico foi protegido com argônio e a panela utilizada para o vazamento foi preparada com “bico de chaleira”, ambos para evitar possíveis problemas decorrentes da oxidação superficial do alumínio. Após a refusão foram

vazados 4 blocos em Y, um molde de corpos de prova de impacto e outro com corpos de prova para corrosão. A temperatura de vazamento após a refusão foi de 1650 °C.

A liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C foi aquecida até 1600 °C para fusão e homogeneização. No entanto, para o vazamento deixou-se a temperatura baixar até 1300 °C, evitando maiores defeitos de fundição, como relatado por Kim et al. (2007). Além disso, durante esse resfriamento, gás argônio foi soprado dentro do banho metálico com a intenção de eliminar possíveis gases aprisionados durante o processo de fusão. O vazamento foi efetuado em moldes com formato próximo ao final dos corpos de prova e logo após o vazamento as amostras foram colocadas em um forno e permaneceram a 700 °C por 3 horas, antes do resfriamento dentro do próprio forno. Esse tratamento térmico teve por objetivo evitar trincas na peça, devido à contração térmica. O vazamento foi executado em moldes de areia, sendo 3 moldes para corpos de prova (CPs) para ensaio em tração (12 CPs), 3 para ensaios de impacto (24 CPs), 2 para ensaios de oxidação/desgaste/corrosão (10 CPs 75x25x12,7 mm e 12 CPs (25x25x12,7 mm).

As demais fusões foram feitas no Departamento de Engenharia de Materiais da USP e as cargas metálicas para as quatro ligas foram de 5,0 kg. O vazamento de cada material foi efetuado em um único molde de areia do tipo bloco em Y (conforme norma ASTM A476/476M). Para as ligas com 5% Si e 5% Cr nenhum cuidado especial foi tomado, uma vez que as mesmas não reagem facilmente com o oxigênio atmosférico e também não apresentaram demais problemas. Para as ligas com altos teores de manganês, um cuidado especial tomado foi o sopro de argônio sobre a superfície do metal líquido. Para manter essa atmosfera rica em argônio, uma manta cobria o forno, dando passagem apenas ao tubo de sílica que soprava o gás. A temperatura de vazamento não foi controlada, sendo apenas observada a homogeneização de todos os elementos da liga no banho metálico, para determinar o momento do vazamento.

3.4 *Análise Química*

As análises químicas dos materiais foram feitas por combustão para determinação do carbono e por EDX quantitativo no que se refere aos demais elementos. Para as medidas de EDX foram utilizadas amostras polidas para análises das camadas oxidadas, selecionando-se

áreas no interior do material, onde não houve influência da oxidação. E em combustão, três medidas foram realizadas em cada material para a determinação da média do teor de carbono.

3.5 Análise Microestrutural e Propriedades Mecânicas

Para avaliação das propriedades mecânicas alguns tratamentos térmicos foram feitos nos materiais com o objetivo principal de homogeneização da microestrutura. O tratamento foi feito somente nos corpos de prova para ensaios de tração e impacto, que também foram utilizados para análise microestrutural e medidas de dureza. O tratamento térmico para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C já foi detalhado no item de processamento, pois faz parte do processo de fundição. Portanto, somente esse material foi ensaiado para oxidação em alta temperatura após tratamento térmico, uma vez que para as outras ligas foi considerado que o próprio ensaio de oxidação permitia a homogeneização da liga pelo emprego de altas temperaturas por longo período.

Dentre os demais materiais, as ligas HH-mod e Fe-15Al-1,1C foram ensaiadas na condição bruta de fusão. Porém, para a liga Fe-15Al-1,1C também foi avaliado um tratamento térmico que consistiu em manter o material a 600 °C por 1 hora, realizado principalmente para verificar a possibilidade de diminuir o efeito da fragilização por hidrogênio. Para as outras quatro ligas foram realizados tratamentos térmicos com o objetivo de homogeneizar os materiais. Os corpos de prova dos materiais Fe-5Si-5Cr-V-C, Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C foram tratados termicamente durante 3 horas na temperatura de 800 °C.

Os resultados dos ensaios de tração e de impacto serão apresentados na forma de média, número de amostras e erro. Este erro representa o intervalo de 90% de confiança, sendo apresentado após a média aritmética dos resultados através da indicação $\pm$ seguida do valor ou em algumas tabelas na coluna “erro”.

3.5.1 Preparação metalográfica

Amostras de todas as ligas foram embutidas em resina baquelite e lixadas até a lixa de de carbeto de silício com granulometria 2000. Essas amostras foram cortadas de corpos de prova de impacto fraturados, os quais continham os tratamentos térmicos mencionados anteriormente. Após o lixamento as amostras foram polidas, atacadas quimicamente e analisadas em microscópio óptico para análise microestrutural. O polimento foi feito com pastas de diamante de 3 e 1 μm e o ataque químico utilizado para todas as ligas foi Nital 10%, com exceção do material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, onde foi usado um reagente contendo 80 mL de H_2O , 5 mL de HNO_3 e 3 mL de HF.

3.5.2 Dureza

As medidas de dureza foram realizadas em corpos de prova de impacto, após ensaio, devido ao paralelismo das faces. Foram efetuadas cinco medidas em durômetro Rockwell, nas escalas B ou C para cada material. A partir desses valores foram calculadas as médias aritméticas, que depois foram convertidas para escala Brinell através da norma ASTM E140, para melhor comparação.

3.5.3 Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados pela técnica Charpy em corpos de prova do tipo A, seguindo a norma ASTM E23. A máquina utilizada não era automatizada, possuía escala analógica de ponteiros e fundo de escala de 150 J. O valor de energia de impacto para cada material foi obtido através da média aritmética dos resultados de dois ou três ensaios. Os valores de média dos resultados são apresentados junto com os erros. Os corpos de prova foram entalhados através de brochadeira, operação esta, assim como o ensaio Charpy,

realizada no MIB. Somente os materiais Fe-15Al-1,1C e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C não continham entalhe nos corpos de prova, decisão tomada devido à fragilidade de ambos.

3.5.4 Tração

Os ensaios de tração seguiram as recomendações da norma ASTM E08, com taxa de carregamento de 1 mm/min, sendo realizados três ensaios para cada material e a partir dos resultados foram calculadas as médias de limite de resistência à tração em MPa. Os valores médios dos resultados são apresentados com os erros. Os ensaios foram realizados na empresa MIB, em máquina de ensaios servo-mecânica Instron 2382, com célula de carga de 100 kN.

3.5.5 Fractografia da liga Fe-15Al-1,1C

Devido às características peculiares de fragilização por hidrogênio, amostras da liga Fe-15Al-1,1C, após ensaios de tração e impacto, tiveram as fraturas observadas em microscópio eletrônico de varredura. Foram realizados ensaios em temperatura ambiente nas amostras brutas de fusão e tratadas termicamente, além de ensaios a 600 °C nas amostras brutas de fusão. O tratamento térmico foi feito mantendo-se os corpos de prova a 600 °C por uma hora. Tanto os ensaios a quente quanto o tratamento térmico foram feitos para verificar se havia efeito de fragilização por hidrogênio no material ensaiado à temperatura ambiente, na condição bruta de fusão.

3.6 Oxidação Quase-Isotérmica

Ensaio de oxidação foram feitos com o intuito de verificar o efeito de altas temperaturas nos materiais. Inicialmente o interesse era realizar o ensaio de oxidação isotérmica, porém, a necessidade de avaliar os materiais em períodos longos, medindo a

variação de massa, tornou inviável tal realização, devido à falta de equipamento apropriado. Deste modo, foram feitos ensaios quase-isotérmicos, onde as amostras são mantidas durante várias horas no forno, sendo retiradas para medir a massa. Nessa etapa, podem ocorrer destacamentos da camada oxidada, o que é bastante comum em aplicações onde há resfriamento. Após os ensaios iniciais, optou-se por fazer ensaios de oxidação cíclica, onde esse ciclo de aquecimento/resfriamento ocorre com frequência pré-definida, fazendo com que a pesagem das amostras não tenha influência tão grande no comportamento, uma vez que é necessária apenas uma pausa maior antes do reaquecimento. A escolha do ensaio cíclico também se deve ao fato de que em muitas aplicações em altas temperaturas, existe um resfriamento periódico, sendo importante verificar como o material ganha massa, e em alguns casos perde, durante ciclos envolvendo altas e baixas temperaturas, como era o caso da aplicação industrial que motivou o início deste estudo.

Devido a isso, os ensaios de oxidação quase-isotérmica foram realizados somente para alguns materiais e apenas na temperatura de 800 °C. Já os ensaios de oxidação cíclica contemplaram todos os materiais nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. A apresentação dos resultados será realizada da seguinte maneira: primeiramente ensaios de oxidação quase-isotérmica e em seguida os de oxidação cíclica. Para os ensaios de oxidação cíclica, além das curvas de variação de massa, serão apresentadas caracterizações por microscopia eletrônica de varreduras, EDX, DRX e análises de cinéticas de oxidação.

Os primeiros ensaios de oxidação foram feitos de maneira quase-isotérmica a 800 °C. Nesse ensaio, o forno é mantido sempre na temperatura de regime, porém, os corpos de prova são retirados para a medição da massa. Por isso, o termo quase-isotérmico, uma vez que o ensaio isotérmico é feito em sistemas com a termobalança, que permite monitoramento da massa sem necessidade de resfriamento da amostra. Nesse tipo de ensaio foram analisados somente os materiais HH-mod, Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-15Al-1,1C, resultados já publicados (MALAFAIA et al., 2010). Nesse artigo foi tratada a semelhança maior entre a oxidação quase-isotérmica e a oxidação cíclica, uma vez que o resfriamento causa o mesmo mecanismo de falhas nos dois ensaios, diferenciando da oxidação isotérmica onde, geralmente, não há destacamento das camadas. As dimensões das amostras ensaiadas em oxidação quase-isotérmica são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Dimensões das amostras de ensaios de oxidação quase-isotérmica.

Materiais	Temperatura	Dimensões (mm)		
	de ensaio (°C)	comprimento	largura	espessura
Aço HH-mod	800 °C	25,22	25,02	12,48
		25,01	22,92	12,57
		25,07	21,64	10,98
Fe-15Al-1,1C		29,88	29,78	12,24
		29,94	29,80	11,98
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C		25,46	25,11	11,91
		24,88	24,68	11,90
		24,89	24,65	11,89

3.7 Oxidação Cíclica

Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados em equipamento cedido pela empresa MIB, nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Esse forno constava de um sistema automático que permitia programação de ciclos, com tempo de forno fechado e aberto. No tempo fechado o forno era mantido em uma temperatura de patamar e no tempo em aberto as amostras eram expostas ao ar, de maneira a sofrerem resfriamento. Em todos os ensaios o tempo fechado foi de uma hora e o tempo aberto de dez minutos. Em intervalos aleatórios, as amostras eram retiradas do forno para medição da massa, o que permitia a geração das curvas de variação de massa pela área superficial (ordenadas) de acordo com o número de ciclos (abcissas).

Três dimensões diferentes foram utilizadas para as amostras: 75x25x12 mm, 25x25x12 mm e 12x10x4 mm, aproximadamente. Como a análise de variação de massa é feita pela área superficial, não foi mantido um rigor estrito sobre as dimensões. Além disso, uma dificuldade foi ausência de padronização para ensaios de oxidação cíclica. Dentre as dimensões, o primeiro tamanho de corpo de prova foi utilizado por ser o padrão para ensaio de desgaste em roda de borracha. Alguns testes de desgaste foram feitos oxidando o material previamente, para verificar a influência da camada oxidada sobre a resistência ao desgaste. Esses ensaios não são apresentados nesta tese, pois foram realizados somente para alguns materiais (MALAFAIA et al., 2010). O segundo tamanho de corpo de prova foi escolhido após a decisão de não realizar mais ensaios de desgaste, e o terceiro foi mais criteriosamente escolhido, através das diretrizes publicadas por Nicholls e Bennett (1999), com o objetivo de se obter áreas superficiais próximas a 4 cm². Nas diretrizes citadas foram recomendadas amostras com áreas superficiais

de 5 cm², bem inferiores àquelas das amostras com o segundo tamanho (~25 cm²). A Tabela 6 apresenta as dimensões de todas as amostras ensaiadas. Para os ensaios de 800 °C foram utilizadas amostras com as dimensões próximas às maiores citadas anteriormente, e para os ensaios a 900 e 1000 °C os resultados apresentados são de amostras com dimensões próximas a menor apresentada. Apesar disso, ensaios a 900 e 1000 °C também foram realizados com amostras maiores, porém, como não foram encontradas diferenças consideráveis de comportamento, optou-se pela apresentação dos resultados das amostras menores.

Tabela 6 – Dimensões das amostras de ensaios de oxidação cíclica.

Materiais	Temperatura	Dimensões (mm)		
	de ensaio (°C)	comprimento	largura	espessura
Aço HH-mod	800 °C	25,01	24,74	12,55
Fe-15Al-1,1C		31,07	29,92	12,07
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C		25,52	25,16	11,90
Fe-5Si-5Cr-V-C		25,07	25,03	12,48
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C		25,00	25,00	11,95
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C		25,08	25,05	12,58
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C		25,00	24,90	11,90
Aço HH-mod	900 °C	12,45	9,00	4,15
Fe-15Al-1,1C		11,95	9,20	3,05
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C		12,50	8,45	4,50
Fe-5Si-5Cr-V-C		12,20	9,95	4,00
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C		12,20	8,65	4,05
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C		12,15	10,45	4,00
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C		12,20	9,60	4,35
Aço HH-mod	1000 °C	12,40	10,60	3,00
Fe-15Al-1,1C		11,85	8,95	4,30
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C		12,60	6,65	5,00
Fe-5Si-5Cr-V-C		11,75	10,35	3,85
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C		12,00	9,40	4,25
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C		12,10	10,35	4,4
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C		12,15	10,20	4,25

O acabamento superficial foi obtido através de lixamento das amostras até lixa de carbetto de silício, com granulometria 600. Além disso, antes dos ensaios as amostras eram limpas por ultrassom, utilizando acetona, por pelo menos 10 minutos, e secas com ar quente antes da pesagem inicial. A balança utilizada para as pesagens continha quatro casas decimais, medindo décimos de miligrama.

Durante os ensaios, as medidas de massa foram feitas em intervalos aleatórios com uma frequência maior no início do ensaio. Após resfriamento até temperatura ambiente as

amostras eram retiradas do forno para a pesagem e a manipulação foi feita com pinças envolvidas com algodão, evitando destacamento da camada de óxidos durante o manuseio. Apenas a variação de massa “líquida” era medida, uma vez que os óxidos destacados não foram recolhidos. Por fim, para evitar paradas muito grandes, todo o processo de pesagem não durava mais do que duas horas, seguido do retorno das amostras ao forno.

3.7.1 Caracterização de camadas oxidadas ciclicamente e cinética de oxidação

Após os ensaios de oxidação cíclica foram feitas caracterizações das camadas oxidadas através de análises por MEV, EDX e DRX. Além disso, foi verificada a cinética de oxidação para cada material, com a utilização dos softwares MS-Excel e WinCOSP.

Para as medidas de DRX não houve preparação, sendo estas realizadas com o feixe incidente sobre o óxido. As medidas foram feitas no Instituto de Física de São Carlos, com varredura de 5 ou 10 a 100 graus (2 θ) e velocidade de 2 graus por minuto. Foi utilizada radiação Cu-K α (filtro de níquel). Para todos os materiais foram feitas análises de DRX em amostras previamente oxidadas nas três temperaturas, com exceção de algumas amostras ensaiadas a 900 °C.

As análises em MEV e EDX foram realizadas principalmente na Universidade Politécnica da Catalunha. Foram utilizadas amostras cortadas transversalmente à camada oxidada, embutidas em resina baquelite e lixadas com lixa de carbetto de silício 180 mesh até lixa 4000 mesh. Após esse processo, as amostras foram polidas com pasta de diamante (3 μ m, 1 μ m e 0,25 μ m) e, por fim, com solução de sílica coloidal. Durante o processo de lixamento e polimento o microscópio óptico foi utilizado para verificação da qualidade do polimento, e após o fim do processo as amostras foram analisadas em MEV. Essas análises foram feitas apenas para os materiais ensaiados a 800 °C. A análise dos resultados das técnicas de MEV, EDX e DRX foram utilizadas para determinação da morfologia da camada oxidada, identificação dos elementos presentes nas camadas e determinação de fases presentes.

A determinação das cinéticas de oxidação cíclica, como citado na revisão bibliográfica, é complexa devido à falta de normatização e ao comportamento de destacamento ocorrido muitas vezes durante os ensaios. Portanto, os resultados de cada material foram avaliados separadamente e comparados posteriormente. Através do software MS-Excel foram estimados coeficientes k_p para os intervalos de tempo em que as curvas se

aproximavam da lei de oxidação parabólica. Os valores de k_p foram determinados a partir dos coeficientes lineares das curvas ajustadas aos dados experimentais de variação de massa/área superficial pela raiz quadrada do tempo, respectivamente. Para esse ajuste foram considerados os dados iniciais, a partir da origem, selecionando-se tantos pontos quantos se aproximassem de uma reta, e para alguns casos outros intervalos retilíneos também tiveram os valores de k_p determinados. Os intervalos de ciclos onde cada material seguia determinados valores de k_p foram acrescentados aos resultados. Com os valores de k_p foi possível, para alguns materiais, o cálculo de valores de energia de ativação E_a e k_0 . Apesar disso, Wright, Pint e Tortorelli (2001) citaram que os valores de energia de ativação em ensaios de oxidação cíclica têm pouco valor de comparação, uma vez que há destacamento e crescimento de óxidos simultaneamente e de maneira não controlada.

O software WinCOSP foi utilizado para avaliar o fenômeno de destacamento de óxidos durante o ensaio, definindo valores de constante de destacamento, Q_0 (cm^2/mg), para os materiais que apresentaram esse comportamento. O valor da constante de destacamento é determinado pelo usuário do software e para todos os casos foi utilizado o modelo de destacamento uniforme, proposto por Smialek (1978) e Smialek e Auping (2002), onde o óxido formado é a outra entrada necessária. A determinação dessa constante foi, portanto, visual, por tentativa e erro, até que as curvas teóricas se ajustassem aos dados experimentais. Em algumas curvas, após alguns ciclos iniciais, onde há bom ajuste com o modelo de Smialek e Auping (2002), ocorreram mudanças nas taxas de destacamento e, portanto, foi estabelecido o intervalo onde aquele coeficiente de destacamento é válido. Embora o software não delimitasse esse intervalo, para efeito de apresentação de resultados foi considerado o ciclo inicial do intervalo como o primeiro ponto onde houve perda de massa, e o ciclo final como aquele a partir do qual não houve mais ajuste com o modelo de destacamento uniforme. Para os materiais em que não houve ajuste, foi citado apenas o ciclo de início do destacamento.

Por fim, como essa mudança na taxa de destacamento ocorreu ora para uma taxa maior, ora para menor, e em alguns casos o material voltou a ganhar massa, tornava-se difícil comparar os valores de Q_0 entre os materiais, para definir qual deles era mais resistente ao destacamento. Para ter outro parâmetro de avaliação, foi calculado um valor médio da variação de massa pela área superficial e pelo número de ciclos. Esse valor determina, seguindo uma escala linear, o comportamento médio de ganho ou perda de massa para cada material ao final do ensaio, e é representado nesta tese pela sigla Δm_m , com unidade $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{ciclo}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Fundição das ligas e usinagem

Apesar do processo de fundição das ligas e a usinagem de corpos de prova fazerem parte apenas da metodologia e não serem propriamente o objeto de estudo, esse item do capítulo de resultados tem como objetivo trazer algumas informações e detalhes sobre a aplicação dos dois processos para cada um dos materiais. Dessa maneira, serão discorridos brevemente os cuidados utilizados durante a fusão, as características macroestruturais observadas nos materiais brutos de fusão, e o comportamento das ligas ao serem usinadas. A Tabela 7 apresenta essas informações para todos os materiais, com exceção do aço HH-mod que foi o material de referência comprado.

Tabela 7 – Detalhes de fundição, macroestruturais e de usinagem dos materiais fundidos.

Materiais	Cuidados durante fundição	Resultados macroestruturais	Características durante usinagem
Fe-15Al-1,1C	Fusão: primeiramente foi fundida a sucata de aço enquanto o alumínio foi pré-aquecido a 500 °C e após isso acrescentado ao banho metálico. Refusão: O material foi refundido para homogeneização utilizando a técnica de bico de chaleira, evitando assim problemas de reatividade do alumínio com oxigênio no contato com a atmosfera, devido ao alto teor do elemento Al.	Após a fusão a aparência da liga demonstrou bom acabamento, porém, através de corte transversal, foi detectada não homogeneidade com blocos de alumínio não incorporados à matriz ferrosa. Desta maneira, foi necessária uma etapa de refusão.	Apesar de aparência homogênea após a refusão, foram verificadas dificuldades e deficiências do material na etapa de usinagem. Durante a usinagem de alguns corpos de prova o material rompeu-se em “lascas”, demonstrando a presença de defeitos de fundição.
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	O material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C foi refundido de liga de estudo anterior. Além disso, teve acréscimo de mischmetal e a utilização de gás argônio para remoção de gases do banho metálico. Após a fusão, os massalotes foram retirados e o material foi mantido em forno a 800 °C antes de ser resfriado dentro do próprio forno, como descrito em Castro et al. (2011). Outra medida importante foi utilizar moldes para corpos de prova, evitando operações de usinagem.	Os defeitos característicos das ligas Fe-14,5Si-4Cr-0,75C foram observados na retirada das peças dos moldes. Além de vazios de solidificação, verificados já na superfície externa, algumas das peças apresentaram também trincas e rachaduras, frutos da alta fragilidade do material.	Devido aos vazios, os processos de usinagem foram bastante dificultados, relatando diversas fraturas durante a usinagem, principalmente em torneamento. Outro fato que gerou dificuldade foi a alta dureza do material, que exigiu ferramentas resistentes.

continua

continuação

Materiais	Cuidados durante fundição	Resultados macroestruturais	Características durante usinagem
Fe-5Si-5Cr-V-C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	As ligas 5% Si e 5% Cr não exigiram grandes cuidados na fundição, devido a boa fluidez do material. A principal mudança ocorreu no molde utilizado (bloco Y), escolhido pela simplicidade e por evitar defeitos de fundição, como vazios, e garantir homogeneidade da liga na parte útil.	Não foram observados defeitos ou vazios nos bloco Y fundidos. Trincas ou rachaduras também não foram observadas.	As duas ligas apresentaram melhor usinabilidade, comparadas à liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, com poucos casos de fratura durante usinagem. Demonstraram menor quantidade de defeitos e menor fragilidade.
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	As ligas com altos teores de Mn apresentaram boa fluidez e homogeneidade durante o processo de fundição. Um cuidado tomado foi o “sopro” de gás argônio próximo à superfície do forno. Dessa maneira, foram evitadas reações de oxigênio com o manganês, que é muito reativo ao ar.	Não foram observados defeitos ou vazios nos bloco Y fundidos. Trincas ou rachaduras também não foram observadas.	Durante a usinagem não foram observados trincas ou problemas de fragilidade. No entanto, alguma dificuldade foi observada, provavelmente devido ao encruamento causado pelo alto teor de Mn na liga.

4.2 Análises químicas

Devido à dificuldade de se fazer análises químicas por espectrometria de emissão por centelhamento nas ligas estudadas, foram feitas análises da composição química por EDX e técnica de combustão para o elemento carbono. A técnica de espectrometria foi descartada, pela falta de padrões para as grandes quantidades de elementos de liga nos materiais estudados, principalmente Si e Mn. A Tabela 8 apresenta resultados das medidas de EDX para as ligas estudadas. Os valores medidos para todas as ligas estiveram bem próximos daqueles propostos como composição nominal, mostrando que o processo de preparação das cargas metálicas foi bem executado e que não houve perdas significativas no processo de fundição. A principal limitação dessa técnica de medida é a falta de precisão para elementos de baixo peso atômico e também elementos com baixa quantidade. Portanto, a análise do elemento carbono foi feita pela técnica de combustão, onde dois materiais apresentaram consideráveis discrepâncias nos valores medidos: a liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, que na composição proposta continha 0,12, apresentou

0,20. Já para a liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C que tinha teor esperado de 0,12, obteve apenas 0,067. Como as duas ligas foram fundidas com as mesmas matérias-primas, no que diz respeito ao ferro e carbono, trifer (baixo carbono) e sucata de ferro fundido em pequena quantidade para fornecer carbono à liga, não se pode determinar o porquê dessa diferença. Nos resultados de microestrutura estes dados serão discutidos mais profundamente.

Tabela 8 – Composição química medida por EDX quantitativo (% em peso)

Materiais	C*	Al	Si	Cr	Ni	Mn	Cu	W	Mo	V	Nb
HH-mod	0,34	-	1,44	26,22	9,89	1,03	-	0,63	0,22	-	-
Fe-15Al-1,1C	1,16	14,79	0,43	-	-	0,40	0,67	-	-	-	-
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	0,82	-	14,7	3,37	-	0,63	0,72	-	0,12	-	-
Fe-5Si-5Cr-V-C	0,22	-	5,36	4,36	-	0,61	-	-	-	0,87	-
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	0,20	-	5,01	4,47	4,12	-	-	-	-	-	1,84
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	0,17	-	5,42	10,25	3,79	16,87	-	-	-	0,39	-
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	0,067	-	5,31	8,78	3,92	12,02	-	-	-	-	1,48

* a análise química do carbono foi feita por combustão

4.3 Custo relativo de matéria-prima

A Figura 8 mostra um gráfico comparativo do custo de matéria-prima para produção dos materiais em escala de laboratório, tendo o aço inoxidável HH-mod como padrão de referência (100%). Essa figura justifica o trabalho, em termos de custos, e possibilita verificar que o custo do material para produção das ligas chega a no máximo 67% do custo da carga metálica do aço HH-mod. Avaliando as três ligas sem níquel essa porcentagem é bastante menor, de no máximo 22% do gasto de matéria-prima com o aço de referência. Como os materiais, assim como o aço HH-mod, são produzidos para trabalhar na condição como fundido, pode-se dizer que a matéria-prima é uma parcela considerável nos gastos de produção (AL-TAHAT; ABBAS, 2012; SANTOLIN; GIACOMIN; LORENZONI, 2010).

Para os materiais estudados alguns detalhes no processamento podem encarecer a fabricação, como é o caso da utilização preferencial de atmosfera controlada ou forno a vácuo para a liga Fe-15Al-1,1C, embora no presente estudo tenha sido utilizada a fundição normal (com fusão e refusão). Para a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, alguns defeitos de fundição foram diminuídos ou evitados através de alterações no processo de fundição que podem gerar custo como, por exemplo, utilização de atmosfera controlada ou injeção de gás no banho metálico para expulsar gás aprisionado, o que evita porosidades devido à evolução de gases durante a

solidificação do material. Por fim, as ligas com alto teor de Mn também devem ter, preferencialmente, uma atmosfera controlada, para evitar reações com oxigênio atmosférico.

Figura 8 – Comparação do custo de matéria-prima para preparação das cargas metálicas.

4.4 Análise microestrutural

A Figura 9 apresenta as análises micrográficas dos materiais em estudo com baixo aumento e a Figura 10 apresenta as mesmas microestruturas com maiores aumentos e detalhes. Com relação à matriz, o material Fe-15Al-1,1C apresenta matriz intermetálica Fe_3Al , o aço HH-mod e as ligas com alto teor de manganês apresentam matrizes austeníticas, e as ligas com 5Si-5Cr e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, matrizes ferríticas. Para a maioria dos materiais estudados notou-se grande quantidade de carbonetos em eutéticos em regiões interdendríticas, como nas Figuras 9a, 9d, 9e, 9f e 9g (composição na figura). Essa distribuição de carbonetos favorece boas propriedades mecânicas e é típica dos aços fundidos alto cromo (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL, 1990).

O material Fe-15Al-1,1C, apresentado na Figura 9b, possui estrutura dendrítica bruta de fusão que delimita duas fases distintas, Fe_3Al e Fe_3AlC . Na Figura 9c, a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C com alto teor de silício, apresentou defeitos de vazios de fundição, devido à contração de solidificação interdendrítica. Esse tipo de defeito é bastante comum nessa liga (KIM et al., 2007), e apesar da baixa temperatura de vazamento e da adição de mischmetal, não foi totalmente evitado. Além disso, pode-se verificar a presença de precipitados em contornos de grãos, que também são observados para as ligas das Figuras 9a e 9f. Essa

presença, sobretudo quando em filmes contínuos, pode ser prejudicial às propriedades de ductilidade e tenacidade ao impacto destes materiais.

Figura 9 – Análise micrográfica dos materiais estudados.

A Figura 10 mostra em maior aumento os materiais estudados, com exceção do aço inoxidável HH-mod. Para a liga Fe-15Al-1,1C (Figura 10a) as duas fases do material são notadas com mais detalhe, sendo a mais clara a fase intermetálica e ordenada Fe_3Al e a fase escura a fase rica em carbono Fe_3AlC . Ao contrário do que aparenta na Figura 9b, pode-se ver que a fase Fe_3AlC não é contínua, sendo circundada pela matriz Fe_3Al , o que favorece uma melhor ductilidade. Na Figura 10b é verificada a presença de carbonetos de cromo em contornos de grão para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, formação que prejudica propriedades de tenacidade e ductilidade. Além disso, a diminuição de cromo livre prejudica a resistência à oxidação e corrosão. Nas Figuras 10c e 10d são mostrados os materiais com 5Si-5Cr. A presença de precipitados interdendríticos dispersos foi notada principalmente para a liga sem Ni (Figura 10c). Para a liga com Ni (Figura 10d) não é observada presença de carbonetos em contorno, o que determina que a tenacidade do material dependa prioritariamente da coesão da matriz, sem caminhos preferenciais de propagação de trincas. Nas Figuras 10e e 10f, as ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni também mostraram precipitados interdendríticos e no caso da liga com maior teor de Mn ocorreu ainda precipitação em contornos de grãos, porém de forma descontinuada, lembrando a microestrutura do aço HH-mod.

Figura 10 – Microestrutura das ligas estudadas em maior aumento.

4.5 Propriedades mecânicas

4.5.1 Dureza

Ensaio de Dureza Rockwell, escalas B e C, foram realizados com o intuito de prever a possível fragilidade dos materiais. Uma grande faixa de durezas foi observada, sugerindo variabilidade também nas propriedades mecânicas dos materiais. Os valores de dureza foram convertidos para Dureza Brinell, para melhor comparação, atingindo valores entre 182 e 480 HB (Tabela 9). O aço inoxidável apresentou a menor dureza entre todos os materiais, 182 HB. Na sequência as ligas com menor dureza foram aquelas com altos teores de Mn (197 e 238 HB). Essas ligas, assim como o aço inoxidável, apresentam matriz austenítica. Dentre as demais ligas, as Fe-5Si-5Cr apresentaram valores próximos de 300 HB, a liga Fe-15Al-1,1C próximo a 400 HB, e por fim, a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, a mais dura dentre elas, quase 500 HB. Para as três ligas com Si como principal elemento de liga essa dureza se dá pela influência do silício na matriz ferrítica, que se torna mais dura e frágil. E o material Fe-15Al-1,1C apresenta matriz intermetálica, ordenada, e deve sua alta dureza à adição de carbono, que promove endurecimento através da precipitação de fase Fe_3AlC_x .

Tabela 9 – Dureza Rockwell B e C medidas nos materiais estudados e dureza Brinell convertida.

Materiais	Escala	Medidas					Média da dureza	Dureza Convertida (HB)
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a		
HH-mod	HRB	91	89	96	85	86	89,4	182
Fe-15Al-1,1C	HRC	41	41	42	42	41	41,4	385
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	HRC	50	50	51	51	50	50,4	480
Fe-5Si-5Cr-V-C	HRC	27	29	29	30	28	28,6	276
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	HRC	31	31	31	30	32	31,0	294
Fe-17Mn-5-Si-10Cr-4Ni-V-C	HRB	92	90	94	94	93	92,6	197
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	HRC	22	21	20	23	24	22,0	238

4.5.2 Impacto

A Tabela 10 apresenta resultados de energia de impacto Charpy de todos os materiais ensaiados à temperatura ambiente. É importante ressaltar, para evitar comparações errôneas, que os corpos de prova das ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C não continham entalhe. O asterisco à frente do resultado demarca essas amostras na tabela. A primeira linha da tabela apresenta o resultado do aço HH-mod (8,5 J), material de referência e que apresenta um resultado consideravelmente baixo para materiais ferrosos. Apesar disso, muitas das ligas estudadas não ultrapassaram esse valor. O material Fe-15Al-1,1C atingiu 4,5 J de energia, valor abaixo que o do aço HH-mod, mesmo sem entalhe, sugerindo que seu uso deve ser considerado apenas para aplicações onde praticamente não ocorram solicitações mecânicas. Isso também deve ser observado para as ligas com Si como principal elemento de liga (linhas 3 a 5 da tabela) que apresentaram valores de no máximo 2 J, demonstrando a fragilidade causada por esse elemento. No entanto, as amostras com 5% de Si apresentavam entalhe, sugerindo pequeno incremento de resistência, quando comparado às amostras da liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, que não continham entalhe. Por fim, as ligas com alto teor de Mn (linhas 6 e 7 da tabela), atingiram valores mais altos de tenacidade, superiores ao aço HH-mod. Isso mostra que os teores de Mn e Ni foram suficientes para tenacificar as ligas, apesar de altos teores de Si e Cr, até mesmo no caso da liga com menor teor de Mn. Em que pese o fato da possível perda de propriedades em oxidação, dentre as ligas de baixo custo estudadas, estas foram as que melhor se comportaram em impacto, dificuldade encontrada para as demais ligas.

É importante ressaltar ainda que a baixa amostragem e a utilização de uma escala de fundo alta (150 J) podem ter sido os principais fatores responsáveis pelo alto valor de erro

observado no caso do aço HH-mod. Além disso, embora não tenha sido apresentado erro para a maioria dos materiais, a pequena quantidade de corpos de prova ensaiados também não garante a reprodutibilidade dos dados. No entanto, consideraram-se adequadas as comparações, pois ainda que os valores absolutos sejam passíveis de erros, as diferenças entre eles são grandes o suficiente para demonstrar quais materiais são mais ou menos tenazes que o material de referência.

Tabela 10 – Energia absorvida em ensaios de impacto Charpy à temperatura ambiente.

Materiais	Energia absorvida (J)	Erro	nº de CPs	Entalhe
HH-mod	8,5	4,1	2	Sim
Fe-15Al-1,1C	4,5*	0,8	2	Não
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	1,0*	-	3	Não
Fe-5Si-5Cr-V-C	1,0	-	2	Sim
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	2,0	-	2	Sim
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	10,0	-	2	Sim
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	20,0	-	2	Sim

*cdp sem entalhe

As ligas com 5% Si, como já descrito, embora com teor bastante menor de Si, não foram capazes de gerar grande melhora nas propriedades de impacto quando comparadas à liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, no melhor resultado permaneceram longe do aço HH-mod, 2 e 8,5J, respectivamente. A presença de Ni acompanha essa melhora de resistência para 2 J. Além da própria natureza do Ni, que age como tenacificador, a microestrutura apresentada na Figura 9e justifica o melhor resultado dessa liga que também não apresenta precipitados em contorno. Entretanto, conclui-se que a resistência ao impacto nessas ligas é uma característica bastante limitada pela utilização do silício como principal elemento de liga. O cromo também não tem efeito benéfico nessa aplicação, e foi pensando nesse tipo de solicitação que as ligas com altos teores de Mn começaram a fazer parte deste estudo.

Como já visto, as duas ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni superaram o HH-mod em resistência ao impacto, e dentre elas, a com menor teor de Mn apresentou maior tenacidade. Esse resultado, apesar de parecer contraditório, pode ser explicado pelas microestruturas apresentadas na Figura 10, onde a liga com maior teor de Mn apresenta carbonetos em contorno de grão que comprometem sua tenacidade.

Tratamentos de envelhecimento são conhecidos por melhorar as propriedades de impacto de ligas, uma vez que homogeneízam a microestrutura, reduzem a dureza e tensões residuais. No entanto, para as propriedades de impacto do aço HH-mod foi constatada melhora não muito significativa após tratamento térmico de envelhecimento. Na condição

como fundido o material obteve $8,5 \pm 4,1$ J de resistência e após o tratamento, $9,5 \pm 4,1$ J. Isso demonstra que a utilização do tratamento térmico não foi suficiente para melhorar consideravelmente a tenacidade do material.

As ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C foram ensaiadas em impacto também em altas temperaturas; a Tabela 11 apresenta esses resultados, bem como resultados à temperatura ambiente para as duas ligas e para a liga Fe-15Al-1,1C tratada termicamente. A liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C não apresentou aumento significativo de resistência ao impacto em temperaturas elevadas. Essa fragilidade em todas as temperaturas advém da interferência do Si na matriz ferrosa. Para valores acima de 3% Si em peso, a fragilização já é bastante citada, e no caso de 15% Si, o material passa a ter um comportamento extremamente frágil, apresentando dificuldades até mesmo para manuseio e usinagem. Além disso, a presença de carbonetos de cromo em contornos de grãos favorece a fragilização, como mostrado na Figura 10b. A liga Fe-15Al-1,1C, por sua vez, teve sua resistência ao impacto melhorada na temperatura de 600 °C. A explicação provém da supressão ou diminuição do efeito de fragilização por hidrogênio nesta temperatura. Esse efeito será mais bem explicado em item subsequente onde serão apresentadas fractografias dos ensaios mecânicos para o material Fe-15Al-1,1C. Além de verificar o efeito da temperatura, foi utilizado tratamento térmico para eliminar uma possível presença prévia de hidrogênio no material, proveniente do processo de fusão. No entanto, como se pode notar na Tabela 11, a amostra “Fe-15Al-1,1C + TT” não teve a resistência ao impacto aumentada em ensaios à temperatura ambiente. Este fato pode também ser explicado pela influência da taxa de carregamento na análise, sendo mais fácil observar efeitos de fragilização, bem como sua neutralização ou diminuição, em ensaios com taxas mais baixas como os ensaios de tração, conforme citaram Kasul e Heldt (1991) e Chen et al. (1997).

Tabela 11 – Resultados de Ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente e a quente.

Materiais	Energia absorvida (J)			nº de CPs
	Ambiente	300 °C	600 °C	
Fe-15Al-1,1C	$4,5 \pm 0,8$	$5,0 \pm 1,6$	$14,0 \pm 1,6$	2
Fe-15Al-1,1C + TT	$3,5 \pm 0,8$	-	-	2
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	1,0	$1,3 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,5$	3

4.5.3 Tração

A Tabela 12 apresenta os resultados de limites de resistências à tração a temperatura ambiente de todos os materiais. Apesar do valor de limite de escoamento ser mais importante, do ponto de vista estrutural, para os materiais estudados seria difícil obter esse valor e fazer uma comparação. Todos os materiais com baixos teores de manganês se apresentaram frágeis, com pouca ou nenhuma deformação plástica, tendo no limite de resistência à tração um melhor valor de referência. Para os materiais com teores maiores de manganês, as curvas de tração apresentaram três estágios: deformação elástica, transformação de austenita em martensita induzida por deformação e deformação plástica. Isso faz com que o limite de escoamento seja muito baixo para essas ligas, pois a transformação de fase induzida por deformação ocorre para valores baixos de tensão, desviando a linearidade da curva tensão-deformação, como observado por Zhang et al. (1998).

Tabela 12 – Resultados de ensaios de tração a temperatura ambiente.

Materiais	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Erro	nº de CPs
HH-mod	522,4	12,7	3
Fe-15Al-1,1C	313,7	5,5	2
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	60,9	14,6	5
Fe-5Si-5Cr-V-C	595,4	25,7	2
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	542,1	-	1
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	577,9	2,9	2
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	782,0	18,7	2

A primeira observação que se pode fazer, a partir dos resultados apresentados na Tabela 12, é a resistência bastante baixa da liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C. Esse resultado se deve à baixa resistência decorrente dos diversos problemas citados nos itens de microestrutura, dureza e impacto, como carbonetos e ferrita em contornos de grão, vazios de solidificação e matriz inerentemente frágil. A liga Fe-15Al-1,1C, também apresentou um valor não muito alto e sofreu, provavelmente, com a fragilização por hidrogênio. As demais ligas apresentaram resultados melhores que o aço HH-mod. As ligas 5Si-5Cr, apesar de suas baixas resistências ao impacto, apresentaram resultados melhores em tração, mostrando que 5% de Si fragiliza o material para condições de impacto, mas que as ligas mantêm alguma tenacidade para o caso de solicitação em tração. Além disso, a predominância de carbonetos interdendríticos, em detrimento daqueles em contornos de grão, auxilia na resistência, por não gerar caminhos preferenciais para a propagação de trincas. As duas ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni

demonstraram que além de boa resistência ao impacto, também possuem boa resistência à tração, com destaque para a última liga que superou em mais de 30% a resistência de todas as outras ligas. Essa resistência pode ser atribuída à boa distribuição de carbonetos interdendríticos observados na Figura 9g, que permitem matriz contínua e tenaz.

A comparação com a literatura mostrou que apesar da grande faixa de valores, todos os valores obtidos pelos materiais do presente estudo condizem com os previamente verificados por outros autores. A única exceção ocorre para a liga Fe-15Al-1,1C que apresenta maiores valores de resistência mecânica na literatura, chegando a valores de até 1000 MPa, principalmente devido a tratamentos térmicos e conformação. No caso da liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, Kim et al. (2007), estudando uma liga com 14,5% Si, obtiveram valores entre 25 e 113MPa, mostrando a fragilidade da liga inerente a esse tipo de matriz Fe-alto silício. O mesmo ocorreu em estudo prévio (CASTRO et al., 2011) onde seis ligas Fe-alto silício tiveram resistência mecânica em tração entre 33 e 75 MPa. No caso das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni, Druker et al. (2011) fizeram diversos tratamentos termomecânicos em uma liga Fe-15,4Mn-5,5Si-8,1Cr-5,6Ni-0,05C e obtiveram valores entre 550 e 1310 MPa. Para o aço HH, a norma ASTM A297 exige uma resistência mecânica mínima de 515 MPa, valor que foi atingido mesmo com as modificações na composição química. Por fim, as ligas 5Si-5Cr não encontram similares na literatura, dificultando a comparação.

Ensaio de tração em alta temperatura também foram realizados. A Tabela 13 mostra os resultados de ensaios a 600 °C, com exceção da liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C que foi testada a 700 °C. A liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-V-C foi a única não ensaiada em alta temperatura. Além da resistência, erro e número de corpos de prova, a tabela ainda apresenta a porcentagem da resistência em relação àquela obtida no ensaio à temperatura ambiente. Comparando as resistências a quente das ligas nota-se que somente a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C teve valor menor que o aço HH-mod, sendo novamente o pior resultado. A liga Fe-5Si-5Cr-Nb-C e as ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni continuaram superando o aço inoxidável, inclusive com maior diferença na resistência. A liga Fe-15Al-1,1C, que à temperatura ambiente teve a segunda pior resistência, apresentou o melhor resultado a quente, com resistência 2,5 vezes maior que à temperatura ambiente. Na Tabela 14 outros resultados da liga Fe-15Al-1,1C são apresentados para explicar esse resultado e possíveis efeitos de fragilização por hidrogênio. Dentre as demais ligas, a única que melhorou o resultado em relação à temperatura ambiente foi a Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, porém com resultado ainda muito baixo. Mesmo assim, esse aumento de aproximadamente 24% pode ser colocado em dúvida quando observado o espalhamento dos

resultados, demonstrado pelos valores de erros (entre 33 e 38%). Apesar disso, o aumento de resistência mecânica em altas temperaturas para materiais frágeis ocorre muitas vezes, pois gera aumento de deformação elástica, etapa na qual o material se rompe.

Comparando as ligas que tiveram perda de resistência, a principal queda foi para a liga que obteve maior resistência à temperatura ambiente, atingindo a 600 °C apenas 53,9% da resistência à temperatura ambiente. No entanto, em valor absoluto, a liga continuou superando o aço HH-mod, que a quente obteve 63,6% do valor à temperatura ambiente. As outras duas ligas apresentaram a quente, o equivalente a 79,4 e 75,5% da resistência à temperatura ambiente, mostrando que quase todas as ligas tendem a perder menos resistência percentualmente que o aço HH-mod em altas temperaturas.

Tabela 13 – Resultados de ensaios de tração a alta temperatura.

Materiais	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Erro	Temperatura (°C)	nº de CPs	% relativa a ambiente
HH-mod	332,2	15,9	600	3	63,6
Fe-15Al-1,1C	593,4	-	600	1	250,2
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	75,7	23,5	700	4	124,4
Fe-5Si-5Cr-V-C	473,0	30,4	600	2	79,4
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	436,3	17,4	600	2	75,5
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	421,1	1,0	600	2	53,9

O material Fe-15Al-1,1C foi ensaiado em tração em outras condições, além das já apresentadas. Para esse material foram também realizados testes após tratamento térmico em temperatura ambiente e ensaios na condição como fundido a 500 °C (Tabela 14). Como citado anteriormente, o tratamento térmico visava eliminar a presença de possível hidrogênio atômico, proveniente do processo de fabricação, evitando assim a fragilização por hidrogênio. Analisando os resultados das amostras ensaiadas sem tratamento térmico, observa-se que quanto maior a temperatura, maior a resistência. Isso comprova que o material é sensível à fragilização por hidrogênio para a taxa de carregamento de tração, como discutido na revisão bibliográfica. Todos esses resultados também demonstram que para aplicações onde ocorram ciclos térmicos há uma tendência de que o material se apresente menos frágil, tanto pelo efeito de tratamento térmico, quanto por operar em altas temperaturas durante longo período.

Com respeito à origem do hidrogênio, comparando as amostras ensaiadas com e sem tratamento térmico, é possível avaliar se o mesmo está presente nas amostras devido ao processo de fusão ou se é somente fruto de reação com a atmosfera. Como após o tratamento

a resistência da liga melhorou sensivelmente, isso mostra que além do hidrogênio atmosférico que pode reagir com a amostra, devido às baixas taxas de carregamento, também existe hidrogênio que pode ser eliminado pelo tratamento térmico. Outra justificativa possível para a melhora da resistência mecânica seria um efeito de revenimento causado pelo tratamento térmico. No entanto, esse efeito pode ser praticamente descartado como causa da melhora, pois também teria sido observado nos ensaios de impacto. O item a seguir mostrará as fractografias dos ensaios mecânicos da liga Fe-15Al-1,1C auxiliando o entendimento do efeito da fragilização.

Tabela 14 – Resistência à tração para o material Fe-15Al-1,1C ensaiado em diferentes condições.

Materiais	Resistência Mecânica (MPa)	Erro	Temperatura (°C)	n° de CPs
Fe-15Al-1,1C	313,3	5,5	25	2
Fe-15Al-1,1C + TT	432,6	7,7	25	2
Fe-15Al-1,1C	551,3	38,2	500	2
Fe-15Al-1,1C	593,4	-	600	1

4.5.4 Fractografia de ensaios mecânicos para a liga Fe-15Al-1,1C

Para analisar os possíveis efeitos de fragilização por hidrogênio, fractografias das amostras ensaiadas em tração e impacto, em temperatura ambiente (com e sem tratamento térmico) e a 600 °C foram analisadas em MEV. A Figura 11 apresenta um comparativo do modo de fratura para as amostras ensaiadas em tração. Na Figura 11a é apresentada a fratura para a amostra ensaiada à temperatura ambiente e sem tratamento térmico. Observa-se a característica de fratura frágil com facetas planas que evidenciam o modo de fratura por clivagem transgranular. Na Figura 11b o modo de fratura da amostra tratada termicamente, apesar de similar ao da amostra sem tratamento térmico, apresenta-se com aspecto menos frágil, com menor quantidade e também menor tamanho das facetas de fratura plana, justificando os melhores resultados obtidos em termos de resistência mecânica. Na Figura 11c, no entanto, para a amostra ensaiada a 600 °C, a fratura é nitidamente por clivagem transgranular, se assemelhando ao observado anteriormente em corpos de prova ensaiados sob outras condições, principalmente ao material não tratado termicamente (Figura 11a).

Figura 11 – Comparação entre os modos de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração: na temperatura ambiente como fundido (a), tratado termicamente (b), e a 600 °C (c).

Nos ensaios de impacto as fraturas apresentaram caráter mais tenaz (Figura 12). Foram observadas facetas planas menores e em menor quantidade, e nas Figuras 12b e, principalmente 12c, identificaram-se características dos mecanismos de fratura dúctil metálica como nucleação, crescimento e coalescimento de microvazios. Comparando com o modo de fratura de tração, esse comportamento é justificável pela maior taxa de carregamento que permite menor influência da ação de fragilização por hidrogênio, conforme discutido na revisão bibliográfica através do estudo de Chen et al. (1997).

Nas Figuras 12a e 12b, apesar de não haver aumento da energia de impacto entre as amostras ensaiadas com e sem tratamento, pode-se notar a diferença da fratura. E para a amostra ensaiada em alta temperatura se nota um grande aumento de tenacidade e características diferentes na fratura. Esses resultados mostram a influência da fragilização por hidrogênio, que também foi observada por Chen et al. (1997).

Figura 12 – Comparação entre os modos de fratura das amostras ensaiadas em impacto: na temperatura ambiente como fundido (a), tratado termicamente (b), e à 600 °C (c).

4.6 Oxidação quase-isotérmica

Os ensaios de oxidação quase-isotérmica foram realizados apenas para o aço HH-mod e para as ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C. A Figura 13 mostra o comportamento de variação de massa pela área superficial por tempo (em horas) submetidos a 800 °C. Pode-se observar que o material Fe-15Al-1,1C apresenta variação de massa muito pequena, e desta maneira, comportamento ideal para esse tipo de solicitação. De acordo com a literatura isso se deve a camada de alumina que se forma com baixa taxa de crescimento, forte aderência e que serve de barreira contra a migração de íons. O aço HH-mod apresenta o pior resultado, uma vez que apresenta perda de massa, resultado que não é interessante por causar, muitas vezes, perdas dimensionais em peças e componentes, como observado por Milan et al. (2008). Essa perda de massa, conforme relatado na revisão bibliográfica, tem grande influência da

diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre a crômia e a matriz austenítica. Por fim, o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C apresentou ganho de massa, com tendência de estabilização. Assim como no caso do Fe-15Al-1,1C também não sofre destacamento considerável até o número de horas estudado, porém a camada deve ser mais espessa que no material Fe-15Al-1,1C, uma vez que o ganho de massa foi bastante maior. Na literatura, a boa resistência à oxidação para as ligas com alto teor de silício é associada à formação de uma camada de óxido de silício hidratado (MECHURA; KABLAN, 1970). Para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C estudado, devido ao alto teor de Cr e presença de outros elementos como Mn, outros óxidos podem também ser formados. Na caracterização das ligas oxidadas ciclicamente serão apresentados os óxidos encontrados para cada material.

Figura 13 – Variação de massa pela área superficial em ensaio de oxidação quase-isotérmica a 800 °C.

4.7 Oxidação cíclica

Após a verificação de que o ensaio de oxidação cíclica era o mais adequado para avaliar os materiais em estudo foram realizados ensaios nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. As Figuras 14, 15 e 16 mostram as variações de massa para todos os materiais nas três temperaturas escolhidas. Na Figura 14, os resultados de oxidação cíclica a 800 °C se mostraram similares aos de oxidação quase-isotérmica para as ligas Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, Fe-15Al-1,1C e HH-mod (Figura 13). Esse resultado demonstra a similaridade dos ensaios, ainda que o ensaio cíclico seja

mais severo, pelo maior número de resfriamentos. A maioria dos materiais oxidados ciclicamente a 800 °C não sofreu destacamento de camadas, comportamento observado apenas para o aço inoxidável HH-mod, e as ligas Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-5Si-5Cr-V-C. A liga com Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C, apesar de experimentar uma taxa de perda considerável, apresenta tendência de recuperação, voltando a ganhar massa, fato não observado para os outros materiais e anômalo para oxidação cíclica. E no caso da liga Fe-5Si-5Cr-V-C a perda de massa se inicia apenas depois de 1000 ciclos de ensaio, muito superior que as outras ligas (HH-mod, 100 ciclos e Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C, 300 ciclos). Para o aço inoxidável HH-mod, no entanto, esse comportamento já é conhecido da literatura, onde aços inoxidáveis com matriz austenítica apresentam tendência de destacamento (TOSCAN; GALERIE; SANTACREU, 2004), devido a grande diferença de coeficientes de expansão térmica entre a matriz e os óxidos geralmente formados (KHANNA, 2002).

Com relação às taxas de ganho de massa iniciais, as ligas Fe-15Al-1,1C, o aço HH-mod e a liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C apresentaram os valores mais baixos. Na sequência, em ordem crescente, as ligas com menores ganhos iniciais de massa foram: a outra liga com Fe-5Si-5Cr, sem níquel, a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, e as com alto teor de Mn. A taxa de ganho de massa é um parâmetro interessante para avaliar a resistência à oxidação, uma vez que determina variáveis que descrevem a cinética de oxidação (k_p e energia de ativação). Entretanto, para oxidação cíclica, avaliar a estabilidade também é fundamental, pois muitas vezes estão envolvidas perdas de massa e, eventualmente, novas taxas de ganho de massa após vários ciclos, como mostrado para o material Fe-17-Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C. Os resultados de cinéticas de oxidação cíclica trataram melhor esse tema avaliando a perda de massa, que também pode ser determinada por alguns modelos e constantes de destacamento (Q_0). Dessa maneira, permitem análises mais completas sobre a estabilidade de cada material em altas temperaturas.

Figura 14 – Variação de massa pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 800 °C.

Na Figura 15, o comportamento de praticamente todos os materiais a 900 °C seguiu a mesma tendência que a 800 °C. Os três materiais com baixas taxas de oxidação mantiveram esse comportamento, com destaque para o Fe-15Al-1,1C, que além de ensaiado por mais ciclos, apresentou a taxa mais baixa entre todos. No caso do aço HH-mod foi observada maior perda de massa, com taxa mais acentuada. As ligas Fe-5Si-5Cr-V-C e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C demonstraram taxas iniciais de ganho de massa similares, ainda que com menor taxa para o material Fe-5Si-5Cr-V-C, assim como a 800 °C. Por fim, as duas ligas com alto teor de Mn apresentaram as maiores taxas de ganho inicial, embora ambas tenham apresentado comportamento de perda de massa, seguida de novo ganho. Esse comportamento havia sido verificado a 800 °C somente para a liga com maior teor de Mn.

Figura 15 – Variação de massa pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 900 °C.

Na temperatura de 1000 °C os materiais apresentaram comportamentos distintos das outras temperaturas, com maior presença de destacamentos, devido a condição mais severa, que além de fornecer mais energia para a formação de óxidos, também gera maiores gradientes térmicos e consequentemente maiores tensões na interface metal-óxido (Figura 16). Nessas condições, apenas as ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C não sofreram destacamento. Outro resultado interessante foi verificado para as ligas com alto teor de Mn, que apesar de apresentarem algum destacamento, tiveram comportamento mais estável que para a temperatura de 900 °C, onde experimentaram maiores perdas de massa. O aço HH-mod novamente apresentou grande perda de massa, como a 900 °C, e as ligas Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C que apresentaram ganhos de massa estáveis nas temperaturas anteriores, obtiveram grandes taxas de perda de massa a 1000 °C, porém com maior tendência de estabilização quando comparadas ao aço HH-mod.

Figura 16 – Variação de massa pelo número de ciclos em ensaio de oxidação cíclica a 1000 °C.

4.7.1 Caracterização de camadas oxidadas ciclicamente e cinéticas de oxidação

4.7.1.1 Aço HH-mod

MEV E EDX

A Figura 17a exibe a seção transversal de uma amostra do aço HH-mod após oxidação a 800 °C. Pode-se verificar que a camada de óxido formada e remanescente após 1157 ciclos é

bastante fina, com aproximadamente 5 μm de espessura, o que explica o pequeno ganho de massa. Outra característica que pode ser observada é a presença de fissuras na camada que, embora possam ter sido causadas durante os processos de embutimento e preparação metalográfica, demonstram a fragilidade da combinação entre camada de óxido formada e matriz. As Figuras 17b a 17g apresentam os mapas de EDX para os principais elementos do material. Pode-se verificar nos mapas de Fe e Ni que os óxidos formados não contêm esses elementos. O elemento com presença mais acentuada na camada oxidada é o Cr, e além dele Mn e Si aparecem com algum destaque nas regiões oxidadas. Isso sugere um óxido rico em Cr, provavelmente Cr_2O_3 , responsável pela proteção de aços inoxidáveis. Inclusive pode-se notar que há uma faixa empobrecida em cromo logo abaixo da camada oxidada, mostrando que grande quantidade desse elemento se oxida. O Mn, apesar de quantidade muito menor que o Cr na liga, também tende a formar óxidos, tanto óxidos de manganês como espinélios com Cr. Já o Si, apesar de pequena quantidade na composição química da liga, encontrou-se numa concentração maior na região de interface metal-óxido, auxiliando a estabilização da camada de crômia, como citado na literatura.

Figura 17 – MEV e EDX de seção transversal do aço HH-mod mostrando a camada de óxidos formada a 800 °C.

Na Figura 18 é mostrado outro mapa de EDX com maior aumento, de maneira a elucidar a distribuição dos elementos na camada oxidada. Novamente é notável a grande presença de Cr, e maior concentração de Mn que na matriz. O Fe, que em baixo aumento parecia não estar presente no óxido, mostra pequena concentração, e o Si, novamente apresenta alguma concentração, na interface metal-óxido e também onde há óxido, porém não acompanha as mesmas regiões do mapa de oxigênio, deixando dúvidas sobre a presença de algum tipo de óxido de silício.

Figura 18 – MEV e EDX de detalhe da camada oxidada a 800 °C para o aço HH-mod.

DRX

Na Figura 19, o difratograma feito topograficamente na amostra oxidada a 800 °C demonstra que os óxidos principais encontrados são o Cr_2O_3 e o $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Além dessas fases, picos da matriz ferrosa são observados, uma vez que o DRX é capaz de atravessar a camada de óxido devido à pequena espessura. Óxidos de Si e de Fe não são observados. No caso do silício, uma possível camada de sílica não seria necessariamente identificada por DRX, uma vez que em alguns casos esta se apresenta na condição amorfa e muito fina. Óxidos de Fe não devem ser identificados, pois esse elemento deve estar em solução sólida nos outros óxidos.

Figura 19 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C em aço HH-mod.

As Figuras 20 e 21 apresentam as difrações de raios-X referentes às amostras ensaiadas a 900 e 1000 °C. Devido, provavelmente, à perda de massa observada nas duas temperaturas, foram detectados principalmente óxidos de ferro e a matriz ferrosa. Óxido rico em cromo (Cr_2O_3) aparece em pequenos picos, possivelmente por destacamentos ocorridos nestas temperaturas. Por fim, óxidos ricos em cromo/manganês que também devem ter sido formados nos primeiros ciclos de ensaio não foram detectados, o que pode ser explicado pelas grandes taxas de destacamento.

Figura 20 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C em aço HH-mod.

Figura 21 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C em aço HH-mod.

Cinética de oxidação

A oxidação do aço HH-mod seguiu uma taxa parabólica para as três temperaturas, durante o estágio de ganho de massa. A Figura 22 mostra as curvas de variação de massa pela área superficial (kg/m^2) e pela raiz quadrada do tempo ($\text{s}^{1/2}$) para as três temperaturas. Os valores de k_p ($\text{kg}^2/\text{m}^4.\text{s}$) foram determinados pelas retas que se ajustaram aos dados. Apesar dos poucos pontos antes do início dos destacamentos, os valores de k_p permitiram uma boa correlação, de $R^2=98,7\%$, para o cálculo da energia de ativação. A Tabela 15 apresenta esses dados de k_p , energia de ativação e também os valores relativos ao destacamento.

Figura 22 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material HH-mod.

Para acrescentar aspectos de cinética cíclica onde podem ocorrer destacamentos, o software WinCOSP foi utilizado, usando como entrada os valores de k_p calculados. Além disso, outra informação necessária para o cálculo foi o óxido formado, o qual foi considerado uma mistura de 50% Cr_2O_3 e 50% $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ para as três temperaturas. Esse óxido “formado” serve para o software definir a razão de átomos de oxigênio e demais elementos. A escolha foi baseada nos resultados de DRX do ensaio a 800 °C que representam melhor os dados de oxidação inicial, uma vez que não houve grande quantidade de destacamento nesta temperatura. A partir dessas definições foi possível simular curvas através da definição de coeficientes de destacamento Q_0 para as três temperaturas. A Figura 23 mostra as curvas simuladas com esses valores de Q_0 , e a Tabela 15 os valores de k_p e Q_0 . Como os valores de Q_0 não acomodam variações na taxa de perda de massa, quando isso ocorre é impossível manter a curva próxima dos dados experimentais. Para as temperaturas de 800 (Figura 23a), e principalmente para 900 °C, (Figura 23b) obteve-se um bom ajuste de Q_0 até onde a taxa variou bruscamente. E para a temperatura de 1000 °C, devido à brusca perda de massa, logo após o ganho inicial, a curva da simulação não se ajustou bem, não sendo calculado um valor de Q_0 para essa temperatura.

Figura 23 – Análise de destacamento auxiliada pelo software WinCOSP para o aço HH-mod. (a) 800 °C e (b) 900 °C.

A Tabela 15 resume os valores discutidos anteriormente e acrescenta a variação de massa pela superfície pelo número de ciclos (Δm_m), ao final dos ensaios. Além disso, traz o valor de energia de ativação calculado de 285 kJ/mol, que é bastante alto, mostrando a resistência do material à formação de óxidos. Esse valor está próximo ao citado por Baleix, Bernhart e Lours (2002), de 247 kJ/mol para a formação de Cr_2O_3 em aços inoxidáveis austeníticos Fe-Cr-Ni no intervalo de 850 a 1050 °C. E com relação aos valores de k_p , Baleix,

Bernhart e Lours (2002) encontraram valores para 900 e 1000 °C, de aproximadamente $1,88 \times 10^{-12}$ e $2,29 \times 10^{-11}$, respectivamente. Estes valores são razoavelmente menores que os valores encontrados para o HH-mod, porém a liga estudada por Baleix, Bernhart e Lours (2002) continha um teor de níquel muito maior, entre 33-52, contra os 10 do HH-mod, o que pode ter uma grande influência na resistência à oxidação. Por fim, os valores de Q_0 serão discutidos juntamente com os valores determinados para os outros materiais, no item 4.7.2.

Tabela 15 – valores da cinética de oxidação cíclica para o aço HH-mod.

	T=800 °C	intervalo	T=900 °C	intervalo	T=1000 °C	Intervalo
k_p (kg ² /m ⁴ .s)	$4,74 \times 10^{-12}$	0-65 ciclos	$4,48 \times 10^{-11}$	0-94 ciclos	$7,45 \times 10^{-10}$	0-7 ciclos
Q_0 (cm ² /mg)	$3,9 \times 10^{-3}$	0-530 ciclos	$7,2 \times 10^{-4}$	0-545 ciclos	-	-
Δm_m (mg/cm ² .ciclo)	$-2,20 \times 10^{-4}$	1157 ciclos	$-2,90 \times 10^{-3}$	987 ciclos	$-8,09 \times 10^{-2}$	383 ciclos
$E_a = 285,7$ kJ/mol ($R^2=0,987$)			$k_0 = 326,85$ kg ² /m ⁴ .s			

4.7.1.2 Fe-15Al-1,1C

MEV E EDX

O material intermetálico Fe-15Al-1,1C apresentou os melhores resultados nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Ligas com matriz Fe₃Al são conhecidas por essa resistência à oxidação pela formação de uma fina camada de alumina, que apresenta aderência e pequena taxa de ganho de massa, como citado na revisão bibliográfica. A Figura 24 apresenta imagens da amostra oxidada a 800 °C observada em MEV, bem como mapas de elementos obtidos por EDX. Pode-se notar na Figura 24a que a camada é muito fina, similar a do aço inoxidável HH-mod, com 5 µm ou menos de espessura. Esse valor se encontra dentro da faixa observada por Wright, Pint e Tortorelli (2001), entre 3 e 10 µm, porém para ensaios isotérmicos, em maior temperatura (1000 °C), e menor tempo de exposição (119 horas). Também foi possível observar as duas fases da liga, a matriz Fe₃Al e a fase contendo carbono, Fe₃AlC. Na Figura 24b é apresentada a mesma imagem com maior aumento, para mostrar com mais detalhes a camada oxidada e fazer a análise por EDX. As Figuras 24c, 24d e 24e mostram os mapas obtidos por EDX para os elementos O, Al e Fe, respectivamente. O alumínio aparece com maior destaque, e onde ele está presente praticamente não há ferro, o que mostra que uma camada de alumina se forma em contato com o material-base. Na região onde há uma saliência da camada oxidada, a presença de ferro é observada, na parte externa da camada. Essa formação deve ocorrer no início da oxidação, antes da formação de uma camada contínua de alumina.

Figura 24 – MEV e EDX de seção transversal da camada oxidada na liga Fe-15Al-1,1C ensaiado a 800 °C.

DRX

A Figura 25 mostra os resultados de DRX para a amostra da figura anterior. Para 800 °C não foram encontrados picos de grande intensidade para o óxido de alumínio. No entanto, nas Figuras 26 e 27, onde são mostrados os difratogramas para as amostras oxidadas a 900 e 1000 °C a presença da fase Al_2O_3 fica evidente. O mesmo ocorre para a hematita, presente em todas as temperaturas, porém com picos de pouca intensidade para a amostra oxidada a 800 °C. Isso comprova a formação de um óxido de ferro conforme sugeriu a análise por EDX (Figura 24). Essa dificuldade na detecção dos óxidos a 800 °C se deve à fina espessura da camada. Por fim, em todos os casos, picos intensos da matriz Fe_3Al foram observados, fase que é facilmente detectada devido à pequena espessura da camada oxidada, assim como ocorre para o aço HH-mod.

Figura 25 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-15Al-1,1C.

Figura 26 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-15Al-1,1C.

Figura 27 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-15Al-1,1C.

Cinética de oxidação

Como citado na revisão bibliográfica, as taxas de oxidação da alumina sofrem interferências advindas do tipo de alumina formada, uma vez que além da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fase em equilíbrio), também pode ocorrer a formação de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, dentre outras estruturas metaestáveis. Desta maneira, a determinação da cinética de oxidação de ligas formadoras de alumina se torna por vezes complexa. A Figura 28 mostra o ajuste à lei de oxidação parabólica para as curvas de variação de massa pela área superficial e pelo número de ciclos em ensaios de oxidação cíclica entre 800 e 1000 °C. Para essa análise, ao invés de utilizar apenas os primeiros pontos da curva, foram utilizados todos os dados, analisando assim o comportamento durante todo o ensaio. Pode-se verificar que a taxa de oxidação para a temperatura de 1000 °C foi bem maior que aquelas para as temperaturas de 800 e 900 °C. Esse comportamento não corresponde aos diferentes tipos de alumina e suas transformações, citados previamente (RYBICKI; SMIALEK, 1989), uma vez que nesses casos as taxas de oxidação tendem a diminuir com o aumento da temperatura. Há maior possibilidade de que esse comportamento tenha ocorrido pela formação de outros tipos de óxidos, como mostrado no difratograma de raios-X. Isso pode ter evitado que a cinética seguisse o crescimento lento, o que é normalmente observado para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RYBICKI; SMIALEK, 1989). Apesar de também haver outros óxidos nos difratogramas das temperaturas mais baixas, a sua quantidade não deve ter sido suficiente para afetar o comportamento da alumina. Outro resultado particular é a taxa semelhante entre as temperaturas de 800 e 900 °C, com valores bastante próximos. Esse resultado também foi observado por Tortorelli et al.³ (1994 apud BABU; BALASUBRAMANIAM; GHOSH, 2001). No entanto, pode-se notar que para a temperatura de 900 °C o ajuste ocorre com uma curva que passa longe da origem, demonstrando que o ganho de massa inicial foi bem mais rápido, o que pode representar a formação inicial de uma alumina metaestável. A mesma análise não se aplica a temperatura de 800 °C. Para a temperatura de 1000 °C, apesar de parecer haver uma taxa inicial mais alta, a manutenção de uma alta taxa durante as muitas horas de ensaio não sugere nitidamente a formação de diferentes aluminas.

³ Tortorelli, P.F.; DeVan, J.H. (1994). Compositional Influences on the High Temperature Corrosion Resistance of Iron Aluminides, in: J.H. Schneibel, M.A. Crimp (Eds.), Processing, Properties and Applications of Iron Aluminides, TMS, Warrendale, pp. 257-270.

Figura 28 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para a liga Fe-15Al-1,1C.

Devido ao comportamento observado para a temperatura de 900 °C, um novo cálculo de k_p foi realizado, separando a curva em dois estágios. A Figura 29 mostra essa nova análise da cinética, revelando uma taxa bastante maior para o início do processo (k_{pI}), enquanto o valor do estágio seguinte (k_{pII}) se aproxima bastante daquele obtido anteriormente para todos os pontos (Figura 28). Todos esses valores de k_p , para as três temperaturas, são apontados na Tabela 16, onde não é apresentado um valor de energia de ativação por causa dos diferentes mecanismos discutidos no parágrafo anterior.

Figura 29 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para a liga Fe-15Al-1,1C a 900 °C.

Tabela 16 – Valores de coeficientes parabólicos de oxidação para o material Fe-15Al-1,1C.

	T=800 °C	Intervalo	T=900 °C	intervalo	T=1000 °C	Intervalo
k_p (kg ² /m ⁴ .s)	7,24x10 ⁻¹³	0-1157 ciclos	1,27x10 ⁻¹²	0-987 ciclos	1,47x10 ⁻¹⁰	0-34 ciclos
k_{pI} (kg ² /m ⁴ .s)	-	-	3,0x10 ⁻¹¹	0-40 ciclos	-	-
k_{pII} (kg ² /m ⁴ .s)	-	-	1,01x10 ⁻¹²	57-987 ciclos	-	-
Δm_m (mg/cm ² .ciclo)	-	1157 ciclos	-	987 ciclos	-	383 ciclos

Em comparação com a literatura, os valores de k_p são condizentes com aqueles apresentados para a formação de alumina. Para os valores apresentados a seguir foram utilizadas referências onde houve formação de alumina, preferencialmente em ligas com matriz Fe₃Al e no intervalo de temperaturas deste estudo. No entanto, devido à falta de normalização e diferentes necessidades dos ensaios de oxidação, foram comparados dados com algumas características diferentes, como tipo de atmosferas e de ensaio (isotérmico ou cíclico). A 1000 °C, o valor de 1,47x10⁻¹⁰ kg²/m⁴.s mostrou-se um pouco maior que aquele apresentado por Wright, Pint e Tortorelli (2001) de 3,0x10⁻¹¹ kg²/m⁴.s em liga Fe₃Al endurecida por dispersão de óxidos em ensaio isotérmico e também do valor obtido por Hotar et al. (2012), de 7,5x10⁻¹¹ kg²/m⁴.s para uma liga Fe₃AlCr. A diferença aumenta comparando com os resultados de Wright, Pint e Tortorelli (2001) em ensaio cíclico, que observaram uma taxa ainda menor para a mesma temperatura de 1000 °C, de 3,3x10⁻¹² kg²/m⁴.s, justificada pelos autores pelo destacamento de camadas. Por outro lado, Rybicki e Smialek (1989) estudaram uma liga NiAl com Zr, e para 1000 °C verificaram inicialmente a formação de θ -Al₂O₃ com taxa mais alta (k_p = 5,41x10⁻¹⁰ kg²/m⁴.s), seguida de transformação e crescimento de α -Al₂O₃, com a taxa bastante mais lenta de 5,28x10⁻¹² kg²/m⁴.s. Por fim, alguns estudos apresentaram taxas maiores, e mais próximas à medida no presente estudo, como Huntz, Hou e Molins (2007) que encontraram o valor de 1,4x10⁻¹⁰ kg²/m⁴.s para oxidação de uma liga FeAlCr com matriz Fe₃Al em ensaio a 1000 °C ao ar, e Babu, Balasubramaniam e Ghosh (2001) que para uma liga Fe₃Al calcularam uma taxa de 1,95x10⁻¹⁰ kg²/m⁴.s até mesmo para uma temperatura mais baixa, de 952 °C.

Para as temperaturas de 800 e 900 °C, menos resultados são encontrados na literatura. Para 900 °C, Hotar et al. (2012) em ligas Fe₃AlCr, omitindo as primeiras 200 horas de ensaio, obtiveram valores de 8,3x10⁻¹² kg²/m⁴.s e 1,1x10⁻¹¹ kg²/m⁴.s para duas ligas diferentes, enquanto no presente estudo o valor obtido para toda a curva foi menor (1,27x10⁻¹² kg²/m⁴.s). Considerando a divisão da curva de 900 °C em duas etapas, obteve-se k_{pI} = 3,0x10⁻¹¹ kg²/m⁴.s e k_{pII} = 1,01x10⁻¹² kg²/m⁴.s, sendo o estágio inicial com uma taxa maior que a do estudo de Hotar et al. (2012). Por fim, a 800 °C, Rybicki e Smialek (1989) encontraram um valor de 1,47x10⁻¹¹ kg²/m⁴.s, bem mais alto que o encontrado no presente estudo, de 7,24x10⁻¹³

$\text{kg}^2/\text{m}^4\cdot\text{s}$, mostrando que para as temperaturas de 800 e 900 °C a liga obteve uma ótima resistência à oxidação, e a 1000 °C atingiu resistência similar à da literatura.

4.7.1.3 Fe-14,5Si-4Cr-0,75C

MEV E EDX

A Figura 30 apresenta o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C observado por MEV e EDX. Na análise em MEV, além da camada oxidada, algumas características do material base foram destacadas (Figura 30a). Podem ser notados carbonetos precipitados em contornos de grão, que formam quase uma rede contínua, o que, conforme citado anteriormente, fragiliza o material. Em relação à camada oxidada, a espessura é maior que aquela observada para os materiais anteriores, medindo aproximadamente 10 a 15 μm na sua porção uniforme, porém apresentando trechos com mais de 30 μm . Esse resultado condiz com maior ganho observado no gráfico de variação de massa por ciclos de ensaio. Outra característica notada da camada oxidada é uma fase mais clara dispersa no meio da camada oxidada. As Figuras 30b a 30g apresentam os mapas de distribuição dos elementos obtidos por EDX. No mapa de oxigênio (Figura 30b) fica evidente que aquela fase mais clara não é um óxido, pois não há presença de oxigênio. Na Figura 30c observa-se que essa fase é rica em cobre, elemento que também se apresenta na camada oxidada, rica em manganês (Figura 30d). A presença de cobre nesta região, embora não esperada, se explica pelo fato da baixa solubilidade do elemento na matriz ferrosa e sua grande taxa de difusão, migrando para a superfície. Esse resultado também é encontrado em processos de conformação mecânica a quente, denominado de fragilidade a quente ou “hot shortness” (GARZA; VAN TYNE, 2005). No mapa apresentado em 30e, fica evidente a presença de cromo na camada oxidada, principalmente na interface metal-óxido, onde normalmente é responsável pela proteção do material através da formação de crômia. Além disso, no material base grande quantidade de cromo é observada nos contornos de grão, representando as regiões com carbonetos de Cr. Por fim, Si e Fe (30f e 30g) não apresentaram grande quantidade na camada oxidada. Apesar da grande quantidade de Si ser considerada responsável pela proteção contra oxidação e corrosão em ligas alto-silício (MECHURA; KABLAN, 1970), na liga estudada, o alto teor de Cr e os teores de Cu e Mn foram suficientes para a formação preferencial de óxidos desses elementos.

(a)

O Ka1

Cu Ka1

Mn Ka1

(b)

(c)

(d)

Cr Ka1

Si Ka1

Fe Ka1

(e)

(f)

(g)

Figura 30 – MEV e EDX da camada oxidada ciclicamente a 800 °C para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

A Figura 31 mostra outro trecho da camada oxidada. Além das observações feitas na Figura 30, pode-se notar a presença de uma fina camada contendo alumínio (Figura 31f), provavelmente na forma de alumina. O alumínio se deve provavelmente a impurezas encontradas nos materiais utilizados no processo de fundição da liga. O mapa de cromo

(Figura 31e) mostra que o elemento, além de estar presente na camada mais interna, também encontra-se disperso no restante da camada oxidada. O mapa de carbono é mostrado na Figura 31i, evidenciando a presença de carbonetos na matriz. Para os demais elementos as mesmas observações feitas para a Figura 30 são válidas.

Figura 31 – Detalhe da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

DRX

As difrações de raios-X das amostras de Fe-14,5Si-4Cr-0,75C ensaiadas a 800, 900 e 1000 °C são mostradas nas Figuras 32, 33 e 34. Os óxidos observados a 800 °C foram CuO e um espinélio $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, e a 900 °C a única fase identificada foi um espinélio CuMn_2O_4 , provavelmente devido à grande espessura da camada oxidada. Essa diferença de formação de

óxidos e da estequiometria do espinélio foi mostrada por Vandenberghe et al., (1973). Nesse artigo, através de um diagrama de fases, os autores demonstraram que, dependendo da quantidade de cobre fornecida para o processo de formação dos óxidos, poderia se obter somente espinélio ($\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) ou mistura de um espinélio + CuO . Para 800 °C a presença de CuO se dava somente para valores de $x > 1,1$ aproximadamente e para 900 °C esse valor era menor, em torno de 1,03. Esses dados se mostram condizentes com os óxidos encontrados por DRX.

Figura 32 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

Figura 33 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

Na temperatura de 1000 °C, além de picos da matriz ferrosa e picos de cobre e óxido de cobre, foram observados dois óxidos, $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ com pequena intensidade e um óxido com grande intensidade, rico em ferro, CuFe_5O_8 . Apesar de não ter sido feita uma análise em MEV, a presença desse óxido rico em ferro é possível considerando que o material perdeu massa e óxidos ricos em Mn/Cu, provavelmente formados também nessa temperatura, tenham sido destacados. No entanto, não foram encontradas referências na literatura que cite esse óxido em camadas oxidadas de ligas ferrosas.

Figura 34 – Difratoograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

A Figura 35 apresenta a superfície oxidada da amostra ensaiada a 800 °C, observada por MEV. A estrutura observada é característica de espinélios, que apresentam estrutura de cristais octaédricos, corroborando também com os resultados de DRX. Li e Chen observaram a mesma formação para espinélios Mn_2CrO_4 formados em ligas austeníticas.

Figura 35 – Topografia da camada oxidada que sugere formação de espinélios.

Cinética de oxidação

A presença de muitos elementos formadores de óxido, bem como a formação de óxidos distintos para cada temperatura, gerou curvas de ganho de massa com diferentes

características. A Figura 36 mostra novamente os dados dos ensaios cíclicos para comparar o comportamento nas três temperaturas. Como se pode observar, a 800 °C o ganho de massa foi contínuo, sem tendência de estabilização. A 900 °C a taxa de ganho de massa foi bastante variável, com tendência de estabilização até pouco mais de 600 ciclos e com novo aumento de taxa de ganho de massa no final da curva. Para 1000 °C a taxa de ganho de massa inicial foi bem maior, porém, com menos de 100 ciclos houve destacamento, gerando grande perda de massa. Apesar disso, houve uma tendência de diminuição desta taxa de destacamento e estabilização na perda de massa.

Figura 36 – Dados experimentais da oxidação cíclica para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

A Figura 37 traz os ajustes dos dados experimentais para determinação de valores de k_p , os quais são apresentados na Tabela 17. Para as três temperaturas foram utilizados todos os pontos anteriores às mudanças de taxa, visualizadas claramente pela mudança de inclinação das curvas. Após esse ganho inicial a amostra ensaiada a 1000 °C apresentou perda de massa, porém, para as temperaturas de 800 e 900 °C foram observados ganhos de massa com outras taxas, assim como para o material Fe-15Al-1,1C para a temperatura de 900 °C e, portanto, foram calculados valores de k_p para esses segmentos, que na Figura 37 são apresentados como diferentes estágios do processo de oxidação. Na temperatura de 900 °C foram notadas duas outras inclinações apresentadas na curva e todos os valores de k_p são mostrados na Tabela 17, onde são colocados os intervalos de ciclos nos quais a liga apresentou aquela taxa. Diferentemente do caso do material Fe-15Al-1,1C, as mudanças de taxa observadas para o

material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C não são explicáveis por transformação de fases metaestáveis em estáveis. Na literatura não foram encontrados estudos de ensaios de oxidação em ligas com alto teor de silício com manganês e cobre como elementos de liga, e o que deve ter ocorrido para a alteração de taxas foi a mudança de óxidos formados e/ou mudança nas taxas de difusão. Há grande probabilidade da ocorrência destes fenômenos, uma vez que a camada oxidada deste material se mostrou bastante complexa, com presença de cobre, manganês, cromo, além da fase segregada de cobre e não oxidada.

Figura 37 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

A Tabela 17 apresenta os dados de cinética, onde não são apresentados valores de Q_0 . Isso correu porque embora o material sofra destacamento na temperatura de 1000 °C, a taxa foi muito brusca e não houve bom ajuste para o modelo de destacamento uniforme no software WinCOSP. Desta maneira, não foi calculado um valor de Q_0 e somente o valor de Δm_m foi calculado para todas as temperaturas. A comparação com a literatura se torna difícil tanto pela ausência de dados de ligas com alto teor de silício quanto pela complexa formação de óxidos encontrada no material estudado. No entanto, pode-se comparar com os valores de k_p encontrados para o HH-mod e para a liga Fe-15Al-1,1C que foram bastante menores, mostrando que a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C tem uma menor resistência à formação de óxidos. Como evidenciado na caracterização por DRX, EDX e MEV, isso se deve, provavelmente, à formação complexa de óxidos, à presença de cobre metálico na camada, e à ausência de uma camada protetora bem definida, o que levou a ganhos maiores de massa.

Tabela 17 – Valores de cinéticas parabólica para o material Fe-14,5Si-4Cr-0,75C.

	T=800 °C	intervalo	T=900 °C	Intervalo	T=1000 °C	Intervalo
k_p (kg ² /m ⁴ .s)	$2,68 \times 10^{-10}$	0-203 ciclos	$4,46 \times 10^{-10}$	0-385 ciclos	$3,10 \times 10^{-09}$	0-34 ciclos
k_{pII} (kg ² /m ⁴ .s)	$8,22 \times 10^{-11}$	203-1157 ciclos	$2,17 \times 10^{-11}$	426-623 ciclos	-	-
k_{pIII} (kg ² /m ⁴ .s)	-	-	$2,18 \times 10^{-10}$	647-987 ciclos	-	-
Δm_m (mg/cm ² .ciclo)	$2,18 \times 10^{-3}$	1157 ciclos	$3,29 \times 10^{-3}$	987 ciclos	$-1,28 \times 10^{-2}$	383 ciclos

4.7.1.4 Fe-5Si-5Cr-V-C

MEV E EDX

A liga Fe-5Si-5Cr-V-C apresentou grandes taxas de oxidação nas temperaturas estudadas, com ganhos de massa sempre próximos aos da liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, com ganho de massa menor apenas que as ligas com alto teor de manganês. A Figura 38 mostra a aparência da camada oxidada, com espessura de aproximadamente 30 μ m. Apesar do filme ser contínuo é perceptível que a camada oxidada contém óxidos distintos. Na Figura 39 a análise por EDX esclarece a distribuição dos elementos na camada oxidada.

Figura 38 – MEV da camada oxidada no material Fe-5Si-5Cr-V-C após ensaio a 800 °C.

A Figura 39 apresenta mapas de EDX da amostra ensaiada a 800 °C. Como se pode notar não há presença aparente de ferro nos óxidos, que são formados por silício, manganês e

cromo. A distribuição dos elementos é pouco comum, com silício tanto na camada mais externa quanto na mais interna do óxido. O manganês, como de costume, se apresenta mais intensamente em uma camada mais superficial, combinado ao cromo, porém ambos abaixo de uma camada rica em silício. O cromo, além de combinado ao manganês na camada mais externa, também está presente mais próximo da interface com o metal base, onde menor quantidade de manganês é observada. Outra característica que se pode observar são os teores distintos de ferro no material base, com maior quantidade de ferro numa faixa próxima ao óxido. Isso se deve ao empobrecimento de elementos formadores de óxidos naquela região, aumentando a quantidade de ferro proporcionalmente.

Figura 39 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.

Em algumas regiões do material também foram observados descontinuidades na camada oxidada. A Figura 40a mostra um local onde a camada oxidada ultrapassou 80 μm , e na Figura 40b o mapa de EDX do elemento ferro demonstra que nessa descontinuidade da camada há formação de óxidos ricos em ferro. A Figura 40c mostra uma região deste “defeito” em maior aumento, e as Figuras 40d a 40h mostram a distribuição de elementos medida por EDX. O mapa de silício demonstra que a presença de silício ocorre em regiões pobres em outros elementos formadores de óxido, provavelmente caracterizando a formação de sílica. Os outros elementos formadores de óxidos (Fe, Mn e Cr) estão mais uniformemente distribuídos. Formas geométricas bem definidas sugerem a formação de espinélios desses elementos.

Figura 40 – Detalhe de defeito na camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.

DRX

Medidas de DRX foram feitas apenas para as amostras ensaiadas a 800 e 1000 °C (Figuras 41 e 42). Os principais óxidos observados foram espinélios contendo Mn/Cr, sílica (SiO_2) e o óxido de ferro Fe_2O_3 . Esses resultados detalham os resultados de EDX apresentados nas figuras anteriores para a amostra ensaiada em 800 °C, que apresentou regiões ricas em Mn e Cr (espinélios) e ricas em silício (sílica) na Figura 39, e “defeitos” com presença de óxidos de ferro identificados por DRX como Fe_2O_3 na Figura 40. Para 1000 °C os óxidos observados

em DRX foram os mesmos, com exceção da estequiometria do espinélio Cr/Mn. Além disso, o óxido de ferro apresentou maior intensidade, fato explicado pela perda de massa ocorrida nessa temperatura, onde óxidos mais resistentes foram destacados.

Figura 41 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.

Figura 42 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-5Si-5Cr-V-C.

A formação de óxidos de Cr e Si em grande quantidade, como vista nos resultados de EDX e DRX, bem como a formação de sílica na parte mais exterior da camada, não encontram similaridade na literatura estudada. Isso se deve em parte pela composição pouco usual, com 5% em peso de cada um dos dois elementos. Conforme apresentado na revisão da literatura o que ocorre comumente em ligas que contenham os dois elementos é que um deles seja adicionado com um teor pequeno, de no máximo 1%, para estabilizar a camada de óxido do outro elemento. Essa formação complexa deve ser responsável pela presença de defeitos, uma vez que a sílica e os espinélios Cr/Mn apresentam coeficientes de expansão térmica bastante distintos, como citado na revisão da literatura, o que provavelmente promoveu destacamentos e/ou fraturas na camada, permitindo a formação de óxidos de ferro.

Cinética de Oxidação

A Figura 43 mostra o ajuste dos dados experimentais, obtidos nas três temperaturas para o material Fe-5Si-5Cr-V-C, utilizando a lei parabólica de crescimento. Apesar das curvas ajustadas aos pontos iniciais apresentarem valores de R^2 acima de 97% para as três temperaturas, os dados experimentais dos ensaios de 800 e 900 °C mostram variações constantes de taxas. Isso se deve provavelmente a formação pouco comum de óxidos de silício e de cromo em grande quantidade, além da formação de defeitos pontuais com formação de óxido de ferro. Dessa maneira, os valores de k_p calculados representam as cinéticas parabólicas de diferentes intervalos das curvas, mas não permitiram o cálculo da energia de ativação. Para as temperaturas de 800 e 900 °C foram determinados valores de k_{pII} após mudança de taxa, demonstrando que as amostras experimentaram taxas maiores após um estágio inicial. Os valores de k_p são apresentados na Tabela 18 em conjunto com os valores de coeficientes de destacamento, observados somente para as temperaturas de 800 (após 900 ciclos) e 1000 °C.

Figura 43 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-5Si-5Cr-V-C.

A Figura 44 mostra os dados da figura anterior para a temperatura de 1000 °C, com a curva gerada no software WinCOSP com o valor de k_p calculado (convertidos para a unidade $\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{h}$) e um valor de Q_0 encontrado para o ajuste dos primeiros pontos da curva. Um coeficiente de destacamento $Q_0 = 6,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mg}$ se aproximou da taxa de perda de massa inicial, que posteriormente se torna menor.

Figura 44 – Análise das curvas calculadas e de perdas de massa através do software WinCOSP.

Os valores de k_p encontrados para essa liga foram altos quando comparados a literatura. No estudo de Huntz et al. (2003), ligas com 9% de cromo e 2 a 4% de silício obtiveram valores entre $1,2$ e $1,9 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$ para a temperatura de 950°C para três ligas em duas atmosferas diferentes em ensaios isotérmicos. Uma única exceção ocorreu para a liga com 3% de silício na atmosfera com maior pressão de oxigênio, onde um valor de k_p de $6,4 \times 10^{-10}$ foi calculado. Considerando os valores menores, estes estão abaixo dos valores de k_p a 900°C do presente estudo ($4,71 \times 10^{-10}$), e até mesmo o valor de $6,4 \times 10^{-10}$ está muito próximo, considerando a diferença de 50°C a mais na temperatura de ensaio. Isso mostra que a combinação de silício e cromo nas proporções utilizadas não obteve um caráter benéfico na proteção contra a oxidação em alta temperatura. Isso se deve provavelmente ao modo como as camadas oxidadas se formaram. Como visto na revisão bibliográfica, a sílica tende a formar normalmente uma fina camada na interface metal-óxido, que estabiliza a formação, mais externamente, da camada de crômio (HUNTZ et al., 2003). Como visto anteriormente, as camadas se formaram com grande quantidade de sílica, tanto interna quanto externamente à camada de crômio. Considerando que esses dois óxidos têm coeficientes de expansão térmica bastante diferentes, eles devem ter promovido fissuras na camada oxidada durante os ciclos térmicos, o que pode ser responsável pelo aumento das taxas de oxidação, tanto pela formação de maior quantidade de óxidos de silício e cromo, como também de óxidos de ferro.

Tabela 18 – Valores de cinéticas parabólica e destacamento para o material Fe-5Si-5Cr-V-C.

	T=800 °C	intervalo	T=900 °C	intervalo	T=1000 °C	intervalo
k_p (kg ² /m ⁴ .s)	$6,44 \times 10^{-11}$	15-145 ciclos	$4,71 \times 10^{-10}$	2-100 ciclos	$1,52 \times 10^{-8}$	3-21 ciclos
k_{pII} (kg ² /m ⁴ .s)	$2,81 \times 10^{-10}$	145-463 ciclos	$6,51 \times 10^{-10}$	143-465 ciclos	-	-
Q_0 (cm ² /mg)	-	-	-	-	$6,1 \times 10^{-4}$	0-76 ciclos
Δm_m (mg/cm ² .ciclo)	$1,03 \times 10^{-3}$	1218 ciclos	$6,86 \times 10^{-3}$	465 ciclos	$-8,27 \times 10^{-3}$	383 ciclos

4.7.1.5 Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C

MEV E EDX

A liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C apresentou taxas de oxidação baixas nas temperaturas estudadas quando comparada aos outros materiais. Além disso, não sofreu destacamento considerável em nenhum ensaio. A Figura 45 mostra a camada oxidada observada por MEV. Pode-se notar uma camada pouco espessa, com cerca de 10 μ m. Apesar de algumas descontinuidades na camada, que parecem trincas ou áreas com destacamentos, não foi observada perda de massa. Isso sugere que essas descontinuidades tenham sido formadas durante os processos de embutimento e polimento, ou simplesmente não são suficientes para diminuir a aderência da camada, podendo até servir como mecanismo de acomodação de tensões geradas termicamente entre óxido e material base.

Figura 45 – MEV da camada oxidada após ensaio a 800 °C para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

A Figura 46 mostra a distribuição de elementos observada por EDX. Apesar de alguma presença de silício, os elementos com maior presença são o cromo e o manganês. A presença de níquel na liga talvez tenha sido responsável pela pouca presença de silício na camada oxidada, contrariamente à liga anterior que também continha 5% de silício e de cromo. Para a camada mais interna o cromo está presente em maior intensidade, sugerindo uma camada de crômia ou com baixo teor de manganês. E na camada mais externa há um

aumento do manganês, que deve formar espinélios junto com o cromo. No item (a) da figura as formas poligonais na parte mais externa do óxido reforçam a possibilidade de espinélios, uma vez que esses óxidos formam cristais facetados e bem característicos.

Figura 46 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

DRX

As análises por DRX demonstraram a presença de óxidos Cr/Mn em todas as temperaturas (Figuras 47, 48 e 49), porém com diferentes estequiometrias. Sílica cristalina também foi observada em picos com menor intensidade, mas que justificam a presença de silício nos mapas de EDX. Por fim, óxidos ricos em cromo também foram observados. Como esses óxidos se encontram na camada mais interna e são menos espessos, os picos também se apresentaram com menor intensidade. Esses óxidos foram identificados como crômia Cr_2O_3 (a 900 e 1000 °C) ou como óxidos com a mesma valência, como o caso de $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ (a 800 °C), onde átomos de Fe substituem os de Cr. Em todos os casos porém essa camada mais interna é a que conferiu a boa resistência à oxidação da liga, com o auxílio da sílica que diminui a difusão de oxigênio, como mostrado na literatura para ligas Fe9%Cr com silício (HUNTZ et al., 2003).

Figura 47 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

Figura 48 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

Figura 49 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

Cinética de oxidação

A liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb foi a com menor ganho de massa após a liga Fe-15Al-1,1C nas três temperaturas. A Figura 50 mostra o ajuste feito através do software Excel para determinação de valores de k_p . Para tanto, foram utilizados todos os pontos das curvas, uma vez que a liga não apresentou destacamento, e apesar de alguns pontos não se ajustarem bem às retas, houve uma tendência parabólica para todas as temperaturas. A Tabela 19 mostra os valores obtidos de k_p , no entanto, não foi calculada uma energia de ativação, devido a taxa de oxidação muito maior a 1000 °C. A presença de diferentes elementos de liga formadores de óxido em quantidades consideráveis, aliada à maior temperatura pode ter gerado esse comportamento diferente. Apesar dos difratogramas de raios-X não apresentarem grandes variações nas diferentes temperaturas.

Figura 50 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

Comparando com a literatura, Huntz et al. (2003) avaliaram ligas com 2, 3 e 4% de silício e 9% de cromo em duas atmosferas: a primeira sendo oxigênio com pressão parcial de 1atm e a segunda uma mistura Ar-H₂-H₂O, com pressão de oxigênio menor. Na temperatura de 950 °C obtiveram valores de k_p entre $1,2$ e $1,9 \times 10^{-10}$ kg²/m⁴.s para as três ligas, com exceção da liga com 3% de Si, que somente na atmosfera com maior pressão de oxigênio apresentou uma taxa maior, com $k_p = 6,4 \times 10^{-10}$ kg²/m⁴.s. Comparando com os dados obtidos para a presente liga pode-se perceber valores comparativamente menores, uma vez que a 900 °C o valor de k_p se encontra numa ordem de grandeza mais baixa (10 vezes menor), e o valor

de k_p esteve próximo aos valores apresentados por Huntz et al. (2003) a 950 °C para a maioria dos testes (~2 vezes maior), e ainda menor que o valor mais alto encontrado por eles.

O bom resultado dessa liga, se comparado a liga Fe-5Si-5Cr-V-C deve-se à formação de uma camada de crômia mais estável, sem a presença de grande quantidade de sílica, experimentando melhor aderência e não sofrendo destacamento em nenhuma das temperaturas. Isso foi possível, provavelmente, pelo teor de 4% de níquel adicionado, elemento que favorece a formação de crômia em aços inoxidáveis (KHANNA et al., 2002).

Tabela 19 – Valores de cinéticas parabólica para o material Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C.

	T=800 °C	intervalo	T=900 °C	intervalo	T=1000 °C	intervalo
k_p (kg ² /m ⁴ .s)	$3,12 \times 10^{-12}$	0-749 ciclos	$1,38 \times 10^{-11}$	0-465 ciclos	$3,22 \times 10^{-10}$	0-383 ciclos
Δm_m (mg/cm ² .ciclo)	$3,87 \times 10^{-4}$	749 ciclos	$1,19 \times 10^{-3}$	465 ciclos	$5,57 \times 10^{-3}$	383 ciclos

4.7.1.6 Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C

MEV E EDX

As ligas com alto teor de manganês foram as que tiveram os maiores ganhos de massa. No caso particular da liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C, um comportamento pouco usual foi observado de ganho/perda/ganho de massa, gerando outro patamar de estabilidade. No entanto, como as observações de microscopia e DRX foram feitas somente após o fim do ensaio, ou seja, após a nova estabilização, não é possível explicar todos os fenômenos envolvidos no decorrer da oxidação.

A Figura 51 mostra a camada oxidada observada em aumentos diferentes, a qual apresenta forma bastante irregular com reentrâncias e variações de espessura, com regiões tão finas como 10 µm e outras chegando a 50 µm. Além da camada, outra característica interessante observada nessa liga é uma faixa não oxidada, abaixo da camada oxidada, que difere em microestrutura e composição do material base. Essa zona é denominada como zona empobrecida em Mn, já citada na revisão bibliográfica (COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI, 1997). Devido à migração de Mn para a camada oxidada essa zona vai se formando, a qual se torna empobrecida em Mn e muitas vezes em Cr também, chegando a ter estrutura ferrítica em ligas de matriz austenítica.

Figura 51 – MEV da camada oxidada e da zona empobrecida em manganês para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C após oxidação a 800 °C.

Na Análise por EDX (Figura 52), os mapas de elementos mostram que o manganês é o elemento predominante no óxido, e que o cromo se apresenta na interface óxido-material base, formando um óxido com caráter de maior proteção. Silício e ferro praticamente não são observados na camada oxidada, e pode ser notada maior quantidade desses elementos na camada empobrecida de Mn, em comparação ao material base. O mapa de manganês demonstra realmente a zona empobrecida e no mapa de cromo não fica evidente diferença de quantidade do elemento nessa zona e no material base.

Figura 52 – MEV e EDX da camada oxidada para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C oxidado a 800 °C.

A Figura 53 mostra esse empobrecimento de Mn em linhas de EDX. Nesses gráficos ficam mais nítidas algumas considerações observadas nos mapas da figura anterior. A Figura 53a revela a amostra com a camada oxidada na extremidade da esquerda, com o material base indo da esquerda para a direita. No gráfico de cromo (Figura 53d) por exemplo, além da nítida camada na interface metal base/óxido, também se pode notar um empobrecimento de cromo na zona empobrecida de manganês (mapa da Figura 53c), porém com intensidade muito menor que para o manganês.

Figura 53 – EDX de linhas mostrando a camada oxidada e a região empobrecida em manganês e cromo: (a) Foto MEV, (b) ferro, (c) manganês, (d) cromo, (e) oxigênio e (f) silício.

DRX

Através das análises de DRX foi possível identificar a camada rica em Mn, observada em MEV, como óxido Mn_2O_3 (Figuras 54, 55 e 56). Além dessa fase foram observados outros óxidos, formados por Cr e Mn principalmente, mas para a temperatura de 1000 °C apresentando também Si e Fe. Esses óxidos são condizentes com aqueles observados por Ma et al. em liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni a 800 °C. Neste estudo, observaram a formação de óxidos Mn_2O_3 e espinélios de cromo e manganês. Além disso, calcularam a possibilidade de formação de sílica, porém, esta não foi detectada na caracterização. No presente estudo, também foi possível observar a matriz em DRX devido a regiões menos espessas de óxidos.

Picos de Fe demonstram que abaixo da camada de óxido, na zona empobrecida em Mn, o material base se transforma em ferrita. Esta se deve ao empobrecimento de Mn que é austenitizante, como sugerem Coccia Lecis, Lenardi e Sabatini (1997), e não aparece no difratograma de 1000 °C provavelmente pela maior espessura de óxidos.

Figura 54 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.

Figura 55 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 900 °C na liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.

Figura 56 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.

Cinética de oxidação

Os dados experimentais da liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C apresentaram comportamento parabólico para o início das curvas. A Figura 57 mostra as retas ajustadas para os primeiros pontos e as equações que possibilitaram determinar o valor de k_p . Para os três casos o valor de R^2 foi acima de 99%, demonstrando que os dados se ajustaram bem à lei parabólica. A Tabela 20 mostra os valores de k_p para as três temperaturas e o valor de energia de ativação. O recente trabalho de Ma et al. (2013), apesar de não determinar um valor de k_p , verificou que para 800 °C, uma liga Fe-14,3Mn-5,6Si-8,2Cr-5,0Ni seguia a lei parabólica em oxidação isotérmica.

Figura 57 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.

Após o ganho de massa inicial a liga apresentou destacamento de camada nas três temperaturas. Porém, para as temperaturas de 800 e 900 °C, após o início da perda de massa, houve novo ganho. Esse comportamento não era esperado em oxidação cíclica, uma vez que o material tende à perda de massa com taxas lineares e constantes, segundo proposto por Smialek (1978); ou, no caso de ganho de massa, relatado por Nicholls e Bennett (1999) para alguns casos, esse se dá por oxidação interna da matriz, de maneira catastrófica, gerando ganhos de massa muito altos. Uma possível explicação deriva do empobrecimento de manganês abaixo da interface metal-óxido, o que gera o aparecimento de uma faixa de ferrita entre as camadas oxidadas e a matriz austenítica (COCCIA LECIS; LENARDI; SABATINI,

1997). O destacamento em aços austeníticos é conhecidamente maior que em aços ferríticos, devido ao fato do coeficiente de expansão térmica da ferrita ser mais próximo dos coeficientes de óxidos (BALEIX; BERNHART; LOURS, 2002). Dessa maneira, após algum tempo de ensaio, essa camada de ferrita que vai sendo formada e aumentada, pode promover maior estabilidade nas camadas oxidadas, evitando o destacamento.

Para a análise através do software WinCOSP (Figura 58) foram considerados valores de Q_0 para o ajuste da parte da curva com destacamento, além dos valores de k_p da Tabela 20. Porém, o comportamento de ganho de massa posterior não é possível ser analisado com o software WinCOSP. O óxido utilizado para a análise foi o Mn_2O_3 , devido aos resultados de DRX já discutidos e também por esse óxido se apresentar na camada mais externa, segundo o estudo de Ma et al. (2013), sendo assim o mais susceptível a destacamento. Os valores de Q_0 são mostrados na própria Figura 58. Para a temperatura de 1000 °C foi observado um bom ajuste de k_p e Q_0 para todos os pontos da curva, diferentemente das temperaturas de 800 e 900 °C, decorrente do comportamento anômalo e positivo de destacamento seguido de novo ganho de massa. Apesar disso, os valores de Q_0 nas temperaturas mais baixas permitiram um ajuste até a nova mudança de taxa de oxidação.

Figura 58 – Curvas simuladas considerando valores de K_p e Q_0 para a liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C utilizando o software WinCOSP.

Os valores de k_p e E_a mostram claramente uma liga com ganho de massa muito alto, com valores de k_p altos e de energia de ativação baixo. Por outro lado, o ganho de massa após o destacamento é um resultado interessante, pois evita perdas de dimensionamento tão grandes. Comparando com a literatura, os valores de k_p são bem mais altos que para aços inoxidáveis ou ligas que formam alumina. Porém, comparando com a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, estudada por Ma et al. (2013), em ensaio quase-isotérmico a 800 °C, verifica-se que a liga do presente trabalho apresenta um resultado melhor, com k_p de $9,39 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$ contra aproximadamente $2,55 \times 10^{-9} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$, valor mais próximo ao obtido no presente estudo para a temperatura de 900 °C. Um provável motivo seria o fato de possíveis destacamentos, desde o início do ensaio cíclico, poderem mascarar o resultado, como sugerido por Wright, Pint e Tortorelli (2001), que obtiveram, para um mesmo material, um valor de k_p bastante inferior para ensaio cíclico, em comparação com ensaio isotérmico na mesma temperatura.

Tabela 20 – Valores de cinética de oxidação parabólica para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C.

	T=800 °C	Intervalo	T=900 °C	intervalo	T=1000 °C	Intervalo
$k_p \text{ (kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s)}$	$9,39 \times 10^{-10}$	0-145 ciclos	$2,48 \times 10^{-09}$	0-40 ciclos	$9,87 \times 10^{-09}$	0-46 ciclos
$Q_0 \text{ (cm}^2/\text{mg)}$	$6,0 \times 10^{-5}$	0-587 ciclos	$8,2 \times 10^{-4}$	0-112 ciclos	$3,0 \times 10^{-4}$	0-383 ciclos
$\Delta m_m \text{ (mg/cm}^2 \cdot \text{ciclo)}$	$9,23 \times 10^{-4}$	1218 ciclos	$2,77 \times 10^{-3}$	987 ciclos	$1,31 \times 10^{-2}$	383 ciclos
$E_a = 132,7 \text{ kJ/mol (R}^2=0,978)$			$k_0 = 2,45 \times 10^{-3} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$			

4.7.1.7 Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C

MEV E EDX

A liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C, muito similar à anterior, foi pensada com menor quantidade de manganês para diminuir a formação de óxido, mas sem grande perda de tenacidade. No entanto, não foram observadas melhoras nas taxas de ganho de massa, além de maiores problemas com destacamento de camada a 1000 °C. A Figura 59 mostra uma microscopia eletrônica da camada oxidada e da zona empobrecida em manganês. Apesar da camada apresentar dimensões e morfologia similares ao do material anterior, a presença de oxidação interna na zona empobrecida em manganês é bastante evidente.

Figura 59 – MEV da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.

Os mapas de elementos observados por EDX, mostrados na Figura 60, são similares ao do material anterior, que também continha alto teor de manganês. Novamente, os principais formadores de óxidos foram o manganês e o cromo, embora o silício apareça em maior destaque. O mapa de oxigênio comprova a presença de oxidação interna, onde o cromo e o manganês são novamente os formadores de óxidos. Nos dois casos, tanto em oxidação interna quanto na camada oxidada, o cromo encontra-se em maior quantidade na interface do óxido com o metal base. Por fim, a oxidação preferencial do manganês e do cromo gera também uma zona empobrecida desses elementos, gerando uma região mais rica em ferro e silício, como visto para o outro material com alto manganês.

Figura 60 – MEV e EDX da camada oxidada a 800 °C para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.

DRX

Os resultados de DRX para 800 °C (Figura 61) permitiram apenas a identificação das fases ricas em Mn. Isso se deve à espessura da camada que impossibilitou a identificação de fases com cromo e até mesmo da matriz. No caso de 1000 °C (Figura 62), a oxidação mais severa aumentou a presença de cromo nos óxidos formados, e foi possível verificar a matriz ferrosa, provavelmente devido às regiões com maior destacamento.

Figura 61 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 800 °C na liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.

Figura 62 – Difratograma de camada oxidada após ensaio a 1000 °C na liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.

Cinética de oxidação

A liga Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C apresentou comportamento similar ao da liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C. Na temperatura de 900 °C também houve perda de massa seguida

de novo ganho e na temperatura de 1000 °C não houve esse comportamento, com a diferença que a presente liga manteve-se estável por mais ciclos. A principal diferença ocorreu na temperatura de 800 °C, onde não houve destacamento. Dessa maneira, as taxas de variação de massa nas temperaturas de 800 e 1000 °C seguiram a lei parabólica para um grande número de pontos. No entanto, para a temperatura de 800 °C houve, aparentemente, uma mudança na taxa de oxidação, e por isso foi calculado um segundo valor de k_{pII} para essa segunda etapa. Já para a temperatura de 900 °C apenas os primeiros pontos foram utilizados para o cálculo de k_p , pois na sequência houve destacamento. No entanto, após a perda de massa, o estágio final da curva também teve ganho de massa com taxa parabólica, gerando o cálculo de k_{pII} . A Figura 63 mostra as curvas ajustadas em Excel para a determinação desses parâmetros que são apresentados na Tabela 21.

Figura 63 – Determinação de coeficientes de cinética parabólica para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.

A partir dos valores obtidos foram feitas as análises no software WinCOSP (Figura 64). Para as temperaturas de 800 e 1000 °C não foram calculados valores de Q_0 , porque na temperatura mais baixa aparentemente não houve destacamento e na temperatura de 1000 °C não foi possível um ajuste de acordo como o modelo de destacamento uniforme. Na Figura 64 é apresentada, portanto, a curva para 900 °C, onde foi determinado o valor de Q_0 , valor este que, após o intervalo em que age, deixa de ter qualquer efeito, uma vez que o material deixa de perder massa.

Figura 64 – Curvas geradas pelo software WinCOSP através dos valores de k_p e Q_0 .

Os valores de k_p foram bastante próximos àqueles obtidos para a liga Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C, o que mostrou que a diminuição do teor de Mn não gerou grandes diferenças na resistência à oxidação, a não ser na temperatura de 800 °C, onde esta liga não apresentou destaque. Comparando com a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, estudada por Ma et al. (2013), em ensaio isotérmico a 800 °C, verifica-se maior discrepância entre os valores observados pelas ligas do presente trabalho, com valores de k_p de $9,39 \times 10^{-10}$ e $9,50 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4.\text{s}$ para 800 °C contra aproximadamente $2,55 \times 10^{-9} \text{ kg}^2/\text{m}^4.\text{s}$. Um dos fatores pode ser o citado no item anterior, decorrente da diferença em ensaios isotérmicos e cíclicos. Por outro lado, a diferença de composição das ligas pode ter influência. A liga estudada por Ma et al. (2013), em comparação com as ligas do presente estudo, tinha os seguintes teores aproximados em peso: 14,3% Mn, intermediário aos 12 e 17% Mn; 5,6% Si, maior que os 5% Si; 8,2% Cr, menor que os 10% Cr; e 5% Ni contra 4%. Considerando Mn prejudicial à resistência a oxidação e Cr, Si e Ni como benéficos, o único elemento em que as ligas deste estudo levam vantagem sobre a liga de Ma et al. (2013) seria o teor de Cr, que pode ter gerado melhor resistência à oxidação para a presente liga.

Tabela 21 – Valores de cinética de oxidação parabólica para o material Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C.

	T=800 °C	Intervalo	T=900 °C	intervalo	T=1000 °C	Intervalo
k_p ($\text{kg}^2/\text{m}^4.\text{s}$)	$9,50 \times 10^{-10}$	0-286 ciclos	$1,81 \times 10^{-09}$	0-57 ciclos	$1,08 \times 10^{-08}$	0-286 ciclos
k_{pII} ($\text{kg}^2/\text{m}^4.\text{s}$)	$3,37 \times 10^{-10}$	286-749 ciclos	$5,20 \times 10^{-09}$	278-465 ciclos	-	-
Q_0 (cm^2/mg)	-	-	0,00035	0-177 ciclos	-	-
Δm_m ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{ciclo}$)	$5,65 \times 10^{-3}$	749 ciclos	$8,42 \times 10^{-3}$	465 ciclos	$2,71 \times 10^{-2}$	383 ciclos

4.7.2 Comparativo entre as cinéticas de oxidação

A Tabela 22 apresenta os valores de k_p , k_0 , E_a e R^2 para os materiais estudados. Apenas para os materiais HH-mod e a liga Fe-17Mn-5Si-10iCr-4Ni-V-C foram calculados valores de k_0 , E_a e R^2 , uma vez que para os demais materiais houve grande diferença de comportamento nas três temperaturas, o que gerava valores poucos confiáveis de E_a . Para o aço HH-mod, o valor de E_a calculado encontrou-se próximo ao apontado na literatura por Baleix, Bernhart e Lours (2002), como citado anteriormente. Para o material Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C, o valor da energia de ativação foi de menos da metade daquela para o aço HH-mod, demonstrando a menor resistência à oxidação, derivada, principalmente, do grande teor de manganês. A Figura 65 apresenta os valores de k_p para todos os materiais, nas três temperaturas, em um gráfico com duas escalas no eixo y para melhor comparar os valores, uma vez que a diferença são várias ordens de grandeza.

Com relação aos valores de k_p , a ordem de resistência dos materiais, baseada apenas na taxa de oxidação, foi a seguinte: Fe-15Al-1,1C > Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C > HH-mod > Fe-5Si-5Cr-V-C e Fe-14,5Si-4Cr-0,75C > Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C. Alguns materiais foram colocados no mesmo nível de resistência por apresentarem valores próximos e por causa da alternância de resistência em diferentes temperaturas. Apesar de dar uma boa noção da tendência inicial de oxidação, essa comparação, no entanto, não considera o destacamento apresentado pelas ligas.

Tabela 22 – Valores de k_p para todos os materiais e k_0 , E_a e R^2 para aqueles em que foi possível calcular a energia de ativação do sistema.

	T=800 °C	T=900 °C	T=1000 °C			
	k_p (kg ² /m ⁴ .s)			k_0 (kg ² /m ⁴ .s)	E_a (kJ/mol)	R^2
HH-mod	4,74x10 ⁻¹²	4,48x10 ⁻¹¹	7,45x10 ⁻¹⁰	326,85	285,7	0,987
Fe-15Al-1,1C	7,24x10 ⁻¹³	1,27x10 ⁻¹²	1,47x10 ⁻¹⁰	-	-	-
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	8,22x10 ⁻¹¹	4,49x10 ⁻¹⁰	3,10x10 ⁻⁰⁹	-	-	-
Fe-5Si-5Cr-V-C	6,44x10 ⁻¹¹	4,71x10 ⁻¹⁰	1,52x10 ⁻⁰⁸	-	-	-
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	3,16x10 ⁻¹²	1,38x10 ⁻¹¹	3,22x10 ⁻¹⁰	-	-	-
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	9,39x10 ⁻¹⁰	2,48x10 ⁻⁹	9,87x10 ⁻⁰⁹	2,45x10 ⁻³	132,7	0,978
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	9,50x10 ⁻¹⁰	1,81x10 ⁻⁹	1,08x10 ⁻⁰⁸	-	-	-

Figura 65 – Valores de k_p para todos os materiais nas três temperaturas de ensaio.

Para avaliar também o destacamento e a variação de massa média, as Tabelas 23 e 24 trazem os valores de Q_0 e Δm_m , respectivamente. Pode-se verificar que nem todos os materiais sofreram destacamento, além de alguns casos onde este não se ajustou ao modelo de perda de massa em regime uniforme. Com base nas análises anteriores, os materiais que mais resistiram ao destacamento foram as ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-5Si-5Cr-4Ni, pois não apresentaram perda de massa em nenhuma das temperaturas. Dentre as demais ligas, a Fe-14,5Si-4Cr-0,75C não sofreu destacamento nas temperaturas de 800 e 900 °C no intervalo de ciclos estudado, e a 1000 °C o valor de Q_0 não foi determinado. A liga Fe-5Si-5Cr-V-C não apresentou destacamento na temperatura de 900 °C, sofrendo destacamento nas demais temperaturas, porém começando após mais de 900 ciclos na temperatura de 800 °C. Desta maneira, estas duas ligas se mostraram mais resistentes ao destacamento do que o aço inoxidável HH-mod e do que as ligas com alto teor de manganês nas temperaturas de 800 e 900 °C.

Por fim, as ligas com matriz austenítica foram as que mais sofreram destacamento, provavelmente em decorrência da matriz austenítica ter um coeficiente de expansão térmica linear maior que matrizes ferríticas e, portanto, mais distante dos coeficientes dos óxidos, como observado por Baleix, Bernhart e Lours (2002). Dentre as três ligas austeníticas, a com menor teor de manganês não sofreu destacamento a 800 °C, e nas demais situações as duas ligas com alto manganês tiveram valores de Q_0 similares ou menores que o aço HH-mod. Nota-se ainda, pelos intervalos, que as ligas com alto teor de manganês, quando destacaram, tardaram mais em iniciar a perda de massa nas temperaturas de 800 e 1000 °C, acontecendo o contrário a 900 °C. O que deve ter ocorrido para a temperatura de 900 °C foi o crescimento da camada de óxidos de manganês e espinélio cromo/manganês em um nível crítico antes da camada de ferrita se formar na região de interface metal-óxido, gerando tensões suficientes para o destacamento. A 800 °C esse crescimento crítico dos óxidos é mais demorado, pela menor energia, e para a temperatura de 1000 °C deve ter ocorrido a formação de uma camada de ferrita mais rapidamente, o que permitiu o início mais tardio do destacamento.

Tabela 23 – Valores de Q_0 para todos os materiais que apresentaram destacamento.

Material	Q_0 (cm ² /mg)					
	T=800 °C	Intervalo (ciclos)	T=900 °C	Intervalo (ciclos)	T=1000 °C	Intervalo (ciclos)
HH-mod	$3,9 \times 10^{-3}$	65-530	$7,2 \times 10^{-4}$	166-545	*(após 7 ciclos)	
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	-		-		*(após 59 ciclos)	
Fe-5Si-5Cr-V-C	*(após 915 ciclos)		-		$6,0 \times 10^{-4}$	0-76
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	$6,0 \times 10^{-5}$	274-587	$8,2 \times 10^{-4}$	40-177	$3,0 \times 10^{-4}$	128-383
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	-		$3,5 \times 10^{-4}$	100-177	*(após 267 ciclos)	

*não determinado

Somando a análise da cinética aos dados de variação de massa média por ciclos, observa-se na Tabela 24 que apenas a liga HH-mod teve perda de massa em comparação com a massa inicial nas temperaturas de 800 e 900 °C. Já a 1000 °C, além do aço de referência, as ligas Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C também obtiveram variação negativa de massa, porém com menor perda que o aço HH-mod. As ligas com alto teor de manganês apesar de sofrerem destacamento, por apresentarem ganho de massa após certa quantidade de destacamento, não registraram perda de massa em relação à massa inicial em nenhuma das temperaturas. E por fim, as ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C obtiveram o menor ganho de massa médio. Através dessas análises, a ordem de melhor resistência à oxidação cíclica, considerando todos esses fatores para as temperaturas de 800 e 900 °C foi: Fe-15Al-1,1C > Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C > Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C > Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C > HH-mod. E para a temperatura de 1000 °C,

devido à maior severidade, houve outra sequência de desempenho, e a ordem de resistência à oxidação cíclica foi: Fe-15Al-1,1C > Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C > Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C > Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C > HH-mod. A Figura 66 apresenta os valores de Δm_m em gráficos de barras para melhor comparação. Os valores positivos e negativos são apresentados em escalas diferentes para melhor visualização.

Tabela 24 – Valores de Δm_m para todos os materiais.

Material	Δm_m (mg/cm ² .ciclo)					
	T=800 °C	Intervalo	T=900 °C	Intervalo	T=1000 °C	Intervalo
HH-mod	-2,20x10 ⁻⁴	1157 ciclos	-2,90x10 ⁻³	987 ciclos	-8,09x10 ⁻²	383 ciclos
Fe-15Al-1,1C	1,69x10 ⁻⁴	1157 ciclos	3,48x10 ⁻⁴	987 ciclos	2,20x10 ⁻³	383 ciclos
Fe-14,5Si-4Cr-0,75C	2,18x10 ⁻³	1157 ciclos	3,29x10 ⁻³	987 ciclos	-1,28x10 ⁻²	383 ciclos
Fe-5Si-5Cr-V-C	1,03x10 ⁻³	1218 ciclos	6,86x10 ⁻³	465 ciclos	-8,27x10 ⁻³	383 ciclos
Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C	3,87x10 ⁻⁴	749 ciclos	1,19x10 ⁻³	465 ciclos	5,57x10 ⁻³	383 ciclos
Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C	9,23x10 ⁻⁴	1218 ciclos	2,77x10 ⁻³	987 ciclos	1,31x10 ⁻²	383 ciclos
Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C	5,65x10 ⁻³	749 ciclos	8,42x10 ⁻³	465 ciclos	2,71x10 ⁻²	383 ciclos

Figura 66 – Valores de Δm_m para todos os materiais nas três temperaturas de ensaio.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, as seis ligas ferrosas de baixo custo propostas superaram as propriedades de oxidação cíclica do aço inoxidável de referência (HH-mod), seguindo os critérios de menor destacamento, menor ganho de massa médio (positivo) e menor taxa de oxidação, em ordem decrescente de importância. Porém, nas propriedades mecânicas, apesar do aço HH-mod não apresentar grande resistência ao impacto, apenas duas ligas obtiveram resultados melhores. Foram realizadas comparações entre as seis diferentes ligas ferrosas propostas e o aço inoxidável austenítico e fundido ASTM A297 – grau HH-mod em ensaios de oxidação cíclica a 800, 900 e 1000 °C, e ensaios mecânicos de dureza, impacto e tração. Como referência, o aço inoxidável HH-mod não apresentou propriedades mecânicas elevadas (180 HB, 8 J em impacto e 522 MPa de limite de resistência à tração) e, apesar de pequeno ganho de massa inicial durante os ensaios de oxidação, apresentou destacamento e predominância de óxidos de ferro, provavelmente posteriores à formação e destacamento de crômia, óxido observado com pouca intensidade nos difratogramas.

Com relação à oxidação cíclica, observações das curvas de ganho de massa por unidade de superfície e pelo número de ciclos permitiram comparar o comportamento das ligas estudadas. As ligas Fe-15Al-1,1C e Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C geraram camadas oxidadas com extrema estabilidade durante a oxidação cíclica, não sofrendo destacamento e nem tendo grandes ganhos de massa nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Essas ligas foram beneficiadas pela formação de camadas de Al_2O_3 para a liga Fe-15Al-1,1C e uma mistura mais complexa de óxidos de SiO_2 , Cr_2O_3 e espinélio Cr-Mn para a liga Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C, e assim obtiveram os melhores resultados nos ensaios de oxidação cíclica. As ligas Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C apresentaram ganhos de massa maiores que as citadas anteriormente, mas com boa estabilidade nas temperaturas de 800 e 900 °C, sofrendo destacamento somente na temperatura de 1000 °C. Apesar disso, revelaram resultados melhores que o aço HH-mod considerando o menor destacamento a 1000 °C e a estabilidade nas outras temperaturas. As duas ligas apresentaram camadas de óxidos complexas, o que justificou os grandes ganhos de massa, com formação de espinélio de Cu-Mn para a liga Fe-14,5Si-4Cr-0,75C, e sílica e espinélio Cr-Mn para a liga Fe-5Si-5Cr-V-C. As últimas duas ligas, Fe-17Mn-10Cr-5Si-4Ni-V-C e Fe-12Mn-10Cr-5Si-4Ni-Nb-C, com alto teor de manganês, obtiveram os maiores ganhos de massa com formação principalmente de óxidos de Mn e espinélio Mn-Cr. Além disso, um comportamento peculiar de destacamento da camada oxidada, seguida de novo ganho de massa foi observado para as duas ligas a 900 °C e para a primeira a 800 °C. Isso provavelmente decorre da

mudança de substrato na interface metal-óxido, uma vez que o empobrecimento de manganês observado nessa região gera transformação da austenita em ferrita, o que aumenta a estabilidade da camada oxidada pela menor diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e da camada de óxidos.

Comparando todas as ligas no que diz respeito às propriedades mecânicas, a maioria das ligas apresentou fragilidade, com energias de impacto inferiores às observadas para o aço HH-mod. Isso se deve às grandes quantidades de silício e à fragilidade gerada por hidrogênio na liga Fe-15Al-1,1C. As únicas ligas que superaram as propriedades de impacto do aço HH-mod foram aquelas com alto teor de manganês. Por conta disso, a maioria das ligas estudadas é recomendada para aplicações com baixa sollicitação mecânica. Considerando ainda os resultados de oxidação cíclica, sabendo que o ganho de massa excessivo e o destacamento de camadas são as principais causas de falhas e problemas em aplicações com ciclagem térmica, torna-se difícil a comparação entre os materiais com grandes ganhos de massa e os que sofrem destacamento. Soma-se a isso a dificuldade gerada por curvas complexas de ganhos de massa, decorrentes da presença de diversos formadores de óxidos. Na literatura, as ligas usualmente testadas em ensaios cíclicos são utilizadas para aplicações bastante severas e possuem predominância de elementos protetores contra a oxidação, como alumínio e cromo, geralmente formando camadas mais simples.

Para avaliação das cinéticas de oxidação cíclica, onde foram determinados alguns valores de energia de ativação (E_a), coeficientes de taxa de oxidação k_p , coeficientes de destacamento Q_0 , tipos de óxidos formados e variação de massa média Δm_m , utilizou-se de análises por DRX, MEV, EDX, e softwares Excel e WinCOSP. Através dessa avaliação concluiu-se que todos os materiais obtiveram melhores desempenhos que o aço HH-mod em oxidação cíclica, uma vez que mesmo os maiores ganhos de massa observados tendiam à estabilização. Para as temperaturas de 800 e 900 °C, a ordem de desempenho foi: Fe-15Al-1,1C > Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C > Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C > Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C > HH-mod. E para 1000 °C houve algumas inversões, porém sem alteração nas duas melhores ligas e nem para a pior, mostrando que o aço HH-mod apesar de baixo ganho de massa inicial, sofre em demasia com o destacamento. A ordem de resistência a 1000 °C: Fe-15Al-1,1C > Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C > Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C e Fe-12Mn-5Si-10Cr-4Ni-Nb-C > Fe-14,5Si-4Cr-0,75C e Fe-5Si-5Cr-V-C > HH-mod, o que mostra o potencial das ligas estudadas, e embora elas não sejam projetadas para temperaturas mais altas, este estudo traz a contribuição de testar ligas menos nobres e de menor custo nesse tipo de ensaio, mostrando diferentes comportamentos e alternativas.

6 CONCLUSÕES

Após as considerações finais, algumas conclusões pontuais podem ser apresentadas:

- Todas as ligas superaram o aço HH-mod. material de referência nos quesitos de custo e de resistência à oxidação cíclica. Com relação ao custo, principalmente, por utilizar pouco ou nenhum teor de cromo e níquel nas ligas. E em oxidação cíclica, por minimizar os destacamentos através da presença de matrizes ferríticas.
- Apenas as ligas com alto teor de manganês superaram a tenacidade do aço HH-mod de referência. Os resultados em ensaios de impacto mostraram baixa tenacidade das demais ligas utilizadas, decorrente dos altos teores de alumínio (fragilização por hidrogênio) ou silício.
- As ligas recomendadas após o trabalho, em ordem decrescente de importância, foram:
 - Fe-15Al-1,1C devido ao melhor desempenho em oxidação cíclica, tendo como principais limitações dificuldades no processamento e fragilidade causada por hidrogênio, problema que pode ser minimizado em aplicações onde altas temperaturas estejam envolvidas.
 - Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C por apresentar boas propriedades mecânicas e não apresentar destacamento contínuo. Como principal fator limitante pode-se citar os ganhos de massa mais elevados.
 - Fe-5Si-5Cr-4Ni-Nb-C por apresentar ótimos resultados em oxidação cíclica, com taxas de ganho de massa baixas e estabilidade na camada oxidada que não sofreu destacamento. Porém, esta liga apresentou tenacidade muito baixa, restringindo aplicações onde haja esforços mecânicos consideráveis.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, T.; MEIER, G.H. (1987). Oxidation of iron-silicon alloys. **Oxidation of Metals**, v.27, n.5/6, p.347-366.
- AL-TAHAT, M.D.; ABBAS, A.R. (2012). Activity-based cost estimation model for foundry systems producing steel castings. **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**, v.6, n.1, p.75-86, Feb.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. (1990). 10.ed. **ASM Handbook**. Ohio: Metals Park. v.1.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2007). **ASTM E23-07**: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. Pennsylvania.
- _____. (2007). **ASTM E140-07**: Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness. Pennsylvania.
- _____. (2008). **ASTM E8M-08**: Standard test method for tension testing of metallic materials. Pennsylvania.
- _____. (2009). **ASTM A476/A476M-00(2009)**: Standard Specification for Ductile Iron Castings for Paper Mill Dryer Rolls. Pennsylvania.
- _____. (2010). **ASTM A297/A297M-10**: Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application. Pennsylvania.
- _____. (2012). **ASTM A518/A518M-99(2012)**: Standard Specification for Corrosion-Resistant High-Silicon Iron Castings. Pennsylvania.
- ANTONI, L.; HERBELIN, J.M. (1999). Advantages of ferritic stainless steels in cyclic high temperature conditions. In: SCHUTZE, M.; QUADAKKERS, W.J. **Cyclic oxidation of high temperature materials**: mechanisms, testing methods, characterisation and life time estimation. London: European Federation of Corrosion by IOM Communications. p.187-197. (European Federation of Corrosion Publications, 27).
- ARRUDA, G.J.; BUONO, V.T.L.; ANDRADE, M.S. (1999). The Influence of deformation on the microstructure and transformation temperatures of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.273-275, p.528-532.
- ATKINSON, A. (1982). A Theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys. **Corrosion Science**, v. 22, n.2, p. 87-102.
- _____. (1985). Transport processes during the growth of oxides films at elevated temperature. **Reviews Modern Physics**, v.57, n.2, p.437-470.

BABU, N.; BALASUBRAMANIAM, R.; GHOSH, A. (2001). High-temperature oxidation of Fe₃Al-based iron aluminides in oxygen. **Corrosion Science**, v.43, p.2239-2254.

BALEIX, S.; BERNHART, G.; LOURS, P. (2002). Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies. **Materials Science and Engineering A**, v.327, p.155–166.

BALIGIDAD, R.G.; RADHAKRISHNA, A. (2000). Effect of alloying additions on structure and mechanical properties of high carbon Fe-16 wt% Al alloy. **Materials Science & Engineering: A**, v.287, n.1, p.17-24.

BAMBA, G. et al. (2006). Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe–15Cr alloys as a function of their silicon content. **Acta Materialia**, v.54, n.15, p. 3917-3922.

BRAUN, R.; LEYENS, C.; FRÖHLICH, M. (2005). Performance of thermal barrier coatings on -TiAl. **Materials and Corrosion**, v.56, n.12, p.930-936.

BULL SIMONSEN, E. (1963). Ductility of pure iron. **Acta Metallurgica**, v.11,n.1, p.62-63, Jan.

CALLISTER JR., W.D. (2008). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC.

CAPLAN, D.; HARVEY, A.; COHEN, M. (1963). Oxidation of chromium at 890°–1200°C. **Corrosion Science**, v.3, n.3, p.161-175, IN3-IN8.

CASTRO, D. B. V. et al. (2008). Tecnologia de produção de ferros fundidos alto silício. **Fundição e Serviços**, v.18, p.66-73.

CASTRO, D.B.V. et al. (2009). Behavior of high-silicon cast iron under wear and corrosion. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 20., 2009, Gramado. **Proceedings...** Gramado: ABCM, 2009.

CASTRO, D.B.V. et al. (2011). Influence of annealing heat treatment and Cr, Mg, and Ti alloying on the mechanical properties of high-silicon cast iron. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.20, n.7, p.1346-1354, 2010.

CHANG, Y.N.; WEI, F.I. (1989). High temperature oxidation of low alloy steels. **Journal of Material Science**, v. 24, n.1, p.14-22.

CHEN, M. et al. (1997). Strain rate sensitivity of ductility and fracture behaviors in a Fe–28Al alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.239–240, p.317-323.

CHEN, R.Y.; YUEN, W.Y.D. (2003). Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. **Oxidation of Metals**, v.59, n.5/6, p.433-468.

CHENGXIN, L. et al. (2006a). Analysis of wear resistance and its mechanism in an Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.438–440, p.804–807.

_____ (2006b). Effect of addition of V and C on strain recovery characteristics in Fe–Mn–Si alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.438–440, p.808–811.

COCCIA LECIS, G.; LENARDI, C.; SABATINI, A. (1997). 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. 28A, p.1219-1222.

DAS, D.; BALASUBRAMANIAM, R.; MUNGOLE, M.N. (2002). Hot corrosion of carbon-alloyed Fe₃Al-based iron aluminides. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n.1-2, p.24-32.

DEAL, B.E. ; GROVE, A.S. (1965). General Relationship for the thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, v.365, n.12, p.3770-3778.

DEEVI, S.C.; SIKKA, V.K. (1996). Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. **Intermetallics**, v.4, n.5, p. 357-375.

DELLA ROVERE, C.A. et al. (2011). Corrosion behavior of shape memory stainless steel in acid media. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, n.17, p. 5376–5380.

DRUKER, A. et al. (2011). Heat treatments of Fe-Mn-Si based alloys: mechanical properties and related shape memory phenomena. **Journal of ASTM International**, v. 8, n. 4, p.1-9.

EMI, T.; PEHLKE, R.D. (1975). The Kinetics of oxidation of iron-silicon iron-aluminum alloy melts by pure oxygen or oxygen-bearing gases. **Metallurgical Transactions: B**, v.6, n.1, p.95-101.

FONTANA, M.G. (1953). Corrosion of high silicon iron by nitric acid as a function of temperature is summarized in chart form. **Industrial Engineering Chemistry**, v.45, n.5, p.91–94A.

FUKUMOTO, M. et al. (2001). Effect of water vapor on the oxidation behavior of Fe 1.5Si in air at 1073 and 1273 K. **Oxidation of Metals**, v.55, .5/6, p.401-422.

GARZA, L.G.; VAN TYNE, C.J. (2005). Surface hot-shortness of 1045 forging steel with residual copper. **Journal of Materials Processing Technology**, v.159, p.169-180.

HUNTZ, A.M. et al. (2003). Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels. **Applied Surface Science**, v.207, n.1-4, p. 255-275.

HUNTZ, A.M. et al. (2006). Thermal expansion coefficient of alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique. **Applied Surface Science**, v.252, p.7787-7787.

HUNTZ, A.M.; HOU, P.Y.; MOLINS, R. (2007). Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe₃Al. **Materials Science and Engineering A**, v.467, p.59-70.

HURST, J.E. (1943). High-Si acid-resisting cast iron. **Foundry Trade Journal**, v.2, n., p.283-289.

HURST, J.E.; RILEY, R.V. (1944). The Occurrence of the carbide phase in high-silicon iron-carbon alloys. **Journal Iron Steel Institute**, v.149, p.213-219.

KASUL, D.B.; HELDT, L.A. (1991). Effect of environment on the mechanical properties of anFe-24.6Al alloy. **Scripta Metallurgica e Materialia**, v.25, n.5, p.1047-1051.

KELLOU, A.; RAULOT, J.M.; GROSDIDIER, T. (2010). Structural and thermal properties of Fe₃Al, Fe₃AlC and hypothetical Fe₃AlX (X = H, B, N, O) compounds: *Ab initio* and quasi-harmonic Debye modeling. **Intermetallics**, v.18, p.1293-1296.

KEMP, M.; BENNEKOM, A.V.; ROBINSON, F.P.A. (1995). Evaluation of the corrosion and mechanical properties of a range of experimental Cr-Mn stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v.199, n.2, p.183-194.

KHANNA, A.S. (2002). **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. Ohio: ASM International.

KIM, B.H. et al. (2007). Improvement of tensile strength and corrosion resistance of high-silicon cast irons by optimizing casting process parameters. **Journal of Materials Science**, v.42, n.1, p. 109-117.

KIRINDI, T.; GÜLER, E.; DIKICI, M. (2007). Effects of homogenization time on the both martensitic transformations and mechanical properties of Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, n.1-2, p.202–206.

LASHIN, A.R.; SCHNEEWEISS, O.; HOUBAERT, Y. (2008). Effect of ambient air pressure on the oxidation kinetics of Fe–6 at.% Si alloy. **Corrosion Science**, v.50, n.9, p.2580-2587.

LAWLESS, K.R. (1974). The Oxidation of metals. **Reports on Progress in Physics**, v.37, n.2, p.231-316, Feb.

LEE, Y.P.; BEVOLO, A.J.; LYNCH, D.W. (1988). Comparison of initial oxidation of single- and polycrystalline Fe-Si alloys, and the effects of annealing and crystal faces on the oxidation behavior. **Surface Science**, v.203, n.1-2, p.155-174.

LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H.F. (1964). **Phase diagrams for ceramists**. Columbus: The American Ceramic Society.

LI, H.; CHEN, W. (2011). High temperature carburization behaviour of Mn–Cr–O spinel oxides with varied concentrations of manganese. **Corrosion Science**, v.53, p.2097-2105.

LIU, C.T.; SIKKA, V.K.; MCKAMEY, C.G. (1993). **Alloy development of FeAl aluminide alloys for structural use in corrosive environments**. Washington: Oak Ridge National Laboratory.

LIU, J.Y.; CHANG, S.C. (1997). The Oxidation and carburization of Fe-Mn-Al alloys in a carbon-containing atmosphere. **Corrosion Science**, v.39, n.6, p.1021-1035.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. (2009). Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v.65, n.4-6, p.39-104.

MA, R. et al. (2013). Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.66, p.269-277.

MALAFIA, A.M.S. et al. (2010). Oxidation and abrasive wear of Fe₃Si and Fe₃Al intermetallic alloys. **Journal of Materials Science**, v.45, n.19, p.5393-5397.

MALIK, A.U. (1985). High-temperature oxidation of transition metal, carbide-dispersed iron-base alloys. **Oxidation of Metals**, v.24, n.5/6, p.233-263, Dec.

MALIK, A.U.; WHITTLE, D.P. (1981). Oxidation of Fe-C alloys in the temperature range 600–850°C. **Oxidation of Metals**, v.16, n.5-6, p.339-353, Dec.

MCKAMEY, C. et al. (1986). **Evaluation of mechanical and metallurgical properties of Fe₃Al-based aluminides**. Washington: Oak Ridge National Laboratory.

MCKAMEY, C. et al. (1991). A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. **Journal of Materials Research**, v.6, n.8, p.1779-1805, Jan.

MECHURA, J.; KLABAN, J. (1970). Improving properties of high-silicon iron alloys. **Foundry Trade Journal**, p.721–728, Apr.

MILAN, M.T. et al. (2008). Análise de falha de um componente estrutural de planta de pelotização de minério de ferro. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.5, n.1, p.51-55, jul./set.

MILAN, M.T. et al. (2004). **Metais** - uma visão objetiva. São Carlos: Suprema.

MONTEALEGRE, M.A. et al. (2005). Oxidation behaviour of novel ODS FeAlCr intermetallic alloys. **Intermetallics**, v.13, p.896-906.

NICHOLLS; J.R.; BENNETT, M.J. (1999). Cyclic oxidation - guidelines for test standardisation, aimed at the assessment of service behavior. In: SCHUTZE, M.; QUADAKKERS, W.J. **Cyclic oxidation of high temperature materials: mechanisms, testing methods, characterisation and life time estimation**. London: European Federation of Corrosion by IOM Communications. p.437-470. (European Federation of Corrosion Publications, 27).

OSGERBY, S.; PETTERSON, R. (2006). Variation in cyclic oxidation testing practice and data: the european situation before COTEST. **Materials and Corrosion**, v.57, n.1, p.14-21.

OTSUKA, H. et al. (1990). Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v.30, n.8, p.674-679.

PAIDASSI, J. (1958). Sur la cinétique de l'oxydation du fer dans l'air dans l'intervalle 700–1250°C. **Acta Metallurgica**, v.6, n.3, p.184-194.

PAIDASSI, J.; ECHEVERRIA, A. (1959). Sur l'oxydation du manganèse dans l'air aux températures élevées. **Acta Metallurgica**, v.7, p.293-295.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. (1977). **Handbook of stainless steel**. New York: McGraw-Hill.

PENG, L.M. et al. (2006). High strength and high fracture toughness ceramic–iron aluminide (Fe₃Al) composites. **Materials Letters**, v.60, p.883–887.

PHWAY, T.P.P.; MOSES, A.J. (2008). Magnetostriction trend of non-oriented 6.5% Si–Fe. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.320, n.20, p. e611–e613.

PITMAN, J.R. (1913). “Duriron”: a non-corrosive Iron alloy. **Journal of the Franklin Institute**, v.176, n.4, p.472.

PORCAYO-CALDERON, J.; BRITO-FIGUEROA, E.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G. (1999). Oxidation behaviour of Fe–Si thermal spray coatings. **Materials Letters**, v.38, n.1, p.45-53.

QU, W. et al. (2006). Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. **Journal of Power Sources**, v.153, p.114–124.

REYNAUD, A. (1996). High-chromium and high-silicon cast irons. **Materials Selection and Design**, p.93-95, Feb.

RILEY, R.V.; PARK, J.R.; SOUTHWICK, K. (1951). Cast and high silicon iron. **Chemistry and Industry**, p.64, Jan.

RYBICKI, G.C.; SMIALEK, J.L. (1989). Effect of the θ - α -Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of β -NiAl + Zr. **Oxidation of Metals**, v.31, n.3/4, 1989.

SANTOLIN, R.C.; GIACOMIN, M.C.; LORENZONI, L.L. (2010). Minimização do custo do tarugo de aço produzido em uma indústria siderúrgica por meio da otimização da carga metálica do forno elétrico. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30., 2010, São Carlos. **Anais...** São Carlos: ABEPRO.

SAUNDERS, S.R.J.; MONTEIRO, M.; RIZZO, F. (2008). The Oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: a review. **Progress in Materials Science**, v.53, n.55, p.775-837.

SCHNEIDER, A. et al. (2005). Microstructures and mechanical properties of Fe₃Al-based Fe–Al–C alloys. **Intermetallics**, v.13, p.1322-1331.

SEDRIKS, A.J. (1979). **Corrosion of stainless steels**. New York: John Wiley.

SMIALEK, J.L. (1978). Oxide morphology and spalling model for NiAl. **Metallurgical Transactions A**, v.9, n.3, p. 309-320, Mar.

_____ (2003). A Deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model. **Acta Materialia**, v.51, p.469-483.

SMIALEK, J.L.; AUPING, J.V. (2002). COSP for windows—strategies for rapid analyses of cyclic-oxidation behavior. **Oxidation of Metals**, v.57, n.5/6, p.559-581, June.

STOLOFF, N.S.; LIU, C.T.; DEEVI, S.C. (2000). Emerging applications of intermetallics. **Intermetallics**, v.8, p.1313-1320.

SUÁREZ FERNÁNDEZ, L. (2008). **Growth and deformation behavior of oxide scale on steel = Groei en vervormingsgedrag van oxides op staal**. These (Doctor) – Universiteit Gent, 2008.

SVEDUNG, I.; VANNERBERG, N.G. (1974). The Influence of silicon on the oxidation properties of iron. **Corrosion Science**, v.14, n.6, p.391-399.

TOSCAN, F. GALERIE, A.; SANTACREU, P.O. (2004). Relations between oxidation kinetics and chromium diffusion in stainless steels. **Materials Science Forum**, v.461/464, p.45-52.

TUCK, C.W. (1965). Non-protective and protective scaling of a commercial silicon-iron alloy in the range 800 °C-1000 °C. **Corrosion Science**, v.5, p.631-643.

VANDENBERGHE, R.E.; ROBBRECHT, G.G.; BRABERS, V.A.M. (1973). On The Stability of the cubic spinel structure in the system Cu-Mn-O. **Materials Research Bulletin**, v.8, n.6, p.571-579, May.

VELASCO, F.; BAUTISTA, A.; GONZÁLEZ-CENTENO, A. (2009). High-temperature oxidation and aqueous corrosion performance of ferritic, vacuum-sintered stainless steels prealloyed with Si. **Corrosion Science**, v.51, n.1, p.21-27.

VOJTĚCH, D. et al. (2008). Effect of niobium on the structure and high-temperature oxidation of TiAl–Ti5Si3 eutectic alloy. **Intermetallics**, v.16, p.896–903.

VOLENIK, K. (1969a). Some properties of thin oxide films on single crystals of Fe-Si alloys—I. An optical study of oxidation kinetics. **Corrosion Science**, v.9, n.1, p.15-26.

_____ (1969b). Some properties of thin oxide films on single crystals of Fe-Si alloys—II. Structure of films. **Corrosion Science**, v.9, n.1, p.27-34.

WANG, C.P. et al. (2011). Factors affecting recovery stress in Fe–Mn–Si–Cr–Ni–C shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.1125–1130.

WEBBER, J. (1976). Oxidation of Fe-Cr alloys in O₂/3% H₂O. **Corrosion Science**, v.16, n.8, p.499-506.

WEN, Y.H.; LI, N.; XIONG, L.R. (2005). Composition design principles for Fe–Mn–Si–Cr–Ni based alloys with better shape memory effect and higher recovery stress. **Materials Science and Engineering A**, v.407, p.31–35.

WOOD, G.C. (1970). High-temperature oxidation of alloys. **Oxidation of Metals**, v.2, n.1, p.11-57.

WRIGHT, I.G.; PINT, B.A.; TORTORELLI, P.F. (2001). High-temperature oxidation behavior of ODS-Fe₃Al. **Oxidation of Metals**, v.55, p.333-357.

YAMAMOTO, Y. et al. (2009). Evaluation of Mn substitution for Ni in alumina-forming austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v.524, n.1-2, p.176–185, Oct.

YANG, C. H. et al. (2009). Effects of Temperature and Straining on the Oxidation Behavior of Electrical Steels. **Oxidation of Metal**, v.72, n.3-4, p.145–157.

ZHANG, J. et al. (1998). Analysis of the stress-strain curves of a Fe-Mn-Si shape memory alloy. **Materials Characterization**, v.40, p.37–41.

LISTA DE PUBLICAÇÕES NO PERÍODO

Artigos em revistas

MALAFIA, A. M. S. et al. (2010). Oxidation and abrasive wear of Fe Si and Fe Al intermetallic alloys. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 5393-5397.

MALAFIA, A. M. S. et al (2010). Evaluation of dynamic defect detection in FSSW welded joints under fatigue tests. **Procedia Engineering**, v.2, p. 1823-1828.

MALAFIA, A. M. S. et al. (2010). Fatigue behavior of friction stir spot welding and riveted joints in an Al alloy. **Procedia Engineering**, v.2, p. 1815-1821.

CASTRO, D. B. V. et al. (2011). Influence of Annealing Heat Treatment and Cr, Mg, and Ti Alloying on the Mechanical Properties of High-Silicon Cast Iron. **Journal of Materials Engineering and Performance** (Print), v. 20, p. 1346-1354.

Artigos em Congressos

CASTRO, D. B. V. et al. (2009) Behavior of High-silicon Cast Iron Under Wear and Corrosion. In: 20th International Congress of Mechanical Engineering, 2009, Gramado/RS. **Proceedings...** 2009.

MALAFIA, A. M. S. et al. (2010). Cyclic oxidation of Fe-Si-Cr and Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys, 2010. 15th International Metallurgy & Materials Congress, 2010. Istanbul – Turquia. **Proceedings...** 2010.

MALAFIA, A. M. S., MILAN, M.T., OLIVEIRA, M.F. (2012) Ligas ferrosas de baixo custo para substituição de aços inoxidáveis em aplicações em altas temperaturas. In: 67th ABM International Congress, 2012. Rio de Janeiro/RJ. **Proceedings...** 2012.

MALAFIA, A. M. S., MILAN, M.T., OLIVEIRA, M.F. (2012). Oxidação cíclica e corrosão cíclica de ligas ferrosas com Si e Al como principais elementos de liga. In: INTERCORR 2012, 2012, Salvador/BA. **Proceedings...** 2012.

GUILHERME, L. H. et al. (2012). Corrosão da liga AISI 316L em junta tubo-espelho soldada por TIG autógena. In: INTERCORR 2012, 2012, Salvador/BA. **Proceedings...** 2012.

GUILHERME, L. H. et al (2012). Corrosão na solda de tubos com costura da liga AISI 316L usados em trocadores de calor. In: INTERCORR 2012, 2012, Salvador/BA. **Proceedings...** 2012.

MALAFIA, A. M. S. et al. (2009). Efeito da taxa de carregamento sobre o modo de fratura de um intermetálico Fe₃Al. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 64, **Anais...** Belo Horizonte/MG: ABM, 2009.

MALAFIA, A. M. S. et al. Oxidação cíclica de ligas Fe-Si-Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 19, **Anais...** Campos do Jordão/SP: CBECiMat, 2010, v.1,

MALAFIA, A. M. S. et al. Cinéticas de oxidação cíclica em liga FeMnSiCrNi ensaiada entre 800 e 1000°C. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 20, **Anais...** Joinville/SC: CBECiMat, 2012, v.1, p. 6523 - 6530.

Resumos

MALAFIA, A. M. S. et al. Propriedades de Oxidação e Desgaste Abrasivo em Intermetálicos Fe-Si e Fe-Al. In: Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais (SICEM), 12, **Anais...** São Carlos/SP: SICEM, 2009, v.1, p.101 - 102.