

## 16. Ciência e Engenharia de Materiais

### **Microestructura e comportamento de oxidação de um aço austenítico Fe-8,26Mn-5,25Si-12,8Cr-5,81Ni-11,84Co com efeito de memória de forma**

Silva, Rodrigo; Arana, Camila; Della Rovere, Carlos Alberto

rsilvacorr@gmail.com; arana.camila@hotmail.com; rovere@ufscar.br

Universidade Federal de São Carlos

#### **Resumo**

Os aços inoxidáveis austeníticos Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni com efeito de memória de forma (EMF) são materiais promissores para aplicações de recuperação vinculada nas indústrias química e petroquímica, pois combinam propriedades únicas como EMF, boa resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e baixo custo de produção. No entanto, devido ao seu elevado teor de Mn, estes materiais apresentam baixa resistência à oxidação em elevadas temperaturas quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais. Considerando que o elevado teor de Mn é uma condição necessária para o EMF, mais pesquisas devem ser realizadas para desenvolver aços austeníticos Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF resistentes à oxidação em temperaturas elevadas (*i.e.*, é necessário verificar possíveis adições de outros elementos de liga e também menores teores de Mn, visando melhorar a resistência à oxidação desses materiais sem perder o EMF). Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a evolução microestrutural e o comportamento de oxidação ao ar de um aço austenítico Fe-8,26Mn-5,25Si-12,8Cr-5,81Ni-11,84Co com EMF em 800 °C por até 120 h. O estudo foi realizado através de técnicas de microscopia (MEV e MET), difração de raios-X (DRX) e ensaios termogravimétricos. Os resultados obtidos mostram que o processo de oxidação por 120 h promove a formação das fases  $\sigma$  e  $\chi$ . O comportamento de oxidação segue uma lei parabólica e a camada de óxido formada é essencialmente composta por Mn. A oxidação preferencial do Mn causa uma transformação de fase de austenita para ferrita em regiões empobrecidas em Mn. A liga estudada apresenta resistência à oxidação pelo menos duas vezes maior do que outros aços austeníticos com EMF testados em condições similares.

**Palavras-chave:** aços inoxidáveis austeníticos, EMF, microestrutura, MET, oxidação em temperatura elevada

## Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais amplamente utilizados na fabricação e montagem de estruturas de engenharia para indústrias químicas e de geração de energia, envolvendo sua exposição em elevadas temperaturas (Ghalambaz, Abdollahi, Eslami, & Bahrami, 2017; Ma, Peng, Wen, Zhang, & Zhao, 2013). Em tais aplicações industriais, tubos e chapas são unidos através de processos de soldagem, que dependendo dos procedimentos adotados, podem não apenas aumentar o preço da estrutura final montada, mas também comprometer seu desempenho (Shalaby, 2017). Neste contexto, os aços inoxidáveis austeníticos FeMnSiCrNi com EMF que combinam propriedades notáveis como, EMF, boa resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e baixo custo de produção, surgem como materiais em potencial para o acoplamento de tubulações sem solda, podendo ser utilizados pelas indústrias para melhorar significativamente a funcionalidade e durabilidade de suas estruturas montadas (Dai & Zhou, 2006). Entretanto, em testes de oxidação em 800 °C por até 100 h, tem sido reportado que o elevado teor de Mn presente nestes materiais promove um ganho de massa dez vezes maior do que para o convencional austenítico AISI 304 (Ma et

al., 2013). De acordo com a literatura (Stott, Wei, & Enahoro, 1989), este pobre comportamento de oxidação é resultado da formação de óxidos de Mn e espinélios de Mn-Cr, que possuem rápida cinética de crescimento e são menos protetores do que o óxido de Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Desta forma, como o elevado teor de Mn é uma condição requerida para o EMF nestes materiais (Gu, Van Humbeeck, & Delaey, 1994), novas pesquisas devem ser realizadas para verificar possíveis adições de outros elementos de liga e menores teores de Mn, com o intuito de melhorar a resistência à oxidação sem perda do EMF. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a microestrutura e o comportamento de oxidação de um aço inoxidável austenítico Fe-8,26Mn-5,25Si-12,8Cr-5,81Ni-11,84Co com EMF em 800 °C por até 120 h de oxidação ao ar, através de técnicas de microscopia (MEV e MET), difração de raios-X (DRX) e ensaios termogravimétricos.

## Materiais e Métodos

A liga estudada foi fundida em forno de indução a vácuo (VIM), utilizando elementos (Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co) de alta pureza. Posteriormente, o lingote foi forjado em 1280 °C na forma barra, solubilizado em 1050 °C por 1 h e resfriado em água em temperatura ambiente. A Tabela 1 apresenta a

composição química do material estudado obtido por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente

acoplado (ICP-OES). O carbono foi determinado por combustão direta.

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

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

Para a realização das análises termogravimétricas, foram utilizadas amostras cilíndricas com 6 mm de diâmetro e 10 mm de altura cortadas por eletroerosão. As amostras foram lixadas até a granulação de 1200, desengorduradas com acetona, suas dimensões foram medidas com paquímetro digital e pesadas em balança analítica digital com precisão de 0,1 mg. Os testes de oxidação foram realizados em 800 °C ao ar por períodos de exposição de 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h. A temperatura de estudo foi escolhida com base na literatura, que mostra que os aços inoxidáveis autênticos apresentam melhor desempenho em temperaturas inferiores a 850 °C (Huntz et al., 2007; Sabioni, Huntz, Luz, Mantel, & Haut, 2003). As amostras foram colocadas individualmente em cadinhos de alumina fundidos para evitar perdas de massa geradas pela possível fragmentação dos óxidos formados. Após os vários tempos de exposição, os cadinhos e amostras foram retirados do forno e resfriados até a temperatura ambiente. Os valores médios e desvio padrão da curva de ganho de

massa foram obtidos com base em dois testes de oxidação de cada amostra. Após a oxidação, a amostra oxidada por 120 h foi embutida em resina de poliéster de cura a frio, lixada até a granulação de 1200 e polida com uma suspensão de alumina de 1 µm. Posteriormente, foi atacada com o reagente de Vilella (5 mL de HCl 37% + 95 mL de etanol + 1 g de ácido pícrico), e a microestrutura resultante foi analisada por MEV FEI Magellan 400L com um sistema de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS). Adicionalmente, análises de MET em um microscópio FEI Tecnai F20 FEG operando a 200 kV foram realizadas na microestrutura da amostra oxidada por 120 h. Para realização das análises, a amostra oxidada por 120 h foi usinada por eletroerosão para obtenção de lâmina de aproximadamente 300 µm. Posteriormente, a espessura da amostra foi reduzida através da sequência de lixamento 400, 600 e 1200. Em seguida, a lâmina foi cortada em círculo de Φ 3 mm e polida até sua perfuração por polimento eletrolítico em solução de 95% de CH<sub>3</sub>COOH + 5% de HClO<sub>4</sub>.

Os óxidos formados durante o processo de oxidação por até 120 h, foram caracterizados por DRX, operado com  $K\alpha$  Cu a 50 KV e 100 mA, com ângulo de varredura ( $2\theta$ ) entre  $20^\circ$  e  $100^\circ$ , e uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

### Resultados e Discussões

A Figura 1 (a) mostra o ganho de massa da liga estudada em função do tempo de oxidação em  $800^\circ\text{C}$  ao ar. Note que o ganho de massa obtido após 120 h de oxidação é de aproximadamente  $0,82\text{ mg/cm}^2$ . Este resultado mostra que a liga estudada possui uma resistência à oxidação mais de duas vezes maior que a liga estudada por Ma et al. (2013), onde um ganho de massa de  $2,88\text{ mg/cm}^2$  foi observado após 100 h de oxidação isotérmica a  $800^\circ\text{C}$ ; e, adicionalmente, apresentou melhor comportamento de oxidação que a liga estudada por de Sousa Malafaia & de Oliveira (2017) em

aproximadamente 100 h de oxidação cíclica em  $800^\circ\text{C}$  ( $1,84\text{ mg/cm}^2$ ). No entanto, deve-se mencionar que, nos estudos citados, as ligas utilizadas foram o convencional FeMnSiCrNi, contendo maiores teores de Mn e menores teores de Cr em comparação a liga FeMnSiCrNiCo, que são elementos que influenciam na resistência à oxidação de ligas ferrosas (Stott et al., 1989). Por outro lado, quando comparado ao aço inoxidável austenítico convencional (AISI 304), o material estudado apresenta maior ganho de massa. O tradicional AISI 304 isotermicamente oxidado a  $800^\circ\text{C}$  por 100 h, ganhou cerca de  $0,23\text{ mg/cm}^2$  (Issartel et al., 2004). A Figura 1 (b) mostra o quadrado do ganho de massa, onde um incremento linear pode ser observado em função do tempo de oxidação. Este resultado indica que o comportamento de oxidação da liga estudada segue a uma lei parabólica.

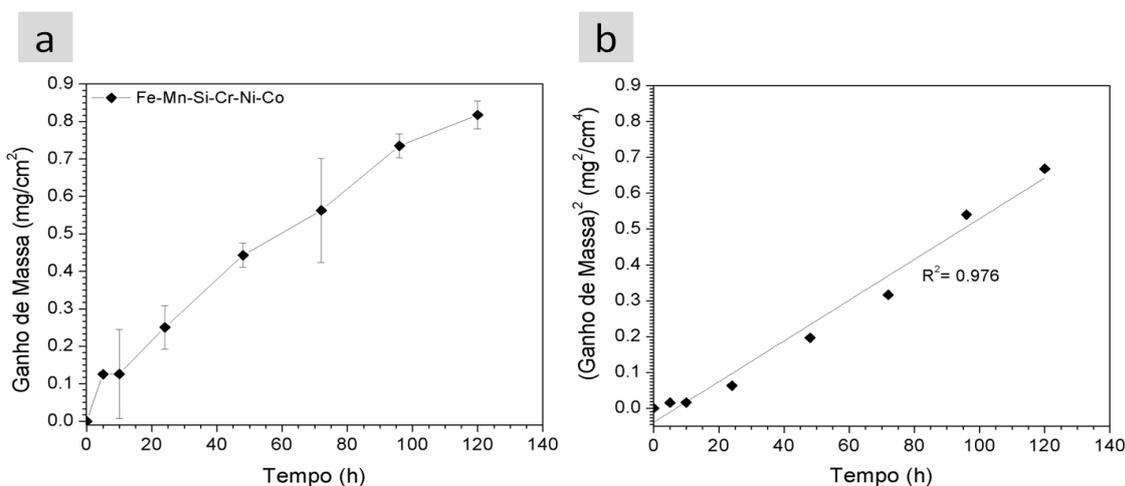


Figura 1 - (a) Curva do ganho de massa em função do tempo de oxidação e (b) curva do ganho de massa ao quadrado em função do tempo de oxidação.

A Figura 2 (a) apresenta uma micrografia de MEV da seção transversal da superfície da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co após 120 h de oxidação, onde pode ser visto que o óxido formado apresenta uma forma bastante regular (isto é, com poucas variações de espessura), atingindo cerca de 7  $\mu\text{m}$  após 120 h de oxidação. Além disso, pode ser observado a formação de uma nova fase na microestrutura do material. Análise de mapeamento elemental, mostra que o Mn e O estão distribuídos uniformemente pela camada de óxido e que o Cr está preferencialmente presente na interface metal/óxido. Fe, Si, Ni e Co praticamente não são observados na camada oxidada. Outro fato que também pode ser

observado através do mapeamento elemental da seção transversal, é a presença de regiões não oxidadas localizadas abaixo da camada de óxido, que diferem em microestrutura e composição química. Pelo mapeamento elemental, pode ser observado que estas regiões são empobrecidas em Mn e Cr. Este resultado é causado pela oxidação seletiva do Mn (elemento estabilizador de austenita), que favorece a formação de uma camada empobrecida em Mn entre o metal de base e a interface metal/óxido, promovendo uma transformação de fase de austenita para ferrita nestas regiões (Coccia Lecis, Lenardi, & Sabatini, 1997; Ma et al., 2013).

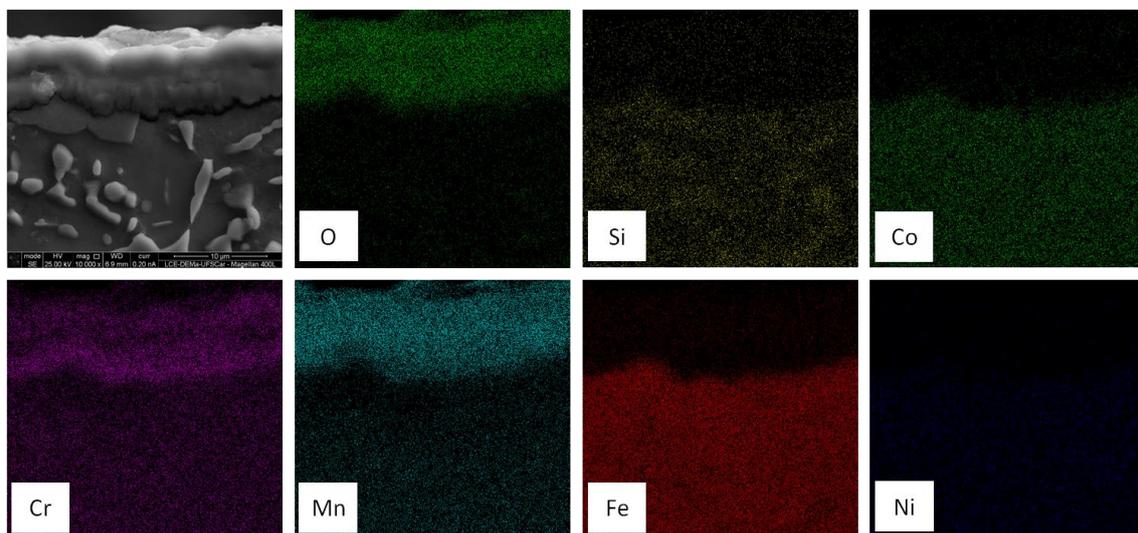


Figura 2 - Micrografia de MEV e mapeamento elemental da seção transversal da amostra oxidada por 120 h.

A Figura 3 mostra os padrões de DRX realizados na camada de óxido das

amostras oxidadas por 5, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 h. Note que o óxido inicialmente

formado (após 5 h de oxidação) é composto essencialmente de  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  e  $MnCr_2O_4$ . Adicionalmente, podem ser observados picos característicos de ferrita- $\alpha$ , que são resultantes da transformação de fase de austenita para ferrita que ocorre em regiões empobrecidas em Mn situadas abaixo da camada de óxido, e também austenita. Com o prolongamento do tempo de oxidação, pode ser visto que os picos resultantes dos óxidos formados sobre a

superfície da liga se tornam mais intensos, o mesmo comportamento pode ser observado para os picos resultantes de ferrita. Por outro lado, a intensidade dos picos correspondentes a austenita diminuem com o decorrer do processo de oxidação. Isto é causado pelo espessamento da camada de óxido formada em função do tempo de oxidação, que dificulta a detecção das fases presentes no metal de base.

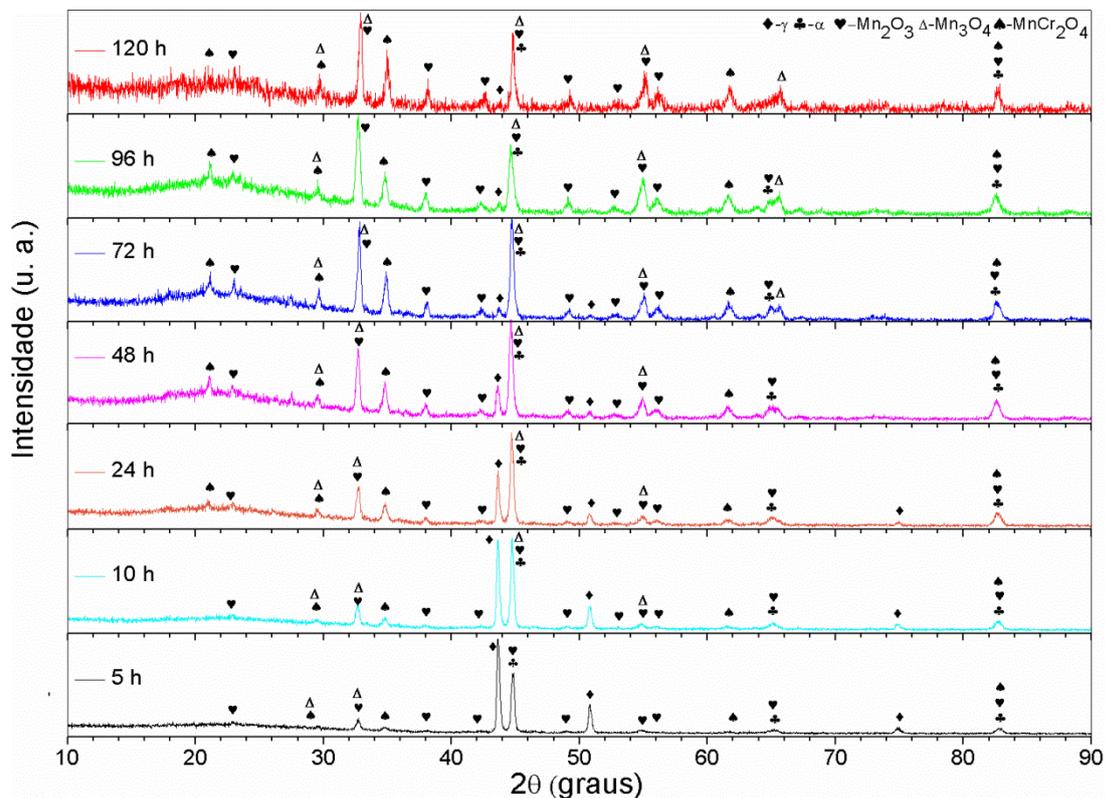


Figura 3 – Padrões de difração de raios-X da camada de óxido formada sobre a superfície da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co oxidada por até 120 h.

A Figura 4 (a) apresenta imagem de MET dos precipitados presentes dentro dos grãos da amostra oxidada por 120 h.

Através da imagem, é possível observar dois tipos diferentes de precipitado, que diferem em sua morfologia. Padrões de

difração de elétrons revelam a presença de precipitados de fase sigma ( $\sigma$ ) (Figura 4 (b)), e precipitados de fase chi ( $\chi$ ) (Figura 4 (c)). Embora em ligas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, a fase  $\sigma$  aparece apenas quando o teor de Cr é maior que 15% em peso, o teor de Si acima de 2,5% desloca a região de fase  $\sigma$  para baixos teores de Cr (10%), acelerando a sua precipitação (Bu, Peng, Wen, & Li, 2011). Por outro lado, a precipitação de fase  $\chi$  em ligas Fe-Mn-Si não é clara. Com relação aos aços

inoxidáveis convencionais, a precipitação da fase  $\chi$  tem sido associada à formação da fase  $\sigma$  como resultado do envelhecimento térmico. De acordo com a literatura (Escriba, Materna-Morris, Plaut, & Padilha, 2009; Lo, Shek, & Lai, 2009), a fase  $\chi$  é um composto intermetálico formado nos estágios iniciais do envelhecimento térmico, sendo consumida durante a precipitação e evolução da fase  $\sigma$ .

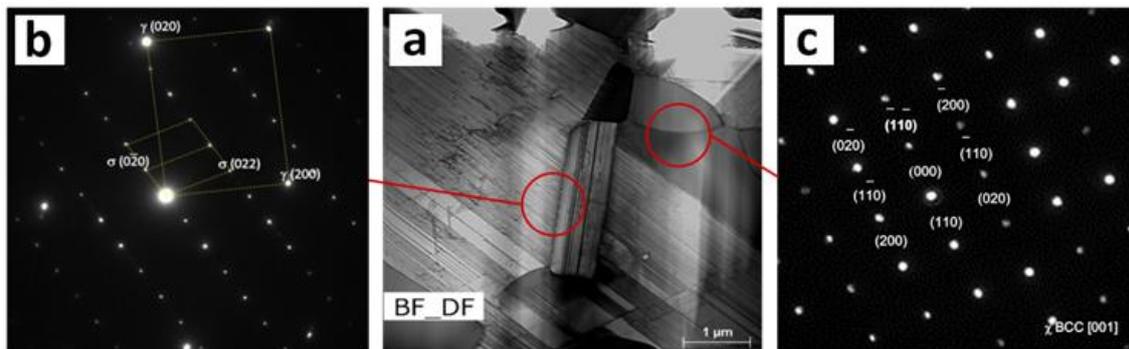


Figura 4 - (a) Micrografia de MET e (b) e (c) correspondentes padrões de difração dos diferentes tipos de precipitados presentes na amostra oxidada por 120 h.

### Conclusões

O processo de oxidação da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co obedece a uma lei parabólica; Após 120 h de oxidação, a camada de óxido formada é composta basicamente de óxidos de manganês do tipo  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ; A oxidação seletiva do Mn promove uma transformação de fase de austenita para ferrita em regiões empobrecidas em Mn; A exposição da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co

em 800 °C por 120 h, favorece a precipitação das fases  $\sigma$  e  $\chi$ ;

A liga testada apresenta uma resistência à oxidação pelo menos duas vezes maior que a liga FeMnSiCrNi previamente testada em condições similares. Embora seu comportamento não é tão bom quanto ao observado para o aço inoxidável austenítico convencional (AISI 304), os resultados apresentados indicam que é um material interessante para o

acoplamiento de tubos que poderão ser utilizados em elevadas temperaturas.

## Referências

- Bu, D., Peng, H., Wen, Y., & Li, N. (2011). Influence of ageing on wear resistance of an Fe–Mn–Si–Cr–Ni–Ti–C shape memory alloy. *Materials & Design*, 32, 2969–2973. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.032>
- 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*, 28, 1219–1222. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0287-z>
- Dai, P., & Zhou, L. (2006). Investigation on the connecting strength of Fe–Mn–Si–C shape memory alloy pipe coupling. *Journal of Materials Science*, 41, 3441–3443. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7933-5>
- de Sousa Malafaia, A. M., & de Oliveira, M. F. (2017). Anomalous cyclic oxidation behaviour of a Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. *Corrosion Science*, 119, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.026>
- Escriba, D. M., Materna-Morris, E., Plaut, R. L., & Padilha, A. F. (2009). Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 60, 1214–1219. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.013>
- Ghalambaz, M., Abdollahi, M., Eslami, A., & Bahrami, A. (2017). A case study on failure of AISI 347H stabilized stainless steel pipe in a petrochemical plant. *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, 9, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.csefa.2017.07.001>
- Gu, Q., Van Humbeeck, J., & Delaey, L. (1994). A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe–Mn–Si alloys. *Le Journal de Physique IV*, 04, C3-135-C3-144. <https://doi.org/10.1051/jp4:1994319>
- Huntz, A. M., Reckmann, A., Haut, C., Sévérac, C., Herbst, M., Resende, F. C. T., & Sabioni, A. C. S. (2007). Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 447, 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.022>
- Issartel, C., Buscail, H., Caudron, E., Cueff, R., Riffard, F., Perrier, S., Lambertin, M. (2004). Influence of nitridation on the oxidation of a 304 steel at 800 °C. *Corrosion Science*, 46, 2191–2201. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.018>
- Lo, K. H., Shek, C. H., & Lai, J. K. L. (2009). Recent developments in

Universidad Nacional de Cuyo | Mendoza | Argentina

17, 18 y 19 de octubre de 2018

- stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 65, 39–104. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.03.001>
- Ma, R., Peng, H., Wen, Y., Zhang, L., & Zhao, K. (2013). Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. *Corrosion Science*, 66, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.029>
- Sabioni, A. C. S., Huntz, A.-M., Luz, E. C. da, Mantel, M., & Haut, C. (2003). Comparative study of high temperature oxidation behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Research*, 6, 179–185. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000200012>
- Shalaby, H. M. (2017). Failure investigation of 321 stainless steel pipe to flange weld joint. *Engineering Failure Analysis*, 80, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.06.047>
- Stott, F. H., Wei, F. I., & Enahoro, C. A. (1989). The influence of manganese on the High-temperature oxidation of iron-chromium alloys. *Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion*, 40, 198–205. <https://doi.org/10.1002/maco.19890400403>