

CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS OXIDADAS CICLICAMENTE EM ALTAS TEMPERATURAS EM LIGAS Fe-5Si-5Cr E LIGAS Fe-Mn-Si-Cr-Ni.

A. J. Araújo, Souza V.F. , Maestro C.A.R. , A. M. S. Malafaia.

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João Del Rei,
São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil

Praça Frei Orlando nº170, Centro, São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil. CEP
36307-352. E-mail: alefaraujo2@hotmail.com

RESUMO

Ligas ferrosas que formam óxido de ferro têm uma resistência à corrosão limitada a aproximadamente 570 °C. Por essa razão é recomendada a inclusão de cromo e/ou silício em ligas que estão expostas a temperaturas acima de 570 °C, elementos menos nobres, que oxidam seletivamente. O manganês é um elemento que tem oxidação preferencial mesmo com a presença de Cr e Si. A fim de verificar a morfologia, os elementos e as fases presentes em camadas de óxido formadas em ligas FeSiCrNi e FeMnSiCrNi, após ensaios cíclicos à 950 °C, foi realizada uma análise com técnicas de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX). Foi possível verificar a presença acentuada de ferro e cromo na camada de óxido das ligas FeSiCrNi e cromo e manganês nas ligas FeMnSiCrNi.

Palavras-chave: Caracterização, FeMnSiCrNi, FeSiCrNi.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da oxidação dos metais é relevante devido ao enorme número de aplicações que estes encontram na fabricação dos mais variados produtos. As indústrias automobilísticas, aeronáutica, química, metalúrgica entre outras apresentam diversas aplicações em alta temperatura onde os materiais metálicos são utilizados (1).

A resistência à corrosão em ligas ferrosas que formam óxidos de ferro é limitada a aproximadamente 570 °C. Devido a essa baixa resistência é recomendado a adição de elementos como silício, cromo e alumínio nas ligas ferrosas utilizadas para aplicações em altas temperaturas (2). Além de efeitos como únicos ou principais elementos de liga, silício e cromo são utilizados em conjunto para melhorar as propriedades de resistência à oxidação de ligas ferrosas (3-5). Por outro lado, o manganês é um elemento que tem oxidação preferencial até mesmo em ligas que possuem Cr e Si em sua composição, devido à forte afinidade pelo oxigênio, ao contrário dos óxidos de Silício e Cromo, o manganês não forma um óxido protetor nas ligas ferrosas (5). Devido a isso não são comum ligas ferrosas com alto teor de Manganês. Ligas que possuem o manganês em sua composição como Fe-Mn-Si-Cr-Ni têm sido estudadas nos últimos anos principalmente por possuírem propriedades de memória de forma e boas propriedades mecânicas (6-8). Segundo (9), as taxas de ganho de massa das ligas FeMnSiCrNi são altas quando comparadas a outros materiais, devido à formação de óxidos de Mn e espinélios Mn/Cr.

O objetivo deste estudo é analisar as camadas oxidadas de ligas Fe-Si-Cr-Ni e ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni oxidadas ciclicamente em altas temperaturas para determinar a morfologia da camada oxidada, identificar os elementos presentes nas camadas e determinar os óxidos presentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Ensaio de oxidação cíclica

As amostras foram ensaiadas previamente pelo grupo de pesquisa na temperatura de 950 °C, a Figura 1 abaixo mostra as curvas de variação de massa

pelo número de ciclos de cada ensaio, bem como a composição química de cada uma das ligas na legenda. Pelo gráfico pôde se observar que as ligas FeMnSiCrNi tiveram um maior ganho de massa. O aço 316 (utilizado como referência no trabalho) e as ligas FeSiCr sofreram destacamento. A liga Fe5Si4Cr4Ni foi a que obteve o melhor resultado pois teve um pequeno ganho de massa e a camada de óxido formada se manteve estável durante o ensaio.

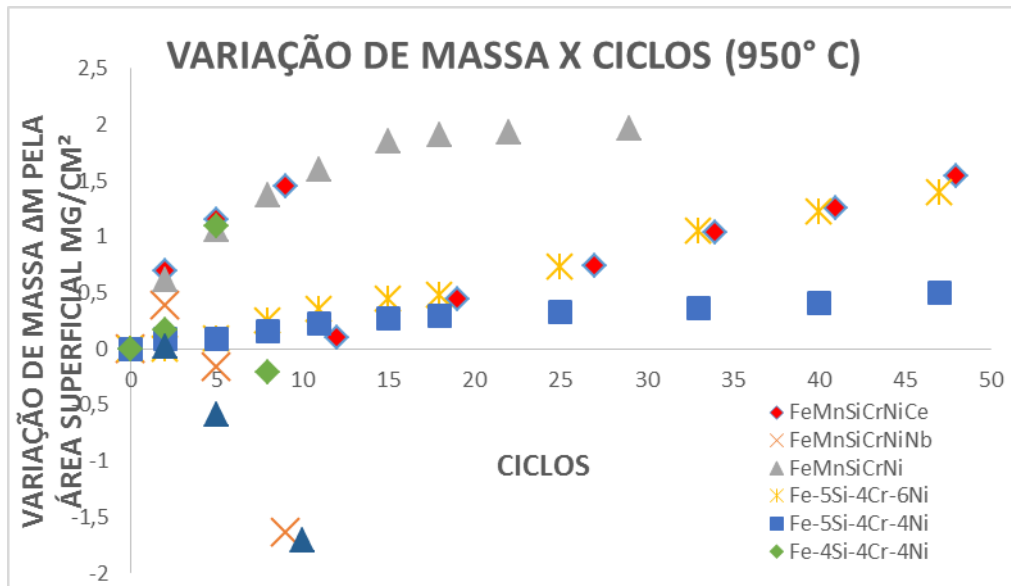


Figura 1. Curvas de variação para o ganho de massa pela área superficial versus ciclos para as ligas estudadas.

2.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Amostras de todas as ligas foram cortadas transversalmente e embutidas à quente em resina baquelite. Os processos de lixamento e polimento seguiram os métodos descritos na norma ASTM E3-11 (10). Durante o processo de lixamento e polimento o microscópio óptico foi utilizado para a verificação da qualidade do polimento.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS OXIDADAS

A caracterização das camadas oxidadas foi feita através do MEV, EDX e DRX. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de São João del Rei.

Primeiramente foram realizadas as análises de DRX na superfície das amostras. Em seguida as amostras foram cortadas e preparadas conforme item 2.2, após este processo as mesmas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica por varredura (MEV). 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 dos óxidos formados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS OXIDADAS CICLICAMENTE POR MEV,EDS E DRX.

3.1.1 Liga Fe₅Si₄Cr₄Ni

A Figura 2(a) exibe a seção transversal da amostra da liga Fe₅Si₄Cr₄Ni após o ensaio de oxidação cíclica a 950 °C observada pelo MEV. Esta liga teve o melhor desempenho, apresentando um pequeno ganho de massa e após se manteve estável como observado pela figura 1 . A Figura 2(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos presentes na região do óxido. Para esta liga não foi possível limitar o mapeamento somente na região de óxido, em virtude da pequena espessura, o que explica a grande porcentagem de carbono que é decorrente da resina de embutimento. O EDS sugeriu que esta liga tende a formar óxidos de Cromo e Ferro. A análise por Difração de Raios x evidenciou que estas ligas formam óxidos de Cromo e Manganês. Como as ligas foram fundidas utilizando o aço 1010 como matéria-prima a composição apresenta pequena quantidade de manganês.

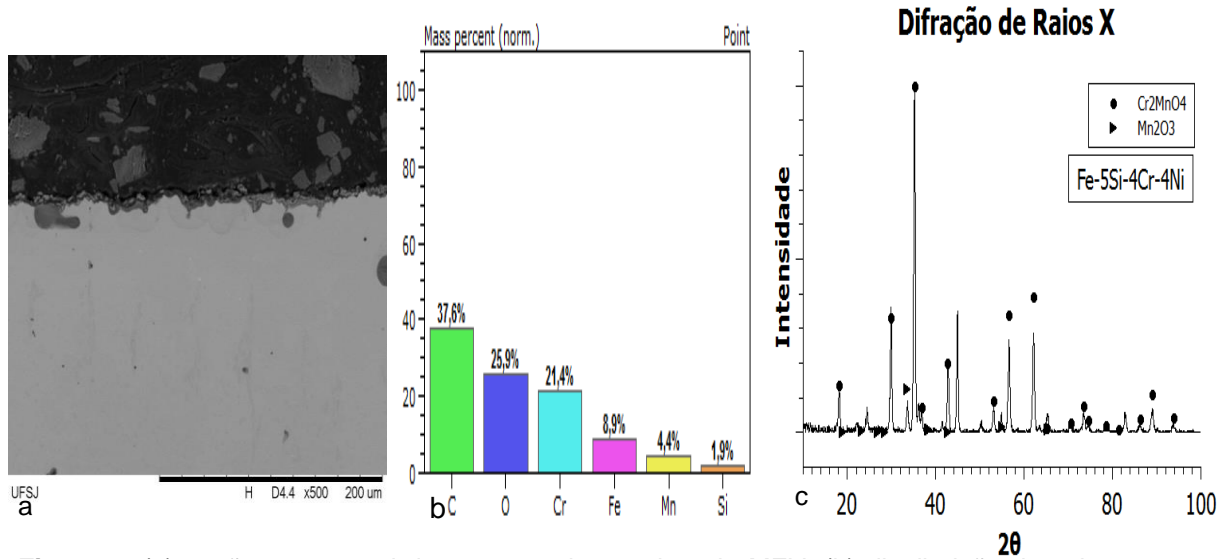


Figura 2. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido e (c) Difração de Raios x.

3.1.2. Liga Fe₄Si₄Cr₄Ni

A Figura 3(a) exibe a seção transversal da amostra da liga Fe₄Si₄Cr₄Ni após o ensaio de oxidação cíclica a 950 °C observada pelo MEV. Para esta liga formou-se uma camada espessa, como observado pela Figura 1 esta liga tem um ganho de massa. A Figura 3(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos presentes na região do óxido. A análise por EDS sugeriu que esta liga tende a formar óxido rico em Ferro, como evidenciado pela Difração de Raios X (Figura 3 c), o que explica o grande ganho de massa, já que óxidos de ferro não são protetores em altas temperaturas.

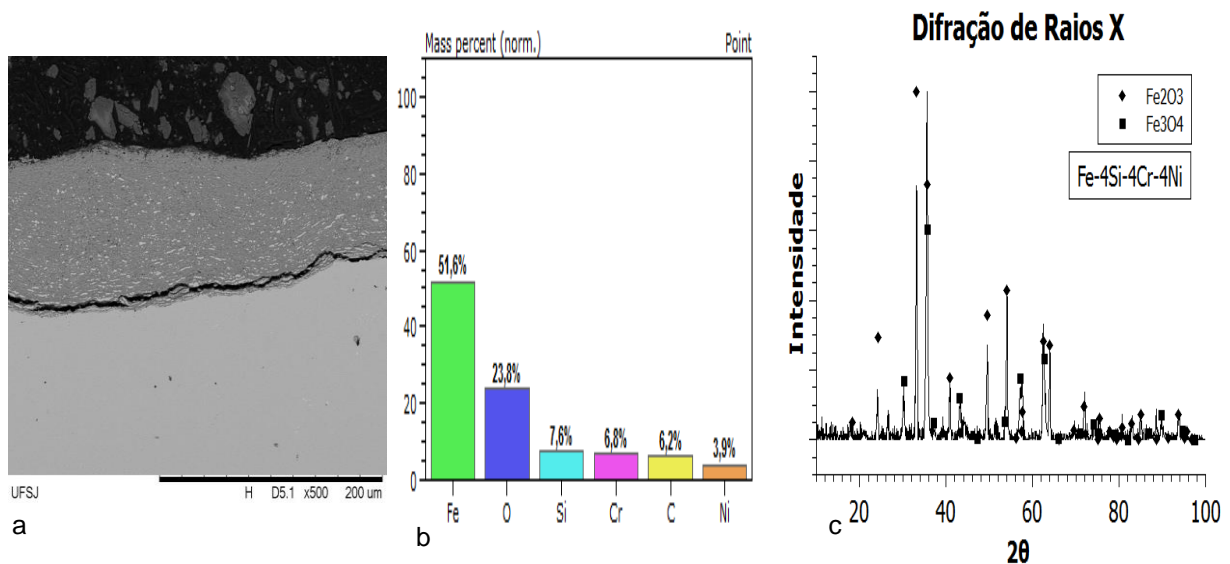


Figura 3. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido e (c) Difração de Raios x.

3.1.3. Liga Fe5Si4Cr6Ni

A Figura 4(a) exibe a seção transversal da amostra da liga Fe5Si4Cr6Ni após o ensaio de oxidação cíclica a 950 °C observada pelo MEV. Para esta liga formou-se uma camada desuniforme, com aparência de oxidação interna, a curva de ganho de massa, apresentada na Figura 1, não mostrava uma tendência de estabilização, com ganho de massa acentuado. A Figura 4(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos presentes na região do óxido. Pela análise de EDS é verificado a presença mais acentuada de Oxigênio, Cromo e Ferro, sugerindo a formação de óxidos destes elementos podendo conter também óxidos de manganês e Silício. A análise por Difração de Raios X (Figura 4 c) mostra que esta liga forma óxido de Mn e Cr.

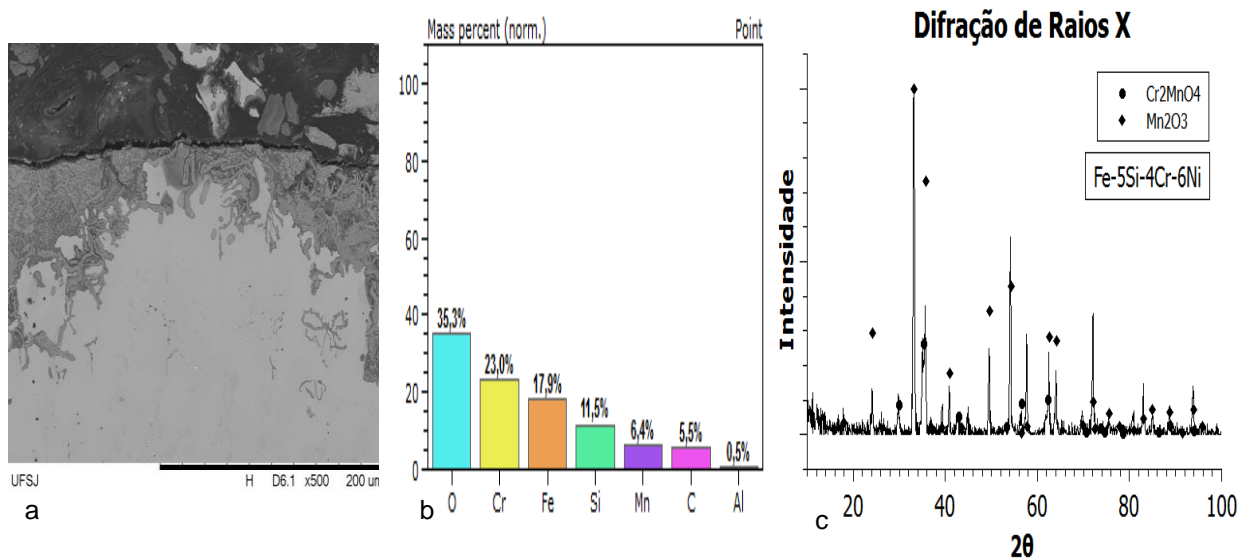


Figura 4. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido e (c) Difração de Raios x.

3.1.4. Aço 316

A Figura 5(a) exibe a seção transversal da amostra do Aço 316, que foi utilizado como referência para este trabalho, após o ensaio de oxidação cíclica a 950

°C observada pelo MEV. Para esta liga formou-se uma fina camada. A Figura 5(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos presentes na região do óxido. A análise por EDS sugeriu que esta liga tende a formar óxido de Cromo, e também de ferro. Como evidenciado pela Difração de Raios X (Figura 5c), houve a formação de Cr_2O_3 , que é normalmente formado em aços inoxidáveis e Fe_3O_4 .

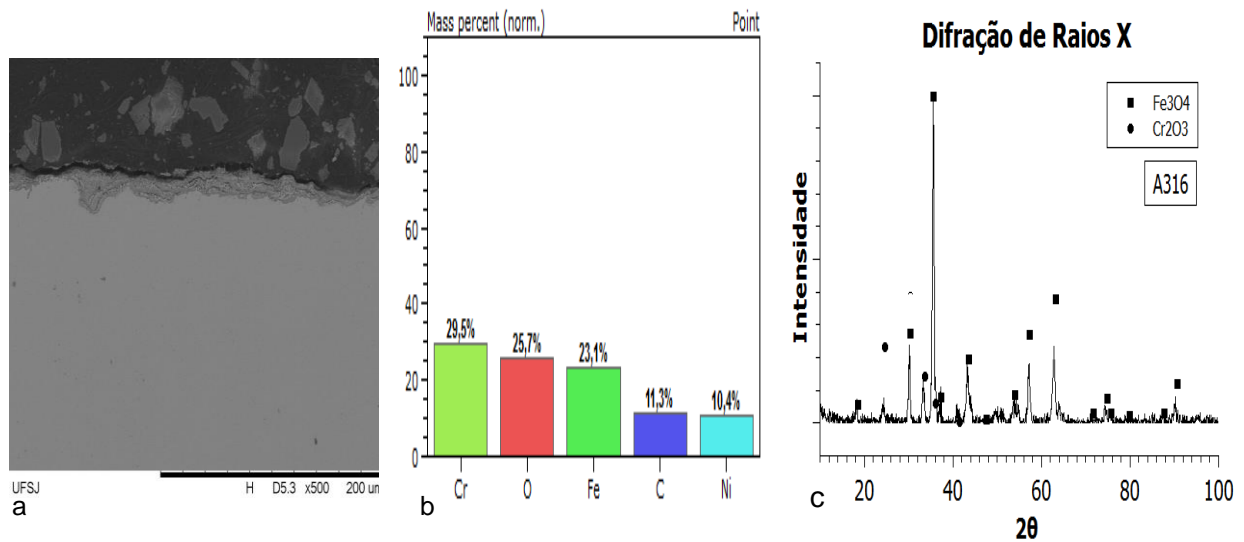


Figura 5. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido e (c) Difração de Raios x.

3.1.5. Liga FeMnSiCrNiCe

A Figura 6(a) exibe a seção transversal da amostra da liga FeMnSiCrNiCe após o ensaio de oxidação cíclica a 950 °C observada pelo MEV. Para esta liga formou-se uma camada espessa, como observado pela Figura 1 esta liga tem um ganho de massa. A Figura 6(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos presentes na região do óxido. Pode-se observar pela análise de EDX, Figuras 7 (d)(e) que o cromo se encontra na interface entre o óxido e o metal base, na camada de óxido nota-se uma presença maior de Mn. Isso sugere a formação de óxido de Mn externamente e óxido de Cr/Mn internamente. Como evidenciado pela Difração de Raios X, Figura 6 (c), houve a formação de óxido rico em Mn.

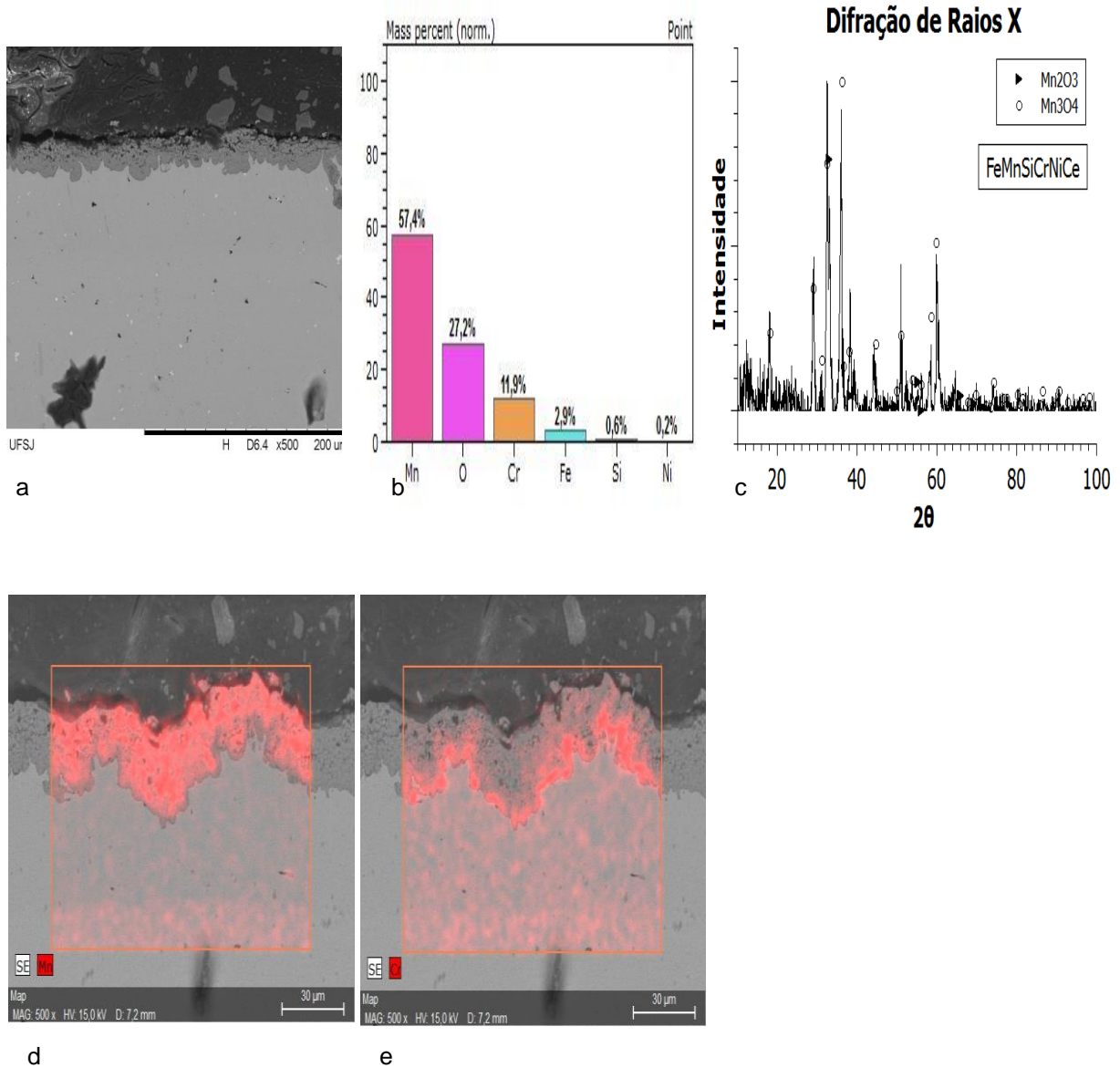


Figura 6. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido e, (c) Difração de Raios x, (d) e (e) mapas com distribuição de Mn e Cr na região de óxido.

3.1.6. Liga FeMnSiCrNi

A Figura 7(a) exibe a seção transversal da amostra da liga FeMnSiCrNi após o ensaio de oxidação cíclica a 950 °C observada pelo MEV. Para esta liga formou-se uma camada espessa, como observado pela Figura 1 esta liga tem um ganho de massa. A Figura 7(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos

presentes na região do óxido. A análise sugere que a liga tende a formar óxido rico em Manganês evidenciado pela Difração de Raios X(Figura 7 c).

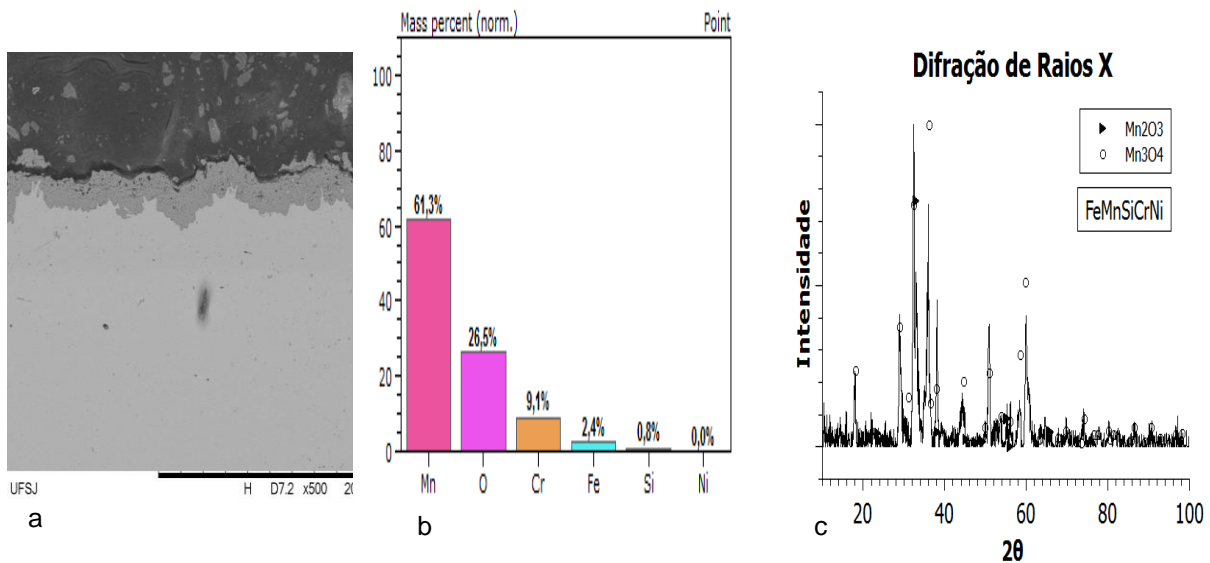
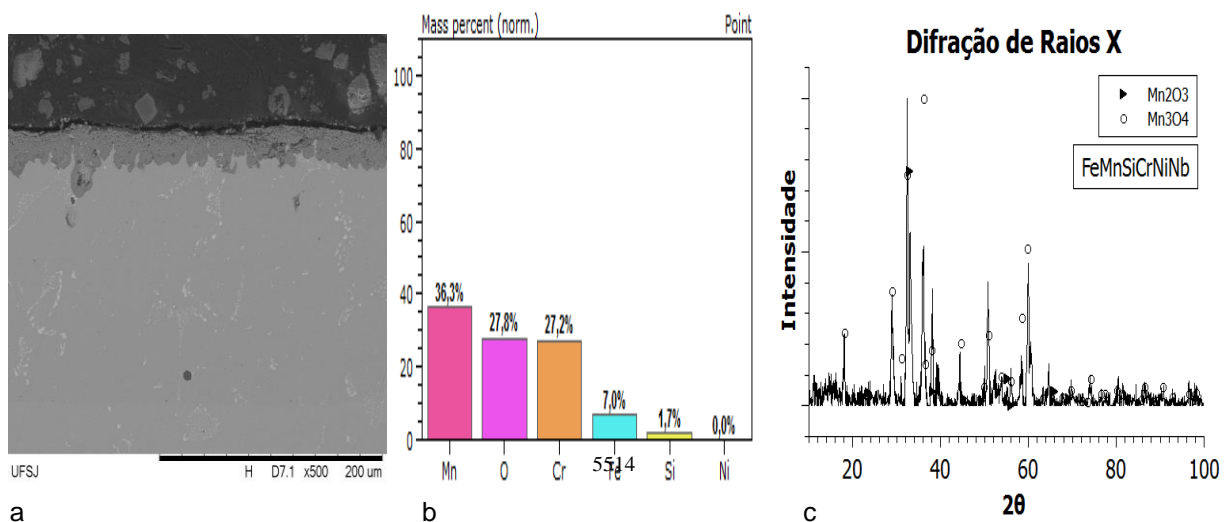
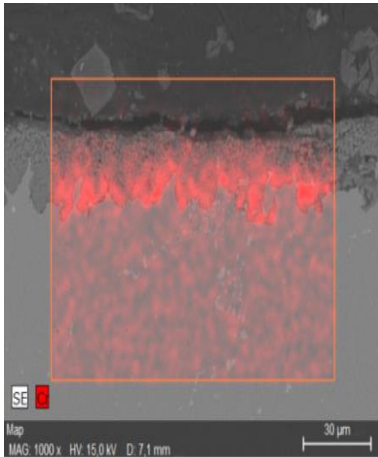


Figura 7. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido e (c) Difração de Raios x.

3.1.7. Liga FeMnSiCrNiNb

A Figura 8(a) exibe a seção transversal da amostra da liga FeMnSiCrNiNb após o ensaio de oxidação cíclica a 950 °C observada pelo MEV. Para esta liga formou-se uma camada espessa, como observado pela Figura 1 esta liga tem um ganho de massa. A Figura 8(b) apresenta o gráfico do mapa de distribuição dos elementos presentes na região do óxido. Na análise por EDS nota-se a presença de Mn em quantidade acentuada, já o Cromo encontra-se numa maior concentração na região de interface metal-óxido, aparentemente em maior quantidade que nas outras ligas da mesma família(Figura 8 d). Pela análise por Difração de Raios X (Figura 8 c) comprovou a formação de óxido de Mn.





d

Figura 8. (a) seção transversal da amostra observada pelo MEV, (b) distribuição dos elementos na camada de óxido, (c) Difração de Raios x e (d) mapa com distribuição de Cr na região de óxido.

4 . CONCLUSÃO

As ligas FeSiCrNi geraram camadas de diferentes espessuras variando de aproximadamente 9 até 87 μm . A liga Fe5Si4Cr6Ni teve um comportamento complexo com a formação descontínua da camada oxidada. A análise de EDX sugeriu que estas ligas tendem a formar óxidos ricos em ferro e cromo, que foi comprovado pela Difração de Raios X, mas também presença de manganês e silício, gerando oxidação interna e ganho de massa excessivo. Já a liga Fe5Si4Cr4Ni obteve o melhor resultado, com a formação de uma camada de óxido de cromo fina e protetora.

As ligas FeMnSiCrNi geraram camadas uniformes de espessuras entre 28 e 30 μm . A análise de EDX sugeriu que esta liga tende a formar óxidos de manganês e cromo, porém uma delas sofreu destacamento de camadas. A análise por DRX confirmou que estas ligas formam óxido rico em Mn. Por fim, o Aço 316, usado como referência tende a formar óxidos de Ferro e Cromo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) 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.
- (2) 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.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) MA, R. et al. (2013). Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.66, p.269-277.
- (9) MALAFAIA, 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.

(9) ASTM E311-13 Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials containing Less Than Two Percent Porosity, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, <http://dx.doi.org/10.520/E0003-11>.