

## **ANÁLISE ATRAVÉS DE ELEMENTOS FINITOS DO COMPORTAMENTO ANÔMALO EM OXIDAÇÃO CÍCLICA DE LIGAS FeMnSiCrNi**

Nascimento, V. R. <sup>(1)</sup>; Vallim, S. C. <sup>(1)</sup>; Malafaia, A. M. S <sup>(1)</sup>;

<sup>(1)</sup> Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Praça Frei Orlando – 170, Centro, 36307-904, São João del-Rei, Minas Gerais, Brasil.

Rua Nossa Senhora das Brotas - 317, Jardim Primavera, 35490-000, Entre Rios de Minas, Minas Gerais, Brasil. [vrn.rodrico@gmail.com](mailto:vrn.rodrico@gmail.com)

### **RESUMO**

Ligas FeMnSiCrNi são conhecidas pelas suas propriedades de memória de forma e também por sua resistência mecânica e à corrosão. Além disso, apresentam gama de aplicação similar aos aços inoxidáveis austeníticos, porém com custo inferior. Algumas dessas aplicações se dão em altas temperaturas e estudos sobre o comportamento em oxidação cíclica dessas ligas são poucos. Análises experimentais prévias verificaram comportamento anômalo deste material em oxidação cíclica, sendo assim, esse trabalho teve como objetivo elucidá-lo. As simulações foram realizadas reproduzindo o resfriamento durante um ciclo térmico, de 900 °C, até temperatura ambiente. Nesta etapa dos ensaios cíclicos ocorrem as maiores concentrações de tensões, uma vez que metal e óxido possuem diferentes coeficientes de expansão térmica. Através da análise das tensões geradas, verificou-se que a partir de 130 ciclos as tensões diminuíram, devido principalmente às mudanças das espessuras e rugosidades, justificando este comportamento atípico das ligas.

Palavras-chave: elementos finitos, oxidação cíclica, ligas FeMnSiCrNi.

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas de FeMnSiCrNi, também chamadas de aços inoxidáveis com memória de forma <sup>(1)</sup>, possuem propriedades de memória de forma pela presença de altos teores de Mn, estando em um seletivo grupo de ligas conhecidas como: “*shape memory alloys*” (SMA’s) <sup>(2)</sup>. Essas ligas também possuem bons níveis de resistência mecânica e ductilidade, boa soldabilidade e boas propriedades magnéticas <sup>(3)</sup>.

As ligas FeMnSiCrNi possuem aplicações em diversos setores como: construção civil e indústrias químicas, metalúrgicas e petrolíferas <sup>(4)</sup>, por serem ligas com custo inferior ao dos aços inoxidáveis austeníticos, que apresentam alto teor de níquel e que também são comumente utilizados nesses setores. Algumas dessas aplicações se dão em altas temperaturas, porém os estudos sobre o comportamento em oxidação cíclica dessas ligas ainda são poucos.

Em temperaturas de 800 °C e 900 °C sob oxidação cíclica <sup>(5)</sup>, observou-se ganho de massa inicial, seguindo de perda (devido a destacamento), porém após esta as ligas apresentaram novo ganho de massa (Figura 1). Esse comportamento é considerado anômalo, visto que os materiais normalmente tendem a perder massa com taxas lineares e constantes <sup>(6)</sup>. No caso de ganho de massa após algum destacamento, este se dá de maneira catastrófica normalmente, por oxidação interna da matriz, gerando ganhos de massa altos em alguns casos <sup>(7)</sup>. Uma possível explicação deste destacamento, seguindo de ganho de massa seria relacionado ao empobrecimento de manganês entre a interface metal/óxido, que gera aparecimento de uma faixa de ferrita entre as camadas oxidadas e a matriz austenítica <sup>(8)</sup>.

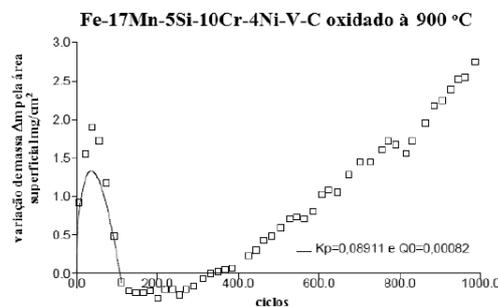


Figura 1. Comportamento anômalo em variação de massa x ciclos para Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni-V-C oxidada a 900 °C. Fonte: Malafaia (2013) <sup>(5)</sup>.

O destacamento em aços austeníticos é conhecidamente maior que em aços ferríticos, isso acontece porque o coeficiente de expansão térmico da ferrita é mais próximo dos coeficientes dos óxidos <sup>(9)</sup>. Após algum tempo de ensaio, concluiu-se <sup>(5)</sup> que essa camada de ferrita que vai sendo formada e aumentada, podendo promover maior estabilidade nas camadas oxidadas, evitando o destacamento.

Desta maneira este trabalho teve por objetivo desenvolver uma metodologia de estudos pelo método dos elementos finitos através do “*software*” HyperWorks, dos fenômenos ligados a oxidação cíclica. Buscando elucidar o seu comportamento anômalo, com o ganho de massa inicial (até cerca de 57 ciclos de oxidação), posterior perda de massa (até aproximadamente 130 ciclos de oxidação) e um novo ganho de massa (até 987 ciclos de oxidação), quando estas ligas foram oxidadas em estudos prévios <sup>(5)</sup>, a 900°C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Obtenção das espessuras e perfil de rugosidade das camadas de ferrita e óxido

Previamente à realização das simulações foi realizada a coleta de informações necessárias para alimentação do modelo de elementos finitos. Foram coletadas, através de estudos prévios <sup>(5)</sup>, as espessuras das camadas de óxido e de ferrita, em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como os perfis de rugosidade, após ensaios de oxidação cíclica na temperatura de 900°C para diferentes números de ciclos de oxidação: 2, 57, 130, 465 e 987. Na Figura 2, têm-se demonstradas as espessuras das camadas e perfil de rugosidade gerados para 987 ciclos de oxidação.

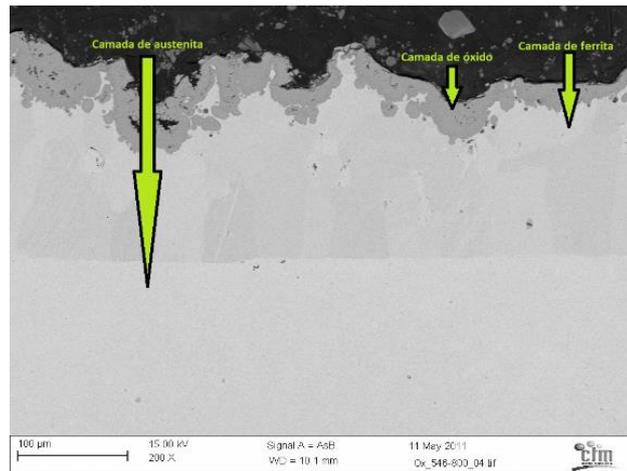


Figura 2. Imagens em MEV das camadas de ferrita e óxido, de onde foram obtidos os perfis de rugosidade e espessuras das camadas.

## 2.2. Propriedades mecânicas e térmicas das camadas

Visando uma solução coerente para os resultados de tensões geradas após a aplicação de um ciclo térmico de resfriamento no modelo, foram coletadas as propriedades mecânicas e térmicas das camadas de austenita, de ferrita e do óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - Cromia), este último é um dos óxidos formados na oxidação da liga e apesar de não ser o que ocorre com maior intensidade foi escolhido devido à facilidade de encontrar suas propriedades na literatura, pois estudos relacionados aos óxidos de manganês e espinélios de Cr/Mn, que são os mais formados, são menos frequentes. Além disso, a camada de Cr, quando formada, se localiza na interface do metal óxido, região onde ocorrem a ruptura e destacamento dos óxidos. As propriedades de maior influência nos resultados deste tipo de análise são: módulo de elasticidade ( $E$ ), coeficiente de *Poisson* ( $\nu$ ) e coeficiente de expansão térmico ( $\alpha$ )<sup>(10)</sup>. Desta maneira foram buscadas para a temperatura da referência (900°C), os valores obtidos estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas e térmicas das camadas de Ferrita e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para temperatura de 900°C<sup>(10 e 11)</sup>.

CAMADAS	E (GPa)	$\nu$	$\alpha$ (°C <sup>-1</sup> )
Austenita	193	0,240	$1,68 \times 10^{-6}$
Ferrita	148	0,324	$1,40 \times 10^{-5}$
Óxido	260	0,30	$8,60 \times 10^{-6}$

### 2.3. Condições de contorno e especificações adotadas do modelo

Com o objetivo de tornar a simulação mais simples, com menor esforço computacional e ainda assim com resultados confiáveis, os seguintes pressupostos e condições de contorno foram adotados para as análises realizadas:

1) As camadas de óxido, ferrita e austenita foram consideradas como materiais homogêneos e isotrópicos.

2) O vínculo entre as camadas (austenita, ferrita e óxido) foram adotados como perfeitos <sup>(12)</sup>.

3) O processo de resfriamento à temperatura ambiente é homogêneo em toda a geometria.

4) O problema tridimensional (3D) foi reduzido para um problema bidimensional (2D) <sup>(13)</sup>.

5) Todas as camadas são inicialmente livres de tensão à temperatura máxima de regime (900°C) e então foi aplicado um ciclo de resfriamento até 20 °C (temperatura ambiente).

6) Foram aplicadas as cargas térmicas em todos os nós da malha e somente uma restrição, de rotação (eixo "z"), inseridas na parte inferior do modelo (camada de austenita) de forma a não impedir o deslocamento deste nos eixos analisados (modelo livre no espaço), buscando assim simular o que acontece na prática em ensaios de oxidação cíclica <sup>(14)</sup>.

7) A malha foi refinada nas regiões próximas das camadas de óxido e ferrita, utilizando maiores elementos na região da austenita, conforme se distanciava das outras camadas.

## 3. RESULTADOS

Em oxidação cíclica, as tensões residuais resultam fundamentalmente da diferença entre os coeficientes de expansão térmica da camada de óxido e do metal. Para um dado sistema de metal/ óxido, estas tensões também dependem de outros parâmetros tais como a espessura relativa das camadas, o tipo de liga metálica e a rugosidade da superfície <sup>(15)</sup>. Em análises prévias <sup>(16)</sup>, foram assumidos modelos com camadas planas variando apenas as espessuras das camadas, sendo verificada a

necessidade da inserção das rugosidades, visto que sofrem grande variação na dada liga e tendem a influenciar o comportamento anômalo em oxidação cíclica <sup>(17)</sup>.

Na Figura 3, são demonstrados os resultados de tensões geradas para 465 ciclos de oxidação. Dois modelos foram utilizados, um que buscou reproduzir apenas a espessura das camadas, com perfil plano (Figura 3A), e outro com o perfil de rugosidade (Figura 3B). Os resultados de tensão na escala a esquerda estão em MPa, onde podemos verificar maiores picos (5,97GPa) e maiores variações das tensões geradas em “B”.

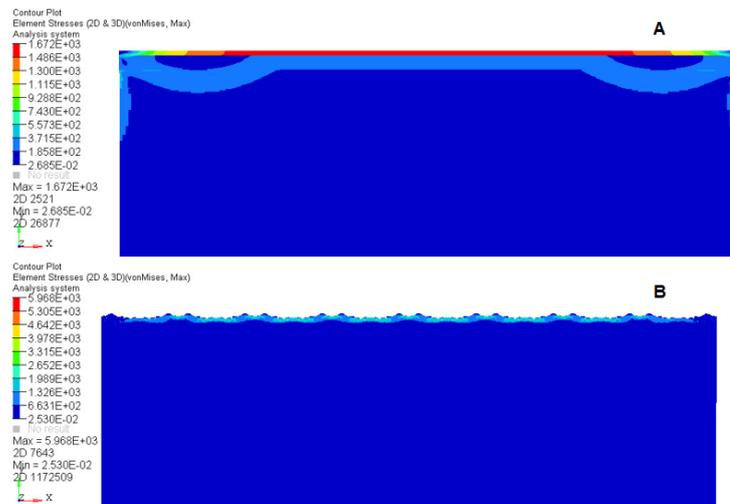


Figura 3. Resultados de tensões para camadas planas (A) e rugosas (B), para 465 ciclos de oxidação.

Fazendo o uso da mesma metodologia empregada por Montealegre *et al.*<sup>(18)</sup>, através da equação (A), onde  $\sigma_{TE}$  representa a tensão gerada no ciclo de resfriamento,  $E_o$  e  $\nu_o$  representam respectivamente módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson,  $\Delta\alpha$  e  $\Delta T$  representam respectivamente a variação do coeficiente de expansão térmico e da temperatura entre as camadas adjacentes; chegou-se ao resultado 1,77 GPa e 0,54 GPa nas interseções das camadas de óxido/ferrita e ferrita/austenita respectivamente. Analisando estes resultados de tensão, pode-se verificar que estes são próximos dos encontrados nos resultados gerados para os modelos com camadas planas <sup>(16)</sup>, independentemente do número de ciclos (Figura 3A), a diferença pode ser justificável por não serem considerada as diferenças de espessura entre as camadas.

$$\sigma_{TE} = \left( \frac{E_0}{1-\nu_0} \right) \Delta\alpha\Delta T \text{ (A)}$$

Portanto, os resultados para camadas planas, demonstraram que a formação da camada de ferrita não era suficiente para demonstrar a diminuição de tensões, que explicasse o destacamento dos óxidos, como sugerido anteriormente <sup>(5)</sup>. Desta maneira, foram construídos modelos levando em consideração a rugosidade gerada entre as camadas nos ciclos de oxidação. Com o intuito de analisar e comparar os resultados de forma mais coerente, foram verificados os valores de tensões máximas no modelo como um todo, como exemplificado abaixo (Figura 5) para 987 ciclos de oxidação. Foram também verificados os valores de tensão máxima em cada camada (austenita, ferrita e óxido), para os diferentes números de ciclos de oxidação prévios (2, 57, 130, 465 e 987) (Tabela 2). Foi observado que o máximo valor de tensão para todos os ciclos ocorreu nas camadas de óxido em regiões onde o perfil rugoso sofreu mudança brusca.

TABELA 2. Análise das máximas tensões em cada camada de acordo com o número de ciclos de oxidação.

Camada	Tensão por ciclo (GPa)				
	2	57	130	465	987
<b>Austenita</b>	0,56	0,62	0,74	0,57	0,56
<b>Ferrita</b>	1,20	1,05	2,01	1,63	1,74
<b>Óxido</b>	2,47	4,72	6,46	5,97	4,61

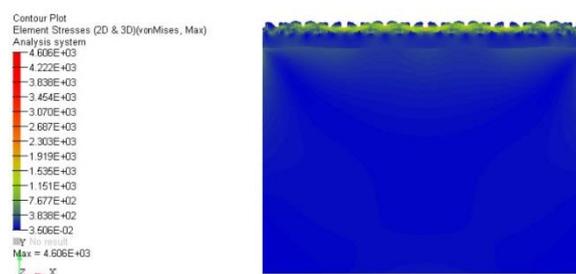


FIGURA 5. Resultado para todo o modelo de 987 ciclos de oxidação.

Os resultados de tensões máximas mostraram tensões no óxido para os ciclos de 130 e 465, maiores do que para 57 ciclos, o que não auxiliou o entendimento do porque houve destacamento a partir de 57 ciclos e posterior ganho de massa, sem destacamento, a partir de 130 ciclos. Portanto, foram analisadas também as tensões

geradas nas interfaces entre as camadas de ferrita e óxido, ou seja, a região propícia à falha e onde tende a ocorrer o desprendimento do óxido. Esta avaliação foi importante, visto que as análises das máximas tensões não forneceram o real resultado de uma possível falha do óxido, pois de acordo com o número de ciclos, os valores máximos de tensões podem ocorrer em regiões isoladas.

As Figuras 6 e 7, fazem um comparativo entre os níveis de tensão para os modelos de 57 (Figuras 6A e 7A) e 130 ciclos de oxidação (Figuras 6B e 7B), a primeira faz análise das tensões próximas a interface metal/óxido e a segunda analisa as tensões ao longo de todas as duas camadas. Vale ressaltar que a intercessão entra as camadas pode ser identificada pela linha branca na Figura 6.

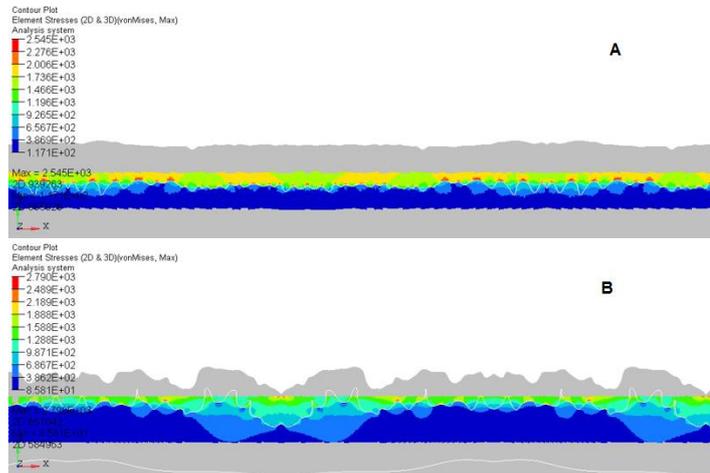


Figura 6. Tensões na interface modelos de 57 (A) e 130 (B) ciclos de oxidação.

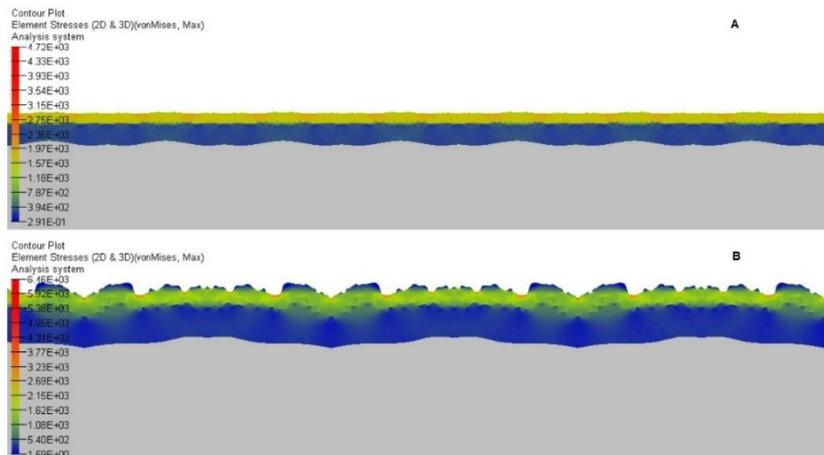


Figura 7. Perfil de tensões geradas para os modelos de 57 (A) e 130 (B) ciclos.

A partir da Figura 6 pode-se analisar que em termos de módulo as tensões próximas a interface, para ambos os ciclos (57 e 130), se assemelharam (2,55 GPa e 2,79 GPa). Porém, observando o perfil de tensões geradas na interface no modelo de 57 ciclos (Figura 6A), nota-se um resultado de tensões mais altas de forma mais frequente ao longo de todo o modelo, e para 130 ciclos (Figura 6B) obteve-se no geral apenas pontos isolados com picos de tensão.

Analisando os resultados completos de tensão (Figura 7), as maiores tensões ocorrem na camada de óxido. Observa-se que para 57 ciclos (Figura 7A), têm-se predominantemente, na ordem de 2 GPa (coloração amarela) ao longo de toda a espessura. Já no caso de 130 ciclos (Figura 7B), temos predominantemente tensões da ordem de 1,62 GPa (coloração verde).

Com relação ao perfil de tensões gerados nas interfaces, para quantidade maiores de ciclos, estes se assemelharam com o de 130 ciclos (ainda com módulos menores), ou seja, com picos de tensão isolados, o que pode explicar o contínuo ganho de massa da liga. Os resultados de perfil de tensões para as duas camadas completas se assemelharam ao de 130 ciclos para amostras com mais ciclos, e no caso de 2 ciclos, observou-se um padrão similar ao de 57 ciclos na camada de óxido e ferrita, porém com módulos de tensão menores.

Outro ponto analisado foram as tensões médias geradas para todos os ciclos de oxidação em cada camada (Tabela 3). Nesta análise, pode-se observar que nas camadas de austenita a tensão média aumenta com o aumento do número de ciclos, porém, as maiores tensões geradas no óxido e na ferrita (onde ocorre desprendimento do óxido e conseqüente perda de massa) ocorrem em 2 e 57 ciclos, onde começa a ocorrer perda de massa na liga. Estas tensões são diminuídas para os demais ciclos de oxidação, onde a liga começa a obter novos ganhos de massa, auxiliando no entendimento do seu comportamento anômalo.

TABELA 3. Resultados de tensões médias geradas nas camadas nas simulações para os dados ciclos de oxidação.

Camada	Tensão por ciclo (GPa)				
	2	57	130	465	987
<b>Austenita</b>	0,05	0,09	0,13	0,14	0,15
<b>Ferrita</b>	0,34	0,42	0,33	0,26	0,25
<b>Óxido</b>	1,65	1,53	1,09	1,19	0,65

Possíveis justificativas para este comportamento anômalo são que as zonas preferenciais de maiores tensões são as regiões onde ocorrem maiores amplitudes dos perfis de rugosidades (maiores concentradores de tensão) <sup>(12)</sup>. As tensões tendem a crescer com o aumento do número de ciclos, porém, estas são extremamente dependentes da curvatura da interface e maiores tensões tendem ocorrerem nos picos dos perfis de rugosidade gerados <sup>(18)</sup>. Por outro lado, um perfil de rugosidade maior, diminui as tensões médias, aparentemente, acomodando as tensões e evitando o destacamento do óxido.

#### **4. CONCLUSÕES**

A modelagem pelo método dos elementos finitos, permitiu observar em detalhes a influência que, as variações da espessura das camadas, das propriedades e do grau de rugosidade com o decorrer do número de ciclos, realizam nas tensões geradas nos modelos. De acordo com os resultados obtidos, é coerente explicar esse comportamento anômalo da liga em oxidação cíclica a partir das análises de tensões geradas nos modelos de simulação numérica. Como o modelo de 57 ciclos sofre com maiores tensões ao longo de toda a interface e de toda as camadas de ferrita e óxido, além de maiores tensões médias nestas, isso pode ser uma possível causa para o destacamento do óxido e a consequente perda de massa da liga a partir desse número de ciclos de oxidação. Já a partir de 130 ciclos de oxidação onde a liga novamente ganha massa, esse perfil de altas tensões geradas não ocorre ao longo de toda interface e nem de todas as camadas, ocorrendo também diminuição das tensões médias geradas nas camadas (ferrita e óxido), podendo ser uma possível causa para o não destacamento e contínuo ganho de massa. Para os modelos com maiores números de ciclos de oxidação os resultados demonstraram um perfil de tensões na camada de óxido com picos em pontos isolados, e não ao longo de todo o perfil. O mesmo ocorreu na interface entre as camadas de óxido e de ferrita, além de menores tensões médias geradas nas camadas de óxido e ferrita, sendo uma possível causa do não destacamento do óxido e novos ganhos de massa que ocorrem.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- (1) Della Rovere, C. A. et al. (2012). Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corrosion Science*, p. 154–161.
- (2) W.B. Liu. Et al. (2009). Further improvement of shape memory effect in a pre-deformed Fe–Mn–Si–Cr–Ni–Nb–C alloy by smaller NbC precipitated through electropulsing treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 591-593.
- (3) Rui Ma. et al. (2013). Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. *Corrosion Science*, v. 66, p. 269-277.
- (4) Lin Chengxim, W. G. et al. (2006). Analysis of wear resistance and its mechanism in an Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, p. 804-808.
- (5) Malafaia, A. M. S. (2013). Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- (6) Smialek, J.L.; Auping, J.V. (2002). COSP for windows-strategies for rapid analyses of cyclic-oxidation behavior. *Oxidation of Metals*, v.57, n5/6, p. 559-581.
- (7) Nicholls; J. R.; Bennet, M. J. (1999). Cyclic oxidation – guidelines for test standard disation, aimed at the assessment of service behavior. Londos: European Federation of Corrosion by IOM Communications. v. 27, p. 437-470.
- (8) 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*, v. 28A, p. 1219-1222.
- (9) 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. 155-156.
- (10) Ariza, E. A. et al. (2015). Failure analysis of a martensitic stainless steel (CA-15M) roll manufactured by centrifugal casting. Part II: Thermal stress analysis by FEA. *Engineering Failure Analysis*, v. 48, p. 78-93.
- (11) Osgerby, S. et al. (2005). Tensile cracking of a chromia layer on a stainless steel during thermal cycling with hold periods. *Materials Science and Engineering A*, v. 412, p. 182-190.
- (12) Nayebpashae, N. et al. (2016). Finite element simulation of residual stress and failure mechanism in plasma sprayed termal barrier coatings using actual microstructure as the representative volume. *Surface & Coatings Technogy*, v. 291, p. 103 -114.

(13) Zhou C. et al. (2008) - Evaluation of cyclic oxidation of thermal barrier coatings exposed to NaCl vapor by finite element method. *Materials Science and Engineering A.*, v. 490, p.351-358.

(14) Nascimento, V. R. et al. (2016). Análise por meio de elementos finitos do comportamento anômalo em oxidação cíclica de ligas FeMnSiCrNi. In: XII Simpósio de Mecânica computacional (SIMMEC).

(15) Chao, J.; González-Carrasco, J.L. (1997). The role of the surface roughness on the integrity of thermally generated oxide scales. Application to the A1203/MA956 system. *Materials Science and Engineering A.*, v. 230, p.39-48.

(16) Nascimento, V. R. et al. (2015). Análise por elementos finitos do comportamento anômalo em oxidação cíclica de ligas FeMnSiCrNi. In: Congresso de Engenharias UFSJ (COEN), 2015.

(17) Wang. L. et al (2016). Modeling of thermal properties and failure of thermal barrier coatings with the use of finite element methods. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, p. 1313-1331.

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

## **ANALYSIS BY FINITE ELEMENT ANOMALOUS BEHAVIOUR IN CYCLIC OXIDATION OF FeMnSiCrNi ALLOYS**

### **ABSTRACT**

FeMnSiCrNi alloys are known by their shape memory properties, and also for their mechanical and corrosion resistance properties. Moreover, they present a larger number of similar applications compared to stainless steels austenitic, but they have a low cost. Some of these applications occurs at high temperatures and there are a few studies about this alloys behavior on cyclic oxidation. Some of the first experimental analysis could find anomalous behavior of this material under cyclic oxidation, as a result, this work aims to elucidate this. The simulations were conducted in order to reproduce a cooling thermal cycle, from 900°C to room temperature. In this stage of the cyclic tests occurs the greatest stress concentration,

once oxide and metal have different thermal expansion coefficients. From the analysis of average stresses, was detected that after 130 cycles the stresses decreased, due to thickness and roughness changes, explaining this atypical behavior of the alloys.

Key-words: finite elements, cyclic oxidation, FeMnSiCrNi alloys.