

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

David Márcio Macêdo Dias

**CARACTERIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
INOXIDÁVEL Fe-Mn-Si-Cr-Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

DAVID MÁRCIO MACÊDO DIAS

CARACTERIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA INOXIDÁVEL Fe-Mn-Si-Cr-Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação.

Orientador(a): Dr^a Neide Aparecida Mariano

Co-orientador(a): Dr^a Sandra Nakamatsu

Poços de Caldas/MG

2015

D541c Dias, David Márcio Macêdo.

Caracterização e resistência à corrosão da liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito memória de forma / David Márcio Macêdo Dias. – Poços de Caldas, 2015.

78 f. –

Orientadora: Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Aço inoxidável austenítico. 2. Efeito da memória de forma. 3. Martensita. I. Mariano, Neide Aparecida. II. Título.

CDD: 620.11

DAVID MÁRCIO MACÊDO DIAS

**CARACTERIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA INOXIDÁVEL Fe-
Mn-Si-Cr-Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação.

Aprovado em: 09/07/2015



Profª Drª Neide Aparecida Mariano

Orientadora

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profª Drª Erika Coaglia Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profª Drª Mirian de Lourdes Noronha M. Mello

Instituição: Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI-MG

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Universidade Federal de Alfenas pela possibilidade de cursar uma Pós Graduação de qualidade e referência, e todos os profissionais envolvidos, principalmente a minha orientadora Neide Aparecida Mariano, a minha co-orientadora Sandra Nakamatsu e a técnica Talita Pezzo Carvalhal pelo incentivo, paciência e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho. À CAPES, FAPEMIG, CNPQ pelo suporte financeiro deste projeto. Ao ITA, em especial o professor Dr. Jorge Otubo e todos os pesquisadores do ITASMART. À Universidade Federal de São Carlos e todos os pesquisadores do DEMa, em especial Dr. Sebastião Elias Kuri, Dr. Carlos Alberto Della Rovere. À minha família e todos os moradores da RepRep em particular Rafael Lourenço da Silva, Marcelo de Lima Brás, Tiago Augusto Vilas Boas, Matheus Augusto, Paulo Cassetari, Tiago Mendes, Rodrigo Mendes, Alysson “crops” que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado. Finalmente gostaria de agradecer à Deus por ter colocado todas essas pessoas em minha vida.

RESUMO

Ligas com o efeito de memória de forma (EMF) podem recuperar seu formato original após serem deformadas plasticamente, mediante um tratamento térmico específico. Essas características e propriedades são muito interessantes de serem exploradas, pois possibilita a fabricação de junções e sistemas de acoplamento de tubulações sem solda. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni que apresentam essa propriedade são candidatas em potencial para essa aplicação e tem atraído a atenção de pesquisadores por ser uma alternativa econômica e de fácil produção quando comparadas às ligas com memória de forma à base de cobre ou níquel-titânio. No presente trabalho, foi caracterizada a microestrutura, comportamento de transformações ocorridas em função da temperatura e microdureza de um aço inoxidável do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito memória em duas condições diferentes de processo termomecânicos. A liga foi fundida, usando a rota de sucateamento para diminuir o valor do produto final e viabilizar a produção. A fusão gerou um lingote com alto nível de inclusões, porosidade e fases secundárias precipitadas. A liga foi estudada nas condições homogeneizada e laminada a quente. O tratamento térmico de homogeneização eliminou algumas fases secundárias e também aumentou o grão austenítico. As temperaturas das transformações de fases não tiveram variação significativa para as diferentes condições, mostrando que o mesmo é fortemente influenciado pela composição química. A liga estudada não apresentou boa resistência à corrosão por pite em meios contendo cloretos.

Palavras-chave: Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Efeito memória de forma. Martensita.

ABSTRACT

Alloys with shape memory effect can recover its original shape after being deformed plastically, by a specific heat treatment. It's really worthwhile to explore this feature because it allows the fabrication of joints and pipe coupling joints without the use of welds. The alloys Fe-Mn-Si-Cr-Ni that have this property are potential candidates for this application and has attracted the attention of researchers to be an economical alternative and easy production compared to shape memory alloys with based copper or nickel-titanium. In the present study, were characterized the microstructure, microhardness and phase transformations as temperature's function of a stainless steel Fe-Mn-Si-Cr-Ni system with memory effect in two different conditions of thermomechanical process by scrapping starting from more conventional routes to decrease value of the final product and enable production. The melting of the alloy ingot generated a high level of inclusions, porosity and precipitated secondary phases. The alloy were studied in homogenized and hot rolled conditions. The hot rolled condition presented the best results, with a refined microstructure. The homogenizing heat treatment removed some secondary phases and also increased the austenitic grain. The temperatures of phase transformations hadn't significant variation in the diferents conditions studied. The alloy didn't show a good pitting corrosion resistance in chloride environments.

Keywords: Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Shape memory effect. Martensite.

PUBLICAÇÕES

MACÊDO, D. M.; CRONEMBERGER, M. E. R.; KAFER, K. A.; NAKAMATSU, S.; ROVERE, C. A. D.; KURI, S. E.; MARIANO, N. A. Caracterização microestrutural da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com Efeito Memória de Forma. In: 21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat). **Anais**. Cuiabá-MT-2014.

MACÊDO, D. M.; NAKAMATSU, S.; MARIANO, N. A.; PAIVA, A. C. F.; OLIVEIRA, L. A. B.; OLIVEIRA, O. L.; MARCOS, P. V. Efeito da temperatura de revenido na formação de ferrita delta em um aço inoxidável martensítico com baixo teor de carbono. In: 21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat). **Anais**. Cuiabá-MT-2014.

PEREIRA, J. N.; FERNANDES, M. A.; NAKAMATSU, S.; REGONE, N. N.; MAESTRELLI, S. C.; MACÊDO, D. M.; MARIANO, N. A. Effect of corrosion of stainless steel welded within lithium chloride. **Materials Science Forum**(no prelo).

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Relevo de superfície produzido pela formação da placa de martensita.....	20
Figura 3.2 - Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica (M_i) e na morfologia da martensita.....	21
Figura 3.3 - Comparação da histerese de transformação para ligas termoelásticas (Au-Cd) e não termoelásticas (Fe-Ni).....	23
Figura 3.4 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Mn.....	24
Figura 3.5 - Vista esquemática mostrando a relação de orientação entre as fases γ (CFC) e ϵ (HC).....	25
Figura 3.6 - Modelo de empilhamento cúbico de face centrado (a) e hexagonal (b).O contorno de cada rede de Bravais (cúbica e hexagonal) respectivas é mostrado em vermelho.....	26
Figura 3.7 - Representação do escorregamento (a) do plano (111) da estrutura CFC; b) discordância perfeita representada pelo vetor C^*C e parciais de <i>Shockley</i>	27
Figura 3.8 - Diagramas de fases de: a) Schaeffler, b) Hull e c) DeLong.....	28
Figura 3.9 - Esquema de uma célula eletroquímica.....	31
Figura 3.10 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c), mostrando que no potencial de equilíbrio, E_e , a densidade de corrente, i_e , assume valor nulo.....	33
Figura 3.11 - Curva de polarização esquemática para um metal que exhibe transição ativa-passiva.....	35

Figura 3.12 - Imagem esquemática das lamelas de (a) ferrita- δ subdividindo o grão austenítico em domínios menores e a martensita- ϵ confinada no interior dessas regiões e (b) micrografia evidenciando os domínios I, II e III e a martensita- ϵ	37
Figura 3.13 - Variação na microestrutura das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamentos térmicos.....	38
Figura 3.14 - Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M para três ligas com EMF e o aço inoxidável AISI 304.....	39
Figura 3.15 - Acoplamento de tubulações utilizando uma conexão com EMF: imagem do acoplamento.....	41
Figura 3.16 - Vista esquemática do acoplamento de trilhos por meio de chapas com EMF e (b) aspecto final do trilho de guindaste emendado com uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF.....	42
Figura 4.1 - (a) Sistema eletroquímico para a obtenção das curvas de polarização. (b) célula eletroquímica.....	49
Figura 4.2 - Suporte de amostra usado como eletrodo de trabalho para ensaio.....	49
Figura 4.3- Curva de polarização e extrapolação das retas de Tafel.....	51
Figura 5.1 - Superfície da liga após o polimento, obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) Vista geral da superfície indicando a presença de poros. (b) Detalhes, indicando a presença de ferrita- δ e inclusões metálicas e não metálicas.....	53
Figura 5.2 - Espectros de microanálise da superfície polida da liga com EMF em matriz e inclusão.....	54
Figura 5.3 - Micrografia por microscopia ótica evidenciando a fase austenítica na condição BF da liga com EMF. Ataque químico com reagente Glicerégia.....	56

Figura 5.4 - Micrografia por microscopia ótica da liga com EMF. (a) Detalhe mostrando a presença das fases: ferrita-delta (δ) e a fase-chi (χ). (b) (c) Detalhe mostrando a presença da fase ferrita-delta (δ) Ataque químico reagente: Behara modificado.....	56
Figura 5.5 - Micrografia obtida por microscopia ótica, fase martensítica em evidência nas micrografias da liga com EMF na condição BF. Ataque químico reagente: Glicerégia.....	57
Figura 5.6 - Micrografia da superfície da liga com EMF na condição H. (a) após polimento. (b) depois do ataque químico. Reagente: Behara modificado.....	59
Figura 5.7 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Grãos austeníticos recristalizados. Ataque químico com reagente Vilella.....	60
Figura 5.8 - Micrografia obtida por microscopia ótica. (a) Grãos austeníticos recristalizados com tamanho médio ASTM 4 (80 μ m) . Ataque químico com reagente Vilella.....	61
Figura 5.9 - Curvas de DSC para a liga com EMF nas condições bruta fusão, homogeneizada e laminada a quente: (a) aquecimento. (b) resfriamento.....	63
Figura 5.10 - Curvas de DSC para a liga com EMF em ciclos até 900 °C.....	64
Figura 5.11 - Curvas de TG para a liga com EMF nas condições BF, H e LQ.....	65
Figura 5.12 - Espectros de difração de Raios X para a liga com EMF nas condições: BF, H e LQ	66
Figura 5.13 - Curvas do potencial de circuito aberto (Eoc) em função do tempo em NaCl 3,5%, para a liga com EMF, nas condições BF, H e LQ.....	68
Figura 5.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5%, para a liga com EMF, nas condições BF, H e LQ.....	69

Figura 5.15 - Figura 5.15 Imagem de um pite após ensaio de polarização
potenciodinâmica em NaCl 3,5% da liga com EMF. (a) Na condição BF.
(b) Na condição H . (c) Na condição LQ.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Equações empíricas para o cálculo dos valores de Cr e Ni equivalentes em aços inoxidáveis.....	28
Tabela 3.2 - Composição química das ligas A, B e C.....	38
Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas e de EMF das ligas Fe-M-Si-Cr-Ni.....	40
Tabela 4.1 - Composição nominal proposta para o presente trabalho (em % em peso).....	44
Tabela 4.2 - Composições químicas quantitativas das matérias primas utilizadas na fusão da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF (% em peso).....	44
Tabela 5.1 - Composição química da liga inoxidável com EMF (em % peso).....	51
Tabela 5.2 - Composição química obtida por EDS (% em peso).....	54
Tabela 5.3 - Temperaturas de transformação de fase das condições BF, H e LQ da liga com EMF.....	64
Tabela 5.4 - Estruturas, planos e ângulo de Bragg obtidos pelos difratogramas das condições Bf, H e LQ da liga com EMF. Fonte: autor.....	66
Tabela 5.5 - Microdureza das fases presentes na liga com EMF nas condições BF, H e LQ.....	67
Tabela 5.6 - Parâmetros eletroquímicos para a liga com EMF nas condições Bf, H e LQ em NaCl 3,5%.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAB	Sequência de empilhamento dos planos atômicos da estrutura HC.
ABCABC	Sequência de empilhamento dos planos atômicos da estrutura CFC.
AISI 304	Aço inoxidável austenítico.
A _i	Temperatura de início de transformação da martensita em austenita.
A _f	Temperatura de fim da transformação da martensita em austenita.
BF	Condição bruta de fusão da liga.
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado.
CFC	Estrutura cúbica de face centrada.
DPS	Deformação plástica severa.
DSC	Calorimetria diferencial de varredura.
ECA	Extrusão em canal angular.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva.
EFE	Energia de falha de empilhamento.
EMF	Efeito Memória de Forma
E _{corr}	Potencial de corrosão
E _{pp}	Potencial de passivação primário
H	Condição homogeneizada da liga
HC	Estrutura hexagonal compacta
i _{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i _{cri}	Densidade de corrente crítica
i _{pass}	Densidade de corrente passiva.
LQ	Condição laminada a quente
LRT	Limite de resistência a tração
MnS	Sulfeto de manganês

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	O EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.....	19
3.2	TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS.....	19
3.2.1	Transformações Martensíticas Não termoelásticas.....	21
3.2.2	Transformações Martensíticas termoelásticas.....	22
3.3	LIGAS Fe-Mn-Si-Cr-Ni COMEMF.....	24
3.4	CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS.....	29
3.4.1	Polarização.....	32
3.4.2	Passividade.....	33
3.5	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA LIGA COM EMF.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	ELABORAÇÃO DA LIGA.....	43
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	45
4.3	ANÁLISES TÉRMICAS DSC/TG.....	46
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	47
4.5	MEDIDAS DE MICRODUREZA.....	47
4.6	FERRITOSCOPIA.....	47
4.7	ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	48
4.7.1	Método de Extrapolação de Tafel.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1	OBTENÇÃO DA LIGA.....	52
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	53
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL CONDIÇÃO BF.....	53
5.2.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL CONDIÇÃO H.....	58
5.2.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL CONDIÇÃO LQ.....	60
5.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	62
5.3.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	62
5.3.2	TERMOGRAVIMETRIA.....	65

5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	66
5.5	MEDIDAS DE MICRODUREZA.....	67
5.6	FERRITOSCOPIA.....	67
5.7	ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINAMICA.....	68
6	CONCLUSÕES.....	72
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
	REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

As ligas com o efeito de memória de forma (EMF) podem recuperar seu formato original após serem deformadas plasticamente, mediante um tratamento térmico específico [1, 2]. O efeito memória de forma foi observado inicialmente por CHANG, L.C [3], na década de 50 em ligas do sistema ouro-cádmio (Au-Cd). Na década de 60, o efeito foi observado em ligas do sistema Níquel-Titânio (Ni-Ti), por BUEHLER et al [4], as quais até os dias de hoje são as que apresentam melhor desempenho na recuperação de forma, de aproximadamente 10%, com aplicações que se destinavam ao acoplamento de tubos hidráulicos de aviões, navios e submarinos, confecção de conectores para cabos elétricos e fios ortodônticos para correção de arcada dentária. Porém a matéria prima e as rotas de processamento agregam alto valor no produto final o que muitas vezes tornam inviável a produção.

A partir da década de 70 foi descoberto que ligas a base de ferro também apresentavam o EMF, SATO, A [5], estudou o efeito em ligas do sistema Fe-Mn-Si, as quais foram produzidas como uma alternativa econômica às tradicionais ligas de Ni-Ti. Porém, além de apresentarem baixos valores de recuperação de forma, não possuíam resistência à corrosão.

Com o intuito de melhorar o desempenho mecânico e de resistência à corrosão dessas ligas à base de ferro, ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni(-Co) foram desenvolvidas no Brasil por OTUBO, J. et al. [6]. As principais aplicações desses materiais são no acoplamento de tubulações sem ser necessário o uso da solda, e no acoplamento de trilhos de guindastes. [7]

Nesse sentido, esta pesquisa é de fundamental importância para o desenvolvimento de ligas, com rotas mais econômicas de modo a viabilizar a sua produção, às quais são candidatas em potencial para a aplicação no acoplamento de tubulações sem solda, junção de trilhos de guindastes, em diversos segmentos da indústria, como na indústria química, petroquímica e de construção civil, naval, aeronáutica pelo fato de apresentarem propriedades atrativas de resistência à corrosão, resistência mecânica e de efeito memória de forma.

2 OBJETIVOS

Com base no histórico e nas perspectivas de aplicação das ligas ferrosas com EMF e a necessidade de novos estudos científicos para complementar a literatura sobre o assunto, o presente trabalho visou a possibilidade de se obter uma liga com grau de resistência à corrosão/oxidação apreciáveis para a aplicação industrial, sem ser necessário técnicas sofisticadas de fusão e adição de elementos de liga de elevado grau de pureza ou complexos processamentos termomecânicos. Todos esses fatores possuem custos e encarecem os processos de produção de ligas dessa natureza, o que, em muitos casos inviabilizam suas aplicações. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi obter uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni partindo de rotas alternativas como fornos sem atmosfera protetora e sucata de aços carbono AISI 1010 e aço inoxidável AISI 304, e elementos de liga como Manganês e Silício de modo a viabilizar a produção, e depois caracterizar sua microestrutura, medidas de microdureza e de resistência a corrosão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado as ligas inoxidáveis com EMF desde teorias e estudo encontrados na literatura, propriedades e aplicações.

3.1 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Diferente dos metais e das ligas convencionais, que quando deformados além do seu regime elástico apresentam deformação plástica permanente e não recuperável, as ligas com efeito memória de forma (EMF), mesmo após serem deformadas plasticamente, possuem capacidade de recuperar sua forma ou estado original através de um tratamento térmico adequado, isto é, como se estivesse em sua memória, ou seja, seu formato original. Essa propriedade de recuperação de forma está diretamente relacionada com a transformação martensítica durante a deformação e com a sua reversão durante o aquecimento.

Nas ligas à base de Fe-Mn-Si, o EMF está relacionado com a transformação martensítica não termoelástica ($\gamma \rightarrow \epsilon$), e ao fato de que próximo à temperatura M_i (temperatura de início de transformação da austenita em martensita no resfriamento) a martensita- ϵ também pode ser induzida por deformação. A transformação inversa ($\epsilon \rightarrow \gamma$) que ocorre durante o aquecimento promove a recuperação de forma. [8,9]

3.2 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

A transformação martensítica é uma classe de transformação no estado sólido muito importante, que ocorre sem difusão, cujo movimento de átomos é menor do que uma distância interatômica. Apesar das transformações não serem classificadas como sendo de nucleação e crescimento, fisicamente existe um estágio de nucleação e um estágio de crescimento. Porém, a velocidade de crescimento é tão alta que a transformação é controlada pelo estágio de nucleação.

A fase martensítica apresenta uma morfologia em forma de placas distintas, dentro da matriz austenítica, e se, apresentam em relevo, como mostrado na Figura 3.1 [10]

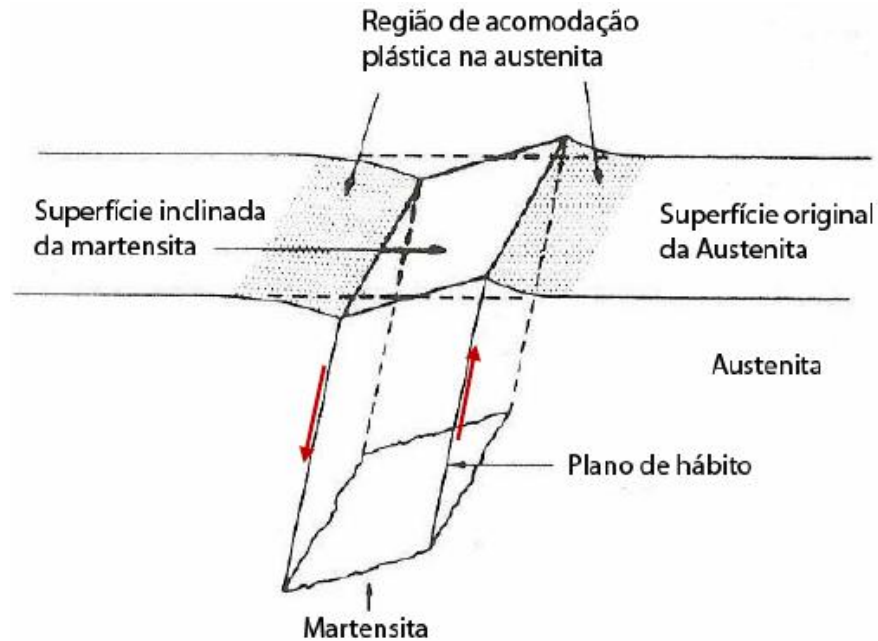


Figura 3.1 - Relevo de superfície produzido pela formação da placa de martensita.
Fonte: [10]

As duas principais morfologias da martensita são: em ripas e em placas. A martensita em ripas é formada em aços que apresentam pequenos teores de carbono, não superior a 0,6% em peso, ao passo que a morfologia em placas ou lenticular o teor de carbono é superior a 1% em peso. Entre 0,6 - 1C (% em peso) forma-se uma microestrutura mista, como pode-se observar através da Figura 3.2 [11]. E ainda, a transformação martensítica pode ser classificada em dois tipos: termoelásticas e não termoelásticas.

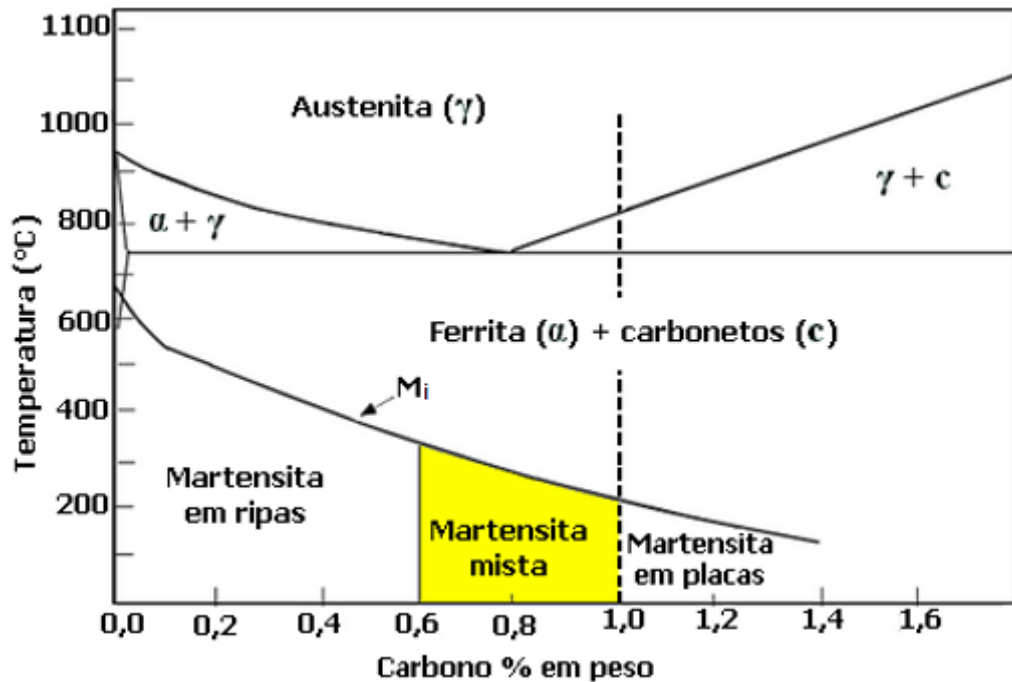


Figura 3.2 - Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica (M_i) e na morfologia da martensita.
Fonte: [11].

3.2.1 Transformações Martensíticas Não Termoelásticas

Para este tipo de transformação existem duas possibilidades: atérmica e isotérmica. As transformações martensíticas não termoelásticas atérmicas são aquelas em que a quantidade de martensita formada durante o resfriamento é função da temperatura na qual o material foi resfriado, abaixo da temperatura de início da transformação martensítica (M_i) (Temperatura de início de transformação da austenita em martensita no resfriamento).

A transformação ocorre com velocidade extremamente elevada e a manutenção isotérmica não provoca o aparecimento de novos núcleos de martensita, tão pouco o crescimento dos já existentes. Transformações adicionais somente ocorrerão com o decréscimo da temperatura. Vale ressaltar que a denominação atérmica deve ser cuidadosamente empregada, pois na realidade a fração volumétrica transformada depende da temperatura, porém a velocidade de avanço da interface austenita/martensita não depende da mesma. [12]

Já para as transformações martensíticas isotérmicas, o tratamento depende da temperatura e do tempo. Em materiais que apresentam esse tipo de transformação, como por exemplo, a liga Fe-23Ni-3,6Cr, se a temperatura for mantida, a martensita continua a ser gerada na estrutura sem que haja o crescimento de cristais já existentes. Neste caso, a geração contínua da fase martensítica se dá devido à nucleação de novos cristais ou placas de martensita sobre as já existentes. [13]

Geralmente nas transformações não termoelásticas tanto atérmicas quanto isotérmicas, uma vez que os cristais de martensita atingem seu tamanho final, ocorre certa deformação permanente na matriz e a interface austenita/martensita não tem mobilidade. Nestes casos, durante o aquecimento acima da temperatura de transformação, a reversão da estrutura se dá pela nucleação de pequenas placas de austenita no interior das placas de martensita e não pela regressão da interface. [12, 13]

3.2.2 Transformações Martensíticas Termoelásticas

Na transformação martensítica termoelástica, as deformações associadas à transformação de fase são pequenas em virtude de apresentarem componentes de cisalhamento menores quando comparadas às transformações não termoelásticas [13]. Por essa razão, as tensões resultantes da transformação permanecem no campo elástico e os cristais de martensita uma vez nucleados, crescem com a velocidade proporcional à taxa de resfriamento imposta.

Na transformação termoelástica, a interface da austenita/martensita tem mobilidade e a reversão da martensita para austenita durante o aquecimento ocorre inicialmente atingindo-se a temperatura A_i (temperatura a qual a fase martensita começa se reverter em austenita) e ocorre deslocamento dessa interface no sentido contrário ao da formação. Essa mobilidade da transformação propicia a reversibilidade cristalográfica necessária para o surgimento do efeito de memória de forma de algumas ligas. Pode-se ilustrar a diferença entre as transformações avaliando as curvas de histerese térmica (existe uma defasagem nas temperaturas

de transformação durante o aquecimento em relação ao resfriamento) para materiais que possuem transformações não termoelástica, apresentada na Figura 3.3 [13].

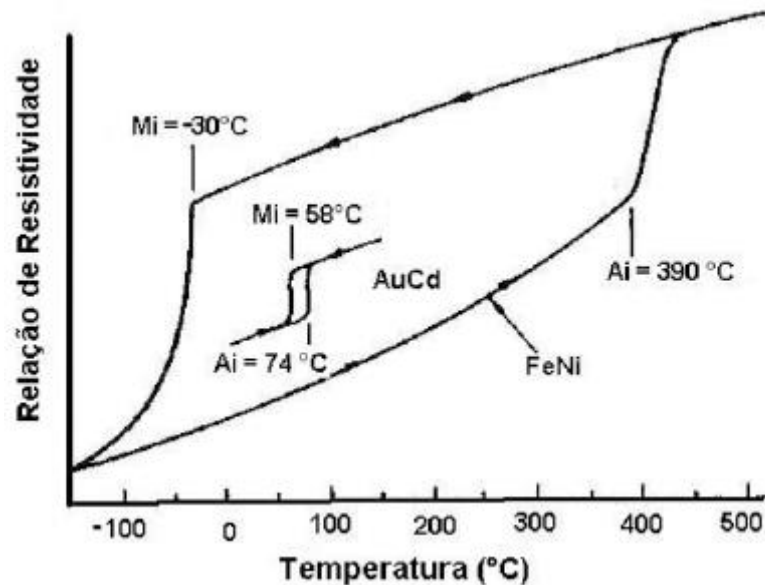


Figura 3.3 - Comparação da histerese de transformação para ligas termoelásticas (Au-Cd) e não termoelásticas (Fe-Ni).

Fonte:[13]

Observando a Figura 3.3, vemos que ligas com transformação não termoelástica apresentam grande área de histerese, indicada pela magnitude de $A_i - M_i$. Neste caso, materiais como Fe-Ni apresentam grande variação estrutural durante o ciclo térmico causando deformação plástica permanente da fase matriz, bloqueando a interface austenita/martensita.

Em ligas termoelásticas como Au-Cd, a variação estrutural é pequena e a interface entre as duas fases é coerente, facilitando sua movimentação. Isto se traduz pela área de histerese menor e é uma das características de algumas ligas que possuem o EMF. No entanto, este efeito (transformação termoelástica) não é condição necessária para que ocorra a reversão cristalográfica da martensita para a austenita, sendo que as ligas ferrosas (Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Si-Cr-Ni) que apresentam o EMF, geralmente são do tipo não termoelástica.

3.3 LIGAS Fe-Mn-Si-Cr-Ni COM EMF

Nas ligas à base de Fe-Mn, dependendo da composição química, a austenita (γ), estrutura cúbica de face centrada (CFC), pode se transformar em martensita- ϵ de estrutura hexagonal compacta (HC) ou martensita- α' de estrutura tetragonal de corpo centrado ou cúbico de corpo centrado (TCC ou CCC) pelo simples resfriamento ou por deformação.

A Figura 3.4 [14] mostra a influência do manganês (em % atômica) na transformação martensítica, nos aços de baixo carbono contendo Mn. Nota-se que o teor de Mn influencia tanto a temperatura M_i como a estrutura da fase martensítica.

Dessa forma, quando o teor de Mn é menor do que 10%, apenas martensita- α' ocorre. Em teores de Mn entre 10-15%, ocorre a martensita- α' e martensita- ϵ e, acima de 15% de Mn, prevalece apenas a transformação austenita em martensita- ϵ ($\gamma \rightarrow \epsilon$). Em altos níveis de deformação, a martensita- α' também pode ser formada a partir da transformação: $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$, no interior das placas de martensita- ϵ .

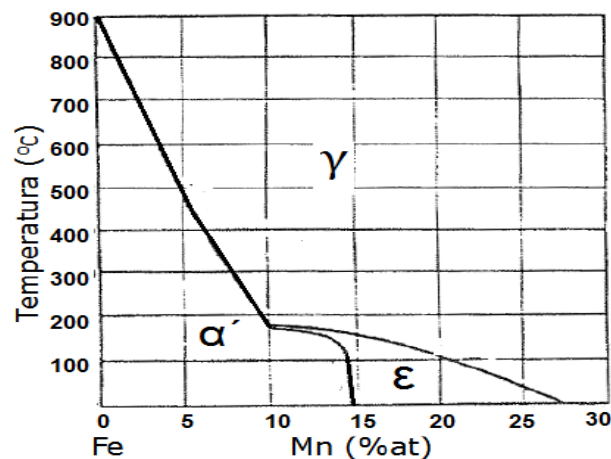


Figura 3.4 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Mn.

Fonte:[14]

O EMF está diretamente associado à transformação martensítica cristalograficamente reversível, ou seja, γ (CFC) \leftrightarrow ϵ (HC), a formação de martensita- α' , é indesejável, uma vez que este tipo de martensita interfere a reversão ($\epsilon \rightarrow \gamma$) no aquecimento e, além disso, reverte diretamente para a austenita ($\alpha' \rightarrow \gamma$). [15]

Existem algumas correspondências e semelhanças entre as estruturas da austenita e da martensita- ϵ , a saber: na estrutura CFC, os átomos estão alocados nos vértices e nos centros das faces da célula unitária, apresentando quatro átomos em seu interior e número de coordenação doze, além de possuírem sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos.

A estrutura HC também possui duas posições intersticiais e seus átomos se dispõem em camadas hexagonais, cujo número de coordenação também é doze. Desta maneira, cada átomo possui seis vizinhos equidistantes na mesma camada e mais seis (três na camada superior e três na inferior). Além disso, os planos $\{111\}$ da estrutura CFC têm o mesmo empacotamento atômico que o plano basal $\{0001\}$ da estrutura HC [16-18]. A Figura 3.5 mostra essa relação entre as fases austeníticas e martensíticas. [19]

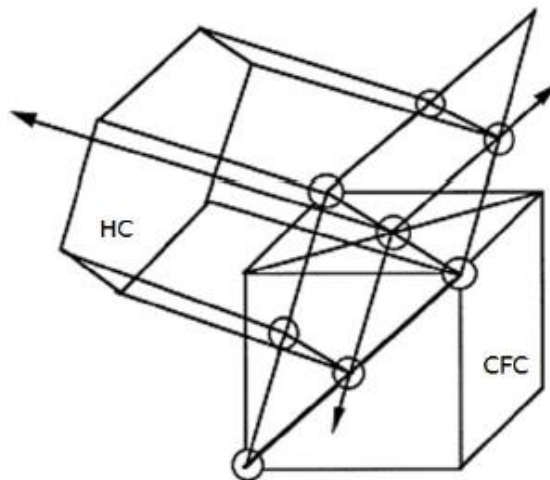


Figura 3.5 - Vista esquemática mostrando a relação de orientação entre as fases γ (CFC) e ϵ (HC).

Fonte:[19]

Como as estruturas cristalinas também podem ser descritas em termos de planos compactos de átomos, a diferença entre as estruturas CFC e HC está no empilhamento das camadas atômicas, especialmente onde o terceiro plano atômico está localizado. Enquanto para a estrutura CFC os planos compactos estão numa sequência do tipo ABCABC..., os quais os átomos do terceiro plano estão dispostos entre os buracos formados pelos átomos do segundo plano. Já a estrutura HC, os

planos compactos estão numa sequência do tipo ABAB..., os quais os centros dos átomos no terceiro plano coincidem com os centros dos átomos do primeiro plano, como pode ser observado pela Figura 3.6, o contorno de cada rede de Bravais (cúbica e hexagonal) está mostrado em vermelho na Figura. [20]

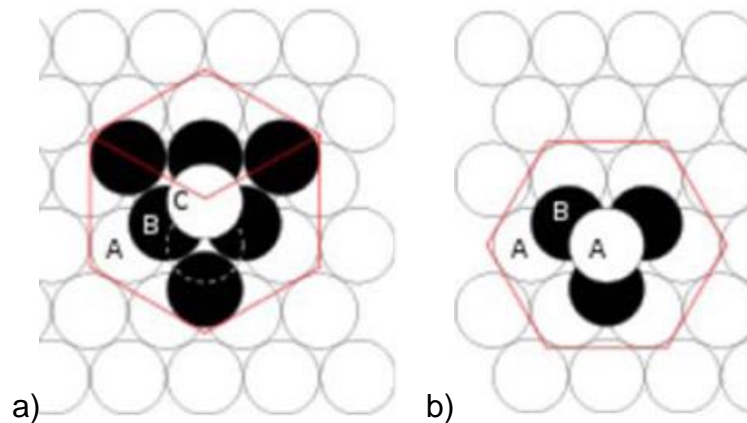


Figura 3.6 - Modelo de empilhamento (a) cúbico de face centrado. (b) Hexagonal .
Fonte:[20]

A transformação das estruturas pela mudança na sequência de empilhamento de ABCABC... para ABAB... se dá pela passagem de uma discordância parcial de *Shockley*, formando localmente a estrutura HC. Basicamente, uma discordância perfeita, representada pelo vetor de Burgers, segmento $C'C$ na Figura 3.7, pode se movimentar entre os planos B e C e se dissociar em duas parciais. Neste caso, o deslocamento dos átomos não se daria diretamente de C para C' como no movimento da discordância perfeita, mas agora de C para A e de A para C'. [13,17]

Dessa forma, a reversão ϵ (HC) \rightarrow γ (CFC) ocorre durante o aquecimento através do movimento contrário das discordâncias parciais de Shockley que participaram da transformação γ (CFC) \rightarrow ϵ (HC), gerando novamente uma estrutura CFC com a mesma orientação e possibilitando a recuperação de forma.

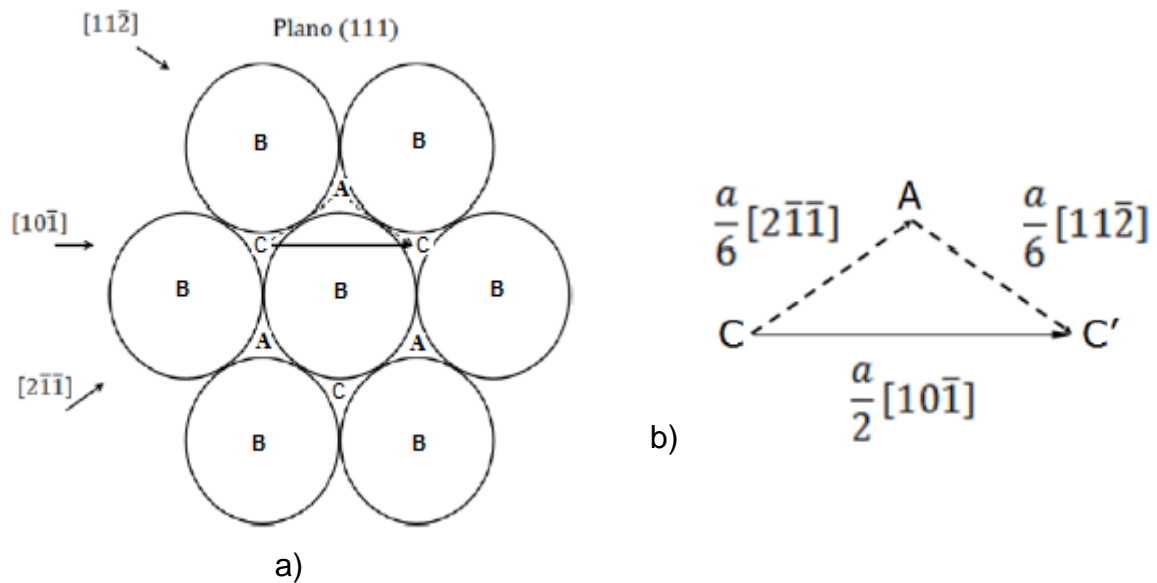


Figura 3.7 - Representação do escorregamento (a) do plano (111) da estrutura CFC. (b) discordância perfeita representada pelo vetor $C'C$ e parciais de *Shockley*.

Fonte:[13,17]

Nos aços inoxidáveis de maneira geral, é possível prever a microestrutura que se formará durante a solidificação do material, por meio da relação entre os valores de C_{req} e Ni_{eq} , calculadas a partir de diversas equações empíricas.

As equações apresentadas na Tabela 3.1, que relacionam os principais elementos estabilizadores da estrutura CCC (ferrita), computados na forma de C_{req} , e os elementos estabilizadores da estrutura CFC (austenita), na forma de Ni_{eq} , são as mais utilizadas para esse fim e estão associadas a diagramas esquemáticos, podendo fornecer as proporções de cada fase formada, apresentados na Figura 3.8.[21]

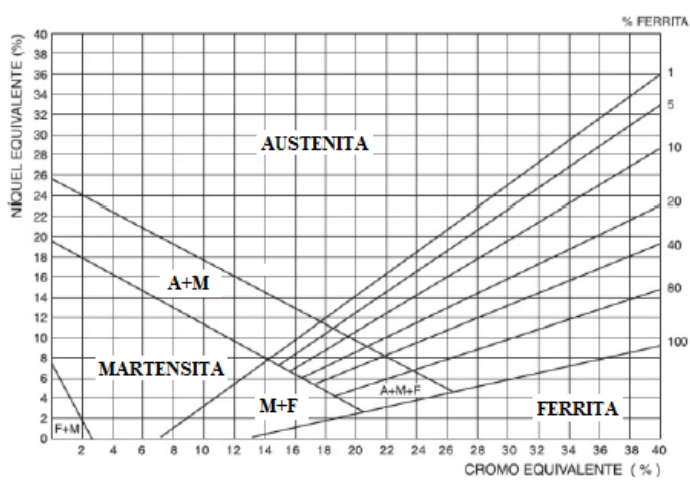
Estas equações, apesar de se tratarem de representações simplificadas das relações de fases em função da composição química, são importantes e fornecem boas previsões, principalmente em procedimentos de soldagem.

Diversos fatores influenciam na recuperação de forma, tais como: composição química, estrutura inicial, tratamentos termomecânicos, microestrutura, tamanho de grão e energia de falha de empilhamento (EFE). Para altos valores de EFE, a distribuição da estrutura de discordâncias na microestrutura da liga é do tipo perfeita.

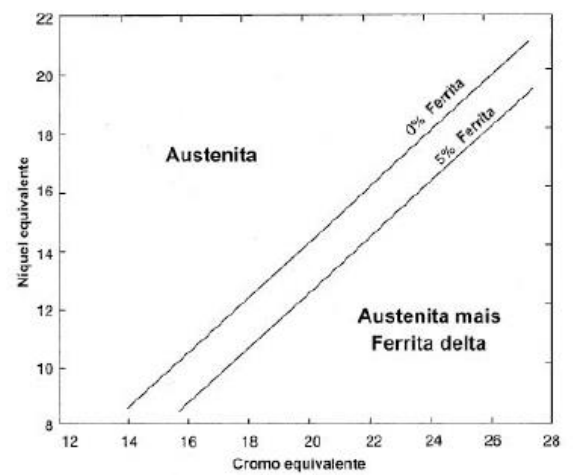
Tabela 3.1 - Equações empíricas para o cálculo dos valores de Cr e Ni equivalentes em aços inoxidáveis.

Equação	Cr _{eq}	Ni _{eq}
Schaeffler	$Cr + 1,5Si + Mo + 0,5Nb$	$Ni + 30C + 0,5Mn$
DeLong	$Cr + 1,5Si + Mo + 0,5Nb$	$Ni + 0,5Mn + 30C + 30N$
Hull	$Cr+0,48Si+0,14Nb+2,2Ti$	$Ni+0,11Mn-0,0086Mn^2+24,5C+18,4N+0,44$

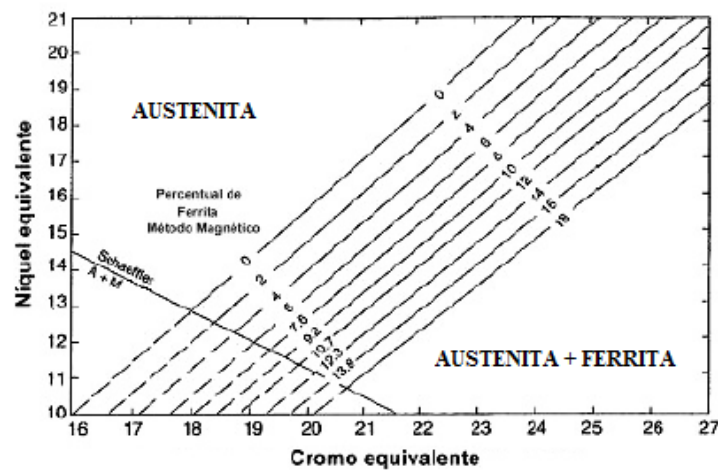
Fonte:[21]



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8 - Diagramas esquemáticos de Cr_{eq} e Ni_{eq} para aços inoxidáveis segundo: (a) Schaeffler. (b) Hull. (c) DeLong. Fonte:[21]

Quando os valores de EFE são baixos, o espaçamento entre as parciais é pequeno, dificultando a ocorrência de deslizamento perfeito. Nesse caso, a deformação da estrutura pode ocorrer pela formação de ripas ou pela transformação de fase induzida pela deformação. [22]

A energia de falha de empilhamento (EFE) para ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni é calculada pela Equação 1. [23]

$$\text{EFE} \left(\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \right) = 28,87 + 1,64\% \text{ Ni} - 1,1\% \text{ Cr} + 0,21\% \text{ Mn} - 4,45\% \text{ Si} \quad (1)$$

O silício reduz fortemente a EFE, teores acima de 4% (% atômica) podem promover a formação de fases de baixo ponto de fusão e susceptíveis à formação de trincas, principalmente na presença de Níquel.

O cromo é capaz de reduzir a EFE, porém de maneira menos efetiva em comparação ao Silício e seu efeito é mais significativo para teores próximos ou acima de 9% conferindo o caráter inoxidável a liga. O Níquel também confere maior resistência à corrosão e estabilidade à austenita, porém aumenta a EFE e normalmente é adicionado em pequenas proporções. Por último, o Mn tende a aumentar a EFE, mas é o principal elemento estabilizador da austenita em baixas temperaturas. [24]

3.4 CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

O fenômeno da corrosão pode ser entendido como a deterioração do material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. É um fenômeno de interface (material/meio), que se manifesta através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio do material.

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, processo também denominado de corrosão úmida, em que os materiais são expostos à ambientes em presença de umidade (em contato com o ar atmosférico, submersos em solo úmido, ou em soluções aquosas). [25-27]

A corrosão de natureza eletroquímica representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea. Neste processo há essencialmente dois tipos de reação ocorrendo: a reação anódica ou de oxidação, que é a corrosão propriamente dita, caracterizada pela produção de elétrons e íons metálicos, e a reação catódica, ou de redução, caracterizada pelo consumo de elétrons produzidos no processo anódico. [25,27]

A taxa total de oxidação deve ser igual à de redução de forma que não haja acúmulo líquido de cargas dos elétrons e íons. [25,28]

Assim, o processo de corrosão eletroquímica envolve necessariamente anodos (onde ocorre oxidação) e catodos (onde ocorre redução), também conhecidos como eletrodos, que podem consistir de dois metais diferentes ou áreas diferentes do mesmo metal – além de eletrólitos. [27]

A reação global do processo envolve a transferência de cargas na interface material/solução, ou seja, transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito. [26,27].

Essa reação provoca a geração ou o consumo de corrente elétrica e, de acordo com a lei de Faraday, a intensidade de corrente é proporcional à velocidade de reação nessa interface, conforme equações (2) e (3). [26]

$$i_a = n F v_a \quad (2)$$

$$i_c = - n F v_c \quad (3)$$

onde:

i_a = intensidade de corrente anódica;

i_c = intensidade de corrente catódica;

n = número de elétrons que participam da reação;

F = constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$);

V_a = velocidade da reação anódica;

V_c = velocidade da reação catódica.

Quando $v_a = v_c$, tem-se um estado de equilíbrio, e a soma da corrente total que circula é igual a zero. A Figura 3.9 mostra a representação de uma célula eletroquímica, que consiste de um sistema composto de dois eletrodos, conectados

eletricamente por um fio condutor e parcialmente imersos em um eletrólito líquido. [29]

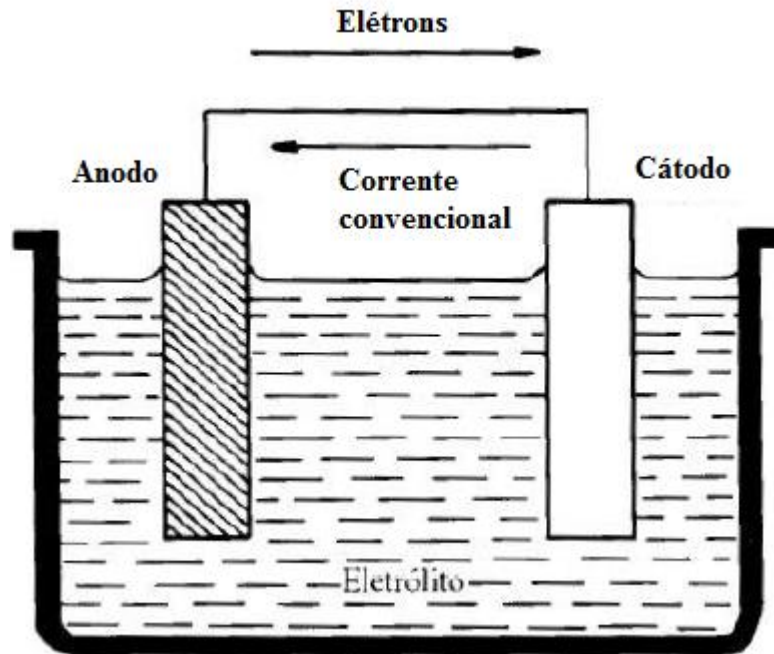


Figura 3.9 - Esquema de uma célula eletroquímica.

Fonte:[29]

Para este caso, a intensidade de corrente também depende da diferença de potencial, E , entre os dois eletrodos e da resistência, R , dos condutores, conforme Equação (4). Fonte: [26]

$$i = \frac{E}{R} \quad (4)$$

Os materiais metálicos não se oxidam com o mesmo grau de facilidade, assim, os diversos pares de eletrodos possuem diferentes voltagens, sendo a magnitude dessa voltagem uma representação da força motriz para as reações eletroquímicas de oxidação e redução. Dessa forma, os materiais metálicos podem ser classificados de acordo com a sua tendência em sofrer oxidação. [25]

3.4.1 Polarização

O deslocamento do potencial (E') de cada potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio (E), quando a interface metal/solução é perturbada pela passagem de uma corrente elétrica, é denominado de polarização e a magnitude desse deslocamento é o sobrepotencial (η), dado pela Equação (5). [25,27]

$$\eta = E' - E \quad (5)$$

Os fenômenos de polarização podem ocorrer pela presença de meio oxidante, diferenças de concentração iônica, diferença de temperatura e aeração e pela presença de uma fonte externa, podendo ser dividida em dois tipos principais: ativação e concentração.

Na polarização por ativação a taxa de reação é controlada pela etapa do processo eletroquímico que ocorre à taxa mais lenta, impondo uma barreira de energia de ativação que limita a taxa de reação. E na polarização por concentração as reações estão limitadas pela difusão de íons na solução. [25,28]

A relação entre a sobrevoltagem, η , e a densidade de corrente, i , é dada pela Equação (6), chamada de Equação de Tafel. [25, 28]

$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{I_0} \quad (6)$$

onde:

η = sobretensão aplicada;

β = constante de Tafel;

i = densidade de corrente resultante da polarização (anódica ou catódica);

I_0 = densidade de corrente de troca do sistema.

Como mencionado anteriormente, a velocidade das reações de eletrodo depende do potencial e varia linearmente com a densidade de corrente, de acordo com a lei de Faraday. Medindo-se a densidade de corrente em função do potencial, ou vice-versa, obtém-se uma curva de polarização que permite avaliar a influência

da polarização sobre a densidade de corrente, fornecendo informações sobre a cinética das reações de eletrodo. [26]

A Figura 3.10 mostra a curva de polarização anódica e catódica, em que as densidades de corrente anódica, i_a , e catódica, i_c , assume valores positivo e negativo, respectivamente. [28]

A vantagem em utilizar a representação da densidade de corrente em escala logarítmica é que, nestas curvas, a parte em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, neste caso, é possível obter o coeficiente de Tafel e a densidade de corrente do equilíbrio pela interseção das retas com o eixo de $\log(I)$ passando pelo potencial de equilíbrio, E_e , em que se tem $\eta=0$ e $I=i_e$

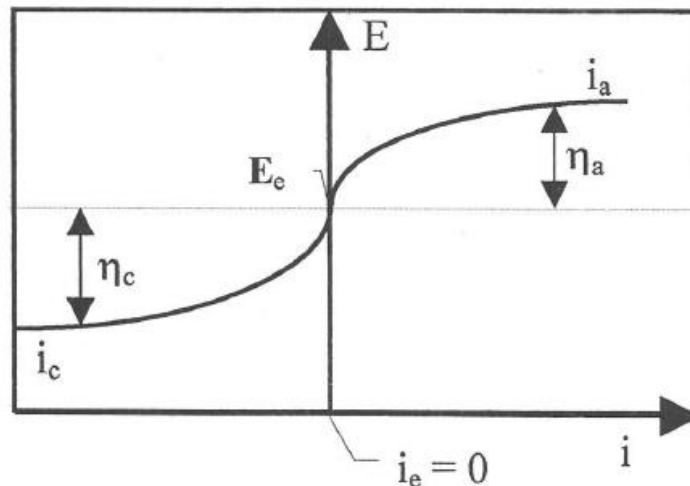


Figura 3.10 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c), mostrando que no potencial de equilíbrio, E_e , a densidade de corrente, i_e , assume valor nulo.

Fonte:[28]

3.4.2 Passividade

O fenômeno denominado passividade metálica se refere à perda de reatividade química que determinados metais e ligas apresentam sob condições ambientais específicos, em que se tornem inertes, ou seja, se comportam como metais nobres [25,28,30]. O comportamento passivo é resultado do próprio processo corrosivo em

que há a formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, que isola o metal do meio corrosivo e serve como barreira protetora, reduzindo a taxa de corrosão a valores desprezíveis. [31-33]

A formação dessa camada protetora contra a corrosão depende do material e do meio no qual o metal se encontra imerso [30]. No que diz respeito ao metal, a passivação depende de sua composição química, ou seja, da presença de elementos capazes de formar uma camada de óxido em sua superfície [34]. Este fenômeno é exibido por elementos como cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas [25,28]. Em relação à solução na qual o metal se encontra imerso, a formação do filme passivo depende principalmente do pH e do poder de oxidação da solução, ou seja, da taxa em que as reações catódicas consomem elétron e da concentração dos reagentes oxidantes. [28,34]

A passividade conferida ao metal depende das propriedades químicas, físicas e mecânicas do filme de óxido, como baixa condutividade iônica, baixa solubilidade no eletrólito, resistência mecânica, entre outras [33]. Se danificado, ele normalmente se refaz rapidamente. No entanto, uma alteração na natureza do ambiente pode fazer com que um material passivado se reverta para um estado ativo [25]. Assim, a velocidade com que este filme se forma, a dificuldade com que ele se rompe e se re-estabelece também são parâmetros importantes no estudo da resistência a corrosão dos metais com capacidade de passivação. [34]

O fenômeno de passivação pode ser explicado através das curvas de polarização que possibilitam verificar alguns parâmetros para o entendimento do comportamento à corrosão de metais [33]. A curva apresentada na Figura 3.12 ilustra o comportamento de um metal que apresenta o fenômeno de passividade. [25]

Na Figura 3.12 observa-se que o comportamento de um metal ou liga pode ser dividido em três regiões: ativa, passiva e transpassiva [28]. Para baixos valores de potencial, dentro da região ativa, o comportamento é linear, como acontece para os metais normais [25]. Nesta região, quando o potencial é aumentado acima do potencial de corrosão (E_{corr}), e até um potencial chamado potencial de passivação primário (E_{pp}), a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico ($I_{critica}$) chamado de corrente de transição ativa-passiva. Neste intervalo de potencial e de corrente ocorre formação do filme passivo, sendo sua taxa de crescimento limitada

pela transferência de carga na interface metal/filme ou na interface filme/solução. [31,33]

A partir do potencial de passivação, com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, o qual permanece independente do potencial, originando a chamada região passiva, quando toda a superfície do metal fica recoberta pelo filme de óxido. [25,31]

Finalmente, em valores ainda maiores de potencial, a densidade de corrente aumenta novamente, provocando a quebra da camada passiva e o início da corrosão na região transpassiva. A quebra da passividade por fatores eletroquímicos pode ocorrer se a película protetora apresentar pontos fracos originados da heterogeneidade do metal base, ou pode ser provocada pelo meio, como no ataque por íons Cl^- em solução. Assim, a passividade pode ser definida como um estado da superfície do metal caracterizado pela baixa taxa de corrosão em uma região que é fortemente oxidante para o metal. [25, 31,33]

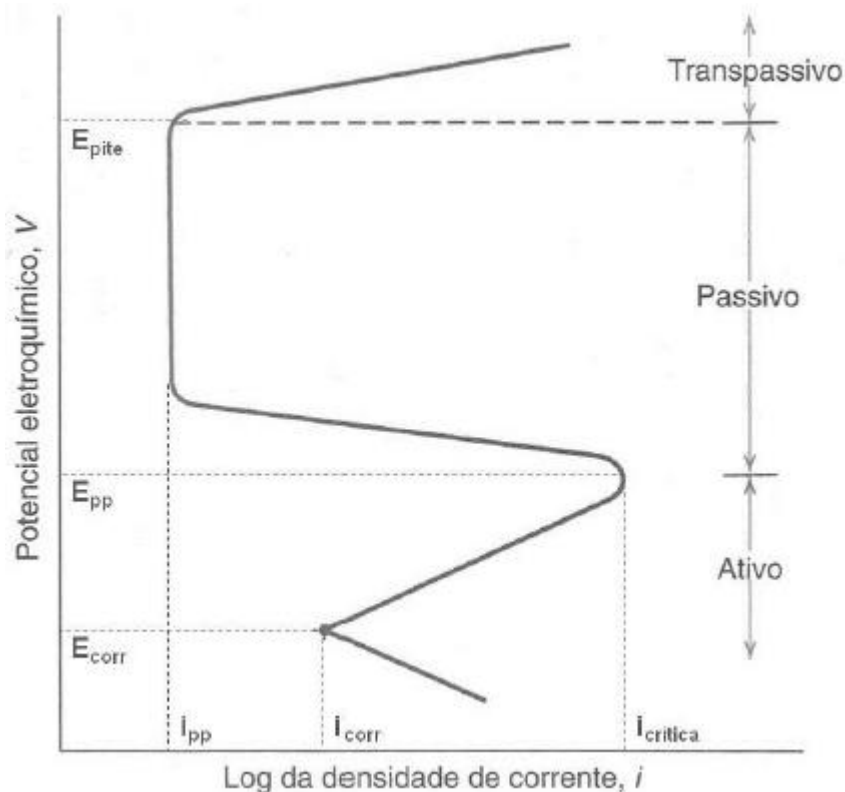


Figura 3.12 - Curva de polarização esquemática para um metal que exibe transição ativa-passiva.

Fonte:[25]

3.5 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA LIGA COM EMF

As pesquisas no Brasil tiveram início com OTUBO, J [8], em que o autor levanta a hipótese de que o tamanho de grão interferiria de maneira significativa na recuperação de forma de ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Para um mesmo tratamento termomecânico, aquele material que apresentava menor tamanho de grão, a partir de uma deformação inicial de 4%, obtinha recuperação de forma de 80%, enquanto o material de granulometria grosseira, com mesma pré-deformação, apresentava recuperação de apenas 65%.

Segundo Otubo, ligas com granulometria refinada disponibilizam de uma grande área superficial de contornos de grão em que as deformações associadas ao movimento das discordâncias parciais de Shockley e da transformação martensítica induzida por deformação são acomodadas elasticamente, favorecendo a transformação. [8]

Para que a transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$) ocorra, as parciais devem percorrer de um contorno a outro e se varrerem lateralmente. Quanto menor o tamanho do grão, menor será a distância que as parciais de Shockley deverão percorrer para atingir os contornos de grão em comparação a uma microestrutura grosseira. Neste último caso, devido a grande distância a ser percorrida, muitas vezes torna-se energeticamente favorável a nucleação de uma nova variante da martensita para aliviar a tensão de deformação imposta pela transformação.

WEN, Y et. Al. [35] obtiveram em seu trabalho uma liga com composição Fe-18Mn-5,5Si-9,5Cr-4Ni, que apresentava microestrutura austenítica com ferrita delta residual na condição fundida. Essa liga apresentou recuperação de forma de aproximadamente 6,4% após envelhecimento e sem tratamentos termomecânicos, resultado muito promissor em relação à otimização da recuperação de forma.

Segundo o autor, a ferrita- δ , em forma de lamelas (vermicular) no interior do grão atua de maneira similar aos precipitados alinhados, ou seja, formam subdomínios dentro dos grãos austeníticos em que a martensita- ϵ induzida por deformação pode se formar e se acomodar sem que haja truncamento e formação de martensita- α' (Figura 3.13).

No entanto, embora a presença de partículas de segunda fase dessa natureza seja indesejável do ponto de vista da corrosão, pois empobrece a matriz de

elementos como cromo e níquel, o resultado da recuperação de forma para essa condição é atrativo e essa modificação microestrutural deve ser investigada para que este artifício se torne viável, sem comprometer a resistência à corrosão.

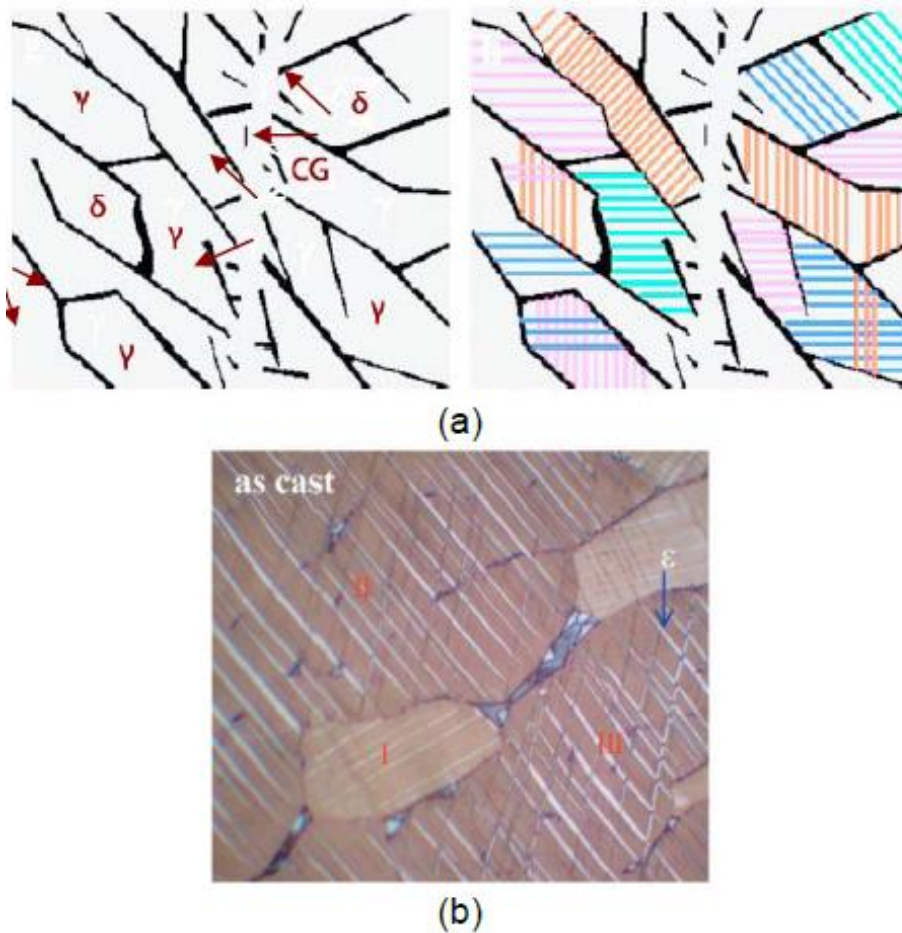


Figura 3.13 - Imagem esquemática (a) das lamelas de ferrita- δ subdividindo o grão austenítico em domínios menores e a martensita-e confinada no interior dessas regiões. (b) micrografia evidenciando os domínios I, II e III e A martensita-e.

Fonte [35]

Com o intuito de explorar a resistência à corrosão dessas ligas inoxidáveis com EMF, DELLA ROVERE et. al. [36] em seu trabalho com ligas dos sistemas Fe-Mn-Si-Cr-Ni e Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co investigaram composições diferentes e tratamentos térmicos também distintos como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição química das ligas A, B e C.

Material	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	C
Liga A	Bal.	14,20	5,30	8,80	4,65	-	-	0,008
Liga B	Bal.	10,34	5,30	9,92	4,87	-	-	0,006
Liga C	Bal.	8,26	5,25	12,8	5,81	11,84	-	0,009
AISI 304	Bal.	1,76	0,39	19,28	7,64	-	0,25	0,029

Fonte: [36]

As microestruturas das ligas A, B e C em diferentes condições estão apresentadas na Figura 3.14

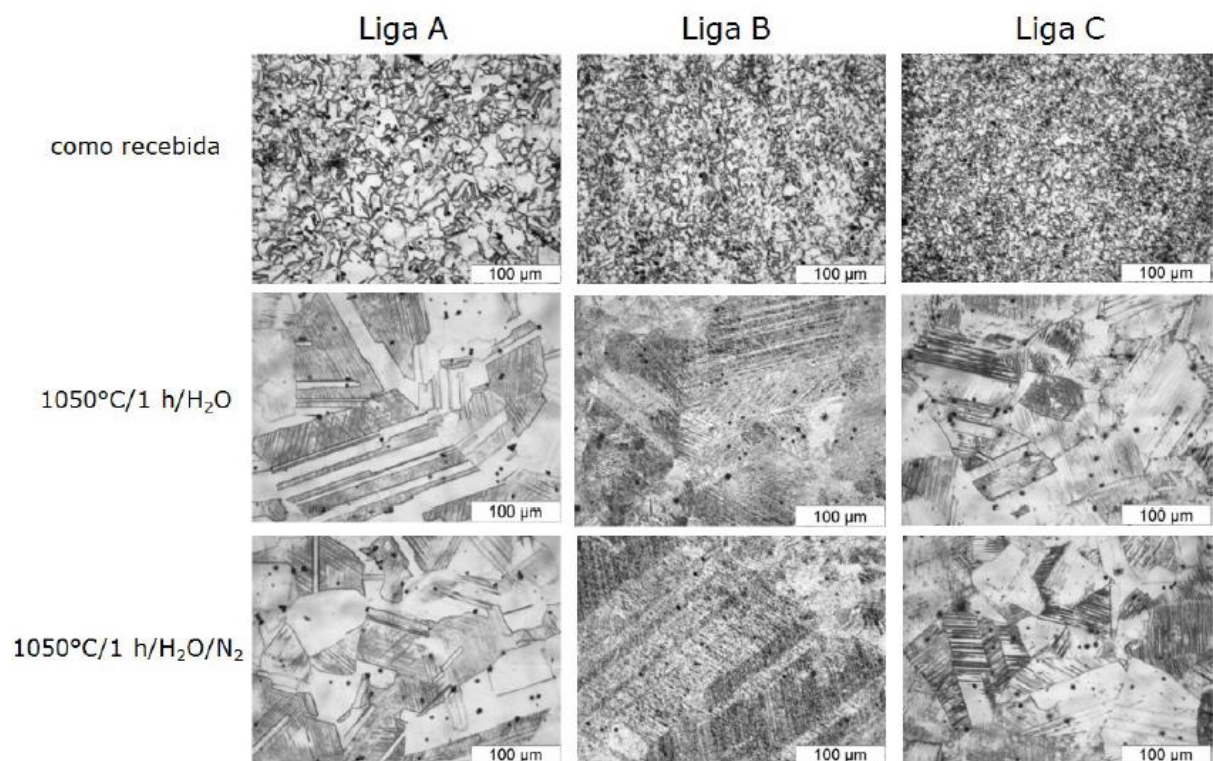


Figura 3.14 - Variação na microestrutura das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamentos térmicos.

Fonte:[36]

Os ensaios de perda de massa foram realizados em solução HNO_3 5M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028M em ebulição durante 6 horas. As ligas com EMF apresentaram menor valor de taxa de corrosão de 9,2 $\text{g/m}^2\text{d}$, que são menores do que os do aço inoxidável AISI 304 com 32,0 $\text{g/m}^2\text{d}$, indicando que a resistência à corrosão dessas ligas foi maior em ambientes fortemente oxidantes. Pode-se observar também que quanto maior o teor de Mn na liga, maior a taxa de corrosão desses materiais em meio ácido e que a passividade dessas ligas torna-se significativamente degradada.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica em solução H_2SO_4 0,5M as ligas com EMF e do aço inoxidável AISI 304, o autor mostrou que todas as curvas apresentaram regiões de transição ativo-passivo bem definidas, porém observou que o comportamento anódico das ligas na região de dissolução ativa é significativamente diferente, principalmente em termos do potencial de passivação primário (E_{pp}) e da densidade de corrente crítica para passivação ($i_{critica}$) como pode ser visto na Figura 3.15.

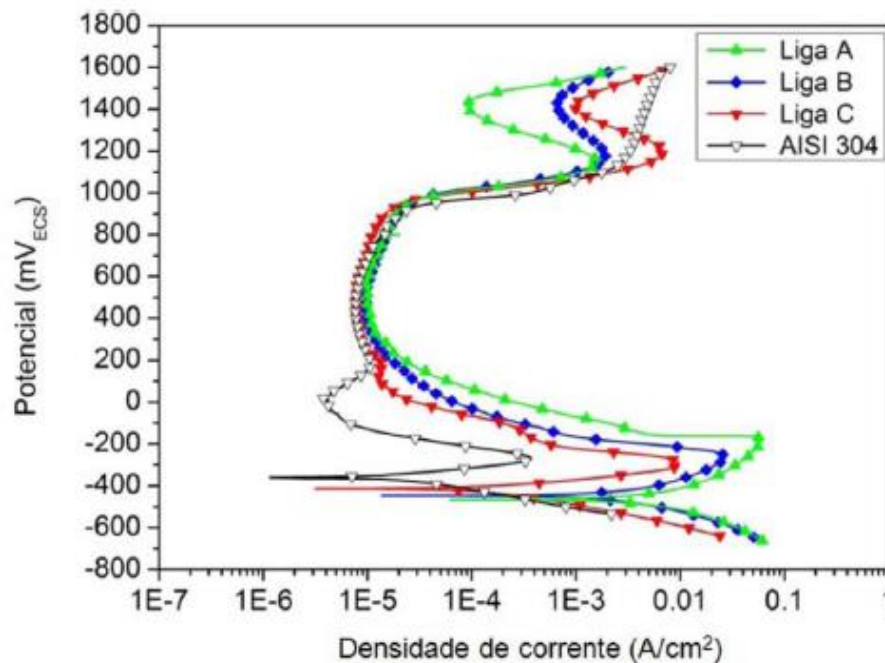


Figura 3.15 - Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M para três ligas com EMF e o aço inoxidável AISI 304.

Fonte: [37]

Do ponto de vista prático, as propriedades mecânicas e a porcentagem de recuperação de forma são importantes e devem ser consideradas. A Tabela 3.2

apresenta as principais propriedades mecânicas e de memória de forma das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni solubilizadas após trabalho a quente. [38]

Os valores de tensão de recuperação vinculada desenvolvidos quando as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF são impedidas de recuperar a sua forma, somados à recuperação de forma da ordem de 3 - 5%, indicam que esses materiais possuem aplicação em potencial no acoplamento de tubos sem solda nas indústrias química, petroquímica e de construção civil, uma vez que nesse tipo de aplicação necessita-se de uma recuperação de forma de aproximadamente 4% e de uma tensão de recuperação vinculada da ordem de 150 - 200 MPa para garantir o selamento da junção.

Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas e de EMF das ligas Fe-M-Si-Cr-Ni

Propriedades	Unidades	Valor
Limite de escoamento a 0,2% de deformação ($\sigma_{e0,2\%}$)	MPa	200 - 300
Limite de resistência à tração (LRT)	MPa	680-1000
Ductilidade	%	16 - 30
Dureza	(HV)	190 - 220
Módulo de elasticidade	GPa	170,0
Módulo de cisalhamento	GPa	65,0
Coeficiente de Poisson		0,359
Recuperação de forma	%	3 - 5
Tensão de recuperação vinculada	MPa	150 - 200

Fonte: [38]

Os processos de fabricação de ligas inoxidáveis com EMF descritos na literatura envolvem técnicas onerosas que dificultam a obtenção desses materiais em escala produtiva e com baixo custo para a aplicação industrial. A elaboração de ligas em fornos de indução a vácuo e os tratamentos termomecânicos subsequentes requerem cuidados e insumos que encarecem demasiadamente o produto final, muitas vezes tornando sua produção impraticável [40, 41]. Além disso, poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se técnicas de fusão e processamento condizentes com a produção em larga escala.

A literatura [38,43–51] tem mostrado que as ligas com EMF, produzidas em forno de indução a vácuo e a partir de elementos de liga com alto teor de pureza, apresentam bons resultados em termos de recuperação de forma e resistência à corrosão

A Figura 3.17 apresenta um sistema do processo de acoplamento de tubos sem solda com ligas com EMF. Inicialmente, usina-se uma junta com EMF com diâmetro interno menor do que o diâmetro externo dos tubos que serão acoplados. Em seguida, a junta é expandida mecanicamente para um diâmetro, que é maior do que diâmetro externo dos tubos a serem acoplados. Na sequência, os tubos são alinhados e ajustados de dentro da junta expandida. O passo final é o aquecimento da junta com EMF em temperaturas acima A_f (temperatura de fim da transformação da martensita em austenita) para que a mesma contraia e sele a junção. [37]



Figura 3.16 - Acoplamento de tubulações utilizando uma conexão com EMF.

Fonte: [37]

Maruyama et al. [38] relataram que as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF também podem ser aplicadas no acoplamento de trilhos de guindastes. Os trilhos de guindastes são geralmente emendados por meio de chapas de aços convencionais que são aparafusadas às extremidades de dois trilhos. Nessas junções acabam surgindo lacunas devido às vibrações causadas pela operação dos guindastes, que resultam na formação de dentes e trincas, atrapalhando a movimentação dos guindastes, como ilustrado na Figura 3.17



Figura 3.17 - Aspecto final do trilho de guindaste emendado com uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF.

Fonte: [39]

Os acoplamentos por meio de chapas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF foi adotado como uma alternativa para resolver este problema, uma vez que a recuperação de forma das chapas durante o aquecimento remove a lacuna entre os trilhos e a tensão de recuperação de forma funciona como uma pré-tensão para manter juntas as extremidades dos trilhos, apresenta o aspecto final de um trilho de guindaste emendado por meio de uma chapa de liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados todos os tópicos referente às etapas de obtenção e parte experimental da liga.

4.1 ELABORAÇÃO DAS LIGAS

O presente trabalho visou à produção da liga utilizando métodos convencionais de fundição, como a fundição em forno de indução sem atmosfera controlada, e, rota alternativa partindo de sucata de aço inoxidável.

A composição química nominal da liga foi planejada com base nas evidências teóricas e resultados experimentais de trabalhos com ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni para se obter o EMF. A composição química nominal da liga estudada está apresentada na Tabela 4.1 e foi baseada em trabalhos já realizados [24,41]. O teor de carbono deve ser mantido o menor possível para evitar a formação de carbonetos que empobrecem a matriz, e elementos que aumentam a resistência à corrosão [42].

Tabela 4.1 - Composição química nominal da liga do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni (em % peso).

	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	C
Elementos de liga	Bal.	14	5	9	5	-

Fonte: Do autor

A fusão da liga foi realizada no laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA/UFSCar), em forno de indução sem gás de proteção, utilizando um cadinho refratário de alumina e o vazamento por gravidade foi realizado em molde de areia com resina. As matérias primas utilizadas para a obtenção da composição nominal da liga foram: aço de baixo carbono- AISI 1010, aço inoxidável austenítico- AISI 304 e elementos de liga puros como manganês (Mn) e Silício (Si).

As composições químicas das matérias primas utilizadas na fusão da liga com EMF foram determinadas pela técnica de espectrometria de emissão ótica por centelha, em equipamento SPECTROMAX – Spectro, para todos os elementos, com exceção dos teores de C e S, que foram determinados por combustão direta em equipamento LECO CS-444. Os valores de composição dos elementos puros foram adotados de acordo com a especificação e os resultados quantitativos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composições químicas das matérias primas utilizadas na fusão da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF (em % peso).

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Cu
AISI 1010	0,12	0,31	0,09	0,115	0,049	0,024	0,03	0,011	0,068
AISI 304	0,037	1,55	0,34	17,97	8,64	0,02	0,03	0,297	0,62
Mn	-	99,9	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	99,9	-	-	-	-	-	-

Fonte: Do autor

As dimensões do lingote foram de 15 cm de comprimento e 1,5 cm de largura, e foi possível notar a qualidade do acabamento superficial do lingote após a desmoldagem, não foram observadas rebarbas, fissuras ou cavidades significativas.

O resfriamento dentro do molde foi realizado para diminuir a oxidação superficial do lingote. Esse fato contribuiu para que não houvesse a necessidade de um desbaste acentuado das superfícies antes da laminação a quente. O canal de alimentação foi cortado e uma seção do lingote foi retirada na condição Bruta de Fusão (BF) para análises.

O lingote foi submetido a um tratamento térmico de homogeneização (H), para eliminar possíveis segregações oriundas do processo de fundição. A homogeneização foi realizada na temperatura de 1050°C, por 12 horas, com posterior resfriamento ao ar. Após a homogeneização, o lingote foi submetido ao processo de laminação a quente (LQ), na temperatura de 1100 °C, com redução de

área de 40% em 16 passes, sendo que no oitavo passe o lingote foi reinserido no forno para que não houvesse perda significativa de temperatura durante o procedimento, com posterior, resfriamento ao ar. A laminação foi realizada num laminador duo reversível FENN 55DC2 do Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do DEMa/UFSCar.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As análises por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para caracterizar a microestrutura da liga. Na microscopia ótica (MO), foi utilizado um analisador de imagem da marca Zeiss, modelo Axio Scope.A1, equipado com câmera de vídeo AxioCam ICC3 e placa digitalizadora conectada a um computador com software AxioVision 4.8.2 SP2, na UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas, para analisar a morfologia das microestruturas do aço inoxidável austenítico com EMF.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado um microscópio eletrônico modelo VEGA3 TESCAN, com detectores de elétrons secundários e sistema de microanálises por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) da marca Oxford do laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA.

As amostras foram preparadas de forma a favorecer a observação de sua microestrutura, tornando a superfície especular para a realização de posterior ataque químico e revelação da microestrutura. O procedimento de preparação das amostras envolveu as etapas de corte com ISOMET BUEHLER 4000, com disco com borda adiamantada, embutimento a frio em resina, lixamento com as lixas de granulometrias variando de 120 a 1200 mesh, polimento com pasta de diamante de 6,0 μm ; 1 μm e sílica coloidal de 0,3 .

Os reagentes químicos utilizados para revelar as fases na microestrutura foram:

1. Glicerégia: 20 ml de ácido clorídrico + 15 ml de glicerol + 10 ml de ácido nítrico;

2. Villela: 1 g de ácido Pítrico + 5 ml ácido clorídrico + 30 ml álcool etílico;
3. Behara modificado: 30 ml água + 15 ml HCl + 5 g NH_4BF_2 + 15 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

4.3 ANÁLISES TÉRMICAS DSC/TG

As temperaturas de transformação M_i , M_f , A_i e A_f das ligas foram caracterizadas por meio de medidas de DSC (Differential scanning calorimetry). Na realização do ensaio foram utilizados corpos de prova de aproximadamente 40 mg, os quais foram extraídos por meio de corte de ISOMET BUEHLER de baixa velocidade.

Antes das medidas de DSC, os corpos de prova foram imersos em solução de decapagem (HNO_3 + HF) para remover a camada de óxido da superfície, em seguida lixados e imersos em ultrassom para remover qualquer partícula ou impureza. Os corpos de prova foram aquecidos a 300°C e em seguida resfriados a -100°C . Foi utilizada uma velocidade de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A aquisição dos dados foi obtida através de um microcomputador acoplado a um calorímetro da Netzsch, modelo DSC 404 C, do ITA e o tratamento dos dados foram realizados utilizando-se o programa Netzsch Proteus Thermals Analysis.

Também foram realizadas medidas de DSC, com ciclos a partir da temperatura ambiente até 900°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em um calorímetro Netzsch, modelo STA 449F3, na UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de Raios-X foi utilizada para verificar a presença das fases existentes após a oxidação das análises térmicas. As análises foram realizadas num difratômetro AXS Analytical X-Ray Systems Siemens D5005, do Laboratório de Caracterização Estrutural da USP São Carlos utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$. A varredura foi realizada num intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,033^\circ$ por

segundo. A preparação das amostras foi efetuada de maneira convencional, com lixamento seguido de polimento.

4.5 MEDIDAS DE MICRODUREZA

As medidas de microdureza, em escala Vickers (HV), foram realizadas empregando um microdurômetro digital da marca SHIMADZU, modelo HMV-02, acoplado com sistema automatizado C.A.M.S (Computer Assisted Microhardness Testing System) do laboratório de Materiais da UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas. Foram realizadas cinco medidas, empregando uma carga de 0,98 N (100 gf) com tempo de impressão de 15 segundos.

4.6 FERRITOSCOPIA

A fração volumétrica da parte magnetizada presente nas amostras foi determinada com auxílio de um ferritoscópio da marca Fischer, modelo MP30 do Laboratório de Metalurgia e Materiais na UNIFEI-MG, calibrado com auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Essas análises foram realizadas nas condições BF, H e LQ com cinco medidas para cada condição.

4.7 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM NaCl 3,5%

Os ensaios de corrosão foram realizados nas amostras nas condições: BF, H e LQ, utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, na qual o potencial é varrido continuamente em função do tempo, sendo que a corrente é medida com a variação do potencial, segundo a norma ASTM G5-94 (2011).

Para a realização dos ensaios foi utilizado o potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, conectado a um computador controlado pelo programa NOVA 1.8 do mesmo fabricante, conforme mostra a Figura 4.2(a), instalado na Universidade Federal de Alfenas UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas. Os eletrodos de trabalho foram usinados em cilindros com diâmetros de 0,6 cm e lixados até granulação 1200 mesh, limpos com água destilada e imersos na

solução de 3,5% de NaCl constituída por um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (E_{cs}), um contra-eletrodo de platina (E_c) e o eletrodo de trabalho (E_T), cujas amostras foram fixadas em um suporte (Figura 4.2(b)) com 0,139 cm^2 de área exposta.

A solução eletrolítica usada foi a solução de 3,5% de NaCl, naturalmente aeradas e na temperatura de 25°C (temperatura ambiente).

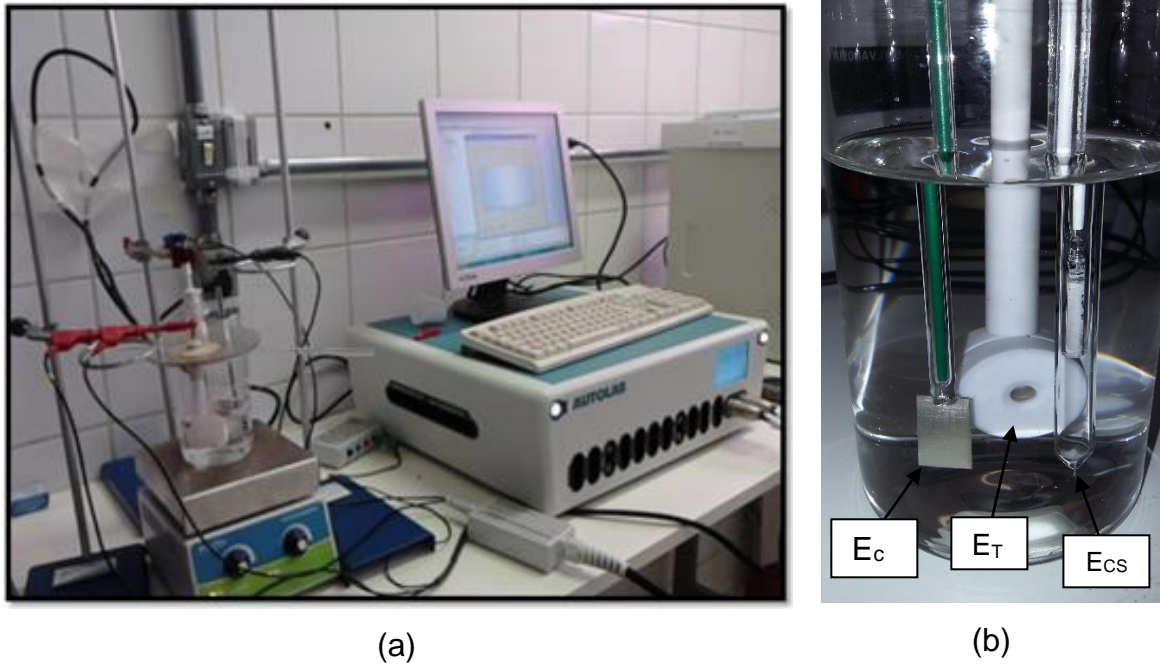


Figura 4.1 - Sistema eletroquímico (a) para a obtenção das curvas de polarização. (b) célula eletroquímica.

Fonte: Do autor.

Os ensaios de corrosão foram iniciados com o potencial de circuito aberto em função do tempo, cujos eletrodos permaneciam na solução eletrolítica durante 1800 segundos. Os ensaios foram realizados em triplicadas.

As curvas de polarização foram obtidas realizando uma varredura contínua, com reversão do sentido quando atingida a densidade de corrente anódica de 10^{-3} A/ cm^2 . A velocidade de varredura foi mantida constante e igual a 1 mV/s.

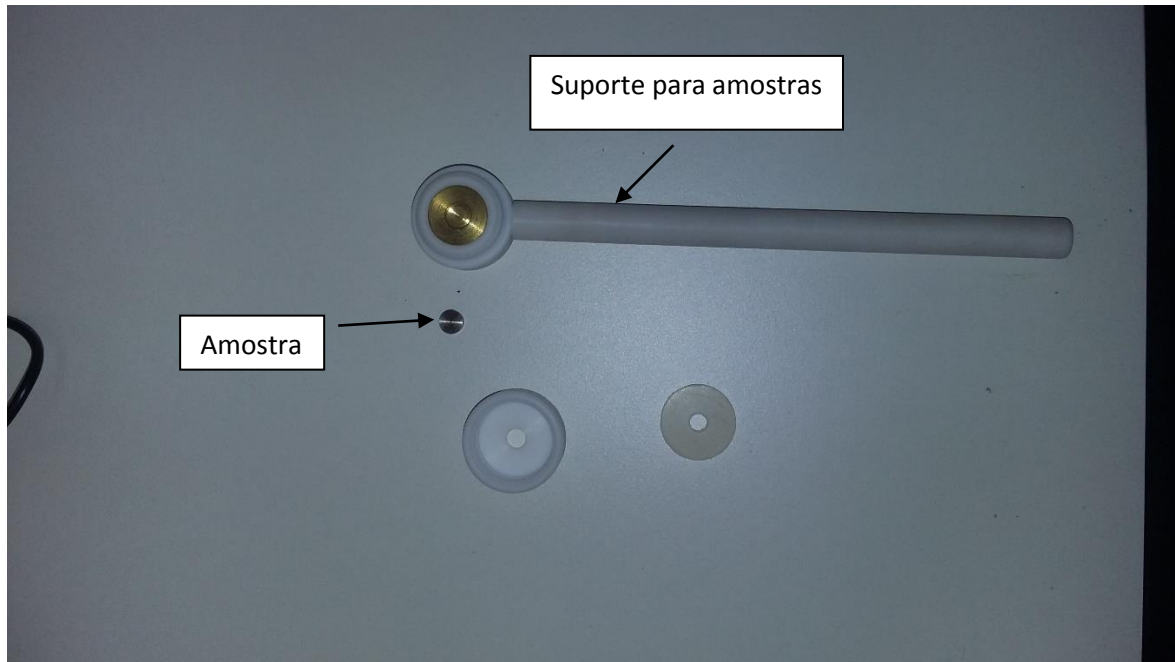


Figura 4.2 - Suporte de amostra usado como eletrodo de trabalho para ensaio.

Fonte: Do autor.

Os principais parâmetros eletroquímicos, como o potencial de proteção, o potencial de pite e o potencial de corrosão, foram determinados através destas curvas pelo método de extrapolação de Tafel e de extrapolação das retas [58, 59]. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, ou seja, a densidade de corrente (i).

4.7.1 – Método de Extrapolação de Tafel.

As informações quantitativas do processo de corrosão podem ser obtidas pelo método de extrapolação de Tafel (“método de inserção”), através das conhecidas curvas de Tafel, como ilustra a Figura 4.3 [58]

A representação gráfica da lei de Tafel [59] é feita numa curva de polarização de potencial *versus* log da densidade de corrente. A vantagem em utilizar a representação da densidade de corrente em escala logarítmica é que, nestas curvas, a parte em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, neste caso, é possível obter o coeficiente de Tafel e a densidade de corrente do equilíbrio pela

interseção das retas com o eixo de $\log(I)$ passando pelo potencial de equilíbrio, E_e , em que se tem $\eta=0$ e $I=I_e$

A extrapolação dos referidos ramos, que culmina com sua interseção, gera um par de valores coordenados, os quais são: o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) do sistema.

O potencial de proteção, E_{prot} , foi obtido diretamente das curvas de polarização, e corresponde ao ponto onde a curva é interceptada após a reversão da varredura do potencial. Para determinação do potencial de corrosão, E_{corr} , e do potencial de pite, E_{pite} , foi utilizado o método da extrapolação de retas.

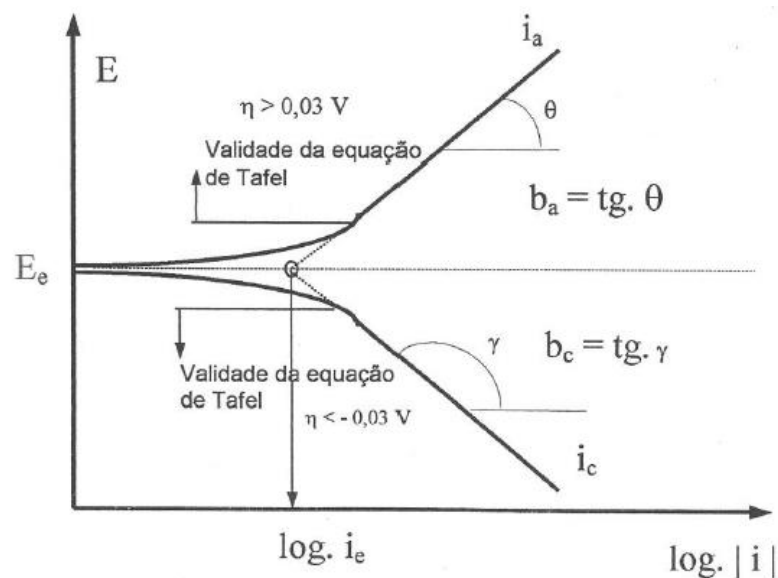


Figura 4.3- Curva de polarização e extrapolação das retas de Tafel.

Fonte:[58]

4.7.2 – Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto (OCP) é determinado pela diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, quando o eletrodo de trabalho é imerso em uma solução eletrolítica, em função do tempo.

No início da indução, a interface metal/solução é caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas, que com o tempo ocorrem processos de transferência de cargas, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do

eletrólito e de outras moléculas presentes no meio, de forma que célula é estabilizada a essas condições. [60]

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados todos os resultados obtidos dos ensaios descritos em materiais e métodos.

5.1 OBTENÇÃO DA LIGA

A Tabela 5.1 mostra a composição química da liga com EMF e o valor do EFE calculado a partir da equação (1), obtida neste trabalho, e foi observado que os teores de Mo, Cu, provenientes do aço inoxidável AISI 304, foram incorporados durante a fusão da liga.

Tabela 5.1 -Composição química da liga inoxidável com EMF (em % peso).

	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Cu	Fe
Elementos de liga	0,06	14,7	4,19	10,24	4,63	0,017	0,02	0,17	0,41	bal
EFE (mJ/m ²)	9,64									

Fonte: Do autor

O baixo valor de EFE obtido da liga com EMF, especificamente abaixo de 16 mJ/m² é o primeiro indicativo que a liga apresenta mecanismo de transformação de fase induzida por deformação, e que as discordâncias parciais de Shockley são favorecidas. [21]

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.2.1 Caracterização Microestrutural da Condição Bruta de Fusão

Para a liga com EMF foram calculados os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} segundo as equações de Schaeffler, DeLong e Hull, com o objetivo de prever as possíveis microestruturas da liga. É esperado que a microestrutura da liga seja monofásica austenítica na temperatura ambiente, como demonstrado pelos gráficos da Figura

3.8. Essa microestrutura fornece bons resultados tanto em termos de recuperação de forma quanto de resistência à corrosão. [20]

A Figura 5.1 mostra a superfície da liga após etapa de polimento, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível observar a presença de ferrita- δ , um grande número de inclusões metálicas e não metálicas, e também de poros. A Figura 5.2 mostra as análises da composição química da liga por EDS, do ponto 1 (matriz) e ponto 2 (inclusão) indicado na Figura 5.1b.

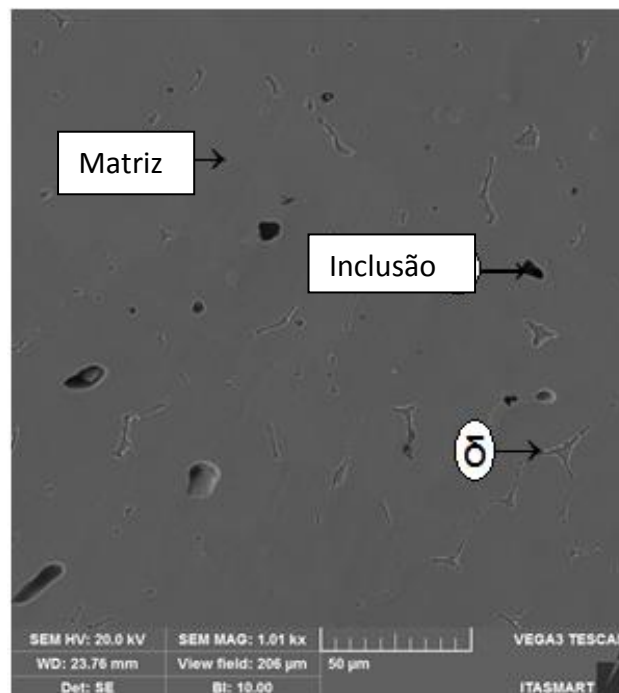


Figura 5.1 - Superfície da liga após o polimento, obtida por microscopia eletrônica de varredura. Vista geral da superfície indicando a presença de poros.

Fonte: Do autor.

A Tabela 5.2 mostra os resultados das análises de Espectro de Energia Dispersiva (EDS) realizadas na superfície polida da liga inoxidável com EMF, ponto 1 análise realizada na matriz e ponto 2, análise realizada na inclusão.

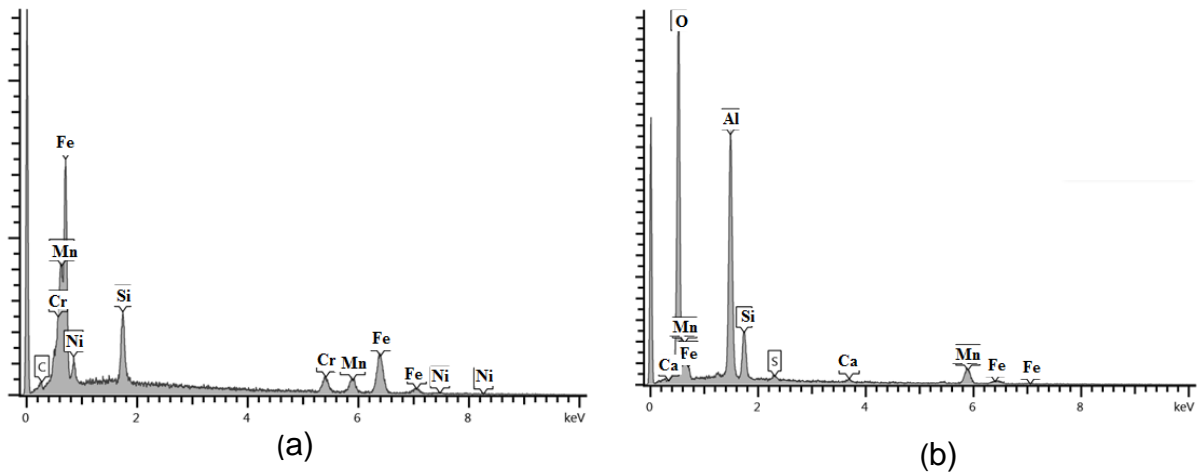


Figura 5.2 - Espectros de microanálise por EDS da superfície polida da liga com EMF em: (a) Na matriz, ponto 1. (b) Na inclusão, ponto 2.
Fonte: Do autor.

Tabela 5.2 - Composição química obtida por EDS (em %peso).

Elemento	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	O	Al	Ca	S
Matriz- (ponto1)	66,5	14,2	4,6	9,5	5,3	-	-	-	-
Inclusão- (ponto2)	5,6	28	5,0	-	-	38,4	21,4	0,9	0,6

Fonte: Do autor

A primeira análise microestrutural da liga com EMF foi avaliada na condição bruta de fusão (BF), onde foi constatado grande nível de inclusões não metálicas, principalmente dos tipos sulfetos e óxidos. As inclusões de sulfetos são, em sua maioria, do tipo sulfeto de manganês (MnS) devido ao elevado teor de Mn da liga.

O enxofre, de que possui baixa solubilidade no aço, tem alta afinidade pelo Mn e forma inclusões com ponto de fusão e estabilidade suficientemente alta para evitar a precipitação em rede na forma de películas entre os espaçamentos interdendríticos, como ocorre no caso de inclusões de sulfeto de ferro (FeS). Estas inclusões possuem baixo ponto de fusão e podem ocasionar trincas à quente durante as etapas do processamento termomecânico do material.[51]

As inclusões de óxidos são provenientes das reações de oxidação do banho metálico durante o processo de fundição em forno de indução sem atmosfera protetora. Além disso, foram observadas inclusões exógenas ricas em alumínio e silício, advindas de arraste de produtos de erosão do material refratário da parede do forno e do molde de areia durante o processo de vazamento da liga.

Normalmente as inclusões não metálicas são indesejáveis do ponto de vista de desempenho mecânico dos materiais metálicos, pois podem afetar significativamente propriedades do material como ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão, vida em fadiga entre outras. O alto nível de inclusões está relacionado ao próprio processo de fundição adotado para o presente trabalho, mas pode ter sido agravado pelas condições locais na hora do vazamento como, por exemplo, deficiência na limpeza do cadinho e/ou temperatura excessiva do metal líquido durante o vazamento.

Após o ataque químico com os reagentes: Glicerégia, Vilella e Behara modificado, foi possível observar as fases presentes na microestrutura na liga com EMF. Uma estrutura típica de um material fundido com a presença das fases: austenita- γ , ferrita- δ , martensita- ϵ , martensita- α' e fase Chi-X, conforme mostram as Figura 5.3 a 5.5. A matriz é formada pela fase austenita- γ , caracterizada por uma superfície lisa, de estrutura CFC (Figuras 5.3a e 5.3b).

Na Figura 5.4, nota-se uma fase mais escura a ferrita- δ precipitada nos espaços interdendríticos da matriz austenítica e ilhas de uma fase clara a Chi-X, distribuídas no interior da matriz e também em regiões interdendríticas. Assim, a solidificação da matriz ocorreu primeiro, rejeitando elementos de baixa solubilidade para os espaços dendríticos, onde posteriormente as fases secundárias se solidificaram.

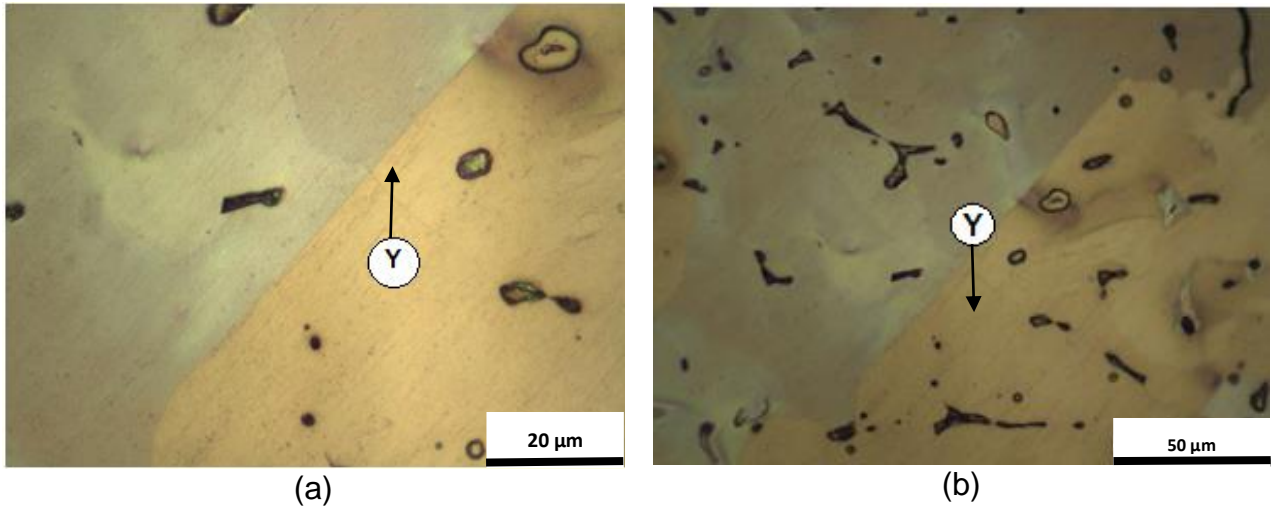


Figura 5.3 - Micrografia obtida por microscopia ótica evidenciando a fase austenítica na condição BF da liga com EMF. Ataque químico com reagente Glicerégia.

Fonte: Do autor.

Ainda é possível observar nas micrografias das Figuras 5.3 e 5.4, que próximo às fases ocorre mudança de coloração em relação à matriz, indicando possível segregação ou empobrecimento de elementos químicos localmente.

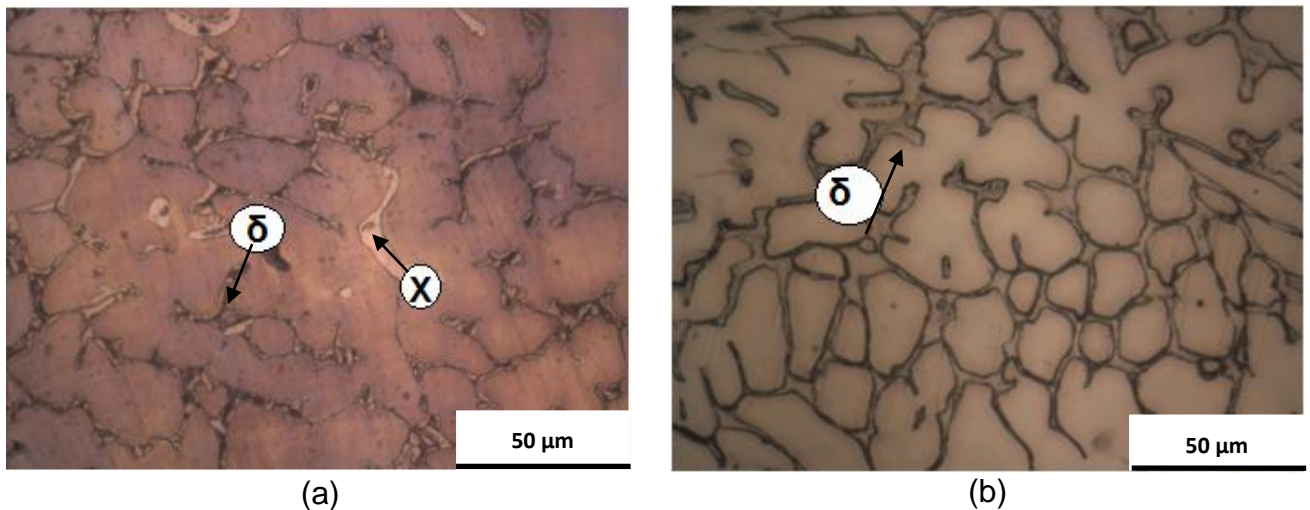


Figura 5.4 - Micrografia obtida por microscopia ótica da liga com EMF. (a) Detalhe mostrando a presença das fases: ferrita- δ e a fase Chi-X. (b) Detalhe mostrando a presença da fase ferrita- δ . Ataque químico com reagente Behara modificado.

Fonte: Do autor.

Na Figura 5.5, é possível observar as fases martensíticas (ϵ e α') em formas de placas. Ambas as fases conferem melhores propriedades mecânicas às ligas, porém quanto ao efeito memória de forma apenas a martensita- ϵ é cristalograficamente reversível. Para a condição BF as placas estão distribuídas dentro dos domínios formados pela ferrita- δ e contornos da austenita.

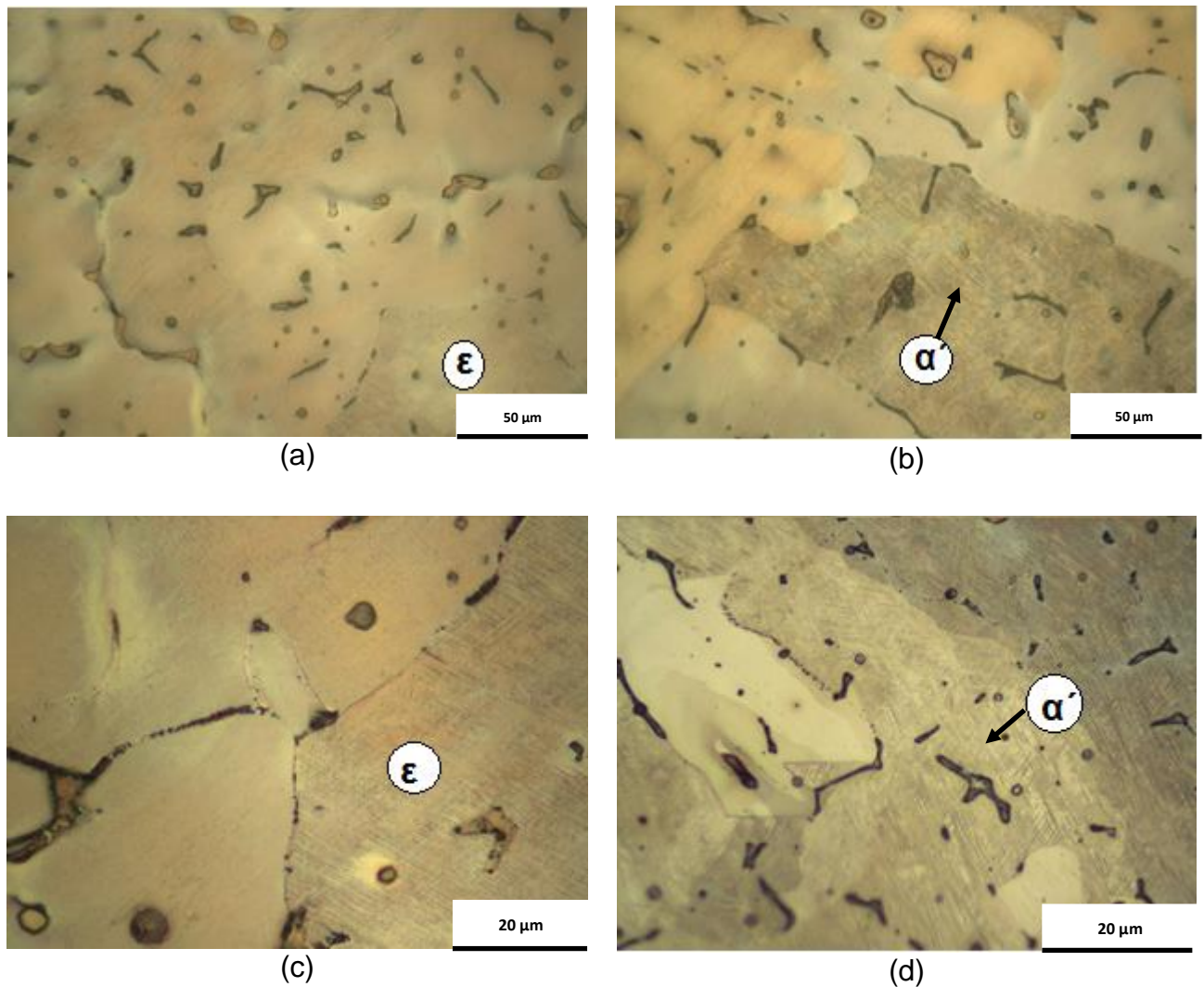


Figura 5.5 - Micrografia obtida por microscopia ótica, evidenciando as fases martensíticas (ϵ e α') em formas de placas. Ataque químico com reagente glicérica.

Fonte: Do autor.

Segundo os diagramas de Cr_{eq} e Ni_{eq} apresentados na Figura 3.8, apenas a fase austenítica seria a esperada para essa liga. Dessa forma não têm validade para

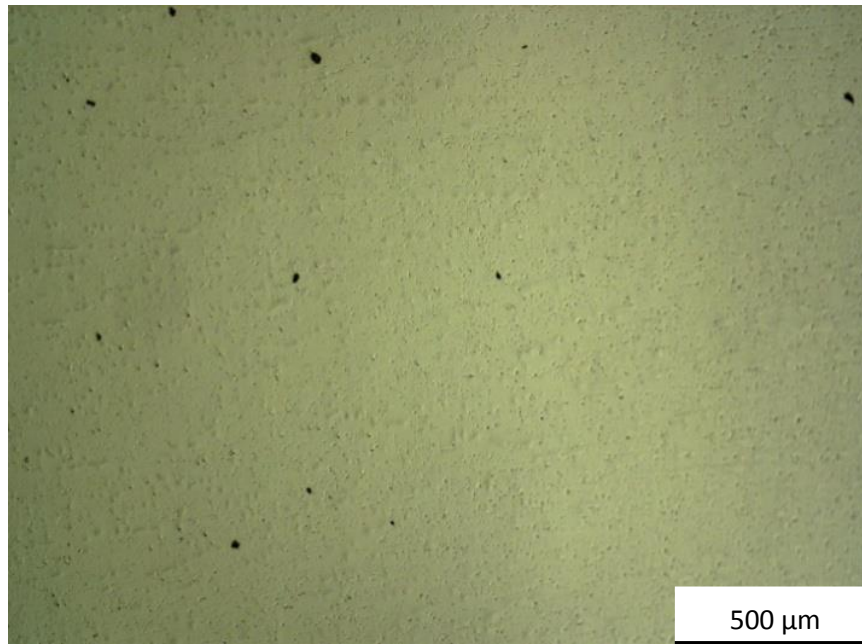
a liga com EMF na condição bruta de fusão, uma vez que é muito difícil prever a sua microestrutura.

Recentemente Peng, H e colaboradores [51] elaboraram uma série de ligas do sistema Fe-15Mn-5,5Si-8,5Cr-5Ni e analisaram a microestrutura das ligas na condição bruta de fusão, e verificaram não ser possível prever o modo de solidificação das ligas por meio das clássicas equações propostas empiricamente e disponíveis na literatura. Os efeitos dos elementos de liga Mn e Si são complexos e em determinadas condições e podem atuar estabilizando outras fases na microestrutura como, por exemplo, a ferrita- δ , fase sigma- σ e fase Chi-X.

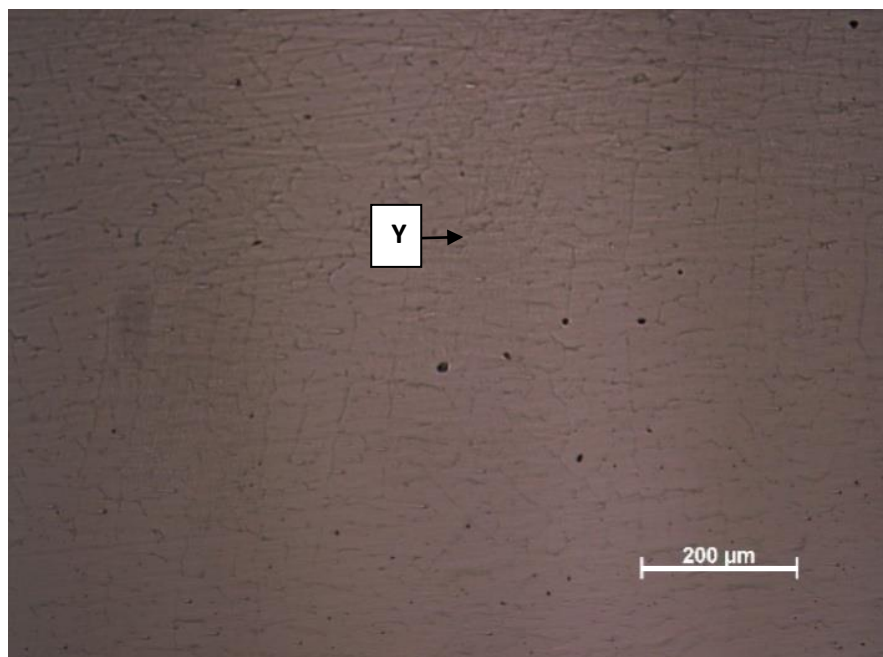
5.2.2 Caracterização Microestrutural da Condição Homogeneizada

A microestrutura da liga com EMF após o tratamento térmico de homogeneização (H) antes e depois do ataque químico está apresentada nas micrografias da Figura 5.6. Observa-se grãos austeníticos, que devido o resfriamento lento favorece a nucleação e o crescimento. Observa-se ainda a presença de inclusões e poros. As fases secundárias presentes na condição BF (ferrita- δ e fase Chi-X) não foram observadas, indicando que houve dissolução e reincorporação dos elementos químicos na matriz austenítica, devido o aquecimento em altas temperaturas.

Não foi observado fases martensíticas, pois devido ao longo tempo aquecimento em altas temperaturas, estas se reverteram para um retículo cúbico de face centrada CFC novamente. Esta condição é energeticamente favorável a formação de novas variantes da martensita, com o deslizamento de discordâncias perfeitas, o que degrada consideravelmente o EMF.



(a)



(b)

Figura 5.6 - Micrografia obtida por microscopia ótica da liga homogeneizada a 1050°C/12h. (a) Superfície da liga após o polimento sem ataque químico. (b) Detalhe mostrando a fase austenita, ataque químico com reagente Behara modificado.

Fonte: Do autor.

5.2.3 Caracterização Microestrutural da Condição Laminada a Quente

A microestrutura do material após a etapa de laminação à quente (LQ) pode ser observada nas Figuras 5.7 e 5.8. É possível observar uma microestrutura refinada, grãos austeníticos recristalizados, com tamanho médio 80 μm (ASTM 4) calculados através do software Quantikov com uma redução significativa no tamanho de grão em relação à condição H.

A fase martensítica não está evidenciada nas micrografias, porém através dos ensaios de microdureza pode-se verificar a presença da respectiva fase. A Figura 5.9 mostra que houve recristalização dinâmica da microestrutura nas condições de processamento termomecânico adotadas para a liga com EMF.

Esta microestrutura refinada fornece bons resultados de memória de forma, pois com grãos menores e mais regiões de contornos, as discordâncias parciais de Shockley são favorecidas, conforme resultados apresentados por Otubo. [8]

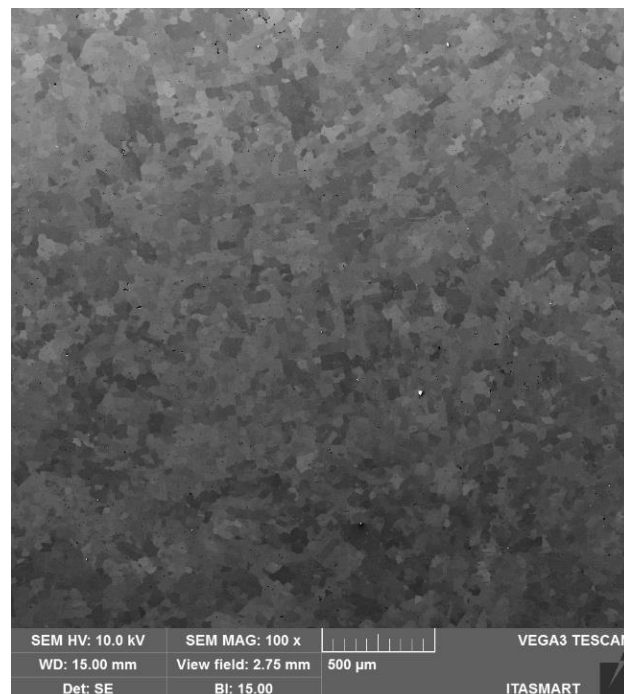
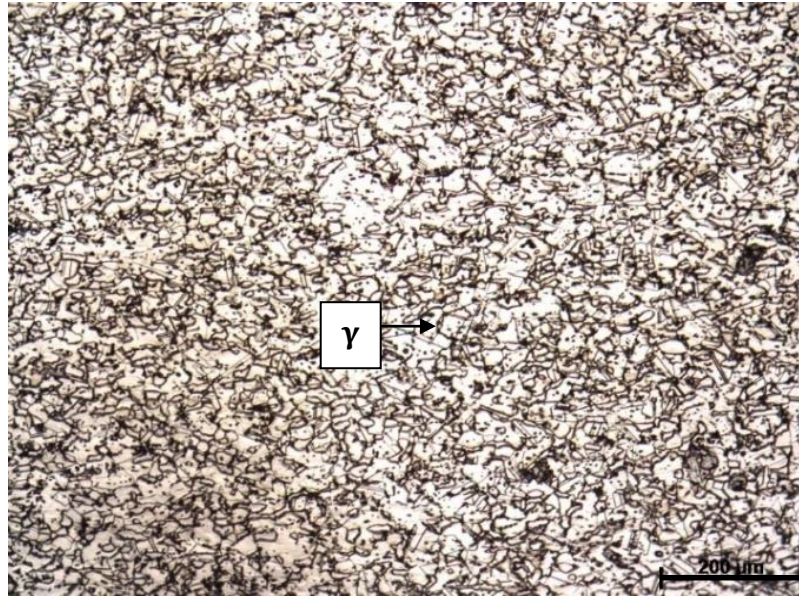


Figura 5.7- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga laminada a a quente. Grãos austeníticos recristalizados. Ataque químico com reagente Vilella.

Fonte: Do autor.



(a)

Figura 5.8 - Micrografia obtida por microscopia ótica. (a) Grãos austeníticos recristalizados com tamanho médio ASTM 4 (80 μm). Ataque químico com reagente Vilella.

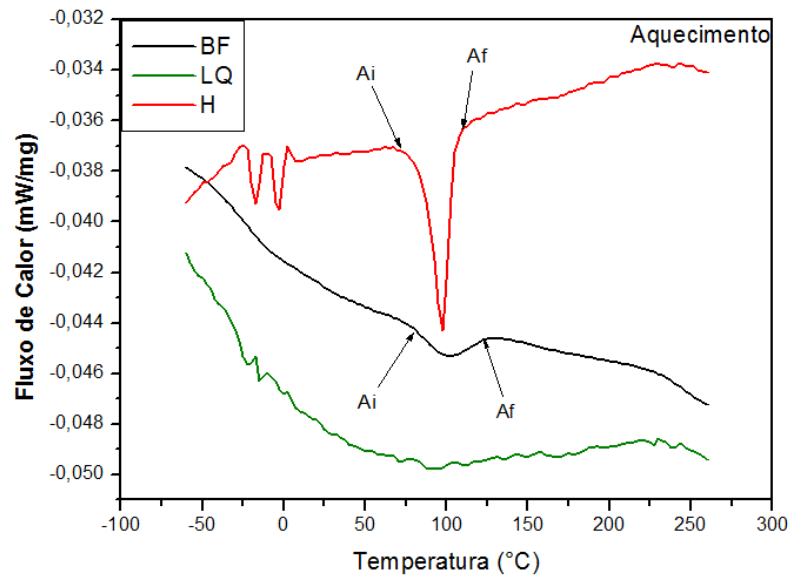
Fonte: Do autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

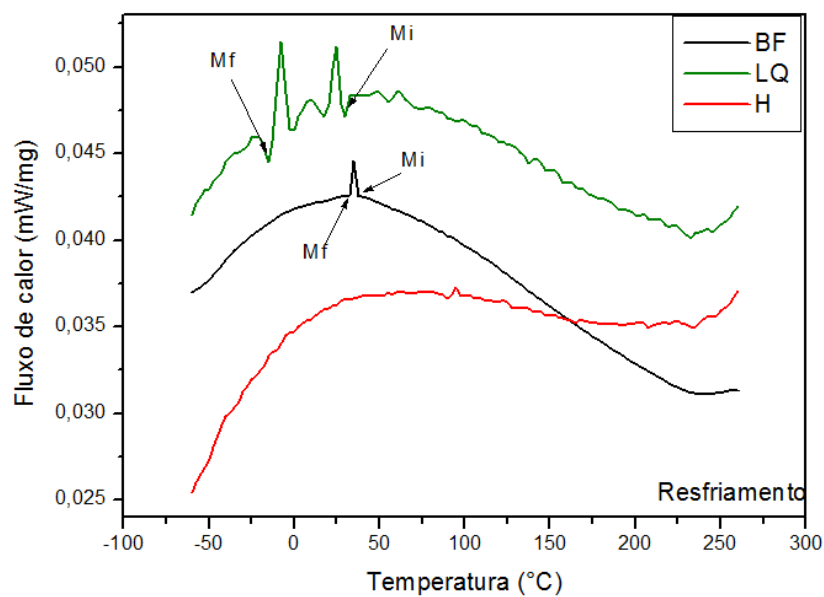
Neste tópico serão abordados os ensaios de DSC/TG para estudos das análises térmicas da liga.

5.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Com dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura(DSC) foi possível determinar as temperaturas de transformações de fases A_i , A_f , M_i , M_f da liga com EMF. Pode-se observar na Figura 5.9 e na Tabela 5.3 que mesmo com grande diferença microestrutural, não há variação significativa nas temperaturas de transformações austeníticas e martensíticas para as diferentes condições. Alguns valores não foram detectados pelo calorímetro, devido à sensibilidade e imprecisão de medição do aparelho.



(a)



(b)

Figura 5.9 - Curvas de DSC para a liga com EMF nas condições bruta fusão, homogeneizada e laminada a quente: (a) aquecimento. (b) resfriamento.

Fonte: Do autor.

Na condição laminada a quente é necessário abaixar a temperatura até $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que se atinja a temperatura M_f e toda martensita ser induzida termicamente, indicando que o material nessa condição ter maior capacidade de formar martensita.

Vale ressaltar que Otubo [8] observou em seu trabalho diferenças significativas nas temperaturas de transformação Af de 207°C para 330°C, em amostras que tiveram a martensita-e induzida pelo resfriamento, em comparação com aquelas em que a transformação é induzida pela deformação (4%). Na Figura 5.10 pode-se observar que durante o aquecimento ocorreu transformação da ferrita em austenita em temperaturas acima de 660 °C.

Tabela 5.3 - Temperaturas de transformação de fase das condições BF, H e LQ da liga com EMF.

Condição	Temperatura (°C)			
	Mi	Mf	Ai	Af
BF	35	30	80	120
H	-	-	75	120
LQ	30	-10	-	-

Fonte: Do autor

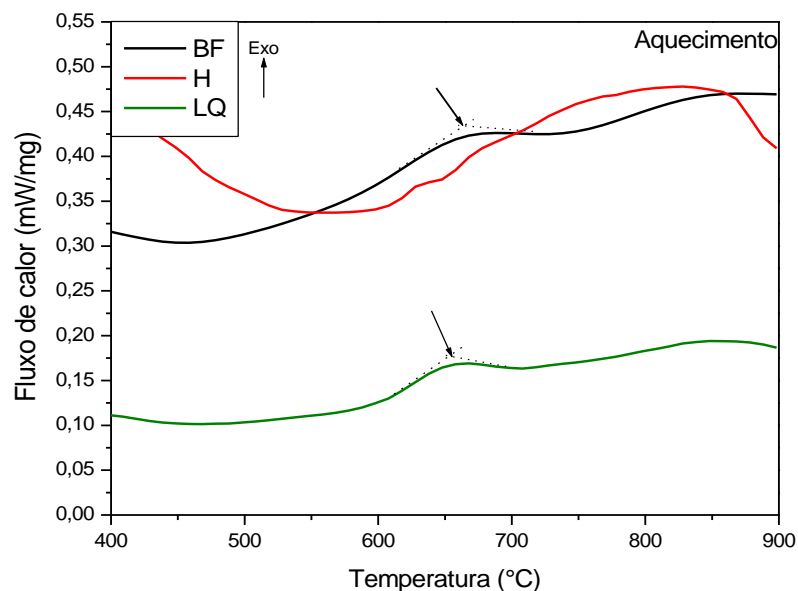


Figura 5.10 - Curvas de DSC para a liga com EMF em ciclos até 900 °C.

Fonte: Do autor.

5.3.2 TERMOGRAVIMETRIA

Nos ensaios de termogravimetria (TG) para a liga com EMF, pode-se entender o seu comportamento durante aquecimentos e sua resistência a oxidação, mostrado na Figura 5.11 através das curvas de TG para as diferentes condições. Todas as condições apresentaram ganhos de massa durante o aquecimento. A condição BF apresentou o pior desempenho e a condição homogeneizada apresentou um melhor desempenho de resistência à oxidação quando comparado com as demais condições. A condição LQ com estrutura mais refinada em comparação com a H apresenta uma grande região de contornos de grãos que servem como sítios ativos que favorecem a oxidação. Analogamente a condição H apresenta menor ganho de massa por ter menos sítios ativos. Pode-se observar que até a temperatura de aproximadamente 600°C a condição homogeneizada apresentou ganhos de 2% de massa, acima dessa temperatura até aproximadamente 900 °C, os ganhos chegam a aproximadamente 7%. Rui Ma et. al. observaram que ligas do sistema Fe-14,29Mn-5,57Si-8,23Cr-4,96Ni durante a oxidação obedecem uma curva parabólica e que os óxidos formados são compostos de Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . [53]

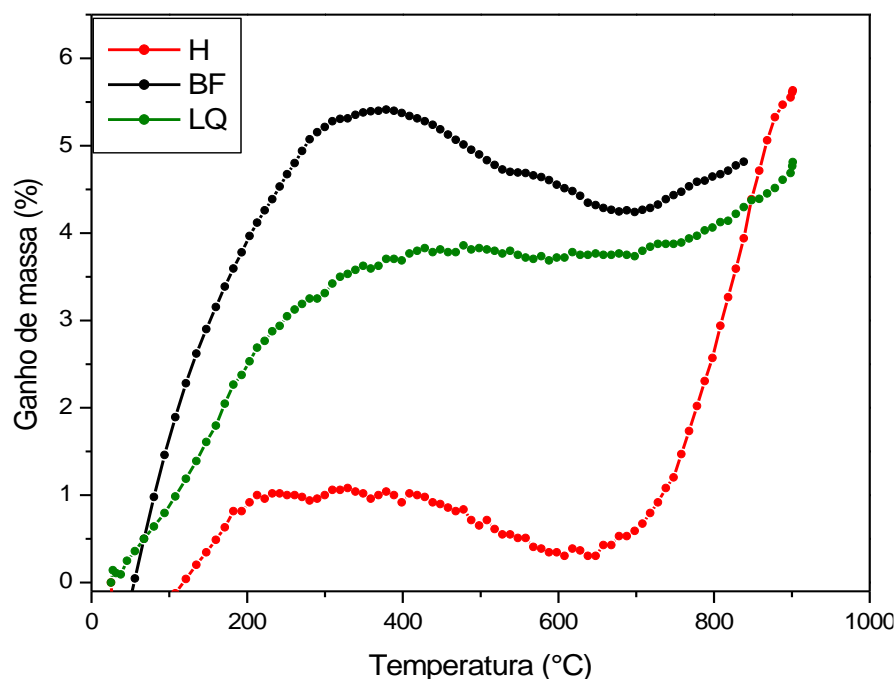


Figura 5.11 - Curvas de TG para a liga com EMF nas condições BF, H e LQ. Fonte: Do autor.

5.4 DIFRAÇÕES DE RAIOS-X

Os ensaios de difrações de Raios-X foram realizados com as amostras após terem sido oxidadas. Os difratogramas obtidos estão apresentados na, Figura 5.12. Foi possível determinar a presença das fases austenita e martensita para as condições BF, LQ e H e dados estão na Tabela 5.4.

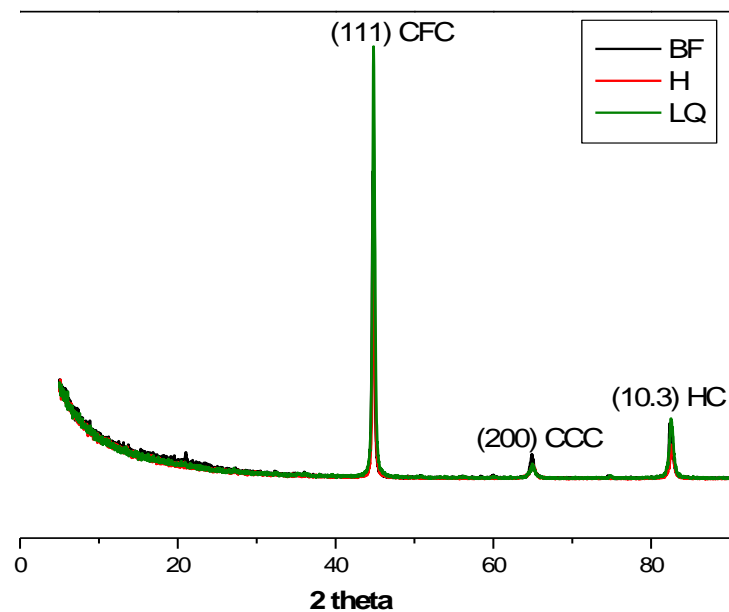


Figura 5.12 - Espectros de difração de Raios X para a liga com EMF nas condições. Fonte: Do autor.

Tabela 5.4 - Estruturas, planos e ângulo de Bragg obtidos pelos difratogramas das condições Bf, H e LQ da liga com EMF.

Estrutura	hkl	2θ
CFC	111	44,7
CCC	200	64,8
HC	10.3	82,4

Fonte: Do autor

5.5 MICRODUREZA

Os valores das medidas de microdureza realizadas nas amostras nas condições BF, H e LQ encontram-se nas Tabelas 5.5. Observa-se que a fase mais dura é a martensítica e a fase menor dureza é a ferrita- δ . Após o tratamento de homogeneização, condição H, apresenta grãos austeníticos grosseiros com dureza de 165 HV, valor abaixo da condição BF.

Na condição LQ a fase com maior valor de microdureza é a martensita- ϵ com valor de 300 HV. Essa condição apresenta uma microestrutura mais refinada e por isso um aumento nos valores de microdureza das fases.

Tabela 5.5 - Microdureza das fases presentes na liga com EMF nas condições BF, H e LQ

Fases	Microdureza (HV)		
	BF	H	LQ
γ	200 \pm 20	165 \pm 15	260 \pm 20
δ	65 \pm 10	-	-
ϵ	250 \pm 20	-	300 \pm 20
α'	260 \pm 20	-	-

Fonte: Do autor

5.6 FERRITOSCOPIA

Nas análises de ferritoscopia das diferentes condições da liga com EMF, observou-se uma variação na fração de magnetismo com os tratamentos termomecânicos. Na condição LQ foi determinado 8,16%, seguida pela condição BF com 4,24% e por fim a condição H com 2,43%.

5.7 ENSAIO POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM NaCl 3,5%

A Figura 5.13 mostra as curvas do potencial de circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo em solução de NaCl 3,5% para as diferentes condições BF, H, LQ, da liga com EMF. E observa-se uma diferença significativa no potencial de circuito aberto entre as condições H e LQ quando comparadas com a condição BF.

Na condição BF nos momentos iniciais tem potencial aproximadamente de -240 mV e com o passar do tempo tende a cair atingindo potenciais mais ativos. Já as condições H e LQ, inicialmente possuem potenciais com valores próximos de -345 mV-365 mV, respectivamente, com o passar do tempo atingem potenciais mais nobres, com valores próximos de -280 mV e -281 mV respectivamente.

A direção da mudança de potencial é determinada pela forma como o metal interage ao entrar em contato com o eletrólito. O aumento do potencial de circuito aberto indica que essas ligas tendem a formar filmes passivos, uma película protetora contra o meio corrosivo, enquanto que a diminuição do potencial indica corrosão. [54, 55]

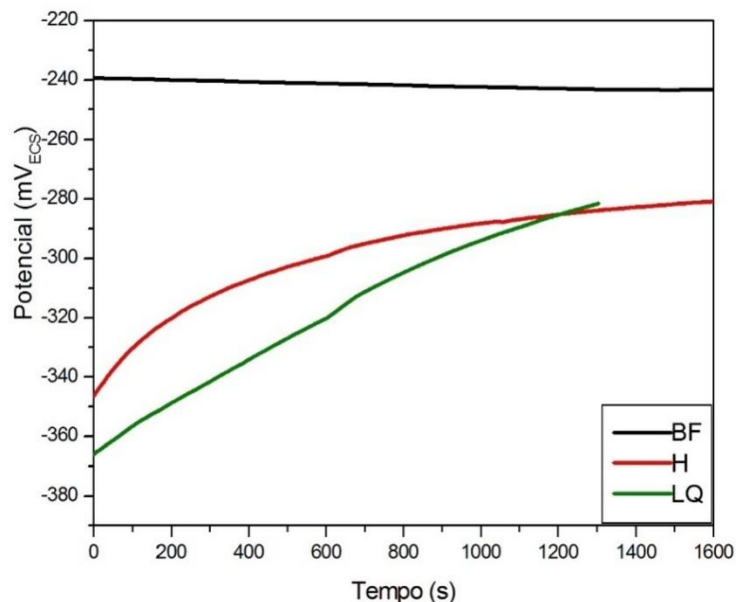


Figura 5.13 - Curvas do potencial de circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo em NaCl 3,5%, para a liga com EMF, nas condições BF, H e LQ.

Fonte: Do autor.

A Figura 5.14 exibe as curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl 3,5% nas diferentes condições BF, H, LQ, da liga com EMF, e a Tabela 5.6 apresenta os principais parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}) e potencial de proteção (E_{prot}), obtidos a partir das curvas de polarização.

Observa-se que todas as curvas apresentaram um padrão típico de curva de polarização para aços inoxidáveis em ambientes contendo íons de cloro. Observa-se que a liga com EMF, nas condições BF, H e LQ não apresentaram uma região passiva bem definida, dificultando a determinação do potencial de pite. Os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}), para as condições BF, LQ e H são menores que a do aço inoxidável AISI 304 [37] no mesmo meio, indicando que as ligas com EMF deste trabalho são menos resistentes à corrosão.

Observa-se que para a condição LQ, que a curva de polarização apresentou duas regiões passivas não nítidas, podendo estar ocorrendo dois mecanismos de corrosão. E o valor do potencial de pite (E_{pite}) obtido foi 561,1 mV, superior aos das BF e H da liga com EMF.

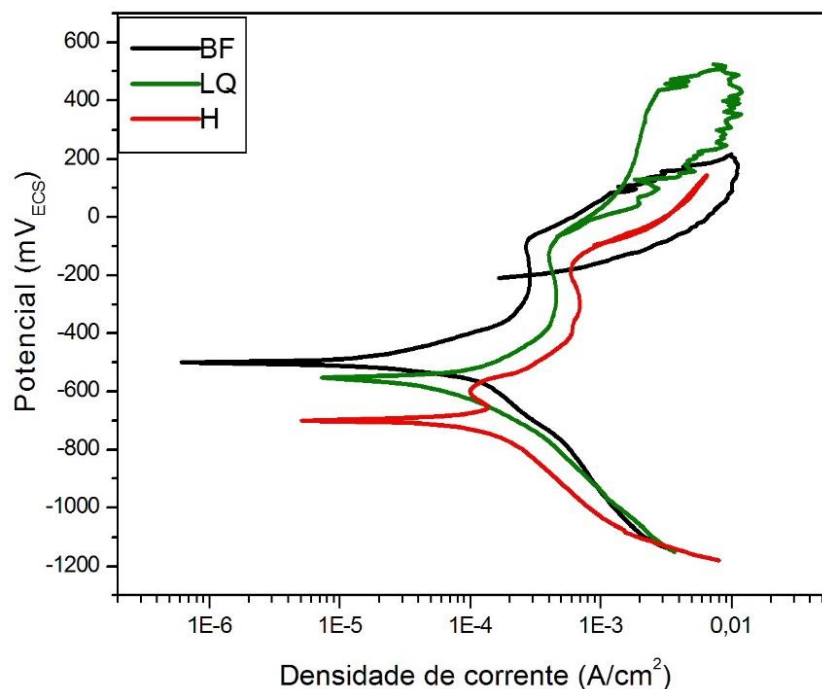


Figura 5.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5%, para a liga com EMF, nas condições BF, H e LQ.

Fonte: Do autor.

Tabela 5.6 - Parâmetros eletroquímicos para a liga com EMF nas condições BF, H e LQ em NaCl 3,5%.

Condição	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{pite} (mV _{ECS})	E_{prot} (mV _{ECS})
BF	$-445,4 \pm 69,4$	$-104,1 \pm 54,7$	$-238,8 \pm 29,5$
LQ	$-543,8 \pm 4,9$	$561,1 \pm 27,4$	$77,8 \pm 20,8$
H	$-694,2 \pm 2,5$	$-113,5 \pm 23$	$140,6 \pm 43,4$
SS304*	-283	375,4	-

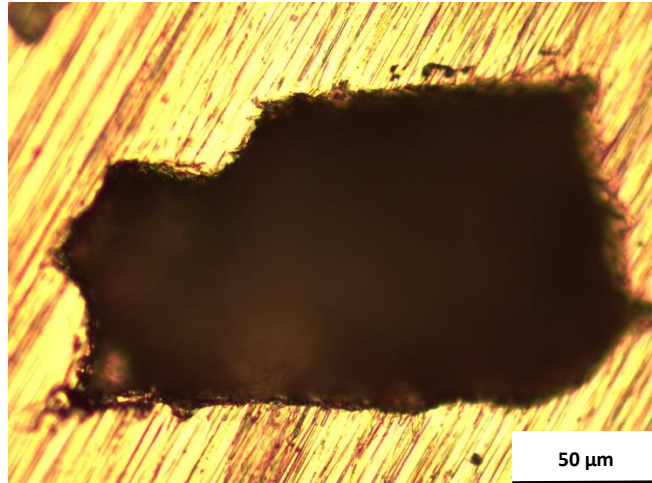
*Referência[37]

O potencial de proteção é o ponto no qual a curva é interceptada após a reversão da varredura, e indica o potencial abaixo do qual os pites formados sofrem passivação, isto é, os pites tornam-se inativos, e entre os potenciais de pite (E_{pite}) e de proteção (E_{prot}) ocorre apenas o crescimento de pites já formados. As condições LQ e H possuem valores nobres de E_{prot} de 77,8 mV e 140,6 mV, respectivamente.

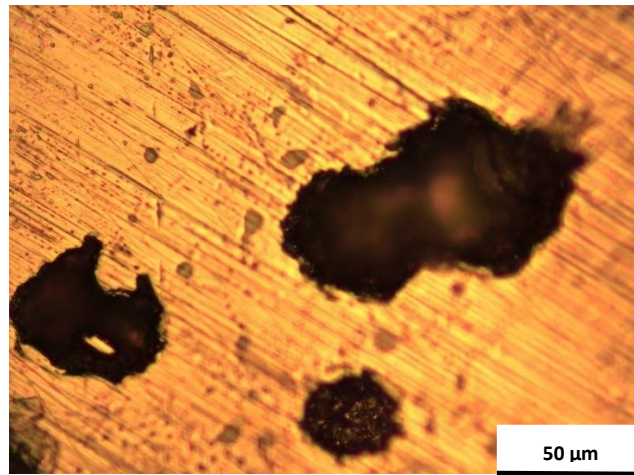
DELLA ROVERE [37], observou que ligas inoxidáveis com EMF em solução de NaCl 3,5%, apresentam o E_{corr} menor que o do aço inoxidável AISI 304, sugerindo que essas ligas são mais ativas que o AISI 304 em virtude dos teores de Cr e Mn, que deslocam o E_{corr} da liga com EMF, para potenciais mais ativos.

O teor de manganês é responsável pela passividade limitada das ligas com EMF, pois quanto maior for este teor, maior serão as quantidades e os tamanhos das inclusões de sulfetos e óxidos contendo Mn, que atuam como sítios preferenciais para a nucleação da corrosão por pite. [57]

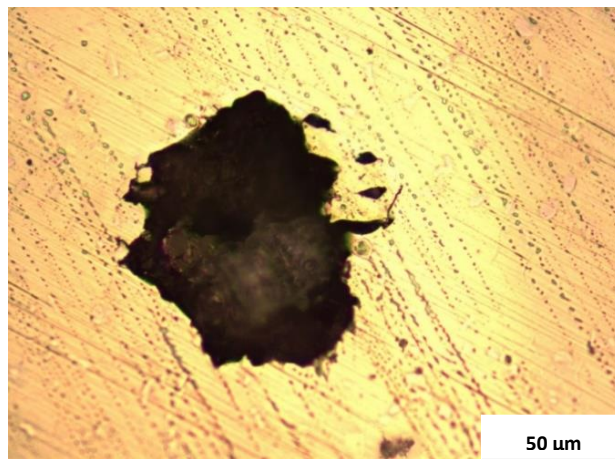
A Figura 5.15 mostra os pites após ensaio de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% da liga com EMF, para as condições BF, H, LQ. Vale ressaltar que todas as condições apresentaram este tipo de corrosão localizada, porém pode-se observar na condição BF o diâmetro do pite é valor maior, justificando um comportamento mais ativo em comparação com as demais condições.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.15 - Imagem do pite após ensaio de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% da liga com EMF. (a) Na condição BF. (b) Na condição H. (c) Na condição LQ.
Fonte:Do autor.

6 CONCLUSÕES

Foi obtida experimentalmente uma liga Fe-14,7Mn-4,2Si-10,2Cr-4,6Ni pela técnica de fundição em forno sem atmosfera controlada e sucateando a matéria prima. Os resultados dos ensaios adotados ao longo do trabalho foram reprodutivos e satisfatórios para as diferentes condições de tratamentos termomecânicos adotados.

O tratamento térmico de homogeneização eliminou algumas fases secundárias e também aumentou o grão austenítico. Após a etapa de laminação a quente, o material apresentou grãos austeníticos recristalizados com tamanho médio ASTM 4 e fase martensítica. A amostra na condição laminada a quente apresentou maiores valores de microdureza, provando que o mesmo está diretamente ligado a sua microestrutura refinada.

As temperaturas de transformações de fases M_i , M_f , A_i , A_f , e da ferrita delta não tiveram variação significativa nas amostras em diferentes condições. A condição homogeneizada apresentou melhor resistência a oxidação do que as demais condições. As ligas com EMF não apresentam boa resistência a corrosão em meios contendo cloretos, com regiões passivas não muito bem definidas. A condição LQ apresentou duas regiões de passivação e teve seu potencial de pite elevado a valores nobres. Após os ensaios todas as condições da liga estudada apresentaram corrosão por pite.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de ensaios de efeito de memória de forma e de corrosão em ligas com adição de novos elementos de liga como Cobalto e Titânio.

Dar sequência na produção de ligas com EMF com rotas alternativas para reduzir os custos no produto final e viabilizar a produção.

Verificar o desempenho destas ligas em diferentes ambientes oxidantes/corrosivos para melhor entender o desempenho de ligas deste sistema e sua respectiva resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

1. OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, INOX'94, 1994. São Paulo, **Anais...** p.131-136.
2. SATO, A.; CHISHIMA, E.; SOMA, K.; MORI, T. Shape memory effect $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v.30, p.1177-1183, 1982.
3. CHANG, L.C.; READ, T.A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals – The Gold-Cadmium beta phase. **Transactions AIME**, v.191, p.47-52, 1951.
4. BUEHLER, W.H.; GILFRICH, J.V.; WILEY, R.C. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. **Journal of Applied Physics**, v.34, p.1475–7, 1963.
5. SATO, A.; CHISHIMA, E.; SOMA, K.; MORI, T. Shape memory effect $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v.30, 1982.
6. OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, INOX'94, v.4. São Paulo, 1994. **Anais...** p.131-136.
7. MARUYAMA, T.; KURITA, T.; KOZAKI, S.; ANDOU, K; FARJAMI, S.; KUBO, H. Innovation in producing crane rail fishplate using Fe-Mn-Si-Cr-Ni based shape memory alloy. **Materials Science and Technology**, v.24, n.8, p.908-912, 2008.
8. YANG, J. H.; CHEN, H.; WAYMAN, C. M. Development of iron based on shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformation: Part 1, Shape memory behavior. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.23, p.1431-1437, 1992.
9. OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
10. CHRISTIAN, J. W; 1975, **The theory of transformations in metals and alloys**, 2nd ed., Pergamon Press, Parte 1, Capítulo 1.
11. MARDER, A.R. e KRAUSS, G. Hardenability concepts with applications to steels. **Transactions AIME**, p.238, 1978
12. KRAUSS, G. Steels: processing, structure and performance. **Materials Park: ASM International**, 2005.

13. VERHOEVEN, J. D; “**Martensitic Transformation**”. Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley e Sons, New York, Capítulo 13, 1975.
14. NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. Editado por Morris E. Fine, M. Meschi, C. M. Wayman. 1ªed. New York: Academic Press, 1978.
15. OTUBO, J.; MEI, P. R.; KOSHIMIZU, S.; SHINOHARA, A. H.; SUZUKI, C. K. Relations between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in Fe based stainless steel shape memory alloys. **Materials Science e Engineering A**, v.273, p.533-537, 1999.
16. CALLISTER, W D. JR. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 4ª ed., John Wiley e Sons, New York, pp.38, 119, 1997.
17. GU, Q.; HUMBEECK, J. V.; DELAY, L. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. **Journal de Physique 4**, Coloque C3, n.4, p.135-144, 1994.
18. NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. Editado por Morris E. Fine, M. Meschi, C. M. Wayman. New York: Academic Press, 1978.
19. HUIJUN, L.; DUNNE, D.; KENNON, N,. Factors influencing shape memory effect and phase transformation behavior of Fe-Mn-Si based shape memory alloys. **Materials Science e Engineering A**, v.273, .517-523, 1999.
20. MAJI, B.C.; KRISHNAN, M. The effect of microstructure on the shape recovery of a Fe-Mn-Si-Cr-Ni stainless steel shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v.48, p.289-294, 2003.
21. PUKASIEWICZ, A. G. M. **Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Si-Cr-Ni resistentes à cavitação depositadas por aspersão ASP**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia –PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
22. PADILHA, A. F.; Siciliano Jr., F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: ABM, 1996.
23. LI, J. C.;ZHENG, W.; JIANG, Q. Stacking fault energy of iron-base shape memory alloys. **Materials Letters**, v. 38, p. 275-277, 1999.
24. LI, J.C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Composition design of iron-base shape memory alloys. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p.857-858, 1999.
25. CALLISTER, Q. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7. Ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2008

26. GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001
27. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus, 198-.
28. FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1987.
29. GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
30. LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. 2007. 110f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
31. STROBEL, F. E. **Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico CA6NM em meio marinho sintético**. 2005. 102f. Dissertação(Mestrado)-Universidade São Francisco, Itatiba, 2005.
32. VALERIANO, L. C. **Influência da precipitação de fases secundárias na resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32520**. 2012, 100f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
33. MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. Effect of aging on impact properties of A890 Grade 1C super duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 162-166, 2008.
34. MIRANDA, M. **Aspectos metalúrgicos e de corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32750 solubilizado**. 59f. Monografia(Graduação)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
35. WEN, Y. et al. A novel training-free cast Fe-18Mn-5.5Si-9,5Cr-4Ni shape memory alloy with lathy delta ferrite. **Scripta materialia**, v.62, p.55-58, 2010.
36. DELLA ROVERE, C. A. et. Al. Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v.133, p.668-673, 2012.
37. DELLA ROVERE, C. A. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito memória de forma**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
38. LI, J. C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Shape memory effects in a Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni alloy for joining pipe. **ISIJ International**, v.40, p.1124-1126, 2000.

39. MARUYAMA, T.; KURITA, T.; KOZAKI, S.; ANDOU, K.; FARJAMI, S.; KUBO, H. Innovation in producing crane rail fishplate using Fe-Mn-Si-Cr based shape memory alloy. **Materials Science and Technology**, v.24, n.8, p.908-912, 2008.
40. OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
41. LI, J. C; ZHAO, M.; JIANG, Q. Alloy design of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape-memory alloys related to stacking-fault energy. **Metallurgical and Materias Transactions A**, v.31, p. 581-584, 2000.
42. SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2^a ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons. 1996.
43. MASUYA, T. et al. Grain size effect on the microstructure of deformed Fe-Mn-Si based shape memory alloys. **Materials Science Forum 327/328**, p.267-270, 2000.
44. STANFORD, N.; DUNNE, D.p.; MONAGHAN, B.J. Austenite stability in Fe-Mn-Si based shape memory alloys. **Journal of alloys and Compounds v. 430**, p. 107-115, 2007.
45. WEN, Y. et al. Principle and realization of improving shape memory effect in Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy through aligned precipitations of second-phase particles. **Acta Materialia**, v.55, p.6526-6534, 2007.
46. WEN, Y. et al. Remarkable improvement of shape memory effect in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C alloy through controlling precipitation direction of Cr₂₃C₆. **Materials Science and Engineering A**, v.474, p. 60-63, 2008.
47. WEN, Y. et al. A novel training-free cast Fe-18Mn-5.5Si-9.5Cr-4Ni shape memory alloy with lathy delta ferrite. **Scripta Materialia**, v.62, p. 55-58, 2010.
48. ZHANG, W. et al. Remarkable improvement of recovery stress of Fe-Mn-Si shape memory alloy fabricated by equal channel angular pressing. **Materials Science e Engineering A**, v.454-455, p. 19-23, 2007.
49. STANFORD, N. E.; DUNNE, D. P. Optimization of alloy designed and hot rolling conditions for shape memory in Fe-Mn-Si based alloys. **ISIJ International**, v.46, n. 11, p. 1703-1711, 2006.
50. COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns/ Hubertus Colpaert**; revisão técnica Andre Luiz V. da Costa e Silva, 4^a edição, Blucher, SP, 2008.

51. PENG, H.; WEN, Y.; DU, Y.; YU, Q.; YANG, Q. Effect of manganese on microstructures and solidification modes of cast Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 5, p. 1137-1143, 2013.
52. SIMON, R.; DELLA ROVERE, C. A.; GIORDANO, E. J.; KURI, S. E. Elaboration and microstructural characterization of a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steel with low Mn content. In: XII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). Campos do Jordão –SP. **Anais...** Setembro 2013.
53. MA, R.; PENG, H.; WEN, Y.; ZHANG, L. Oxidation behavior of an austenitic stainless FeMnSiCrNi shape memory alloy. **Corrosion Science**, 2013
54. MAJI, B. C.; DAS, C. M.; KRISHNAN, M.; RAY, R. K. The corrosion behavior of Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.48, p. 937-949, 2006.
55. TAIT, W. S.; Na introduction to eletrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Racine: Pair O Docs Publications, 1994.
56. SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York, John Wiley e Sons Inc., 1979, 282p.
57. PARK, K.; KWON, H. Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe-18Cr alloys. **Electrochimia Acta**, v. 55, p. 3421-3427, 2010.
58. MENUCCI, M.M; **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA50 usado como armadura de estruturas de concreto**. 2006. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
59. GENTIL, V. **Corrosão**, 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
60. SOUZA, A. R. et al. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensaio de Eletroquímica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32, 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Química, 2009