

LIGAS FERROSAS DE BAIXO CUSTO PARA SUBSTITUIÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS¹

Artur Mariano de Sousa Malafaia²

Marcelo Tadeu Milan³

Marcelo Falcão de Oliveira⁴

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo de ligas ferrosas de custo mais baixo que um aço inoxidável fundido ASTM-A297 grau HH, baseadas nas análises de custos da carga metálica utilizada em cada uma das ligas. Ligas com composição base aproximadas de Fe-15Si, Fe-5Si-5Cr e Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni foram testadas em ensaios mecânicos e ensaios de oxidação cíclica. Nos ensaios mecânicos - impacto e tração a temperatura ambiente e tração à quente - a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni se mostrou mais resistente e tenaz, inclusive que o aço inoxidável. Por outro lado, as ligas Fe-15Si e Fe-5Si-5Cr apresentaram fragilidade em impacto, e somente a liga Fe-5Si-5Cr apresentou resistência mecânica compatível ao aço inoxidável. Em oxidação cíclica o aço HH, ensaiado a 800°C e 900°C, apresentou perda de massa, devido a destacamento de óxidos. A liga com alto teor de Mn teve a maior taxa de ganho de massa inicial nas temperaturas de 800°C e 900°C, mas apesar disso apresentou tendência de estabilização de ganho de massa. A liga Fe-15Si foi ensaiada somente a 800°C e apresentou ganho de massa, porém com tendência de estabilização. E a liga Fe-5Si-5Cr obteve resultados melhores que a liga com alto Mn nas temperaturas de 800°C e 900°C, apresentando taxa de ganho de massa inicial menor e estabilidade maior, porém a 1.000°C a tendência se inverteu. A 1000°C também foi observada a perda de massa por destacamento para as duas ligas.

Palavras-chave: Ligas ferrosas de baixo custo; Oxidação cíclica; Alta temperatura; Propriedades mecânicas.

LOW-COST FERROUS ALLOYS TO REPLACE STAINLESS STEEL IN HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS

Abstract

The aim of this study was evaluate ferrous alloys cheaper than the ASTM-A297 - HH grade stainless steel, based on the metallic charge costs analysis for each alloy. Alloys with compositions near of Fe-15Si, Fe-5Si-5Cr and Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni were evaluated in mechanical and cyclic oxidation tests. In the mechanical tests - impact and tensile (room temperature and high temperature) - the Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy achieved the higher resistance and toughness, even better the stainless steel. On the other hand, Fe-15Si and Fe-5Si-5Cr alloys, presented brittleness in the impact tests and, only the Fe-5Si-5Cr alloy presented mechanical resistance similar to the stainless steel. Under cyclic oxidation, the HH stainless steel tested at 800 and 900 °C presented mass loss, due to the oxide spallation. The alloy with high Mn content had the highest initial rate of mass gain, at 800 and 900 °C, but showed tendency to stabilization of the mass gain. The Fe-15Si alloy was tested only at 800 °C and presented mass gain with a good tendency of stabilization. And the Fe-5Si-5Cr alloy obtained the better results than the high Mn content alloy at 800 and 900 °C, presenting lower initial rate of mass gain and higher stability, however at 1000 °C the tendency was reversed. At 1000 °C it was also noted mass loss by oxide spallation for both alloys.

Key words: Low cost-ferrous alloys; Cyclic oxidation; High temperature; Mechanical properties.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutorando, Depto. de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

³ Doutor, Materials Institute of Brazil.

⁴ Doutor, Depto. de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

1 INTRODUÇÃO

A busca de uma ótima relação custo-benefício é objetivo constante das indústrias em geral. Estudos para a substituição de aços inoxidáveis por materiais que possuem menor custo são frequentes, pois os aços inoxidáveis muitas vezes possuem boas propriedades tanto em oxidação/corrosão quanto em tenacidade e resistência mecânica, e em alguns casos são necessárias boas propriedades apenas na solicitação que é exigência principal da aplicação.

A motivação do presente estudo surgiu de uma análise de falha feita em um componente de indústria metalúrgica,⁽¹⁾ que gerou o estudo de ligas Fe-Al e Fe-Si para possível substituição do aço ASTM A-297-grau HH.⁽²⁾ Porém, a fragilidade da liga Fe-15Si, já comentada na literatura⁽³⁾ e a dificuldade de fundição da liga FeAl, devido a alta reatividade do Al com o oxigênio,⁽⁴⁾ levaram os estudos do grupo a acrescentar duas ligas ao estudo, Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni, buscando melhor resistência mecânica e respeitando a exigência de menor custo que o aço inoxidável. As ligas Fe-5Si-5Cr, com a diminuição do teor de Si e alto teor de Cr, não encontram similares na literatura, pois mais comumente se utiliza um pequeno teor de um dos elementos, Si ou Cr, para estabilizar a camada de óxido protetora formada pelo outro elemento, presente em maior quantidade.^(5,6) No caso das ligas contendo alto teor de Mn, foram baseadas em composições de ligas com memória de forma, que apresentam boa resistência mecânica,⁽⁷⁾ porém, o Mn devido a sua avidez por oxigênio, apresenta oxidação mais elevada em altas temperaturas, comprometendo as propriedades de oxidação.⁽⁸⁾

O objetivo do presente estudo foi comparar as ligas propostas com o aço inoxidável ASTM A297- grau HH nas propriedades de resistência à tração (temperatura ambiente e à quente), resistência ao impacto e resistência à oxidação (entre 800°C e 1.000°C). Além disso, comparar o custo da matéria-prima utilizada para todas as ligas, dando alternativas de custo menor para substituição do aço inoxidável HH.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas foram produzidas por rota de fundição no Departamento de Engenharia de Materiais-EESC-USP, com exceção do aço inoxidável, também fundido, porém adquirido no mercado. A Tabela 1 mostra a composição química nominal das ligas estudadas (% em peso). Para as ligas Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni, os teores de V e Nb, respectivamente, foram calculados para a formação de carbeto, evitando a formação de carbeto de Cr e deixando esse elemento para a proteção contra a oxidação.

Tabela 1. Composição das ligas

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

As análises de custo foram feitas baseadas no valor de matérias primas adquiridas em escala de laboratório para a produção das ligas, como ferros-liga e sucata de aço. Os ensaios de impacto Charpy foram feitos em corpos de prova sem entalhe, na temperatura ambiente, em máquina manual com escala analógica e martelo de

150 J, com escala de 1 J. Foram ensaiadas três amostras de cada material para determinar a média dos resultados.

Os ensaios de tração foram realizados em controle de deslocamento em equipamento servo-mecânico com taxa de deslocamento de 1 mm/s, nas temperaturas ambiente e de 600 °C (700 °C para a liga Fe-15Si), sendo determinada a carga e tensão máxima de fratura. Três amostras de cada liga foram ensaiadas em cada condição para determinação da média dos resultados.

Ensaio de oxidação cíclica foram feitas em forno automatizado, com ciclos de 1 hora para aquecimento e manutenção na temperatura máxima, seguido de 10 minutos de exposição das amostras ao ar calmo a temperatura ambiente, para resfriamento com taxa não controlada. Em intervalos aleatórios a massa das amostras foram medidas, em balança analítica, com quatro casas decimais (medindo até 0,1 mg). A variação de massa foi normalizada pela área superficial das amostras, que apresentaram diferentes formatos. A liga Fe-15Si foi testada apenas a 800 °C, o aço inoxidável HH a 800°C e 900°C e as outras duas ligas a 800, 900 e 1000°C. Para as temperaturas de 800°C e 1.000°C as amostras apresentavam grandes áreas superficiais, 25x25x12,5 mm e 75x25x12,5 mm, respectivamente. Para a temperatura de 900°C, duas geometrias foram utilizadas: 25x25x12,5 mm e 12,2x10,0x4,0 mm aproximadamente, buscando avaliar o efeito dessa variável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra o custo relativo de matéria-prima utilizada para a produção das ligas estudadas. O aço inoxidável HH é tomado como referência, representando 100%. Pode-se verificar que todas as ligas têm custo menor que o HH, as ligas Fe-15S e Fe-5Si-5Cr com custo bastante baixo, entre 15 e 25% do valor do aço e a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni tem o custo em torno de 70%. Considerando a informação de que o custo da carga metálica representa em torno de 50% a 65% do custo de produção de um material fundido,^(9,10) esses valores têm importância considerável no custo final de um produto fundido. Podendo representar uma grande economia para empresas do setor metalúrgico, entre outros.

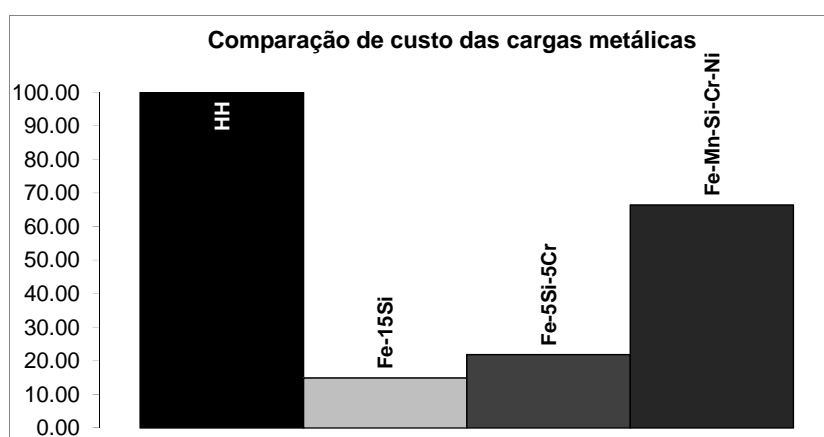


Figura 1. Custo relativo de cargas metálicas dos materiais estudados.

A Figura 2 mostra os resultados de impacto, demonstrando que a diminuição do nível de Si da liga Fe-15Si para a liga Fe-5Si-5Cr não trouxe ganho de tenacidade, sendo nos dois casos ligas com tenacidade muito abaixo daquela do aço HH, material também frágil. O material com Mn e Ni, por sua vez, superou o aço inoxidável, demonstrando o papel do Mn e Ni como tenacificadores. Apesar de muitas aplicações não sofrerem solicitações de impacto, o valor de 1 J pode trazer problemas até mesmo de manuseio para as ligas Fe-15Si e Fe-5Si-5Cr.

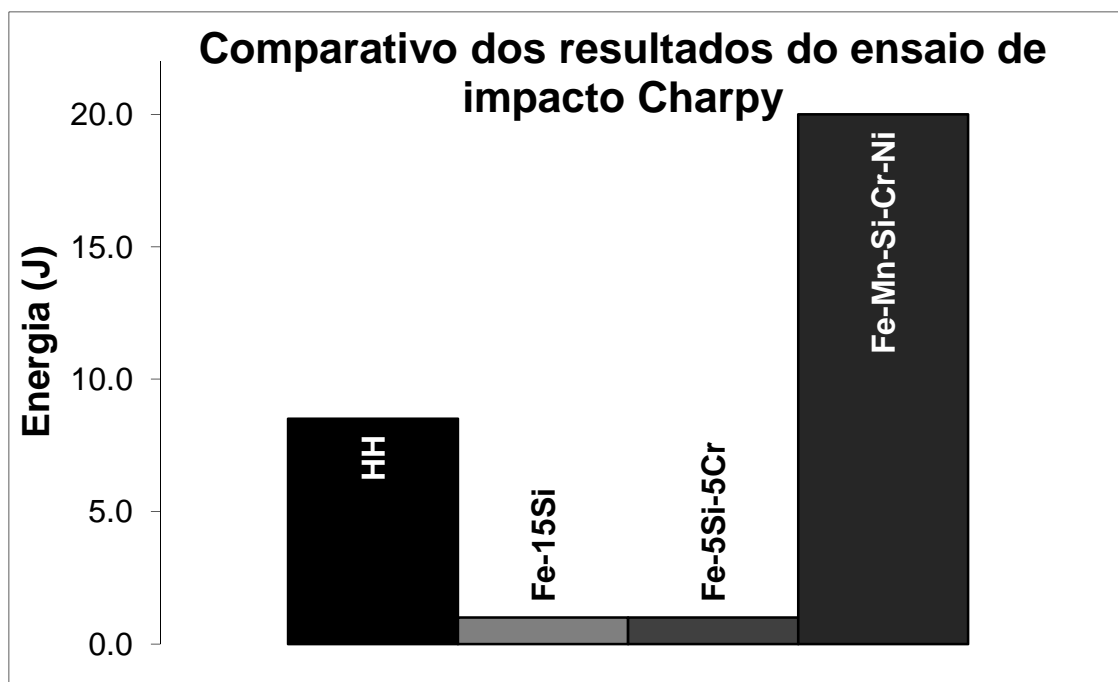


Figura 2. Resistência ao impacto.

As Figuras 3 e 4 mostram os resultados de tração à temperatura ambiente e à quente, respectivamente. Nas duas temperaturas os resultados são similares, com a liga Fe-15Si apresentando uma resistência mecânica bem abaixo daquela apresentada pelas outras ligas. As outras duas ligas superaram o aço inoxidável em resistência, com a diferença que, na temperatura ambiente a liga com alto teor de Mn apresentou o melhor resultado, e em alta temperatura o melhor resultado foi apresentado para a liga Fe-5Si-5Cr. Pode-se notar ainda que as ligas Fe-15Si e Fe-5Si-5Cr não apresentaram perda significativa de resistência em alta temperatura, porém a baixa resistência da liga Fe-15Si, juntamente com o resultado de impacto mostra a dificuldade de aplicação dessa liga.

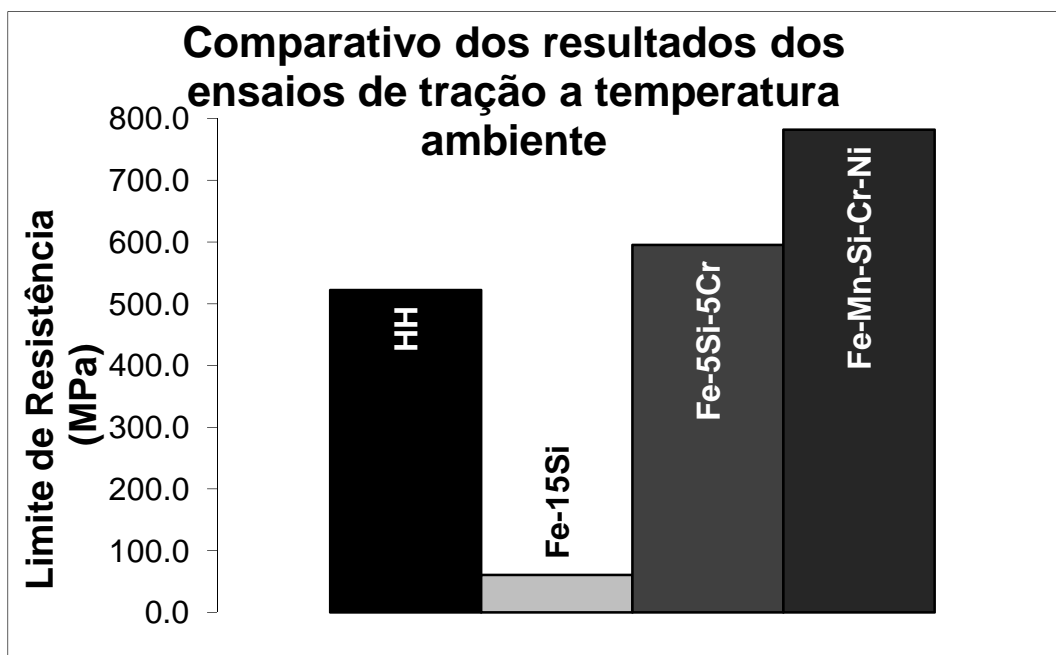


Figura 3. Resistência mecânica em tração a temperatura ambiente.

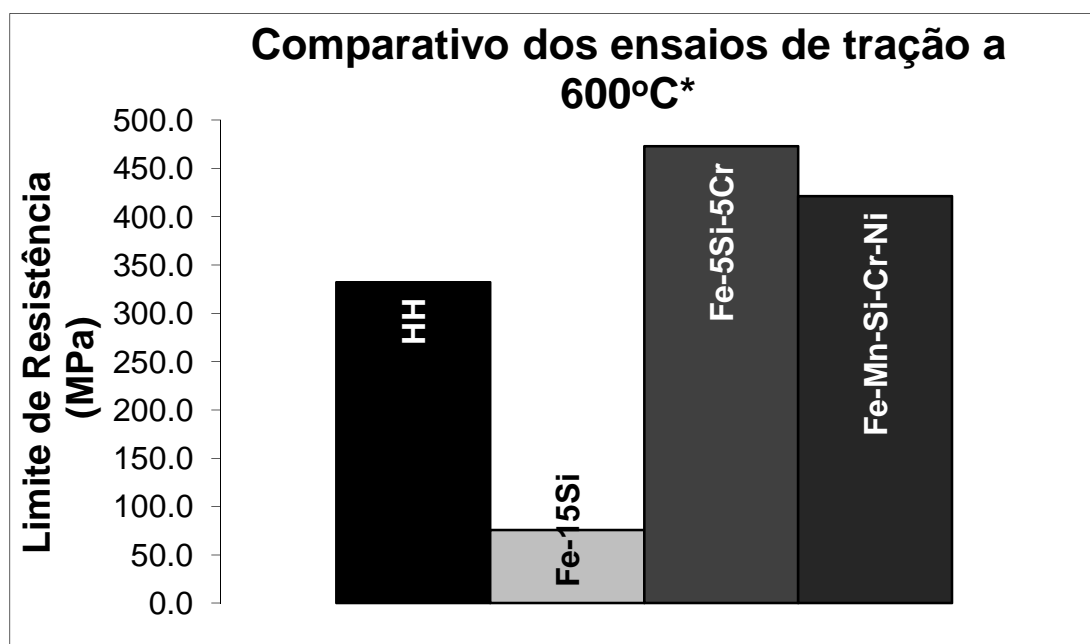


Figura 4. Resistência mecânica em tração à quente.

As Figuras 5, 6 e 7 são relativas aos ensaios de oxidação cíclica, apresentando a variação de massa pelo número de ciclos nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1.000°C. Na Figura 6 além da comparação entre os materiais, também é comparada a geometria da amostra.

A Figura 5 mostra que a 800°C o aço inoxidável começa a perder massa após ganho inicial a uma pequena taxa. Esse resultado, assim como o da liga Fe-15Si já haviam sido apresentados anteriormente.⁽²⁾ A perda de massa durante oxidação cíclica de aços inoxidáveis austeníticos é um resultado conhecido da literatura,⁽¹¹⁾ provavelmente devido à descamação de óxidos de Fe e Fe-Cr. O estudo de Milan et al.⁽¹⁾ mostra que esses óxidos foram encontrados em uma análise de falhas de um

dispositivo fabricado com o aço HH após sofrer ciclos térmicos de no máximo 650°C. Porém, devido ao alto teor de Cr, a tendência é a formação de uma camada estável de Cr₂O₃, que proteja o material contra ganho de massa e não sofra descamação considerável, isso deve ocorrer e ser responsável pela tendência de estabilização da perda de massa. Com respeito à variação de massa das outras duas ligas, a liga Fe-5Si-5Cr apresentou resultado similar à liga Fe-15Si, com considerável ganho de massa, porém também controlado. No entanto, parece apresentar uma tendência de perda de massa no final do ensaio, provavelmente devido ao empobrecimento de Cr e Si na interface metal/óxido, permitindo a formação de óxidos de Fe que são menos aderentes e causam descamação. A liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, como esperado, devido à avidéz do Mn pelo oxigênio, apresentou os maiores ganhos de massa. Porém, foi observada uma tendência de estabilização, que deve ser causada pelos altos teores de Cr e Si.

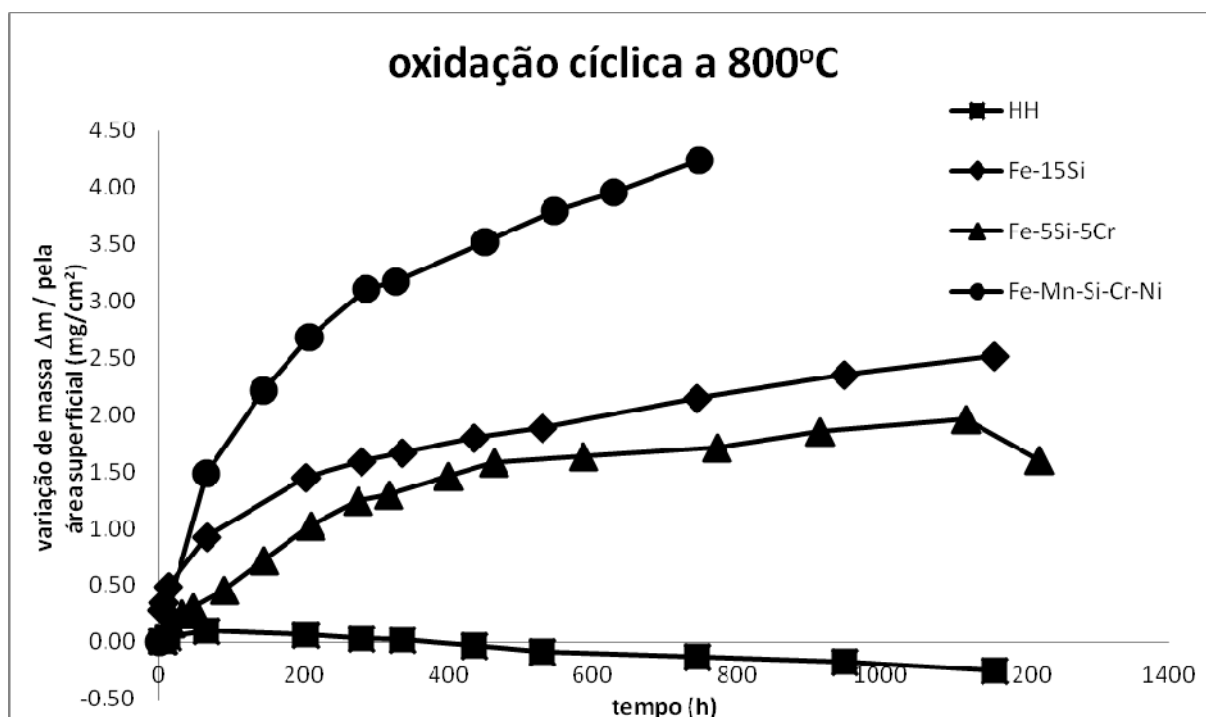


Figura 5. Oxidação cíclica a 800°C.

Na Figura 6, os resultados de oxidação cíclica à 900°C graus são comparados para as duas ligas Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni. O aço inox HH foi ensaiado apenas até perder massa, para verificar se a tendência era a mesma que a 800°C, e a liga Fe-15Si não foi ensaiada, devido à sua baixa resistência mecânica que dificulta bastante a sua utilização. Portanto, os ensaios nas condições mais severas (900°C e 1.000°C) buscaram analisar melhor a resistência à oxidação das ligas Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni e compará-las. Além disso, na temperatura de 900°C foram avaliadas duas geometrias de corpos de prova. Os símbolos abertos na Figura 6 representam as amostras menores, com dimensão de 12,0x10,0x4,0 mm aproximadamente, e aquelas com os símbolos preenchidos de preto, tinham a dimensão de 25x25x12,5 mm. Essa comparação foi feita para verificar a possível influência dimensional no resultado, e como podem ser observadas na Figura 6, as curvas para amostras de dimensões diferentes estão próximas e com a mesma tendência para os dois materiais. Portanto, na variação dimensional e intervalo de tempo analisados, essa variável não afeta o comportamento dos materiais, apesar

da literatura mostrar que o tamanho da amostra pode influenciar.⁽¹²⁾ Porém, apesar da dimensão não gerar diferenças significativas nos resultados de variação de massa das ligas, uma pequena diferença pode ser notada no material Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Próximo de 70 ciclos, a amostra com maior dimensão começa a perder massa, fato que só ocorre após 100 ciclos para a amostra menor. Isso pode ser explicado pela diferença de tensões térmicas geradas durante o resfriamento. Como a amostra com maior volume possui gradiente térmico maior entre a superfície e centro da amostra, tensões maiores devem ser causadas, o que contribui para um destacamento da camada oxidada em tempos menores de ensaio.

Com respeito ao comportamento das curvas, a liga Fe-5Si-5Cr novamente apresenta uma taxa de ganho de massa inicial menor que a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Além disso, apresenta uma tendência de estabilização, com diminuição do ganho de massa, mostrando-se uma liga com maior resistência também a 900 °C. Já no caso da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, o que se observa é uma perda de massa entre os ciclos de número 70 e 180, aproximadamente, seguida de novo ganho de massa. O comportamento parece com o modelo proposto por Pint, Tortorelli e Wright⁽¹³⁾ para ligas ferrosas com formação de camada de alumina protetora. Porém naquele caso, após a perda de massa (mais acentuada que no presente caso), o que ocorria era um ganho de massa muito mais abrupto por oxidação interna da matriz ferrosa. No presente estudo, aparentemente, também ocorre a formação de um óxido que começa a descamar, e em dado momento outro óxido começa a se formar, porém com um caráter também protetor, ou pelo menos não catastrófico, gerando oxidação interna. Análises de raios-X em diferentes períodos dos ensaios seriam importantes para determinar os óxidos formados em cada instante do ensaio e elucidar melhor o fenômeno.

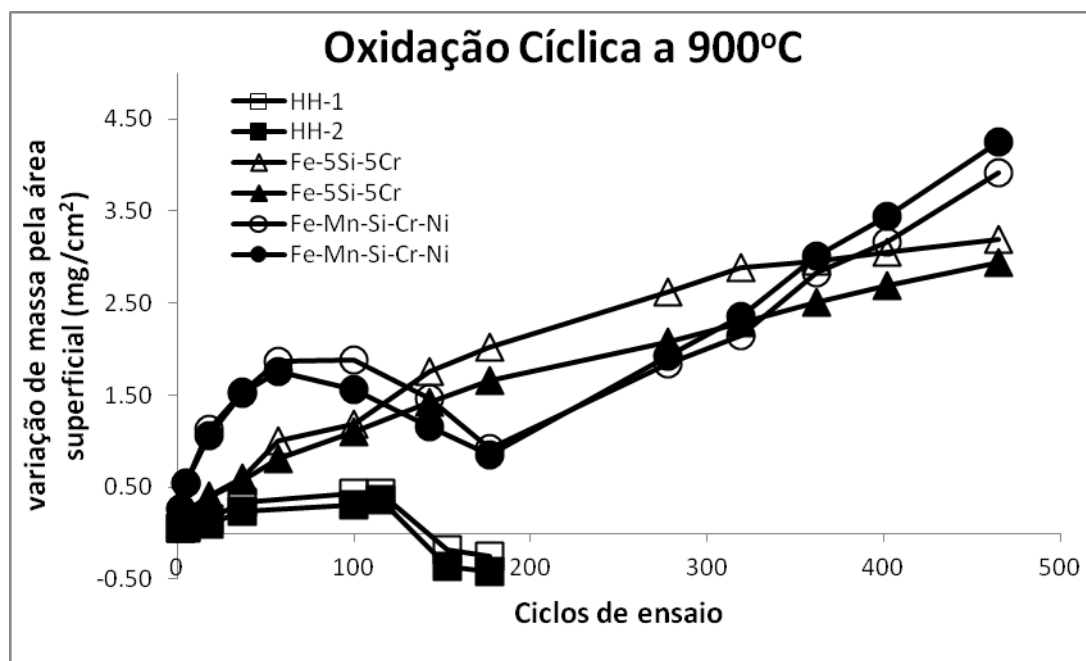


Figura 6. Oxidação cíclica a 900°C.

A Figura 7, que contém o resultado de oxidação cíclica a 1.000°C para as ligas Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni, mostra que nessa condição mais severa as duas ligas tendem, após um ganho de massa inicial, a perder massa. Diferente do apresentado nas outras temperaturas a liga Fe-5Si-5Cr apresenta uma taxa de ganho de massa maior que a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni no início, fato que colabora para que essa liga sofra

perda de massa por destacamento antes que a outra. Esse comportamento poderá ser explicado melhor com análises dos óxidos formados. Maiores quantidades de Fe, ou até mesmo de Mn, elemento sempre presente pela utilização de sucata de aço para confecção dessas ligas, podem ter gerado formação de óxidos menos protetores e com maior tendência de destacamento.

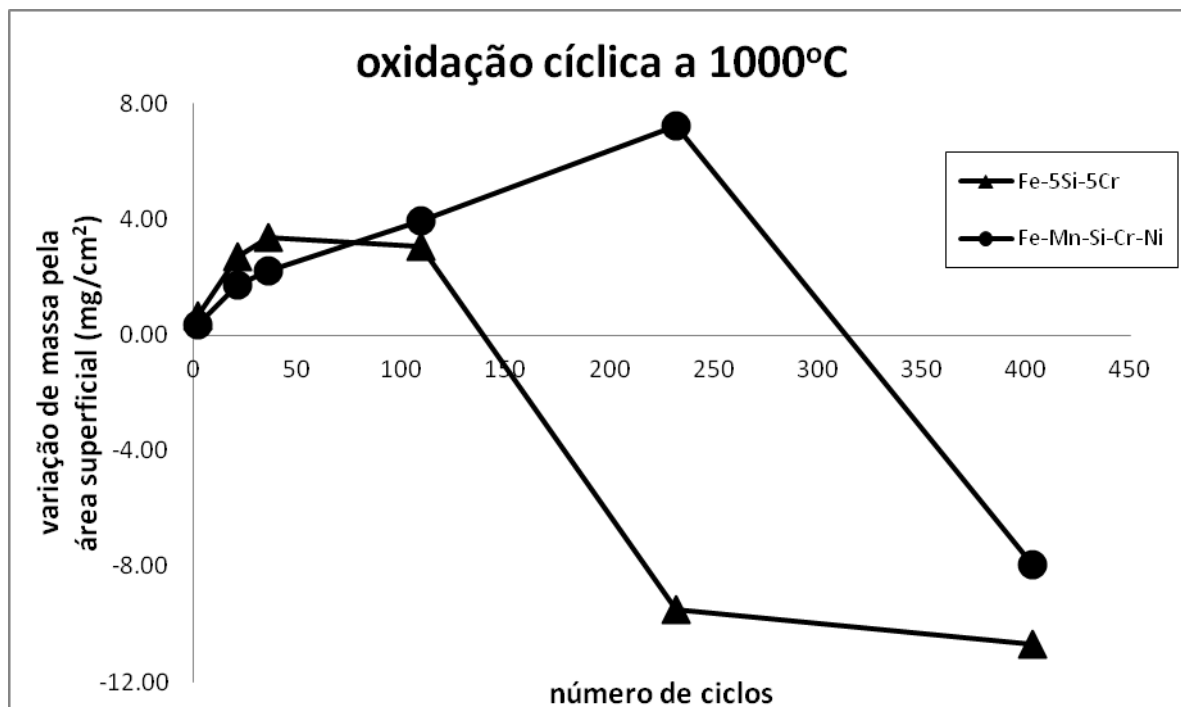


Figura 7. Comparativo em oxidação cíclica a 1.000°C.

4 CONCLUSÃO

A comparação do aço inoxidável HH com outras três ligas de menor custo, em propriedades mecânicas e de oxidação cíclica trouxe as seguintes conclusões:

- As ligas Fe-15Si e Fe-5Si-5Cr são frágeis ao impacto, suportando 1 J apenas. A liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni por outro lado, supera o aço inoxidável HH (20 J contra 8,5 J).
- Em tração à temperatura ambiente e tração à quente, o material Fe-15Si tem resistência mecânica muito abaixo dos demais materiais. E as ligas Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni superam o aço inoxidável nos dois casos. Pôde-se notar também que as ligas Fe-15Si e Fe-5Si-5Cr apresentaram menor variação da resistência com o aumento da temperatura.
- Os ensaios de oxidação cíclica a 800°C e 900°C mostraram que o HH tem a tendência de descamação, provavelmente devido à formação de óxidos de Fe e Fe-Cr. A liga com alto Mn, apesar da maior taxa de ganho de massa, não apresentou tendência de oxidação catastrófica. E as ligas Fe-15Si e Fe-5Si-5Cr apresentaram ganhos de massa consideráveis, porém com tendência de estabilização.
- O ensaio de oxidação cíclica a 1.000°C, inverteu a tendência da taxa de ganho de massa inicial das ligas Fe-5Si-5Cr e Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Além disso, as duas ligas sofreram perda de massa.
- O custo mais baixo das ligas gera deficiência em algumas propriedades, sendo necessário um estudo aprofundado da aplicação onde se quer utilizar

um desses materiais. Em todo caso, a liga Fe-5Si-5Cr é uma boa alternativa para casos onde oxidação é a exigência principal, e no caso da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, apesar da alta taxa de oxidação inicial, para temperaturas até 900°C ela pode ser considerada, com a vantagem de ter melhor resistência ao impacto do que o aço HH.

Agradecimentos

Agradecemos ao MIB pela parceria no projeto inicial e ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 MILAN, M.T.; MALUF, O.; TARPANI, J.R.; FERRAZ, C.F.; MOUTINHO, J.; FREITAS, T. Análise de Falha de um Componente Estrutural de Planta de Pelotização de Minério de Ferro. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, 2008, v.5, n.1, pp. 51-55.
- 2 MALAFAIA, A. M. S.; MILAN, M. T.; OMAR, M.; MUNOZ-RIOFANO, R.M.; OLIVEIRA, M. F. Oxidation and abrasive wear of Fe–Si and Fe–Al intermetallic alloys, *Journal of Materials Science*, v.45 (2010), pp.5393-5397.
- 3 KIM, B. H.; SHIN, J. S.; LEE, S. M.; MOON, B. M. Improvement of tensile strength and corrosion resistance of high-silicon cast irons by optimizing casting process parameters. *Journal of Materials Science*, v.42 (2007), pp. 109-117.
- 4 R.S. SUNDAR, R.G. BALIGIDAD, Y.V.R.K. PRASAD, D.H. SASTRY, Processing of iron aluminides, *Materials Science and Engineering A258* _1998. 219-228.
- 5 BAMBA, G.; WOUTERS, Y.; GALERIE, A.; CHARLOT, F.; DELLALI, A. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe–15Cr alloys as a function of their silicon content. *Acta Materialia*, Volume 54, Issue 15, September 2006, Pages 3917-3922.
- 6 ATKINSON, A. A theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys. *Corrosion Science*. Vol. 22. No. 2, pp. 87 102. 1982.
- 7 G. COCCIA LECIS, C. LENARDI, A. SABATINI, *Met. And Mat. Transac. A*, 28A, 1997, p.1219.
- 8 T. KIRINDI, E. GULER, M. DIKICI, Effects of homogenization time on the both martensitic transformations and mechanical properties of Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 433 (2007) 202–206.
- 9 MOHAMMAD D. AL-TAHAT, AL-REFAIE ABBAS, Activity-Based Cost Estimation Model for Foundry Systems Producing Steel Castings, *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, Volume 6, Number 1, Feb. 2012
- 10 SANTOLIN, R.C., GIACOMIN, M.C., LORENZONI, L.L., Minimização do Custo do Tarugo de Aço Produzido em uma Indústria Siderúrgica por Meio da Otimização da Carga Metálica do Forno Elétrico, XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, São Carlos, SP, Brasil, 12 a15 de outubro de 2010
- 11 TOSCAN, F.; GALERIE, A.; SANTACREU, P-O. Relations Between Oxidation Kinetics and Chromium Diffusion in Stainless Steels. *Materials Science Forum*, v. 461-464 (2004) pp.45-52.
- 12 NICHOLLS, J. R.; BENNETT, M. J. Cyclic Oxidation - Guidelines for Test Standardisation, Aimed at the Assessment of Service Behaviour. in: *Cyclic Oxidation of High Temperature Materials - Proceedings of an EFC Workshop*, Frankfurt/Main, 1999.
- 13 PINT, B. A. TORTORELLI, P. F., WRIGHT, I. G.. Effect of Cycle Frequency on High-Temperature Oxidation Behaviour of Alumina- and Chromia-Forming Alloys - *Proceedings of an EFC Workshop*, Frankfurt/Main, 1999.