

# CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DA CAMADA DE ÓXIDO FORMADA EM UM AÇO HP MODIFICADO AO NIÓBIO \*

Elaine Felix da Silva<sup>1</sup>  
Raphael Silva de Araújo<sup>2</sup>  
Clara Johanna Pacheco<sup>3</sup>  
Luiz Henrique de Almeida<sup>4</sup>  
Carlos Bruno Eckstein<sup>5</sup>  
Laudemiro Nogueira Junior<sup>6</sup>  
Adriana da Cunha Rocha<sup>7</sup>  
Gabriela Ribeiro Pereira<sup>8</sup>

## Resumo

A composição química da camada de óxido formada durante operação em um forno de reforma a vapor por 70000 h em um aço inox resistente ao calor grau HP-Nb, foi analisada através da espectroscopia Raman confocal, com o objetivo de correlacionar as características químicas e morfológicas dos óxidos com os diferentes estados de envelhecimento. Os espectros Raman, adquiridos pontos aleatórios da camada de óxidos, revelam que os óxidos de Fe ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), bem como os óxidos mistos NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFeMnO<sub>4</sub> são as espécies predominantes no estado de envelhecimento I. Amostras envelhecidas dão origem a espectros característicos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, em consonância com estudos recentes reportados na literatura.

**Palavras-chave:** Aço HP; Camada de Óxido; Envelhecimento, Espectroscopia Raman

## CHARACTERIZATION OF THE OXIDE LAYER FORMED ON A NIOBIUM-MODIFIED HP STAINLESS STEEL BY RAMAN SPECTROSCOPY

### Abstract

The chemical composition of the oxide layer formed on a niobium-modified heat-resistant stainless steel of the HP degree (HP-Nb) during operation in a steam reformer furnace for 70000 h, was investigated by confocal Raman spectroscopy, aiming at correlating the chemical and morphological characteristics of the oxides with the aging state. Raman spectra, acquired at random points of the oxide scales reveal that Fe oxides ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as well as mixed oxides NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFeMnO<sub>4</sub> are the main species present at aging state I. Aged samples give rise to Raman spectra characteristic of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, showing good agreement with the recent literature.

**Keywords:** HP Stainless Steel; Oxide Layer; Aging; Raman Spectroscopy.

<sup>1</sup> Química Industrial, D.Sc., Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia Metalúrgica, Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Física, D.Sc., Pesquisadora, Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenharia Metalúrgica e de Materiais, D.Sc., Professor Titular, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Engenharia Metalúrgica, DSc., Consultor Sênior, SRGE, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>6</sup> Engenharia Mecânica, MSc., Consultor Senior, SRGE, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>7</sup> Engenharia Metalúrgica, Professor do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>8</sup> Física, DSc., Professora Adjunta, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos é o principal processo de obtenção de gás hidrogênio de elevada pureza a partir de combustíveis fósseis. Esta reação ocorre nos fornos de reforma a vapor, sob condições operacionais de alta temperatura e pressão moderada, na presença de um catalisador. Os fornos, por sua vez, são constituídos por tubos (colunas) de 10-14 m de altura, com 130-145 mm de diâmetros e 10-20 mm de espessura de parede, dispostos sequencialmente e intercalados com queimadores. Devido às condições severas de operação, o material de escolha para a construção destes tubos deve combinar propriedades como resistência a oxidação e a fluência, sem perder performance mecânica. Aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor, da classe HP modificado ao Nb (HP-Nb), têm sido amplamente empregados para esta finalidade, uma vez que a microestrutura desta liga confere as propriedades desejadas. Sob condições normais de operação, um tubo de reforma tem uma vida útil estimada superior a 100.000 h, porém, o gradiente de temperaturas (600–1100 °C) ao qual o tubo é submetido ao longo de seu comprimento bem como o tempo de serviço causam alterações microestruturais, em um processo conhecido como envelhecimento [1-3].

As modificações microestruturais decorrentes do processo de envelhecimento do aço HP são bem caracterizadas na literatura. De fato, vários trabalhos descrevem a transformação dos carbeto  $M_7C_3$  para  $M_{23}C_6$ , a formação de  $CrNbC$  e da fase G e o surgimento de uma zona empobrecida em cromo (região transformada) em função da formação do óxido na superfície metálica [1-8]. Além destas transformações, há o crescimento de uma camada de óxido na parede externa, cuja composição é complexa [2]. Entretanto, a caracterização da camada de óxido formada na superfície desta liga ainda foi pouco explorada. Por exemplo, Xu *et al.* empregaram as técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS ou EDAX) na caracterização da camada de óxido formada em um aço HP40-Nb submetido a uma atmosfera de CO/CO<sub>2</sub> em  $T = 982$  ou  $1080$  °C. Os autores determinaram que uma dupla camada de óxidos é formada nesta condição, sendo a interna constituída por  $Cr_2O_3$  e a externa por  $MnCr_2O_4$  [7]. Voicu *et al.* reportaram conclusões semelhantes para o mesmo aço, aquecido à  $T = 1000$  °C em ar, quando observaram a formação de  $SiO_2$  como uma camada contínua na interface matriz/ $Cr_2O_3$  [8]. Recentemente, foi realizada a determinação da composição química dos óxidos formados em um aço HP-Nb em diferentes estados de envelhecimento (I, IV e V), através das técnicas de DRX e EDS. As análises mostraram que o  $SiO_2$ , cristobalita, é formado como uma camada mais interna, juntamente com uma região empobrecida em carbeto de cromo que se forma adjacente a camada de óxido, enquanto  $Cr_2O_3 + MnCr_2O_4$  se formam após a cristobalita e  $Fe_3O_4 + NiFe_2O_4$  são encontrados na camada mais externa, a qual fica em contato com o gás [2].

De acordo com os estudos reportados a literatura, poucos trabalhos se dedicaram a investigar a relação entre a composição química da camada de óxidos e o estado de envelhecimento do aço HP-Nb. Neste contexto, a espectroscopia Raman pode contribuir significativamente, uma vez que esta técnica é capaz de fornecer informações químicas e estruturais de filmes finos ( $< 5 \mu m$ ) de óxidos metálicos formados em altas temperaturas. A análise de óxidos por esta técnica é especialmente segura, uma vez que as vibrações dos átomos constituintes das ligas metálicas não aparecem nos espectros. Adicionalmente, a técnica pode ser acoplada a um microscópio ótico, fornecendo medidas localizadas em superfícies

com excelente resolução espacial ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Outros fatores, como a possibilidade de se trabalhar em atmosfera ambiente e a pouca ou nenhuma necessidade de preparo da amostra, também facilitam as análises [9].

Neste ponto, vale ressaltar que apenas uma investigação Raman do óxidos formados em um aço de composição semelhante ao HP-Nb, aquecido à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  em presença de ar por 2, 4 ou 8 semanas, foi encontrada na literatura [3]. Os espectros Raman adquiridos após 14 dias na referida condição mostraram a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , seguida por  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  e um espinel complexo ( $\text{Mn}_{1.5}\text{CrFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ ), cuja composição foi determinada com auxílio de espectros de EDS, como o óxido mais externo. Após 4 semanas, o óxido complexo foi substituído por  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  e após 8 semanas, a maior parte da camada de óxidos foi perdida por espalçamento [3]. Neste contexto, optou-se por aplicar a espectroscopia Raman acoplada a microscopia ótica no estudo da camada de óxidos formada no aço HP-Nb em diferentes estados de envelhecimento (I, IV e V) a fim de estabelecer uma relação entre a composição química e os aspectos morfológicos dos mesmos com o grau de envelhecimento, além de investigar se esta camada é uniforme ao longo da superfície.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Amostras

As amostras nos estados de envelhecimento I, IV e V utilizadas para aquisição dos espectros Raman da camada de óxido foram extraídas de um tubo de aço HP-Nb após 70.000 h de serviço. A composição química deste aço está apresentada na Tabela 1. As amostras foram utilizadas sem preparação adicional, na condição como recebida.

Tabela 1 – Composição química da liga HP-Nb (%peso).

| Fe      | Cr   | Ni | C    | Mn  | Si  | P    | S     | Nb   | Ti    |
|---------|------|----|------|-----|-----|------|-------|------|-------|
| Balanço | 25,5 | 35 | 0,54 | 1,3 | 1,6 | 0,02 | 0,006 | 1,13 | 0,083 |

### 2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros foram adquiridos em um microscópio Raman confocal, modelo SENTERRA (Bruker), empregando o laser em 532 nm como fonte de excitação, com 5 mW de potência, focalizado na amostra através de objetivas Olympus de 50x ou 100x de aumento. Para a aquisição dos espectros da camada de óxidos formada em cada estado de envelhecimento, foram realizadas 6 co-adições de 80 s, com resolução espectral de  $3 - 5 \text{ cm}^{-1}$  para cada ponto da superfície. Espectros foram adquiridos em pontos aleatórios da camada de óxido. O tratamento dos dados foi realizado com auxílio dos softwares OPUS 7.2 (Bruker), OMNIC 7.3 (Thermo Electron) e OriginPro 8.5 (OriginLab Corporation).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### *Análise Raman da Camada de Óxidos do Aço HP-Nb*

Os espectros Raman adquiridos em pontos aleatórios da camada de óxido formada na amostra com estado de envelhecimento I são mostrados na Figura 1.

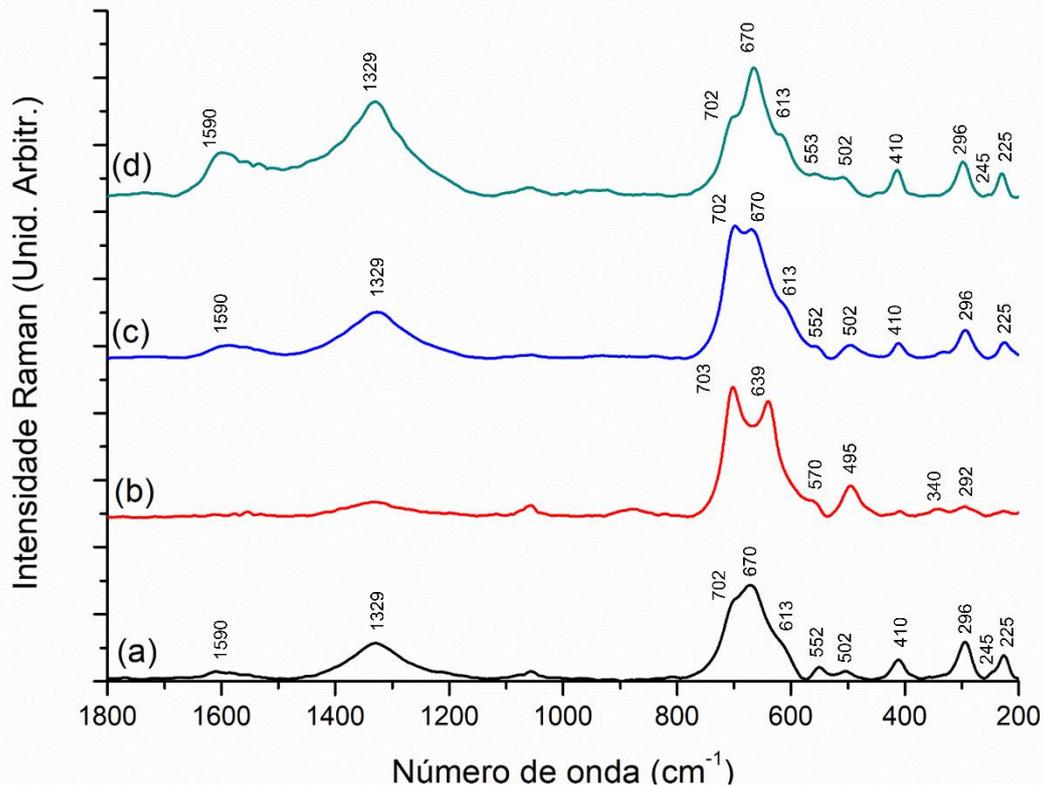


Figura 1 – Espectros Raman adquiridos em pontos aleatórios da camada de óxido de uma amostra do aço HP no estado de envelhecimento I.

A análise dos espectros Raman da Fig.1 mostra bandas em 225, 245, 296, 410, 502, 613 e 1329  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hematita [10]. A banda em 552  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à banda mais intensa do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [3]. Na região acima de 600  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se um envelope de bandas, com componentes em 613 (hematita), 670 e 702  $\text{cm}^{-1}$ , em que a primeira banda é atribuída ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a segunda pertence à vibração  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [3,10]. Bandas de carbono amorfo podem ser observadas em 1590 e 1350  $\text{cm}^{-1}$ , onde a banda em menor número de onda está sobreposta pela vibração da hematita em 1329  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Os espectros das Fig. 1(c) e (d) são muito semelhantes ao da Fig. 1(a) e a principal diferença entre os espectros é a intensidade relativa das bandas acima de 600  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica mudanças na proporção relativa entre estes óxidos. O espectro da Fig. 1(b) é característico do espinel misto de composição  $\text{NiFeMnO}_4$ , com bandas em 292, 340, 494, 570, 639 e 703  $\text{cm}^{-1}$  [12].

Os espectros Raman adquiridos em pontos aleatórios na superfície oxidada de uma amostra do aço HP-Nb no estado de envelhecimento IV são mostrados na

Figura 2. Neste estado, uma camada de óxidos bem mais espessa ( $\sim 55 \mu\text{m}$ ) é formada, em função das temperaturas mais elevadas a que o aço é submetido nesta condição [2].

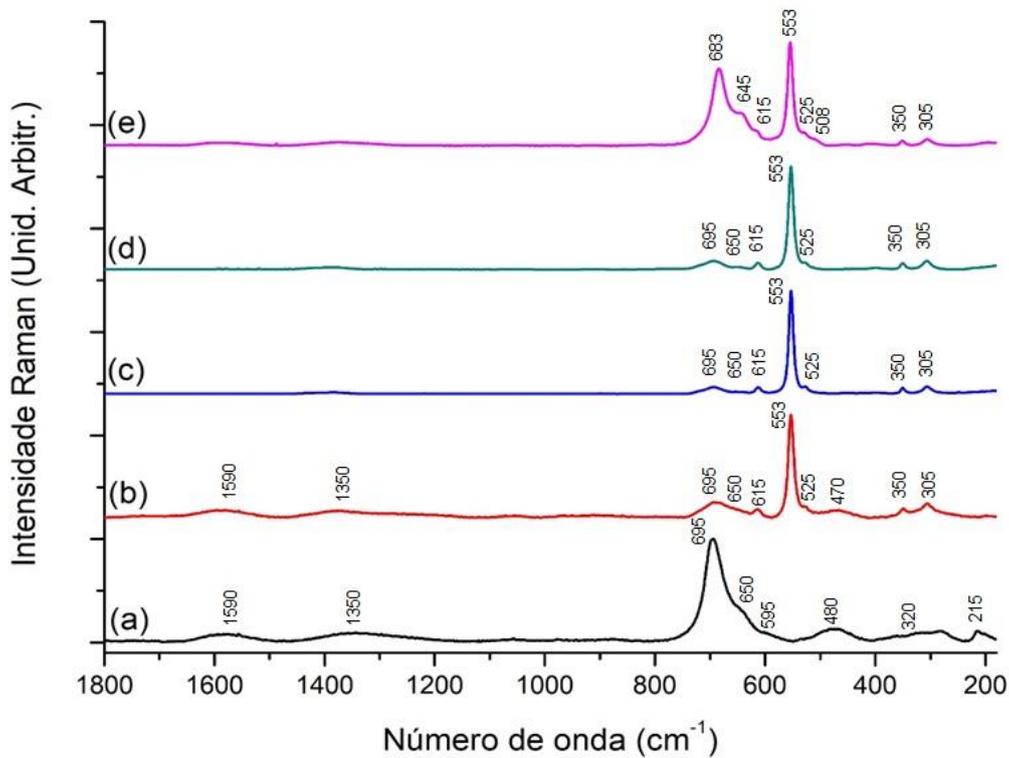


Figura 2 - Espectros Raman adquiridos em pontos aleatórios da camada de óxido de uma amostra do aço HP no estado de envelhecimento IV.

A análise do espectro da Fig. 2(a) mostra que o espinel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  é o principal componente deste ponto, como revelam as bandas em 215, 320, 480, 595, 650 e  $695 \text{ cm}^{-1}$ . O deslocamento para menor número de onda (*downshift*) das bandas mais intensas neste ponto em comparação com o espectro adquirido na amostra com estado de envelhecimento I pode estar relacionado com defeitos na estrutura cristalina deste óxido ou com a substituição parcial do Ni ou Fe por outros metais [3]. Bandas em 1350 e  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao carbono amorfo [11], completam o espectro. Os espectros das Fig. 2(b) – (d) são muito semelhantes entre si. De fato, bandas em 305, 350, 525, 553 e  $615 \text{ cm}^{-1}$  são comumente atribuídas ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [3]. Além destas, pode-se observar bandas em 695 e  $655 \text{ cm}^{-1}$ , bem como uma banda larga em  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2(b)), as quais são atribuídas ao  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [3]. O espectro da Fig. 2(e) mostra as bandas do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e bandas intensas em 645 e  $683 \text{ cm}^{-1}$ , juntamente com uma banda de menor intensidade em  $508 \text{ cm}^{-1}$ . Sabe-se que o espectro do  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  é caracterizado por uma banda intensa em  $679 - 684 \text{ cm}^{-1}$ , acompanhada de outra de menor intensidade na região entre  $497$  e  $510 \text{ cm}^{-1}$  [3,13]. Por analogia, pode-se, então, atribuir estas bandas à presença de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  na camada de óxidos. A banda em  $645 \text{ cm}^{-1}$ , pode, por sua vez, estar associada à presença de  $\text{Mn}^{3+}$  ou de outros metais, como Fe, neste espinel. Tal atribuição é pertinente, uma vez que a substituição parcial de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos do  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  deu origem a um *downshift* das bandas associadas as vibrações destes sítios no espectro de infravermelho (IR) [14]. A inclusão de  $\text{Al}^{3+}$  no

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  também causou o aparecimento de uma banda em menor número de onda, além daquela atribuída a vibração  $\text{Cr}^{3+}\text{-O}$ , no espectro Raman de cromitas naturais encontradas em meteoritos [15]. A detecção destas fases na camada de óxidos do aço HP-Nb no estado de envelhecimento IV através da espectroscopia Raman está em excelente acordo com a caracterização realizada através de DRX e EDS, onde foi possível encontrar, para o mesmo estado, uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnCr}_2\text{O}_4$ , juntamente com  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$  [2]. Apesar disto, nenhuma banda atribuída ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi encontrada nestes espectros, o que não significa que este óxido não está presente na camada estudada. De fato, a magnetita foi identificada na amostra mais envelhecida (vide texto abaixo). Como tal, a explicação mais plausível neste caso é que o principal marcador deste óxido ( $\sim 665\text{ -}670\text{ cm}^{-1}$ ) esteja sobreposto pelas bandas do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ou do  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ .

Espectros Raman da camada de óxido de uma amostra no estado de envelhecimento V do aço HP-Nb podem ser observados na Fig. 3. A espessura da camada produzida neste estado não difere significativamente daquela determinada para o estado IV, em decorrência da espalçação da camada mais externa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), que tende a ser mais significativa neste estado. Analogamente, a composição química desta camada também é muito semelhante à determinada para a amostra menos envelhecida [2].

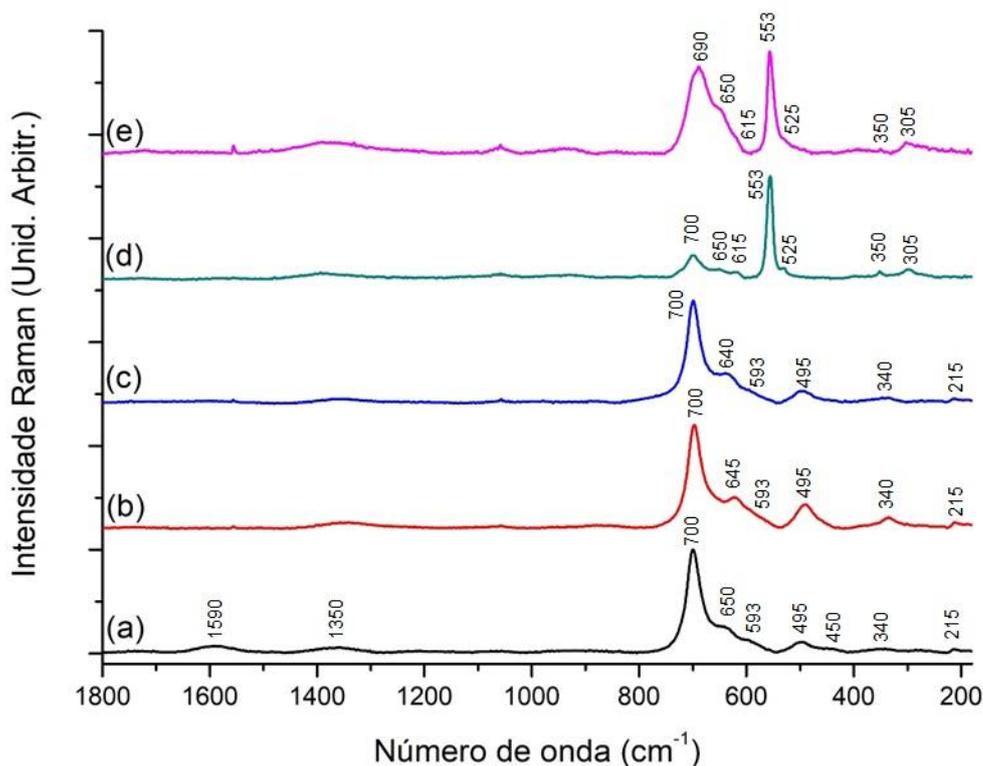


Figura 3 - Espectros Raman adquiridos em pontos aleatórios da camada de óxido de uma amostra do aço HP no estado de envelhecimento V.

A análise dos espectros Raman da amostra no estado V de envelhecimento permite concluir que a composição química qualitativa desta camada de óxidos é muito semelhante àquela determinada para o estado de envelhecimento imediatamente anterior, em excelente acordo com o determinado por Silveira *et al.* [2]. De fato, o espectro das Fig. 3(a) – (c) revelam as bandas características do

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (215, 340, 450, 495, 593, 650 e  $700\text{ cm}^{-1}$  [3]). A presença do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é evidenciada nos espectros das Fig. 3(d) e (e) ( $305, 350, 525, 555$  e  $617\text{ cm}^{-1}$  [3]), onde este óxido encontra-se mais uma vez acompanhado do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . O espectro da Fig. 3(e), entretanto, apresenta uma assimetria no envelope centrado em  $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ . A deconvolução desta região (Fig.4) mostra bandas características do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $650$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $620\text{ cm}^{-1}$ ) e revela, ainda, a presença de bandas em  $670\text{ cm}^{-1}$  e  $684\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e ao  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  [3,10,13], mais uma vez confirmando a concordância dos resultados vibracionais com os dados de DRX e EDS.

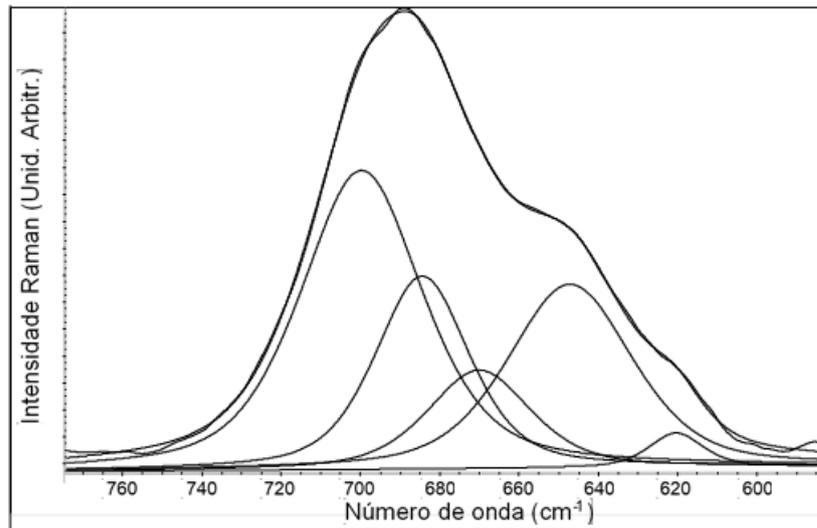


Figura 4 – Ajuste de bandas realizado na região entre  $580$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  do espectro da Fig. 3(e).

#### 4 CONCLUSÃO

A análise Raman da camada de óxidos formada em um aço HP-Nb no estado de envelhecimento I indica que é composta por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFeMnO}_4$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  também foi identificado, porém, em concentração menor do que os demais óxidos. Quanto as amostras envelhecidas, os principais componentes da camada de óxido foram  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , onde alguns íons  $\text{Cr}^{3+}$  foram substituídos nos sítios octaédricos por  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Vale ressaltar que a quantidade de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  aumentou conforme a amostra envelhece e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi identificada no estado de envelhecimento V. Por fim, pode-se afirmar que a camada de óxidos não é uniforme por toda extensão da amostra.

#### Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro. À Petrobras pelo fornecimento das amostras.

## REFERÊNCIAS

- 1 Arenas MP, Silveira RM, Pacheco CJ, Bruno AC, Araújo JFDF, Eckstein CB, Nogueira L, Almeida LH, Rebello JMA, Pereira GR. Magnetic Evaluation of the External Surface in Cast Heat-Resistant Steel Tubes with Different Aging States. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;456:346-352.
- 2 Silveira RMS, Arenas MP, Pacheco CJ, Rocha AC, Eckstein CB, Bruno AC, Pereira GR, Almeida LH. Characterization of the Oxide Scale Formed on External Surface of HP Reformer Tubes. *Journal of Materials Research and Technology*. 2018;7(4):578-583
- 3 Madern N, Monnier J, Baddour-Hadjean R, Steckmeyer A, Joubert J-M. Characterization of Refractory Steel Oxidation at High Temperature. *Corrosion Science*. 2018;132:223-233.
- 4 Laigo J, Christien F, Le Gall R, Tancret F, Furtado J. SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD Characterization of Carbides in HP type heat resistant alloys. *Materials Characterization*. 2008;59:1580-1586.
- 5 Kondrat'ev SY, Kraposhin VS, Anastasiadi GP, Talis AL. Experimental Observation and Crystallographic Description of M7C3 Carbide Transformation in Fe-Cr-Ni-C HP Type Alloy. *Acta Materialia*. 2015;100:275-281.
- 6 Ray AK, Kumar S, Krishna G, Gunjan M, Goswami B, Bose SC. Microstructural Studies and Remnant Life Assessment of Eleven Years Service Exposed Reformer Tubes *Materials Science and Engineering A*. 2011;529:102-112.
- 7 Xu N, Monceau D, Young D, Furtado J. High Temperature Corrosion of Cast Heat Resisting Steels in CO + CO<sub>2</sub> gas mixtures. *Corrosion Science*. 2008;50:2398-2406.
- 8 Voicu R, Andrieu E, Poquillon D, Furtado J, Lacaze J. Microstructure Evolution of HP40-Nb Alloys During Aging Under Air at 1000 °C. *Materials Characterization*. 2009;60:1020-1027.
- 9 Farrow RL, Benner RE, Nagelberg AS, Mattern PL. Characterization of Surface Oxides by Raman Spectroscopy. *Thin Solid Films*. 1980;73:353-358 e referências internas.
- 10 Faria DLA, Silva SV, Oliveira MT. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997;28:873-878.
- 11 Tallant DR, Friedman TA, Missert NA, Siegal MP, Sullivan JP. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1998;498:37-48.
- 12 Lei Y, Lin X, Liao H. New Insights on Microwave Induced Rapid Degradation of Methyl Orange Based on the Joint Reaction with Acceleration Effect between Electron Hopping and Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reaction of NiFeMnO<sub>4</sub> Nanocomposites. *Separation and Purification Technology*. 2018;192:220-229.
- 13 Chen Y, Liu Z, Ringer SP, Tong Z, Cui X, Chen Y. Selective Oxidation Synthesis of MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Nanowires from Commercial Stainless Steel Foil. *Crystal Growth and Design*. 2007;7(11):2279-2281.
- 14 Allen GC, Paul M. Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-Type Oxides by Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1995;49(4):451-458.
- 15 Wang A, Kuebler KE, Joliff BL, Haskin LA. Raman Spectroscopy of Fe-Cr-Ti-Oxides, Case Study: Martian Meteorite EETA 79001. *American Mineralogist*. 2004;89:665-680.
- 16 England WA, Bennet MJ, Greenhalgh DA, Jenny SN, Knights CF. The Characterization by Raman Spectroscopy of Oxide Scales Formed on a 20Cr-25Ni-Nb Stabilized Stainless Steel. *Corrosion Science*. 1986;26(7):537-545.