

SILVA; Alexandre Alves da¹, SILVA; Rodrigo², FILHO; Anibal de Andrade Mendes³

RESUMO

1. RESUMO

A necessidade do aumento de desempenho de motores à diesel associado aos requisitos de redução de emissão de poluentes demanda a obtenção de novos materiais para que esses critérios sejam cumpridos. Um exemplo disso é o aço válvula X30CrNiMnNbN25-12, esse aço tem sido utilizado como um substituto às superligas de níquel. Esse material apresenta vantagens quanto ao custo e ao mesmo tempo propriedades potencialmente superiores nas aplicações em altas temperaturas. No presente trabalho foi feita uma avaliação da resistência à oxidação deste material para uma exposição à 900oC por um período de até 200h. O material foi caracterizado por meio de medidas termogravimétricas e caracterização da camada de óxido formada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observada que a formação do óxido aparenta seguir um comportamento parabólico e que após 200h a camada de óxido é bastante irregular e tem uma composição química não uniforme ao longo de sua espessura.

2. ABSTRACT

The need for higher performance in diesel engines in association with the requirements for the reduction of greenhouse gases emissions has pushed the discovery of new materials that can supply these criteria. The X30CrNiMnNbN25-12 valve steel is an example of this kind of material. This steel has been used as a substitute of nickel superalloys for high temperature applications. In addition to costs advantages, this material is also expected to have a better corrosion and oxidation behavior in high temperature applications. In the present work we made an assessment of the oxidation behavior at 900oC for exposure times up to 200h. The material was characterized by thermogravimetric measurements and scanning electron microscopy. We found that the formed oxide apparently follows a parabolic growth law and, after 200h the oxide layer is quite irregular and has a non-uniform chemical composition through its thickness.

3. INTRODUÇÃO

A indústria automotiva tem uma importante participação na estrutura industrial, no desenvolvimento de novas tecnologias e no desenvolvimento ou otimização de materiais para atender a demanda do mercado em obter um produto com bom desempenho e baixo custo. Atualmente o grande desafio para a indústria automobilística está relacionado às restrições de emissões de partículas de poluentes impostas pelas normas ambientais, como por exemplo, a EURO V e VI (FARINA, 2013), conjunto de normas da União Europeia que normatizam a emissão de poluentes em motores a diesel. Esses desafios por fim acabam sendo um incentivo para o desenvolvimento de materiais com maior resistência mecânica e melhor desempenho em altas temperaturas, proporcionando a fabricação de motores a combustão com maior eficiência (FARINA, 2013). Os tradicionais motores a diesel de 16 litros estão sendo substituídos por motores menores com 12 ou 13 litros, porém com potência maior que os antigos de 16 litros. Essa nova geração de

¹ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aletri23@uol.com.br

² Universidade Federal de São Carlos, rsilvacorr@gmail.com

³ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, anibalmdes@gmail.com

motores gera uma pressão de combustão na ordem de 220 bar ou superior, e, com as novas tecnologias de redução de emissão de poluentes, há um aumento do nível de recirculação dos gases provenientes da combustão, aumentando a exposição da válvula a um ambiente corrosivo (CHADERTTON, 2016).

Nesse contexto surge o aço válvula X30CrNiMnNbN25-12, esse material foi desenvolvido como uma opção economicamente mais viável em relação as superligas de níquel e necessita atender aos requisitos operacionais das válvulas de combustão interna, que são: alta resistência mecânica, a fadiga, elevada resistência à corrosão e oxidação em altas temperaturas. O aço X30CrNiMnNbN25-12 possui cerca de 12% de níquel e ajuste nos demais elementos de liga, isso resulta em um aumento significativo da resistência a trabalho em altas temperaturas e permite sua utilização para a fabricação tanto de válvulas de admissão quanto de válvulas de escape. (CHADERTTON, 2016 e CHADERTTON 2, 2016). Considerando esta aplicação e outros possíveis ambientes agressivos onde este aço pode ser utilizado, o comportamento à oxidação deve ser compreendido, particularmente o ganho de peso que ocorre em temperaturas elevadas, bem como as mudanças microestruturais e as características da camada de óxido formada. Portanto, o objetivo desse estudo é avaliar o comportamento de oxidação do aço válvula X30CrNiMnNbN25-12 durante exposição em 900°C ao ar por até 200h, por meio de medidas termogravimétricas e caracterização da camada de óxido formada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado foi fornecido pela empresa Tenneco Powertrain na forma de barra laminada a quente. A Tabela 1 exibe a composição química nominal do material, A barra na condição como recebida, foi solubilizada em 1050°C por 1h e resfriada em água em temperatura ambiente. Posteriormente, foram usinados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de aproximadamente 16mm e 5mm de espessura para os ensaios de oxidação.

Antes dos ensaios de oxidação, as superfícies dos corpos de prova foram lixadas até a granulação de 1200, desengorduradas com acetona e secas. Em seguida, as dimensões dos corpos de prova foram medidas por meio de um paquímetro digital e pesadas em balança analítica digital com precisão de 0,1mg para posterior cálculo da área superficial e ganho de peso em resposta do tempo de oxidação. Antes da exposição à oxidação, os corpos de prova foram colocados separadamente em cadinhos de alumina fundida para evitar possíveis perdas de peso geradas devido ao trincamento da camada de óxido formada.

Os ensaios de oxidação foram realizados em 900°C ao ar estático por períodos de tempo de 10, 25, 50, 75, 100 e 200h. Após a oxidação, os cadinhos em conjunto com as amostras, foram retirados do forno e resfriados ao ar até a temperatura ambiente. Os cálculos de ganho de peso médio e desvio padrão foram realizados com base em dois ensaios de cada condição.

Para a caracterização microestrutural, a amostra solubilizada e oxidada em 900°C por 200h foram embutidas em resina de cura a frio, lixadas até a granulação de 1200 e polidas com suspensão de alumina de 1µm. A microestrutura da amostra solubilizada foi revelada usando uma solução composta de 40g de CuCl₂ + 10g de Na₂C₂O₄ + 10g (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O + 50mL HCl + 1000mL H₂O e a

¹ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aletri23@uol.com.br

² Universidade Federal de São Carlos, rsilvacorr@gmail.com

³ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, anibalmendes@gmail.com

microestrutura resultante observada em microscópio ótico (MO). A seção transversal da amostra oxidada por 200h foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra uma micrografia representativa de MO do material solubilizado, no qual pode ser observado uma microestrutura bem refinada contendo precipitados de carbeto de nióbio (partículas escuras).

A Figura 2(a) mostra o ganho de peso médio do material estudado em resposta ao tempo de oxidação em 900°C ao ar. O ganho de peso obtido após 200h de oxidação é de aproximadamente 1,08mg/cm². Pela Figura 2(a) também pode ser observado que a aparência da curva de ganho de peso do material estudado durante exposição à oxidação em 900°C parece seguir a lei parabólica. Deste modo, os valores médios de ganho de peso de cada tempo de oxidação foram plotados ao quadrado ($\Delta M/S$)². A Figura 2(b) mostra o ganho de peso ao quadrado em resposta ao tempo de oxidação, no qual pode ser observado um elevado desvio com a linearização do quadrado do ganho de peso, o que pode indicar que a cinética de oxidação do material estudado não segue a lei parabólica, onde o ganho de peso diminui conforme o espessamento da camada de óxido. Entretanto, este elevado desvio do comportamento de oxidação da restrita lei parabólica, pode estar associado com erros experimentais entre as medidas e, portanto, novos ensaios de oxidação são necessários para compreender o comportamento de oxidação do material estudado em 900°C.

Na Figura 3 são mostradas imagens de MEV da superfície e da seção transversal da camada de óxido formada após 200h de oxidação a 900°C. Na Figura 3(a) é possível observar que a camada é composta por finos grão de óxido, não se observando nenhum destacamento da camada ou trincas durante a exposição à oxidação por 200h, indicando que a camada de óxido formada adere muito bem na superfície metálica do material. Já na Figura 3 (b), é mostrada a seção transversal da amostra analisada com detector de elétrons secundários, onde os diferentes tons de cinza indicam diferentes composições químicas do material observado. É possível notar que a camada de óxido é bem irregular e apresenta uma espessura média de aproximadamente 35mm. Além disso, pode ser observado que a camada de óxido mais externa é composta de elementos mais pesados (contrastando em tons mais claros) e camada mais interna de elementos mais leves (contrastando em tons escuros). Ademais, é interessante observar que este contraste mais claro também é visto nos precipitados de carboneto de nióbio presentes na microestrutura do material, fato que pode indicar que a camada de óxido mais externa é rica em nióbio. Entretanto, análises de composição química por EDS e difração de raios-x são necessários para caracterizar a camada de óxido formada após 200h.

¹ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aletri23@uol.com.br

² Universidade Federal de São Carlos, rsilvacorr@gmail.com

³ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, anibalmdes@gmail.com

6. CONCLUSÃO

O ganho de peso do aço X30CrNiMnNbN25-12 após oxidação em 900°C ao ar por 200 h é de aproximadamente 1,08mg/cm².

A camada de óxido formada após a oxidação por 200h é bastante irregular e aparenta ser composta por uma camada de óxido mais externa composta de elementos mais pesados e uma camada mais externa rica em elementos mais leves.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BARREIRO, José Apraiz. Aceros Especiales. 3º edición. Editorial Dossat – Plaza de Santa Ana, 9 Madrid – 1966.
- 2- SILVA, André Luiz da Costa, e, MEI, Paulo Roberto. Aços e Ligas Especiais, 2º ed. Eletrometal S.A Metais Especiais, 1988.
- 3- RESENDE, Lucas Pereira. AVILA, Rafael. A Inovação e o Fenômeno Bélico. Austral: Revista Brasileira de Estratégia & Relações Internacionais. V.3, n. 6, Jul – Dez 2014, p. 225 – 248.
- 4- FARINA, Alexandre Bellegard. Desenvolvimento de novo aço válvula para aplicação em motores de alto desempenho. Tecnologia Metalurgica, Materiais e Mineração. São Paulo, v. 10, nº 4, p. 329 – 335, out/dez 2013.
- 5- CHADERTTON, Paul. Market Engineering. New Valve for Heavy-Duty Engines showcase at IAA Commercial Vehicles, Hanover. Federal Mogul Powertrain, Barsinghausen, Germany, 06 September 2016.
- 6- CALVITI, Caetano Mariano Apostólico. Estudo do Processo de Desenvolvimento de Motores de Combustão Interna. Dissertação apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em engenharia. Universidade de São Paulo. 2008.
- 7- CHADERTTON, Paul. New Valve Materials for Heavy – Duty Engines Showcased at IAA Commercial Vehicles, Hanover. Disponível em: <https://news.cision.com/market-engineering/r/new-valve-materials-for-heavy-duty-engines-showcased-at-iaa-commercial-vwhicles--hanover,c2072762> Acessado em: 24/02/2021.
- 8- ASHIHARA, Milton Hideyuki. Superligas a base de níquel – Propriedades e falhas a altas temperaturas. Monografia apresentada a disciplina PMT-5860 Teoria da Plasticidade e da Fratura dos Metais da Escola Politécnica sob orientação do Prof. Dr. Claudio Geraldo Schoen.
- 9- BRICK, Robert Maynard. Structure and Properties of Engineering Materials. Materials Science and Engineering Series. Fourth Edition. McGraw – Hill. Book Company. 1977
- 10- FERNANDES, Stela Maria de Carvalho. Caracterização microestrutural e mecânica da superliga à base de Níquel (Liga 600) após tratamento térmico. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau Mestre em Ciências na área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear. Ipen – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.
- 11- CORRÊA, Douglas de Queiroz. Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão da super liga 718 para aplicação na indústria petrolífera. Dissertação apresentada à Fundação Oswaldo Aranha do Campus de Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, para a obtenção do título de Mestre em Materiais. Fundação Oswaldo Aranha. Centro Universitário de Volta Redonda. Pró – Reitoria de Pesquisa e Pós – Graduação de Mestrado Profissional em Materiais. Volta Redonda. 2016.
- 12- FARINA, Alexandre Bellegard. Metalografia das ligas de superligas de Ni. Departamento de Engenharia Metalurgica e de Materiais – Escola Politécnica da

¹ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aletri23@uol.com.br

² Universidade Federal de São Carlos, rsilvacorr@gmail.com

³ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, anibalmdes@gmail.com

- 13- Stoloff, Norman S. Wrought and P/M Superalloys. Rensselaer Polytechnic Institute. P.950 à 980. Metals Handbook. V.1. Properties and Selection: Irons, steels, and High-Performance alloys. Tenth Edition. ASM International Handbook Committee. 1990.
- 14- GENTIL, Vicente. Corrosão. Rio de Janeiro, GB. Almeida Neves – Editores, LTDA, 1970.
- 15- HADBOOK, Metals. Volume 13. Corrosion. Ninth Edition. ASM International Committee. Metals Park. 1987.
- 16- FILHO, Ettore Bresciani. Seleção de Materiais Metálicos. Editora da Unicamp. Campinas. 1986.
- 17- COLOMBIER, R., HOCHMANN J. Aceros Inoxidables & Aceros Refractarios. Ediciones Urmo. Bilbao. Hecho el depósito que marca la ley. Impresso em Espanha por Artes Gráficas Grijelmo, S.A. Uribarte, 4. Bilbao (Espanha) 1965.
- 18- CALLISTER, Jr., William D. Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução. Sétima Edição. Rio de Janeiro. LTC. 2008.
- 19- TRINDADE. Dr. Vicente Braz. Corrosão de Ligas Metálicas em Altas Temperaturas. 1ª edição. 2013. Above Publicações. Villa Velha. Espírito Santo
- 20- PANDEY. Ajay, MANDLOI. R.K. Effects of High Temperature on the Microstructure of Automotive Engine Valves. Int. Journal of Engineering Research and Applications. ISSN: 2248-9622, vol. 4, Issue 3 (Version 1), March 2014. P. 122 – 126.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação, válvula de motor de combustão interna, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, camada de óxido

¹ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aletri23@uol.com.br

² Universidade Federal de São Carlos, rsilvacorr@gmail.com

³ Universidade Federal do ABC - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, anibalmendes@gmail.com