

“ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE LIGA AUSTENÍTICA X55CrMnNiN208 POR LIGA X50CrMnNiNbN219 PARA MELHORIA DA PROPRIEDADE DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM VÁLVULA DE ESCAPE DE MOTOR A COMBUSTÃO.”

Marcelo Brison de Mattos¹, Dnilson Sesti², Kátia Regina Cardoso³, Reginaldo Coisse⁴

¹EATON, Rod. Presidente Dutra, s/n – Parque Industrial, S. J. Campos, marcelobmattos@eaton.com

²UNIVAP/FEAU, Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova, S. J. Campos, dnesesti@uol.com.br

³UNIVAP/FEAU, Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova, S. J. Campos, katiarc@univap.br

⁴EATON, Rod. Presidente Dutra, s/n – Parque Industrial, S. J. Campos, reginaldocoisse@eaton.com

Resumo – Válvulas de motor à combustão têm por função a entrada da mistura de ar-combustível na fase de admissão, e a saída de gases de combustão durante a fase de escape. Em válvulas de escape tem-se severo emprego de altas temperaturas e ambiente corrosivo derivado dos gases de combustão, sendo que para esta aplicação aços inoxidáveis austeníticos são mais recomendáveis. O objetivo deste trabalho é estudar um possível módulo de falha em válvula de escape decorrente do ambiente corrosivo ao qual ela é submetida e a partir disso estudar soluções para tornar o projeto mais confiável à aplicação. A liga metálica X55CrMnNiN208 testada em simulador de motor a combustão apresentou quebra após 456 horas de teste, tendo a fratura derivada de processos de corrosão por *pits* e corrosão-fadiga. As técnicas empregadas para caracterização neste trabalho foram microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com auxílio de energia dispersiva de raio-x e também foram realizados ensaios químicos para avaliação da resistência à corrosão. Neste trabalho foi proposto mudança do material anteriormente utilizado para uma liga austenítica X50CrMnNiNbN219, o qual apresenta melhores resultados de resistência mecânica e química.

Palavras-chave: caracterização microestrutural; resistência a corrosão; X55CrMnNiN208; X50CrMnNiNbN219

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais

1. Introdução

Válvulas de motor à combustão têm por função a entrada de mistura de ar-combustível, na fase de admissão e a saída de gases de combustão durante a fase de escape.

Válvulas podem ser produzidas em aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, sendo que a escolha do aço varia de acordo com o nível de tensão, temperatura e o ambiente em que trabalham (o ambiente pode variar de acordo com o combustível utilizado e as características térmicas do motor). [1]

Em válvulas de escape tem-se severo emprego de altas temperaturas e ambiente corrosivo derivado dos gases de combustão, sendo que para esta aplicação aços inoxidáveis austeníticos são mais recomendáveis.

As áreas mais afetadas por fenômenos térmicos e químicos são as regiões do colarinho e começo de haste (Figura 1), sendo que estas regiões também são solicitadas pela somatória de tensões de tração e flexão.

A liga X55CrMnNiN208 é usualmente utilizada para aplicação em válvulas de escape no setor automobilístico e não apenas tem excelente resistência térmica como também possui excepcionais propriedades mecânicas.

X50CrMnNiNbN219 por sua vez apresenta resistência mecânica cerca de 20% maior quando comparamos com o X55CrMnNiN208. [2]

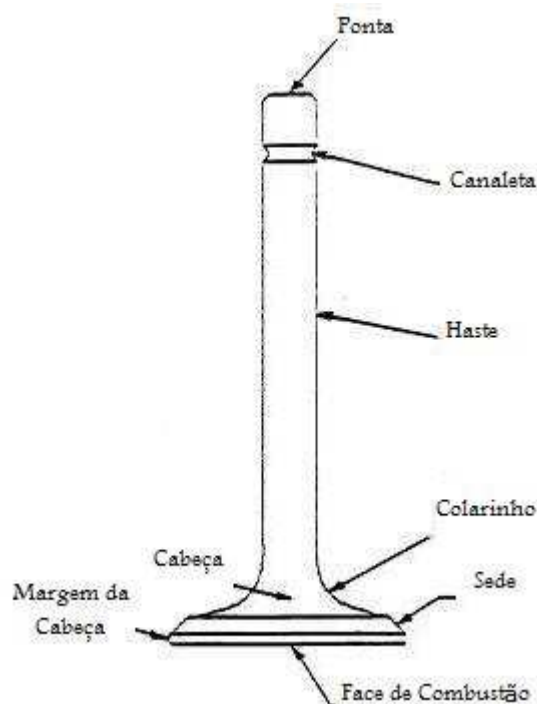


Figura 1 – Esquema representativo e nomenclatura da válvula [1]

O Cromo é um dos principais responsáveis pelas melhorias de resistência química dos materiais inoxidáveis e apresenta também melhorias nas propriedades mecânicas, similares ao elemento de liga Níquel que tem sua importância na melhoria das propriedades de ductilidade, resistência mecânica a quente e soldabilidade. O Molibdênio têm a finalidade de aumentar a resistência à corrosão por via úmida e a resistência a corrosão localizada (*pittings*), o Silício melhora a resistência à oxidação a alta temperatura e o Nióbio funciona como um estabilizante nos aços austeníticos impedindo o empobrecimento de cromo por precipitação de carbonetos durante trabalhos a quente. [3]

Ao longo dos anos cientistas e engenheiros têm trabalhado para identificar e caracterizar as diferentes formas de corrosão nos materiais, no entanto a maioria destas formas não ocorre devido a um único fator, e sim a somatória de fatores sejam eles: térmico, mecânicos, entre outros.

1.1 Formas de Corrosão

Inúmeras ligas são usualmente utilizadas para aplicações tanto em sistemas de engenharia onde é requerida média-alta resistência à corrosão, quando em aplicações mais simples, onde o meio corrosivo é o ambiente.

No entanto, é trabalho do engenheiro realizar uma correta seleção do material utilizado visando as diferentes condições às quais o material será submetido, sejam elas, mecânicas, químicas e/ou térmicas com intuito de haver completa segurança do projeto.

As categorias freqüentemente usadas para definição do módulo de corrosão são: corrosão intergranular, tensão corrosiva, *pitting*, ataque uniforme, dano por hidrogênio, fadiga-corrosiva. Essa classificação é baseada em características visuais da morfologia da região atacada, porém, a mesma se torna arbitrária, pois, é impossível uma exata distinção entre as formas de corrosão. [4]

1.1.1. Corrosão a Altas Temperaturas

Quando o metal é exposto a um gás oxidante, a uma elevada temperatura, a corrosão pode ocorrer da reação direta do gás, sem a necessidade da presença de um líquido eletrolítico. A taxa de corrosão aumenta gradativamente com o aumento da temperatura. [5]

Ligas designadas para trabalhos a altas temperaturas precisam possuir a capacidade de formar óxidos protetivos contra ação dos agentes oxidantes. Ligas de aço inoxidável que contenham no mínimo 10,5% de Cromo (Cr) possuem uma extraordinária resistência a corrosão. [6]

A liga estudada possui elevada concentração de cromo, Este por sua vez forma óxido de cromo Cr_2O_3 .

No entanto o óxido de cromo gradualmente perde sua capacidade de proteção se uma atmosfera úmida está presente acima de 600°C. Na medida em que o cromo reage com o vapor de água, este forma um produto volátil.

Se o cromo não for capaz de difundir com rapidez suficiente para a superfície para reconstituição do Cr volatilizado, a superfície torna-se rica em ferro e conseqüentemente sofre a corrosão. [5]

1.1.2. Corrosão-Fadiga

Corrosão-fadiga ocorre normalmente da associação dos dois efeitos.

Todo material apresenta um valor conhecido de resistência à fadiga, e essa resistência pode ser determinada através de curvas de fadiga onde se relaciona a tensão aplicada e o número de ciclos necessários para ocorrência da falha. [7]

A falha por fadiga ocorre geralmente a partir de imperfeições superficiais e propaga-se devido à relação tensão aplicada e ao aumento da concentração de tensão em virtude do aumento da trinca.

A corrosão propicia a formação ou aumento de defeitos superficiais por onde se pode ocorrer propagação por fadiga em um número de ciclos significativamente reduzido, quando comparado ao número de ciclos de fadiga do material em ambiente inerte.

1.1.3. Corrosão por Pites

Corrosão por pites é uma corrosão localizada, caracterizada normalmente pela razoável profundidade atingida em cavidades relativamente pequenas.

Comumente em materiais metálicos inoxidáveis austeníticos resulta do rompimento de películas protetoras em virtude da alta interação dos materiais passiváveis com os íons halogênicos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) tornando-os ativos a altas taxas de corrosão. [7]

2. Materiais e Metodologia

As ligas metálicas inoxidáveis austeníticas utilizadas neste estudo, X50CrMnNiNbN219 e X55CrMnNiN208, apresentam composição química descrita em Tabela 01. [8]

Tabela 1 – Composição química de ligas metálicas X50CrMnNiNbN219 e X55CrMnNiN208.

Composição Química (%) em Massa				
	X50CrMnNiNbN219		X55CrMnNiN208	
	Min	Máx	Min	Máx
Carbono	0,48	0,58	0,50	0,60
Manganês	8,00	10,00	7,00	10,00
Cromo	20,00	22,00	19,50	21,50
Níquel	--	2,00	1,50	2,75
Nióbio + Tântalo	1,80	2,50	--	--
Tungstênio	0,80	1,50	--	--
Silício	--	0,45	--	--
Nitrogênio	0,40	0,60	0,20	0,40

Neste estudo utilizaram-se válvulas de escape produzidas a partir de processos de conformação por extrusão e forjamento e com tratamentos térmicos e superficiais de solubilização, envelhecimento e nitretação conforme especificações listadas abaixo:

Solubilização: tratamento utilizado em ambas as ligas por 30 minutos à 1180°C. Executado após processos de forjaria com intuito de difundir constituintes e com isso haver melhor homogeneização, além de ajustar o tamanho de grão. O forno utilizado para este processo trata-se do forno Lindberg com atmosfera controlada por nitrogênio.

Envelhecimento: tratamento de 10 horas à 830°C com intuito de haver precipitação de carbonetos nos grãos austeníticos do material e com isso obter-se melhores respostas mecânicas. O forno utilizado neste tratamento foi o forno tipo poço Brasimet.

Ambos os materiais das válvulas foram submetidos a tratamentos térmicos superficiais de nitretação em banho de sal durante 1 hora à 530°C com o intuito de melhoria dos materiais quando submetidos a desgastes abrasivos devido a contato prolongado com outros componentes do motor a combustão.

Estes materiais foram testados em dinamômetro, equipamento que simula as condições dos motores a combustão de veículos de passeio, com intuito de avaliarmos o comportamento das peças sob condições de tensão, oxidação-corrosão e temperatura. Esta avaliação tem duração mínima de 600 horas onde a cada 100 horas o motor é desmontado para avaliação dos desgastes da peça ao longo da aplicação. Cada teste em dinamômetro demanda a utilização de oito válvulas de escape e oito válvulas de admissão.

A avaliação das peças testadas em dinamômetro foi realizada através de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que esta análise seguiu os padrões normais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (180°C) sob pressão de 21MPa, seguido de lixamento manual com lixas de Carbetto de Silício (SiC) em granas de 60, 200, 400, 600. O polimento foi realizado com alumina 1µm e diamante 0,25µm.

A avaliação da composição química em região corroída foi efetuada através de EDX (Energia Dispersiva de Raio-X) acoplado em microscópio eletrônico de varredura.

Foi utilizado microscópio óptico Reichert-Jung, modelo Polyvar Met pertencente à empresa Eaton LTDA e microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-5310 pertencente ao LAS – Laboratório Associados a Sensores e Materiais do INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

O teste de corrosão (Figura 2) realizado consiste em imergir um quarto da cabeça da válvula previamente pesada em solução de 280mL de Ácido Sulfúrico [H₂SO₄] + 25g de Sulfato de Ferro III [Fe₂(SO₄)₃] + 720mL Água destilada [H₂O] por uma hora a temperatura ambiente e mais uma hora em aquecimento constante. O sistema para execução deste teste é composto de balão volumétrico, um sistema uniforme de aquecimento e condensador tipo bolas com fluxo contínuo de água corrente evitando com isso a perda de concentração ácida ao longo do teste.

A caracterização da resistência a corrosão dos materiais foi realizada através da diferença de massa do material antes e após o teste. O ensaio de corrosão deve ser realizado em triplicata e o mesmo não foi realizado com as mesmas peças testadas em dinamômetro por cliente. O ensaio de corrosão foi realizado com válvulas com os mesmos tratamentos térmicos realizados em válvulas testadas em dinamômetro, o intuito é obtermos resultados que transpareçam a realidade da aplicação em motor.



Figura 2 – Equipamento para ensaio de corrosão

Durante ensaio de corrosão, os corpos de prova utilizados foram identificados da seguinte forma:

Grupo 1 – relativo a válvulas produzidas com material X55CrMnNiN208.

Grupo 2 – relativo a válvulas produzidas a partir de material X50CrMnNiNbN219.

O teste em dinamômetro foi realizado sete vezes, onde quatro foram realizados para avaliação do desempenho de válvula produzida a partir de liga X55CrMnNiN208 e três para avaliação de válvula produzida com liga X50CrMnNiNbN219. No total ocorreram três fraturas em três dos quatro testes realizados com liga X55CrMnNiN208, em virtude a isso os testes foram interrompidos antes do tempo previsto (500 horas).

3. Resultados

Os resultados de perda de massa por corrosão, em porcentagem, são apresentados na Tabela 02.

Tabela 2 – Resultados de análise de corrosão em aço X55CrMnNiN208 e X50CrMnNiNbN219.

Grupo 1	Massa antes	Massa após	% perda massa
Amostra 1	9,5797g	4,5393g	52,62
Amostra 2	7,8687g	3,7304g	52,59
Amostra 3	9,2346g	4,7281g	51,21
Grupo 2	Massa antes	Massa após	% perda massa
Amostra 1	11,8772g	11,8719g	0,04
Amostra 2	8,3590g	8,3531g	0,07
Amostra 3	9,3956g	9,3899g	0,06

Não ocorreram fraturas em testes de dinamômetro realizados com válvulas produzidas com material X50CrMnNiNbN219.

Em análise a uma das válvulas fraturadas do material X55CrMnNiN208, após 456 horas de teste, determinaram-se inúmeros pontos de nucleação de trinca que deram início para processos conseqüentes de fratura com propagação por fadiga (Figura 3)

Na região “A” de Figura 3 evidenciam-se os pontos de nucleação de trinca da fratura.

Em região “B” nota-se que a propagação apresenta marcas típicas de propagação por fadiga, usualmente conhecidas como marcas de praia.

Em região “C” observou-se o final de fratura.

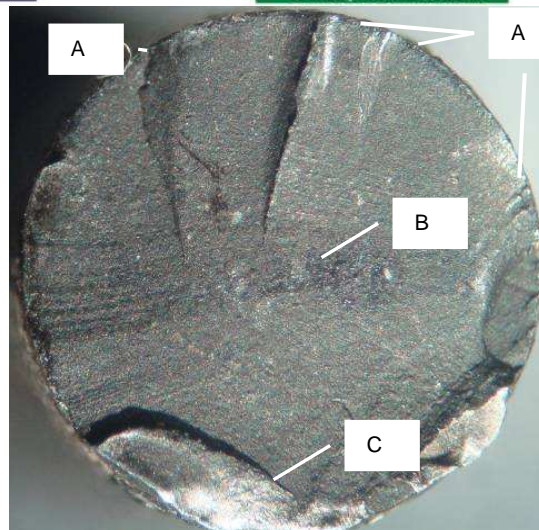


Figura 3 – Fratura em haste de válvula de escape X55CrMnNiN208 após 456 horas de teste em dinamômetro, zoom de 16x

A figura 4 apresenta micrografia por Microscópio Eletrônico de Varredura de um dos pontos de nucleação de trinca evidenciados na fratura do material com ampliação de 500x.

Nas Figuras 5, 6, 7 e 8 observam-se inúmeros *pits* de corrosão em regiões superficiais coincidentes com as regiões de nucleação de trinca do material.

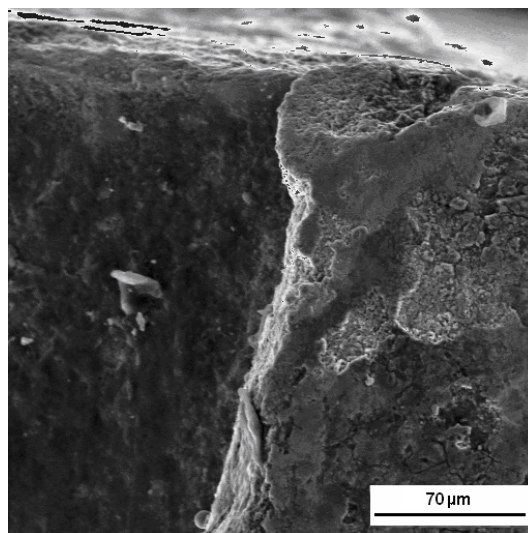


Figura 4 – Ponto de nucleação de trinca em válvula de escape austenítica X55CrMnNiN208, zoom de 500x.

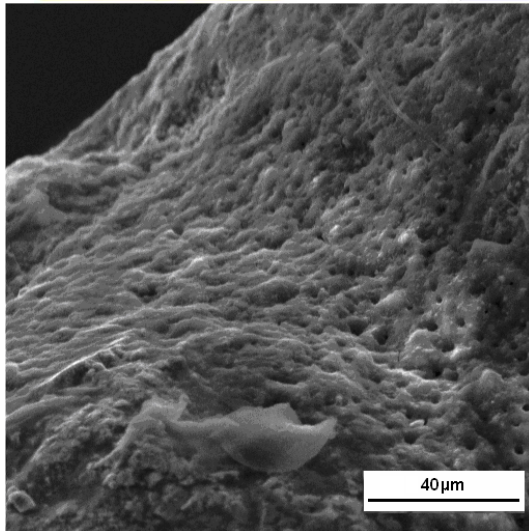


Figura 5 – Ponto de nucleação de trinca em válvula de escape austenítica X55CrMnNiN208, zoom de 1000x.

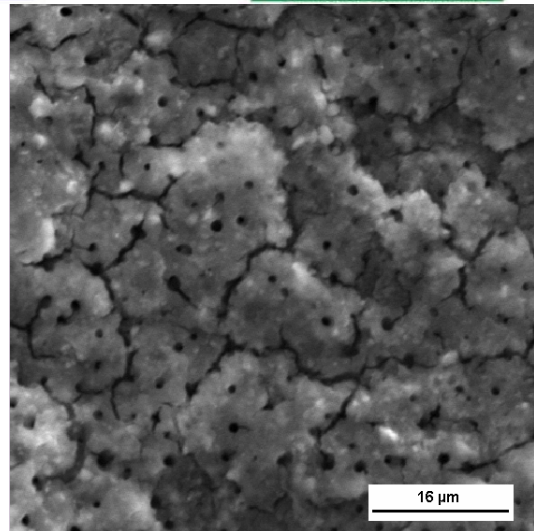


Figura 7 – *Pits* de corrosão em pontos de nucleação de trinca de válvula de escape X55CrMnNiN208, zoom 2000x.

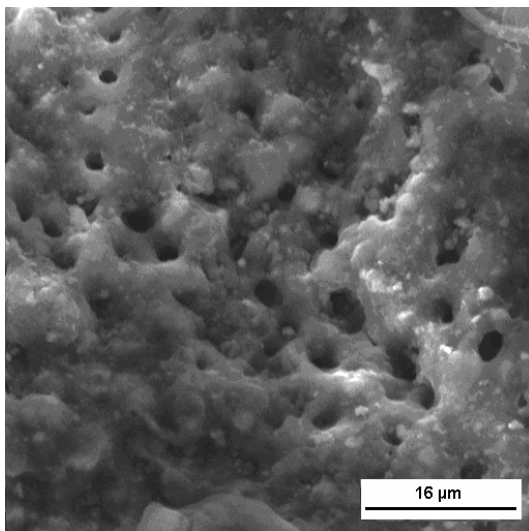


Figura 6 – *Pits* de corrosão em pontos de nucleação de trinca em haste fraturada de válvula de escape com material X55CrMnNiN208, zoom de 2000x.

Em figuras 7 e 8 nota-se que os *pits* apresentam-se fissurados ligando-se uns aos outro.

A região “A” da Figura 10 apresenta *pits* de corrosão seguido de pequenas fissuras de propagação indicados na região “B”.

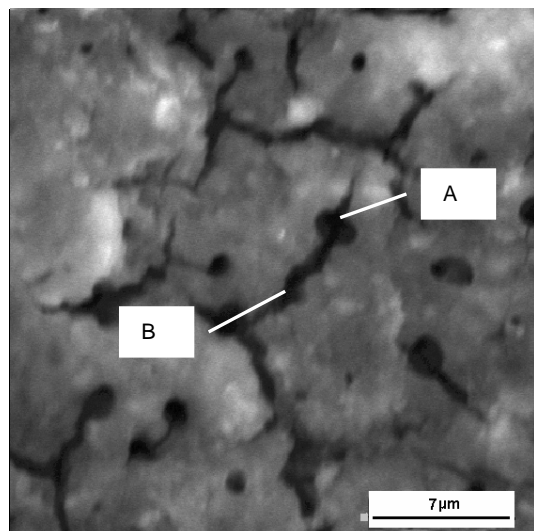


Figura 8 – *Pits* de corrosão em pontos de nucleação de trinca de válvula de escape X55CrMnNiN208, zoom – 5000x.

Na Figura 9 observa-se através de MO o perfil dos *pits* de corrosão em regiões próximas ao início da fratura da válvula de escape com material X55CrMnNiN208.

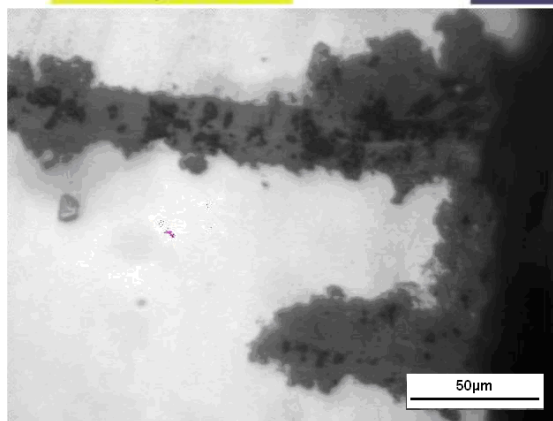


Figura 9 – Pits de corrosão em região próxima a fratura. Zoom – 750x

A Figura 10 apresenta o EDX obtido por MEV em área corroída em região fraturada de válvula de escape X55CrMnNiN208.

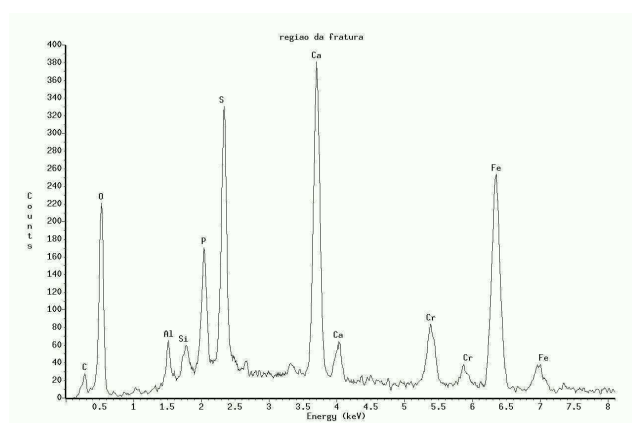


Figura 10 – EDX no interior de um pit de corrosão em região da fratura.

Discussão

Através da análise dos dados da Tabela 2, observa-se que o material utilizado no grupo 2 apresenta uma média de 0,56% de perda de massa em virtude da corrosão, enquanto que o material do grupo 1 apresentou mais de 50%. Estes resultados derivam possivelmente da maior concentração de elementos de liga estabilizantes e agentes resistentes a corrosão em aço austenítico X50CrMnNiNbN219 do que em aço austenítico X55CrMnNiN208. [3]

A fratura estudada e as demais fraturas decorrentes do teste em dinamômetro ocorreram em virtude da nucleação de inúmeras trincas, estas se propagaram por fadiga até completa ruptura do material.

Em análise a regiões próximas aos pontos de início de trinca evidenciaram-se *pits* de corrosão, estes atuaram como concentradores de tensão propiciando a propagação da trinca e fratura da válvula durante aplicação. [7]

A Figura 10 demonstrou o gráfico qualitativo da composição química em um pit de corrosão. Nos

resultados obtidos evidenciam-se alta presença de enxofre, fósforo e cálcio, derivados dos combustíveis e lubrificantes utilizados. Estes elementos, em especial o enxofre, iniciaram a formação dos *pits* em válvulas produzidas a partir de material X55CrMnNiN208, efeito não evidenciado em válvulas produzidas a partir de liga X50CrMnNiNbN219.

Conclusão

Em análise aos resultados obtidos exemplificados em Tabela 2 e considerando as condições normais de aplicação do motor a combustão, tais como: altas temperaturas de aplicação, ambiente altamente oxidante/corrosivo e esforços mecânicos elevados; válvulas produzidas a partir do material do Grupo 2 tendem a suportar melhor a utilização.

A fratura estudada decorreu de inúmeros pontos de nucleação de trinca que se propagaram por fadiga até completa ruptura do material. Tais pontos de nucleação tiveram origem a partir de processos de corrosão por *pits* e fadiga-corrosão.

Válvulas testadas em dinamômetro com material X50CrMnNiNbN219 não apresentaram falhas de aplicação, sinais de corrosão e demonstraram ótimo comportamento em trabalhos a quente.

Referências

- [1] Coisse, R. C., Voorwald, H. J. C., Cioffi, M. O. H. The surface treatment influence on fatigue strength behavior of X45CrSi93 engine valve martensitic steel – Department of Materials and Technology, Universidade Estadual de São Paulo, 2010.
- [2] SAE J775 – Engine Poppet valve Information Report – SAE International, Surface Vehicle Information Report – Issued – 1961-06, p. 20, revised 2004-11.
- [3] Tebecherani, C. T. P. – Aços Inoxidáveis Cap. 4 Disponível em: http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/Artigo_para_pipesystem_sobre_inox1.pdf. Acesso em: 28 Julho de 2010.
- [4] ASM, Metal Handbook Ninth Edition, V. 13 – Ohio, USA – p. 79, 1987.
- [5] K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai – Recent developments in stainless steels – Materials Science and Engineering R. 65 39-104. p.75, 2009
- [6] ASM, Metal Handbook Ninth Edition, V. 13 – Ohio, USA – p. 547-565, 1987.
- [7] PIMENTA, G. S – IOPE Instrumentos de Precisão p. 2-3, Disponível em: http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm Acesso em: 26 Julho de 2010.
- [8] C. W. Wegst, Nachschlagewerk, Verlag Stahlschüssel Wegst GMBH&Co D-7142, Marbach – cap. 11, pag. 219, 1980