

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da cinética de oxidação em alta temperatura de uma liga à base de Níquel em temperaturas entre 660 e 900 °C

José Henrique Alano¹, Carlos Alberto Della Rovere², Sebastião Elias Kuri³

Abstract

The basis for most commercial alloys with application in high-temperature is based on Ni, Fe or Co that have moderately stable oxides. The addition of elements such as Cr, Al and Si improve the oxidation characteristics of these alloys by the formation of highly stable oxides. The nickel-based alloy studied has high levels of Cr, Fe, W, Co and Mo and is used in the manufacture of exhaust valve seats of diesel engines. The valve seats are subject to severe service conditions where resistance to wear and oxidation at high-temperature are properties inherent in the application. The objective of this study was to determine the oxidation kinetics of the alloy in O₂ from 660 to 900 °C. The kinetic parameters were obtained by isothermal thermogravimetric tests. The morphological and chemical oxide formed was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray (EDX). The thermogravimetric results showed a kinetic behavior with two oxidation stages, a first linear stage with linear rate constant in the range of 10⁻⁶ kg/m²s and a second parabolic stage with parabolic rate constant in the range of 10⁻⁸ kg²/m⁴s. The oxides formed at all temperatures studied did not have cavities, pores or microcracks. In general, it can be said that the alloy had good oxidation resistance at high-temperature due to formation of an oxide layer dense, compact and tight in all temperatures.

Resumo

A base para a maioria das ligas comerciais com aplicação em alta temperatura consiste de ligas base Ni, Fe ou Co que apresentam óxidos moderadamente estáveis. A adição de elementos como Cr, Al ou Si melhoram as características de oxidação dessas ligas pela

¹ Mestre, Engenheiro de Materiais – Universidade Federal de São Carlos – PPGCEM/UFSCar

² Mestre, Bacharel em Química – Universidade Federal de São Carlos – PPGCEM/UFSCar

³ Dr, Professor – Universidade Federal de São Carlos – DEMa/UFSCar

formação de óxidos altamente estáveis. A liga à base de níquel estudada possui elevados teores de Cr, Fe, W, Co e Mo e é utilizada na produção de sedes de válvulas de escape de motores a diesel. As sedes de válvulas são submetidas em condições severas de serviço onde a resistência ao desgaste e à oxidação em alta temperatura são propriedades inerentes na aplicação. O objetivo deste trabalho foi determinar a cinética de oxidação à base de níquel em atmosfera de O₂ em uma faixa de temperatura de 660 a 900°C. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pela realização de ensaios isotérmicos termogravimétricos. A caracterização morfológica e química do óxido formado foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX). Os resultados da análise termogravimétrica indicaram um comportamento cinético com dois estágios de oxidação, um primeiro linear com coeficiente de velocidade na ordem de 10⁻⁶ kg/m²s e um segundo parabólico com coeficiente de velocidade na ordem de 10⁻⁸ kg²/m⁴s. Os óxidos formados em todas as temperaturas estudadas não apresentaram cavidades, porosidades ou microtrincas. De uma forma geral, pode-se afirmar que a liga apresentou boa resistência à oxidação em alta temperatura devido à formação de uma camada de óxido densa, compacta e aderente em todas as temperaturas estudadas.

Palavras-chave: cinética de oxidação, liga à base de níquel, oxidação em alta temperatura, camada de óxido.

Introdução

Ligas à base de níquel são comumente utilizadas em aplicações que exijam resistência mecânica, resistência à oxidação, resistência à fadiga e estabilidade de fase em altas temperaturas (1). O cromo é o principal elemento de liga das ligas à base de níquel e é adicionado para promover a formação de uma camada de óxido estável e altamente resistente à corrosão. A liga estudada é uma liga à base de níquel com altos teores de Cr, Fe, W, Mo, Co, C e Si que é aplicada na produção de sedes de válvulas de escape de motores a diesel. As sedes de válvulas de escape são um dos componentes mais exigidos do motor automotivo, devido às condições de serviço em que é submetida. Isto porque o material se encontra em condições extremamente agressivas de alta temperatura, com presença de vapor de água, oxigênio gasoso, dióxido de carbono, monóxido de carbono, além de outros contaminantes. Estas condições provocam a oxidação e o desgaste corrosivo do material, que conduz à falha do componente (2-4).

Com o objetivo de obter um melhor entendimento sobre o processo de oxidação da liga, foi necessário determinar a cinética de oxidação em alta temperatura, isto porque, do ponto de vista termodinâmico, pode-se apenas saber se a formação do óxido em determinadas condições é possível ou não. A determinação das taxas de reação é uma importante base para explicar os mecanismos de reação, o que torna esse parâmetro o mais importante na oxidação de metais e ligas em altas temperaturas.

O comportamento de oxidação de ligas à base de níquel é elucidado por vários autores (5-11), entretanto uma breve descrição da equação envolvida na determinação da cinética de oxidação usada neste estudo está apresentada abaixo.

As equações comumente encontradas que representam as velocidades de oxidação de um metal ou liga são: linear, parabólica e logarítmica. De forma geral, a cinética de oxidação pode ser definida por

$$\text{equação} \quad (1)$$

onde w/A é a variação de massa por unidade de área, K é a constante de velocidade, t é o tempo, n é o índice da taxa de oxidação e C é a constante de integração.

Procedimentos Experimentais

Neste estudo foi utilizada uma nova liga à base de níquel empregada na produção de sedes de válvulas de escape de motores a diesel. A Tabela 1 apresenta a composição química da liga. As amostras foram cortadas a partir das sedes de válvulas de escape por eletroerosão para obtenção de um corpo de prova com dimensões de aproximadamente Ø 2,5 mm x 2 mm. Os corpos de prova foram lixados com granulações 220, 400, 600 e 1200, submetidos à limpeza ultra-sônica em acetona por 5 minutos e precisamente pesados.

Os dados cinéticos de oxidação da liga foram obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos executados em um analisador termogravimétrico a 660, 740, 860 e 900 °C. Em cada teste isotérmico, as amostras foram aquecidas até o patamar de ensaio com uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ e um fluxo de argônio de 60 mL min⁻¹. Ao atingir a temperatura de ensaio, o fluxo de argônio foi substituído por um fluxo de O₂ de 80 mL min⁻¹ que foi mantido até o fim do ensaio. O patamar de ensaio foi de 1 hora de exposição.

As camadas de óxidos formadas após os testes isotérmicos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX), para avaliar a morfologia, espessura e composição química dos óxidos formados.

Resultados e Discussão

Curvas de Oxidação

A Figura 1 mostra os resultados dos testes de oxidação isotérmicos para todas as temperaturas estudadas. Conforme pode ser observado, o ganho de massa aumenta com o aumento da temperatura de ensaio, indicando que a taxa de oxidação também aumenta com o aumento da temperatura. No ensaio a 600 °C, a liga apresenta o menor ganho de massa, e segue um comportamento linear até o fim do ensaio isotérmico. O mesmo comportamento é apresentado pelo material quando submetido a 740 °C, porém, com uma inclinação dy/dt maior que o da amostra submetida a 600 °C. Para 860 °C, o material segue um comportamento linear até aproximadamente 40 minutos de ensaio e posteriormente muda para cinética parabólica. A 900 °C a cinética de oxidação é bastante rápida comparada com as outras temperaturas, o período em que a taxa de oxidação permanece linear é aproximadamente 20 minutos menor que o material submetido a 860 °C.

É importante destacar que todas as curvas apresentam um comportamento semelhante, isto é, inicialmente com uma cinética linear, mudando posteriormente para cinética parabólica. Observa-se na curva ganho de massa em função do tempo, que essa transição ocorre em tempos menores para temperaturas maiores. Esse fato corrobora com uma reação O₂/metal no início e um controle por difusão após a formação de uma camada mais espessa de óxido.

A Figura 2 mostra a curva log-log da variação de massa em função do tempo para o material submetido a 860 °C. Como observado, o material apresenta um desvio do comportamento

linear a partir de aproximadamente 45 minutos de ensaio. A inclinação $d(\log y)/d(\log t)$ sofre uma variação significativa, o índice da taxa de oxidação (n) muda de 1,08 para 0,51 indicando uma mudança de regime linear para regime parabólico de oxidação. As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas linearizadas para os dois estágios de oxidação observados no material exposto a 860 °C. Para o primeiro estágio de oxidação, foi encontrado um coeficiente de velocidade linear (k_l) de $2,96 \times 10^{-6} \text{ Kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ que é ligeiramente maior que os encontrados para 660 °C e 740 °C. O valor do coeficiente de velocidade parabólico encontrado foi de $2,49 \times 10^{-8} \text{ Kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$, que está de acordo com a ordem de grandeza reportada para ligas à base de níquel (8).

A Tabela 2 mostra os resultados de todos os parâmetros cinéticos encontrados para o material nas condições estudadas. Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que os coeficientes de velocidade de oxidação aumentam com o aumento da temperatura de ensaio. Os coeficientes aumentaram em virtude da dependência dos coeficientes de difusão com a temperatura, ou seja, a difusividade das espécies iônicas aumenta com o aumento da temperatura.

As amostras submetidas a 860°C e 900°C apresentam dois estágios de oxidação. Um primeiro estágio linear em que a taxa de oxidação é governada pela taxa de reação do oxigênio com o metal e um segundo estágio parabólico em que o crescimento do óxido é controlado pela difusão das espécies iônicas através da camada de óxido.

Microscopia e Microanálise

As imagens da seção transversal e da morfologia do óxido formado a 900°C estão mostradas na Figura 5 (a) e 5 (b) respectivamente. Como pode ser observado, o óxido não apresentou cavidades, porosidades ou microtrincas. A camada de óxido cobriu toda superfície do substrato. É importante destacar que a camada de óxido não fragmentou durante os ensaios. O fato dos experimentos terem sido executados em condições isotérmicas pode ter contribuído nesse sentido.

De uma maneira geral, pode-se dizer que uma camada homogênea e contínua de óxido se desenvolveu na superfície da liga para todas as temperaturas estudadas. Pode-se afirmar também, que a ausência de defeitos na camada de óxido, permitiu a mudança de comportamento cinético, visto que, trincas e porosidades permitem o acesso direto do oxigênio ao substrato metálico, e desta forma, promovem o crescimento do óxido linearmente com tempo.

As análises de EDS mostraram que estas camadas são formadas principalmente por Cr e Ni.

Conclusões

1. A liga apresenta dois estágios de oxidação, um primeiro estágio com cinética linear e um segundo estágio com cinética parabólica.
2. O estágio parabólico torna-se progressivamente dominante com o tempo de ensaio em virtude da formação de uma camada de óxido densa que cobre toda a superfície do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

- (1) JANG, C.; LEE, D.; KIM, D. Oxidation behaviour of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 85, n. 8, p. 368-377, 2008.
- (2) WANG, Y.S.; NARASIMHAN, S.; LARSON, J.E.; BARBER, G.C. The effect of operating conditions on heavy duty engine valve seat wear. **Wear**, v. 201, p. 15-25, 1996.
- (3) CHUN, K.J.; KIM, J.H.; HONG, J.S. A study of exhaust valve and seat insert wear depending on cycle numbers. **Wear**, v. 263, p. 1147-1157, 2007.
- (4) OOTANI, T.; YAHATA, N.; FUJIKI, A.; EHIRA, A. Impact wear characteristics of engine valve and valve seat insert materials at high temperature (impact wear tests of austenitic heat-resistant steel SUH36 against Fe-base sintered alloy using plane specimens). **Wear**, v. 188, p. 175-184, 1995.
- (5) NIJDAM, T.J.; SLOOF, W.G. Effect of Y Distribution on the Oxidation Kinetics of NiCoCrAlY Bond Coat Alloys. **Oxidation of Metals**, v. 69, p. 1-12, 2007.
- (6) MAHAPTARA, R.; VARMA, S.; LEI, C. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Pt-10 Al-4Cr Alloy at Super-High Temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 66, p. 127-135, 2006.
- (7) HUSSAIN, N.; QURESHI, A.H.; SHAHID, K.A.; CHUGHAI, N.A.; KHALID, F.A. High-Temperature Oxidation Behavior of HASTELLOY C-4 in Steam. **Oxidation of Metals**, v. 61, p. 355-364, 2004.
- (8) SEAL, S.; KUIRY, S.C.; BRACHO, L.A. Studies on the surface chemistry of oxide films formed on IN-738LC superalloy at elevated temperatures in dry air. **Oxidation of Metals**, v. 56, p. 583-603, 2001.
- (9) RABBANI, F.; WARD, L.P.; STRAFFORD, K.N. A comparison of the growth kinetics and scale morphology for three superalloys at 930°C in air and low PO₂ environments. **Oxidation of Metals**, v. 54, p. 139-153, 2000.
- (10) CALVARIN, G.; MOLINS, R.; HUNTZ, A.M. Oxidation mechanism of Ni-20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure. **Oxidation of Metals**, v. 53, p. 25-48, 2000.
- (11) HUANG, J.; FANG, H.; FU, X.; HUANG, F.; WAN, H.; ZHANG, Q.; DENG, S.; ZU, J. High-temperature oxidation and mechanism of a new type of wrought Ni-Fe-Cr-Al superalloy up to 1300°C. **Oxidation of Metals**, v. 53, p. 273-287, 2000.

* * *

$$\frac{w}{A} = Kt^n + C$$

equação (1)

Ni	Cr	Fe	W	Co	Mo	C	Si	Mn
Bal.	26	10,5	9,25	9,25	9,25	1,35	0,85	0,45

Tabela 1 Composição química (% em massa) da liga à base de níquel em estudo.

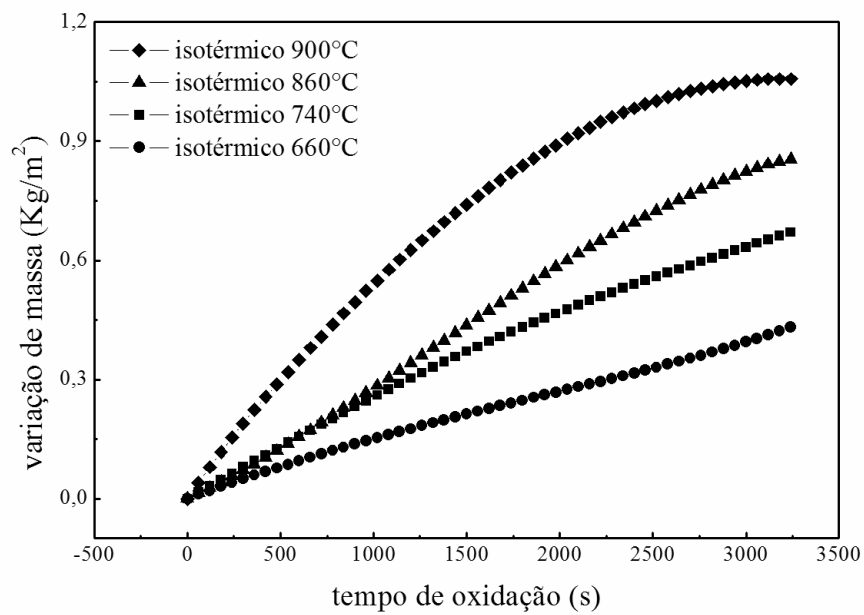


Figura 1 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função do tempo de exposição para o material submetido a 660, 740, 860 e 900 °C.

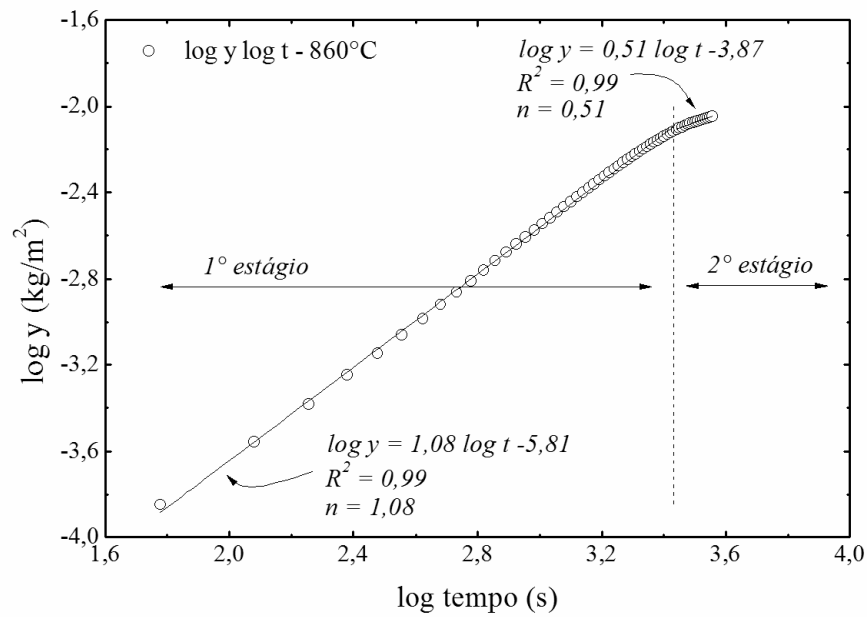


Figura 2 Curva log-log para determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do material submetido a 860 °C. O gráfico mostra dois estágios de oxidação.

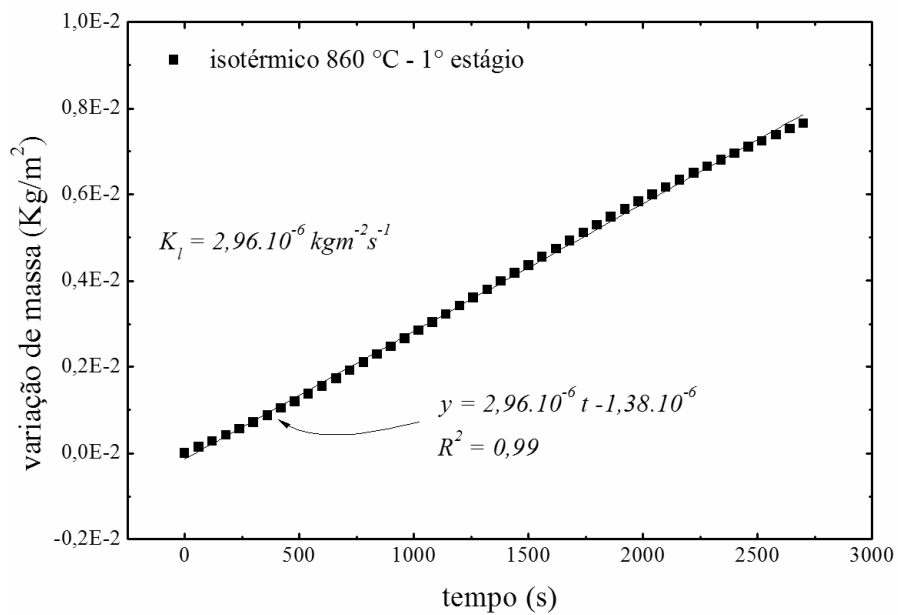


Figura 3 Regressão linear do primeiro estágio de oxidação para o material submetido a 860 °C. A variação de massa por unidade de área superficial apresenta um comportamento linear em função do tempo de exposição.

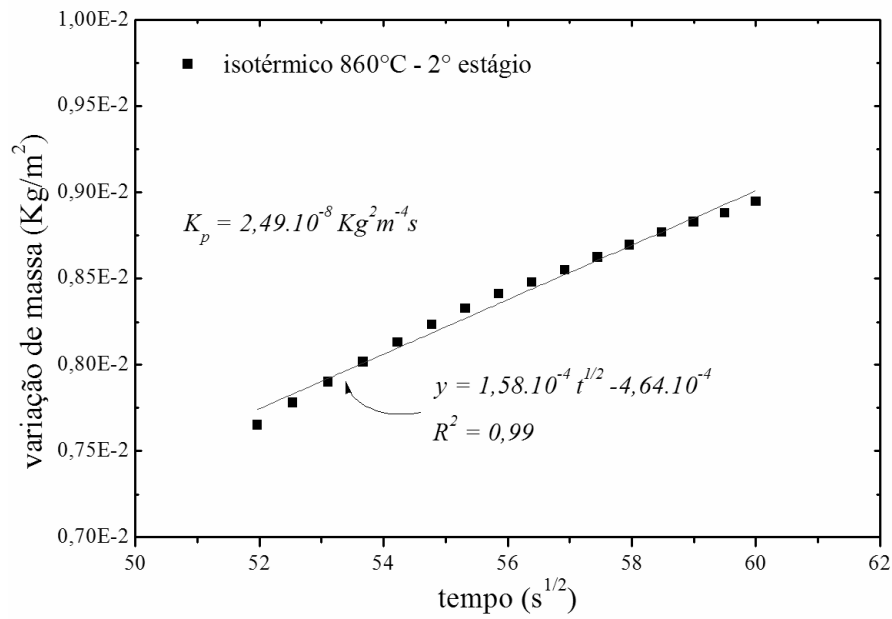


Figura 4 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da raiz quadrada do tempo de exposição para o segundo estágio de oxidação do material submetido a 860 °C.

T (°C)	Índice da taxa de oxidação (n)		K_l ($\text{Kg}/\text{m}^2\text{s}$)	K_p ($\text{Kg}/\text{m}^4\text{s}$)
	1º estágio	2º estágio		
660	0,91		$1,29 \times 10^{-6}$	
740	0,91		$2,00 \times 10^{-6}$	
860	1,08	0,51	$2,96 \times 10^{-6}$	$2,49 \times 10^{-8}$
900	0,90	0,53	$5,22 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-8}$

Tabela 2 Constante de velocidade (K) e índice da taxa de oxidação (n) para os dois estágios de oxidação.

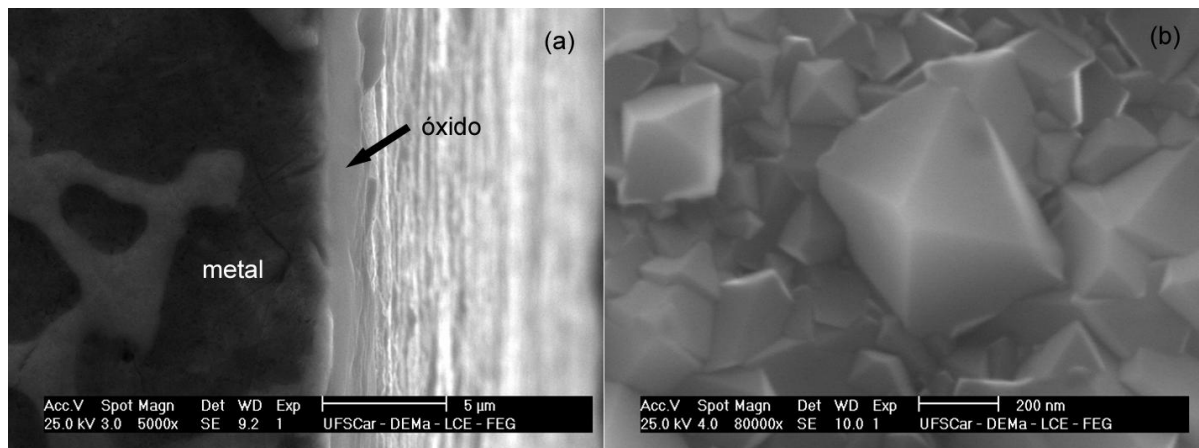


Figura 5 (a) Imagem obtida por SE da seção transversal e (b) morfologia da superfície do óxido do material submetido a 900 °C.

* * *