

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO TECNO-ECONÔMICA DA SUBSTITUIÇÃO DO PROCESSO DE
CROMO DURO POR OXINITROCARBONETAÇÃO EM COMANDOS DE
VÁLVULAS HIDRÁULICAS

LUCIANO DIAS COUTINHO
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2013

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, PPGE3M/UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos, IFRS
Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes, DEMET/UFRGS
Prof. Dr. Afonso Reguly, DEMET/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta dissertação a minha família e a deus meu maior ídolo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker pela orientação e apoio.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento e especial ao amigo MsC. Eng. Jorge Braz.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Processos de Nitretação	3
2.1.1 Nitretação Gasosa	3
2.1.2 Nitretação em Banho de Sais	6
2.1.3 Nitretação Iônica	7
2.1.4 Oxinitrocarbonetação	11
2.2 Camadas Obtidas no Processo de Nitretação	13
2.2.1 Camada de Difusão	14
2.2.2 Camada de compostos (Camada branca)	16
2.3 Efeito dos Elementos de Liga no Processo de Nitretação	17
2.4 Eletrodeposição dos Metais	19
2.5 Lei de Faraday e Eficiência Catódica	21
2.6 Cromo	24
2.6.1 Tipos de Cromo	24
2.6.2 Eletrodeposição do Cromo Duro	25
2.7 Processo de Cromo e Saúde do Trabalhador	28
2.8 Cilindros Hidráulicos	29
2.8.1 Definição e Aplicação de Cilindros Hidráulicos e Comandos Hidráulicos.....	29
3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Materiais.....	32
3.2 Preparação das Amostras.....	32

3.3	Estudo de MSA.....	33
3.4	Estudo da variação do diâmetro antes e após a oxinitrocarbonetação e comparação entre a qualidade dos processos.....	34
3.5	Ensaio de Microdureza Vickers.....	35
3.6	Ensaio de Névoa Salina.....	35
3.7	Difração de Raios-X.....	37
3.8	Análise Metalográfica e Espessura da Camada Branca.....	37
3.9	Avaliação da Rugosidade.....	38
3.10	Banca de Testes Hidráulicos.....	39
3.11	Processo de Usinagem das Amostras.....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	Estudo de MSA.....	42
4.2	Estudo das variações dos diâmetros antes e após a oxinitrocarbonetação e comparação entre a qualidade dos processo.....	43
4.3	Ensaio de Microdureza Vickers.....	46
4.4	Ensaio de Névoa Salina.....	48
4.5	Avaliação da Rugosidade.....	50
4.6	Difração de Raios X.....	50
4.7	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Ótica.....	52
4.8	Composição Química das Amostras.....	53
4.9	Banca de Testes Hidráulicos.....	54
5.	CONCLUSÕES.....	55
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Camada de um aço SAE 8620 nitretado (Fonte: Medeiros, Reguly e Strohaecker; 2000).
- Figura 2.2 – Camada de difusão de uma matriz confeccionada em aço H13 (Fonte: Jacques e Reguly, 2010).
- Figura 2.3 - Reações entre o ferro e amônia durante a nitretação (Fonte: Liliental e Larson, 2000).
- Figura 2.4 - Brilho característico de uma peça submetida à nitretação iônica (Fonte: Pinedo, 2004).
- Figura 2.5 - Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença do plasma (Fonte: Vendramin, 1997).
- Figura 2.6 – Curva característica de voltagem x corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (Fonte: Alves, 2001).
- Figura 2.7 – Micrografia de uma superfície oxinitrocarbonetada, destacando a camada de compósitos e camada de óxidos (fonte: Cordeiro, 2010).
- Figura 2.8 - Efeito dos elementos de liga na dureza (Fonte Lampman, 1991).
- Figura 2.9 - Microestrutura da superfície nitretada (fonte: Oliveira, 2002).
- Figura 2.10 - Precipitação in situ do nitreto γ' - Fe_4N a partir de α'' - Fe_{16}N_2 na microestrutura de um aço carbono (fonte Oliveira, 2002).
- Figura 2.11 - Gradiente de dureza em HV de um aço carbono nitretado (Fonte: Liliental, Tymowski e Tarfa. 2001).
- Figura 2.12 - Efeito dos elementos de liga na dureza (Fonte Lampman, 1991).
- Figura 2.13 - Influência dos elementos de liga na profundidade da camada (Fonte Lampman, 1991).
- Figura 2.14 - Influência do teor de carbono no coeficiente de difusão do nitrogênio (Fonte: Leppanen e Jonsson, 1999).
- Figura 2.15 - Curva Espessura de camada versus densidade de corrente em processos de cromo convencional, acelerado e teórico (Fonte: Newby, 2000).
- Figura 2.16 - Curvas de eficiência catódica processos de cromo convencional e acelerado (Fonte: Newby, 2000).
- Figura 2.17 - Variação da eficiência catódica de um processo de cromo em função da densidade de corrente e da temperatura (Fonte: Lowenheim, 1974).

- Figura 2.18 - Camada de cromo depositada sobre uma trinca de tratamento térmico, onde podemos que não houve a deposição do cromo (Fonte: própria, 2012).
- Figura 2.19 - Esquema de eletrodeposição do cromo (Fonte: própria, 2003).
- Figura 2.20 - Detalhamento de um cilindro hidráulico de aplicação industrial (Fonte: Parker, 2008).
- Figura 2.21- Válvula cromada responsável pela passagem do fluxo.
- Figura 2.22 - Desenho esquemático de um comando de válvula (Parker, 2008).
- Figura 3.1 - Comando de Válvula. (Fonte: Parker, 2013).
- Figura 3.2 - Posições que foram realizadas as medidas de diâmetro. Em cada posição foram realizadas duas medidas a 0° e 90° .
- Figura 3.3 - Banco Micrométrico Marca Mahr utilizado na medição dos diâmetros.
- Figura 3.4 - Microdurômetro Marca Shimadsu.
- Figura 3.5 - Modelo do corpo de prova cilíndrico para o ensaio de névoa salina.
- Figura 3.6 - Microscópio Ótico Marca Olympus.
- Figura 3.7 - Em a, b e c podemos ver o método de medição da rugosidade nos comandos de válvula e corpo de prova obtidas com um rugosímetro marca Marh.
- Figura 3.8 - Em (a) conjunto de válvulas hidráulicas montadas, (b) croqui mostrando a posição do comando de válvula dentro válvula hidráulica e em (c) comando de válvula padrão.
- Figura 3.9 - Bancada de teste utilizada para avaliar o funcionamento dos comandos de válvula.
- Figura 3.10 - Fluxo de óleo através da válvula hidráulica. Na seta azul está indicado o movimento horizontal que faz a abertura e fechamento do óleo.
- Figura 3.11 - Em (a) fluxo do processo de confecção dos comandos de válvula cromados e em (b) fluxo das amostras dos comandos de válvula oxinitrocarbonetados.
- Figura 4.1 - Em (a) podemos ver os resultados das três medições realizadas por operadores diferentes, em (b) valor médio das 6 medições realizadas por operadores diferentes e em (c) o resultado obtido por cada um dos operadores nas 6 peças utilizadas no estudo.
- Figura 4.2 - Distribuição estatística do conjunto de diâmetros antes da oxinitrocarbonetação da posição 1.
- Figura 4.3 - Distribuição estatística do conjunto de diâmetros após a oxinitrocarbonetação posição 1.

- Figura 4.4 - Limites de variação entre os dois conjuntos de dados na posição 1 antes da oxinitrocarbonetação e após a oxinitrocarbonetação e azul a representação média das variâncias.
- Figura 4.5 - Curva de distribuição dos comandos de válvula cromados e seu cálculo de partes por milhão fora dos limites de tolerância inferior e superior. Na posição 1.
- Figura 4.6 - Curva de distribuição dos comandos de válvula oxinitrocarbonetados e seu cálculo de partes por milhão fora dos limites de tolerância inferior e superior. Na posição 1.
- Figura 4.7 Gráfico microdureza demonstrando as variações entre os processos de nitreção a gás e sais.
- Figura 4.8 (a) Amostra oxinitrocarbonetada em gás que resistiu 48 horas no ensaio de névoa salina, em (b) amostra oxinitrocarbonetada em sal que resistiu 100 horas no ensaio de névoa salina e em (c) amostras cromadas que resistiram 24 horas ao ensaio de névoa salina.
- Figura 4.9 (a) Corpo de Prova Retificado com início de corrosão vermelha em 216 hs com pontos em geral, (b) Corpo de Prova Torneado, teve início de corrosão vermelha em 24 hs em pontos em geral.
- Figura 4.10 Valores de rugosidade encontrados antes e após a oxinitrocarbonetação.
- Figura 4.11 Em (a) podemos ver o ensaio de difração de raio X obtido na amostra oxinitrocarbonetada em banho de sal que resistiu a 100 hs no ensaio de névoa salina, apresentando picos das fases γ , ϵ e Fe_3O_4 . Em (b) podemos ver o ensaio de difração de raio X na amostra oxinitrocarbonetada em gás que resistiu a 48 hs no ensaio de névoa salina, apresentando picos das fases fase γ , ϵ e Fe_3O_4 .
- Foto 4.12 Análise de microscopia eletrônica da amostra oxinitrocarbonetada em banhode sais que resitiu ao ensaio de névoa salina 100 hs.
- Foto 4.13 Análise de microscopia eletrônica da amostra oxinitrocarbonetada gás que resitiu ao ensaio de névoa salina 48 hs.
- Figura 4.14 Microestrutura da matéria-prima das amostras oxinitrocarbonetadas constituída de perlita e ferrita aumento de 500x atacada com reativo nital a 5%.
- Figura 5.1 Comparação entre amostras da direita para a esquerda: comando de válvula cromado, comando de válvula oxinitrocarbonetado e comando de válvula sem revestimento.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1 Coeficiente de Pilling-Bedworth para diferentes sistemas de óxido-substrato.
- Tabela 2.2 Efeito de elementos de liga em relação à formação de nitretos e sua reação sobre o endurecimento. (Gerdau; Manual de Aços, ed. 2003).
- Tabela 2.3 Revestimentos metálicos eletrodepositados e algumas de suas aplicações (fonte: Weiner, 1973).
- Tabela 3.1 Composição Química do aço SAE 1144.
- Tabela 3.2 Condições do Ensaio, Avaliação e Critério de Aceitação.
- Tabela 4.1 Composição Química das amostras oxinitrocarbonetadas com 48 hs e 100 hs submetidas ao ensaio névoa salina.
- Tabela 4.2 Resultado do teste de gotejamento e montagem.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A ^o	Átomo ou molécula do gás no estado fundamental
A ⁺	Átomo ou molécula ionizado
A	Ampère
Å	Ångström
ads	Adsorvido
AISI	American Iron and Steel Institute
ASM	American Society Materials
ASTM	American Society for Testing and Materials
°C	Graus Celsius
DIN	Deutsches Institut für Normung
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
e ⁻	Elétron Energizado
F	Constante de Faraday
(g)	Gasoso
g	Gramas
hs	Horas
HV	Dureza Vickers
I	Intensidade de corrente em ampères
kV	Kilovolt
L	Litros
M	Peso Molecular do Metal Depositado.
M _o	Massa Molecular Óxido
M _M	Massa Molecular do Metal
m	Massa do Metal Depositado em gramas
ml	Mililitros
mm	Milímetros
m ³	Metros Cúbicos
mg	Miligramas
MSA	Measurement Systems Analysis
NR	Norma Regulamentar
n	Número de Elétrons

Pa	Pascal
PVD	Physical Vapor Deposition
P-B	Relação de Pilling-Bedworth
ρ_M	Densidade do Metal
ρ_o	Densidade do Óxido
RA	Rugosidade em micro-polegadas
R&R	Repetibilidade e Reprodutibilidade
t	Tempo em segundos
μ	Mícron
V	Volt

RESUMO

A técnica de oxinitrocarbonetação combina dois processos o de nitretação e de oxidação com a formação sobre a camada de compostos óxidos como a magnetita, hematita e wüstita, buscando aumentar a resistência a corrosão e desgaste devido à camada de nitretos. E em muitas aplicações este processo vem substituindo o processo de cromo duro. O presente trabalho tem como objetivo mostrar a viabilidade técnica de substituir o processo de cromo duro pela oxinitrocarbonetação em componentes hidráulicos. Neste estudo foi utilizado um componente de válvula hidráulica chamado de comando de válvula. Para avaliar seu comportamento realizamos diversos ensaios como difração de raios-X, ensaios de microdureza, análises metalográficas e ensaios de corrosão acelerada, além de testes práticos avaliando o seu funcionamento. Também foram realizados estudos estatísticos, comparando o diâmetro dos comandos de válvula antes e após o processo de oxinitrocarbonetação. Com a utilização do processo oxinitrocarbonetação foi possível viabilizar uma significativa redução nas etapas de usinagem que eram necessárias no processo convencional sem perda de qualidade e desempenho do componente. Isto é, houveram ganhos principalmente do ponto de vista ambiental pela não utilização de processo que contenha o Cr^{+3} .

ABSTRACT

The techniques of oxi-nitrocarburizing combine two types of nitriding processes and oxidation to produce on the white layer oxides such as hematite, wustite and magnetite to increase the corrosion and wear resistance due to nitride layer. In many applications replace the hard-chrome. The present work aims to show the technical feasibility of replace the hard-chrome with oxi-nitrocarburizing in hydraulic parts. In this study was used an element of the hydraulic system called control valve. To evaluate the performance of control valve was made several tests with x-ray diffraction, micro hardness, metallographic analysis and salt spray as well as practical test. The statistical studies were also conducted to comparing the valve command diameter before and after the oxi-nitrocarburizing process. The use of oxi-nitrocarburizing process promotes a reduction of machining steps that were necessary in the conventional process without loss of quality and performance. Environmentally was obtained gain because this new process does not have Cr^{+3} in the composition.

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais as empresas vem procurando processos industriais mais limpos que minimizem ou até eliminem os impactos ambientais. Tal ação é consequência das maiores exigências no tocante a legislação ambiental. A mesma vem obrigando os empresários a se responsabilizar não só pelos resíduos ambientais produzidos por suas indústrias mas, também, pelo impacto que seus produtos acabados podem provocar no meio ambiente. Tal rigidez da legislação vem da necessidade cada vez maior de preservar o ambiente que vivemos não devastando os principais biomas que são fundamentais para o equilíbrio do planeta. Assim, a utilização do cromo duro em processos industriais vem enfrentando grandes restrições ambientais devido à utilização do cromo hexavalente no processo. Em muitos casos a nitretação com pós oxidação vem sendo utilizada para aumentar a resistência a corrosão e resistência ao desgaste em componentes mecânicos (Liliental, 2012). O alvo desta dissertação é de mostrar a viabilidade de substituir o processo de cromo duro pela oxinitrocarbonetação (ou nitretação com pós oxidação).

A nitretação é um processo em que o nitrogênio é introduzido na forma atômica em um substrato de aço, geralmente na condição temperado, para o interior do reticulado cristalino. Tal processo produz o aumento da resistência mecânica, da resistência ao desgaste, da resistência à fadiga e resistência à corrosão (Abdalla, 2003). A formação da camada branca constituída por nitretos α e γ é a responsável pelo incremento da resistência à corrosão por possuir características cerâmicas (Braz, 2004). Quando introduzimos o processo de oxidação com a formação de óxidos como a wüstita e hematita, que se formam sobre a camada branca, produzimos um incremento considerável na resistência à corrosão (Rovani, 2010).

A utilização do cromo duro em alguns casos é quase insubstituível devido às características tribológicas deste revestimento que agrega alta resistência ao desgaste com durezas aproximadas de 1100 HV e 1200 HV e resistência à corrosão em algumas situações superior a 100 hs em névoa salina (Atotech, 2008). Porém a utilização do cromo gera uma grande quantidade de resíduos que devem ser tratados, dentre eles o cromo hexavalente e trivalente além do grande volume de água utilizado no processo.

Neste contexto o objetivo deste trabalho é a de contribuir para substituir o processo de cromo duro em comandos de válvulas pelo processo de oxinitrocarbonetação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO DE NITRETAÇÃO

Considera-se nitretação o processo de difusão do nitrogênio monoatômico em contato com uma superfície metálica. O nitrogênio é proveniente de um meio que pode ser gasoso, plasma e/ou líquido. Durante a difusão o nitrogênio se combina com alguns elementos de liga formando uma camada dura de nitretos resistentes ao desgaste e resistentes à fadiga sem provocar grandes distorções dimensionais nas peças principalmente na nitretação iônica (Strohaecker, 1995).

A camada nitretada apresenta duas regiões bem distintas conforme pode ser observado na figura 2.1 e 2.2, sendo uma delas junto à superfície chamada de camada de compostos (camada branca) que é composta exclusivamente por nitretos e apresenta características cerâmicas. A seguir temos a camada de difusão que irá crescer em função do potencial de nitrogênio disponível para difundir no metal e dos elementos de ligas presentes no material.

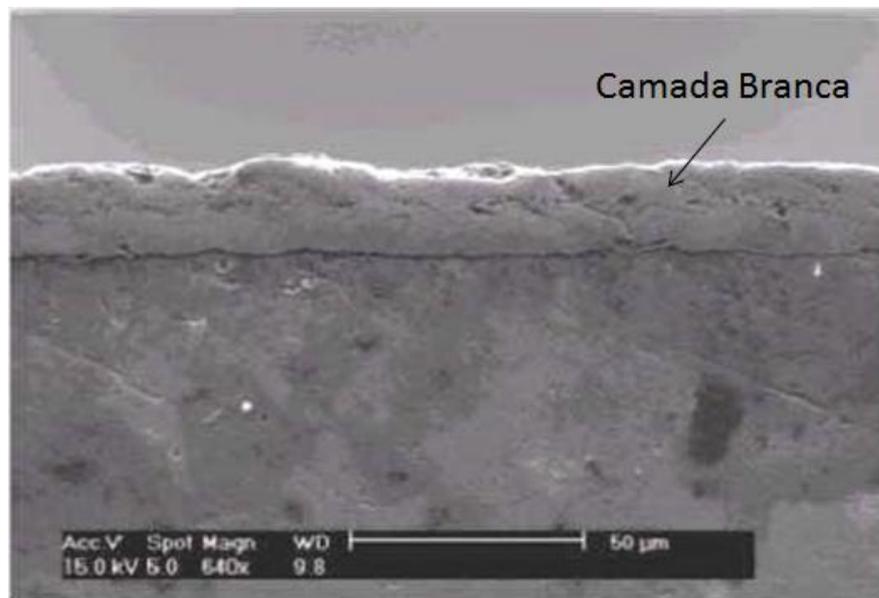
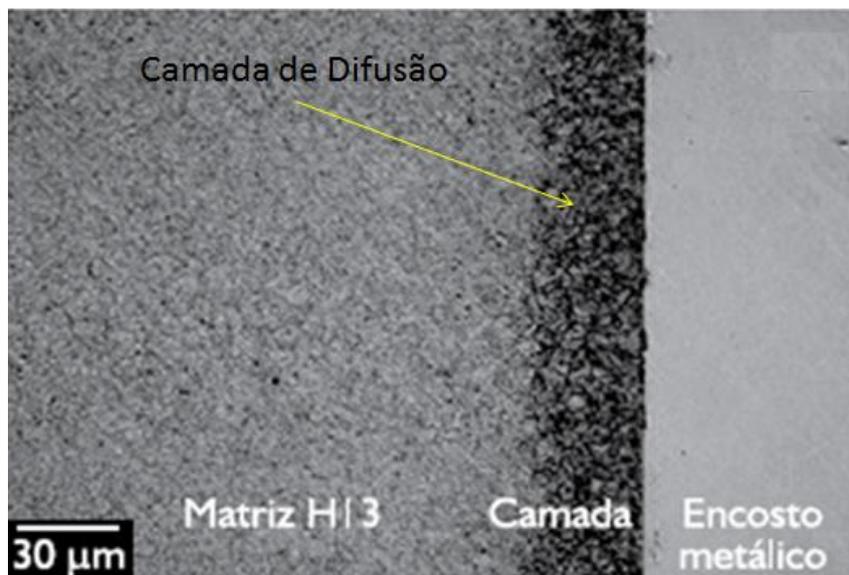


Figura 2.1 Camada de um aço SAE 8620 nitretado (Fonte: Medeiros, Reguly e Strohaecker; 2000).



(b)

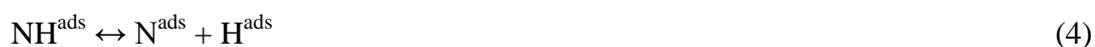
Figura 2.2 Camada de difusão de uma matriz confeccionada em aço H13 (Fonte: Jacques e Reguly, 2010).

2.1.1 Nitretação Gasosa

É o processo onde uma molécula de gás serve como fonte de nitrogênio dissociando-se para ser absorvida pela superfície de um metal ou se recombina formando uma molécula de gás novamente. Esta recombinação ou absorção pelo metal depende da natureza do gás, do metal envolvido no processo, da temperatura e pressão do sistema (Mijiritski, 1973). Geralmente neste processo utiliza-se como fonte de nitrogênio a amônia, pois a utilização somente do gás N_2 produz reações extremamente lentas com quantidades insuficientes de nitrogênio monoatômico para ocorrer à adsorção pela superfície metálica (ASM Handbook, Vol. 4, 1991). As reações com o N_2 ficam limitadas pela adsorção e desadsorção das moléculas de N_2 e podem ser descritas pela reação abaixo (Zoldan, 2003):



Quando utilizamos uma atmosfera de amônia (NH_3) em temperaturas entre $495^\circ C$ e $565^\circ C$ temos a produção de uma quantidade bem maior de N atômico. As reações que ocorrem podem ser descritas pelas seguintes equações (Zoldan, 2003):



Após a adsorção do N e H pela superfície metálica, dois fenômenos podem ocorrer: o N monoatômico pode ser absorvido pelo metal através da reação (5) ou dois átomos de N podem se recombinar formando uma molécula de N₂ voltando para a atmosfera através das reações (6) e (7) (Zoldan, 2003).



Do ponto de vista tecnológico a interação entre o Fe com NH₃(g) é muito importante, pois a exposição do ferro em temperaturas elevadas constitui a base para formação de nitretos de ferro (e de elementos de liga do aço) pela nitretação gasosa. A formação de camadas de nitretos pode ser dividida cronologicamente em duas partes (Nitron, 2001):

1° etapa: difusão do nitrogênio e reação na superfície do ferro até que a camada nitretada de cobertura seja formada;

2° etapa: crescimento da camada nitretada superficial e expansão subsequente do contorno da zona de difusão do nitrogênio.

No processo de dissociação da amônia o H não é absorvido pela superfície ferrosa e se absorvido pode causar danos a estrutura do metal e suas propriedades mecânicas devido ao fenômeno denominado "fragilização pelo hidrogênio" (Peres, 1996). Estudos realizados por Zakroczymski, Lukomski e Flis (1995) mostram que a difusibilidade é reduzida e pode ser explicada da seguinte maneira:

- Efeito da superfície: este efeito está associado à presença de nitretos, óxidos e sulfetos que impedem a entrada de H.

- Efeito de barreira: este efeito é resultante da baixa difusibilidade do H na camada de compostos, muito mais baixa que na camada de difusão o que dificulta o transporte de hidrogênio.

Conforme Liliental e Larson (2000), o ferro funciona como um catalisador das reações de dissociação e, no caso da amônia dissociada, forma-se uma atmosfera composta de nitrogênio e hidrogênio. A atmosfera localizada na interface entre o gás e o metal fica rica em nitrogênio monoatômico gerando uma diferença de potencial químico entre os dois sistemas que irão buscar o equilíbrio termodinâmico com a introdução e difusão do nitrogênio atômico no interior do metal.

O nitrogênio ao difundir-se no aço combina-se com os elementos de liga formando nitretos que podem ser estáveis ou metaestáveis nas temperaturas usuais do processo. A

formação destes nitretos também irá depender do ferro e da quantidade de nitrogênio presente como esquematizado na Figura 2.3.

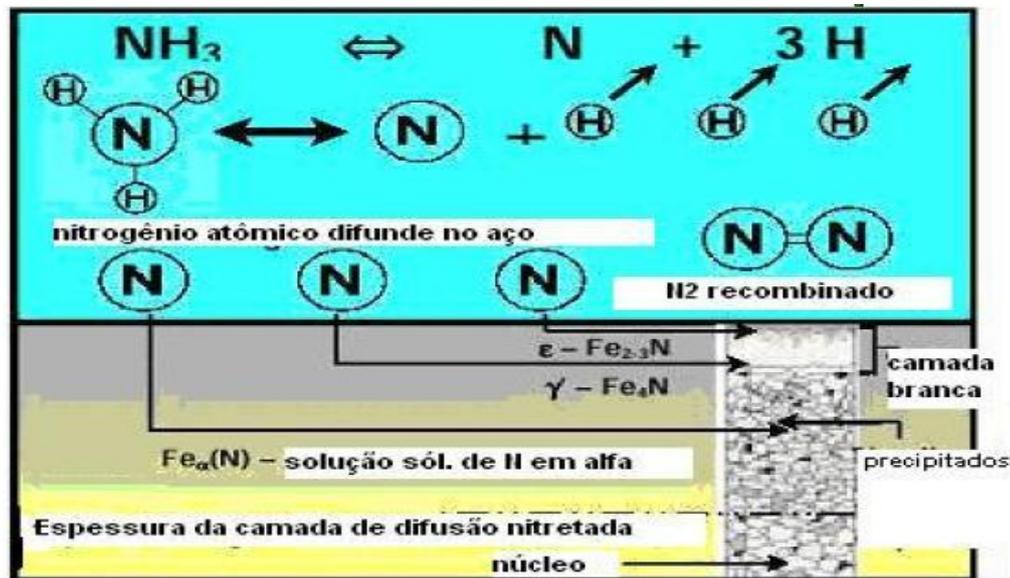


Figura 2.3 Reações entre o ferro e amônia durante a nitretação (Fonte: Liliental, 2000).

Segundo Chiaverini (1998), a nitretação gasosa pode ser feita em estágio simples ou duplo. No estágio simples, a temperatura do processo de nitretação varia entre 495°C e 525°C com taxas de dissociação entre 15% e 30%. Com a nitretação em estágio simples obtemos uma camada superficial rica em nitrogênio e frágil, chamada de camada branca.

Com a nitretação dupla conseguimos a redução da camada branca. As temperaturas neste estágio são as mesmas do estágio simples e em alguns casos podem ser elevadas até 565°C. A nitretação de aços inoxidáveis AISI 420 para anéis de pistão utiliza temperaturas de até 620°C no segundo estágio. As taxas de dissociação da amônia ficam entre 80% e 85% (Nitrex, 2003).

2.1.2 Nitretação em banho de sais (ou líquida).

Nos processos de nitretação em banho de sais são utilizados banhos a base de cianetos e cianatos de sódio e potássio. Sua composição pode variar entre 60% e 70% de sais de sódio e 30% a 40% de sais de potássio. As composições comerciais típicas dos sais com sódio tem 96% NaCN, 2,5% Na_2CO_3 e 0,5% NaCNO e dos sais de potássio são de 96% KCN, 0,6% K_2CO_3 , 0,75% KCNO e 0,5% KCl (Zoldan, 2003).

Na nitretação líquida a relação entre o cianeto e cianato é fundamental para o bom desempenho do processo e pode ser expresso pelas seguintes reações que controlam a liberação de nitrogênio atômico para absorção e difusão na superfície metálica (Braz, 2004):

- Reação de oxidação:



- Reação catalítica:



Nas reações (8) e (9) é necessária à aeração do banho para que os cianatos sejam parcialmente convertidos a cianetos que se decompõe liberando carbono e nitrogênio conforme reações (10) e (11). Nas temperaturas usuais de nitretação entre 550°C e 570°C o nitrogênio é mais ativo que o carbono, logo temos a formação de uma quantidade maior de nitretos que carbonetos. A camada branca formada pode atingir espessuras que variam de 0,005 mm até 0,020 mm dependendo do tempo de processo e da composição química do aço ou ferro fundido utilizado, possui alta resistência ao desgaste, ao engripamento e excelente resistência à corrosão. Na camada de difusão obtemos o aumento da dureza e resistência à fadiga devido à precipitação de nitretos finos.

2.1.3 Nitretação Iônica.

A nitretação iônica, no passado, teve pouca utilização no meio industrial devido ao seu alto custo, dificuldades técnicas de equipamentos e processo. Essas dificuldades consistiam basicamente no superaquecimento de partes das peças e abertura de arco elétrico durante o processo. Porém com o desenvolvimento da eletrônica e microeletrônica foi possível introduzir aquecimento auxiliar e a operação com fonte de tensão pulsada controlados por microprocessadores. Com a fonte de tensão pulsada tornou possível variar a temperatura de processo apenas com a alteração nos intervalos de pulsos deixando constantes os demais parâmetros como pressão e temperatura (O'Brien, 1991).

O processo de nitretação iônica é realizado sob vácuo em pressões que podem variar entre 100 Pa e 1000 Pa, com aplicação de tensões elétricas entre 500 V e 1000 V

fornecidas por uma fonte pulsada. Nestas condições a partir de processos colisionais envolvendo átomos e elétrons presentes no gás os íons positivos de nitrogênio são acelerados em direção à superfície do material. A diferença de potencial aplicada entre o cátodo (peça) e ânodo (carcaça do forno) na presença de uma mistura gasosa geralmente H₂ e N₂ gera uma descarga brilhante que determina a formação do plasma Figura 2.4.



Figura 2.4 Brilho característico de uma peça submetida à nitretação iônica (Fonte: Pinedo, 2004).

As peças a serem nitretadas devem ficar eletricamente isoladas das paredes do forno. Neste processo as moléculas gasosas são ionizadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do ânodo (peça) e os elétrons são direcionados para o cátodo (carcaça). O bombardeamento (sputtering) pelas espécies do plasma (átomos neutros e íons) aquecem a peça, limpam a superfície, promovem a difusão do nitrogênio, resultando na nitretação do componente conforme pode ser demonstrado na figura 2.5.

O plasma é produzido quando se aplica uma diferença de potência em pressão suficientemente baixa. O fenômeno só é possível porque em qualquer massa de gás existem íons e elétrons livres que podem ser acelerados por um campo elétrico aplicado. Assim, um gás não condutor é convertido em um gás mais ou menos condutor (gás iônico). As colisões entre os elétrons energizados e átomos do gás resultam na produção de íons e elétrons através da seguinte combinação:



Onde A⁰ é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e A⁺ representa um íon deste gás.

A corrente elétrica que varia com a diferença de potência entre os eletrodos e produz uma curva característica que pode ser visualizada na Figura 2.6.

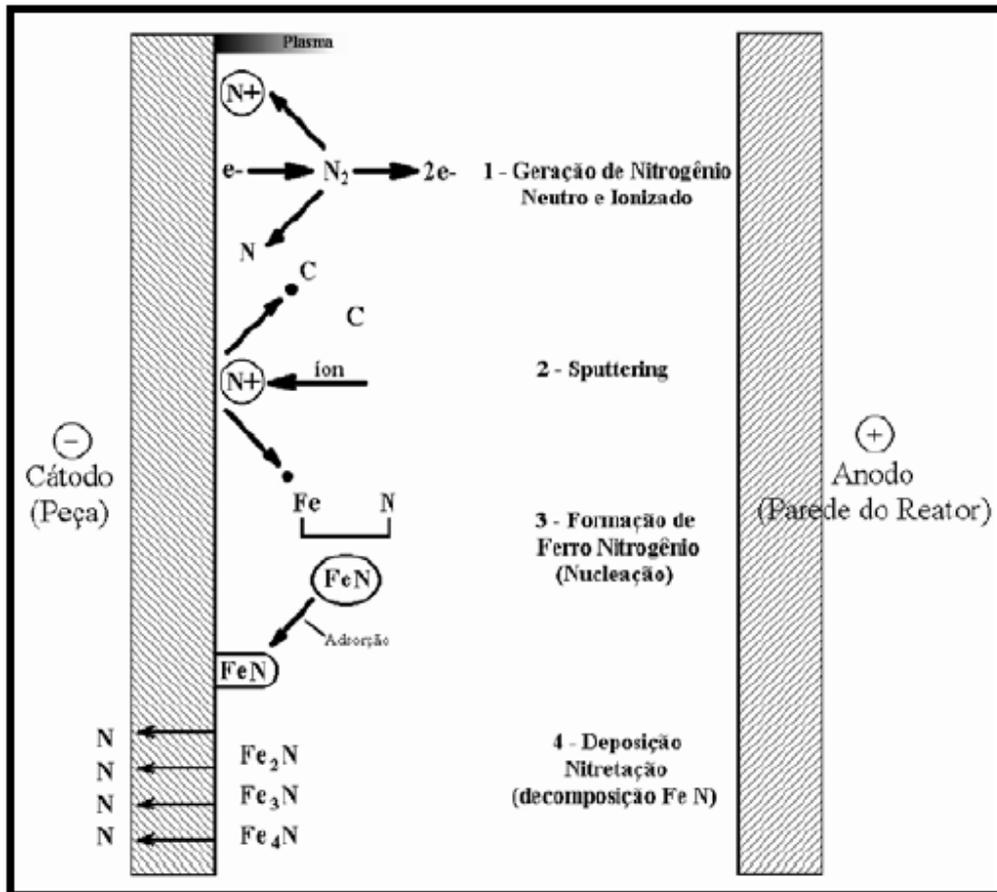


Figura 2.5 Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença do plasma (Fonte: Vendramin, 1997).

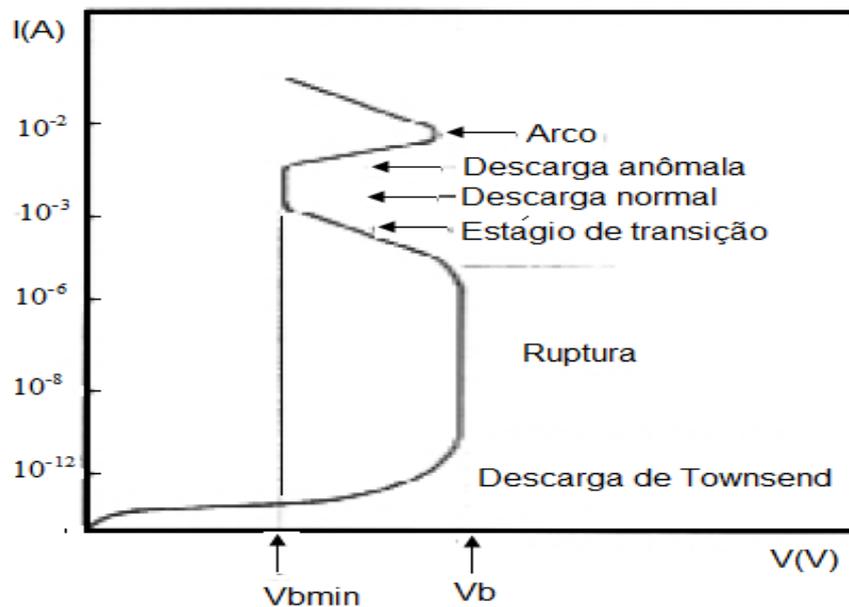


Figura 2.6 Curva característica de tensão x corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (Fonte: Alves, 2001).

Esta curva possui três regiões distintas: na primeira a corrente é baixa porque é proporcional a velocidade com que os íons podem mover-se para os eletrodos. Nesta condição o gás é um mal condutor. À medida que a voltagem aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumentará a recombinação e fará com que decresça a taxa de aumento da corrente com a voltagem. Se os ritmos de produção de íons e elétrons permanecerem constantes ao se aumentar a voltagem, chegaremos à corrente de saturação. Continuando a aumentar a voltagem entre os eletrodos, a corrente aumentará porque elétrons adicionais são produzidos. Devido a esses elétrons adicionais uma avalanche de cargas são produzidas e uma tensão de ruptura V_b que surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura é denominada de descarga de “Townsend” (Sousa, 2005). Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga autossustentada. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem novos elétrons secundários. Esse processo continua até que a descarga se torne autossustentada.

Quando a voltagem é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna uma função da voltagem para uma pressão constante do sistema. Essa é a região que é usada no processo de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e, portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento térmico superficial uniforme, é denominada de região “anômala” (Alves Jr, 2001). Na descarga anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente. A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do cátodo. Ela surge devida à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço escuro denominado bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica é onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações, excitações e produção de elétrons secundários.

Geralmente os componentes a serem nitretados são aquecidos no interior da câmara através de resistências elétricas até temperaturas que podem variar entre 375°C e 650°C

antes da descarga incandescente iniciar. A pressão durante o aquecimento é elevada evitando que o feixe incandescente não fique muito espesso de modo a causar o superaquecimento da peça, porque a energia proveniente do bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento. Após esta etapa, fixa-se uma determinada velocidade de fluxo conforme a área superficial da carga e ajusta-se a pressão do sistema.

Na nitretação iônica a maior vantagem do processo é o controle da camada nitretada. Conforme Nitrión (2012), as outras vantagens são:

- Maior endurecimento superficial;
- Seleção dos nitretos da camada branca;
- Possibilidade de nitretação abaixo de 500°C; e
- Nitretação de aços inoxidáveis livre de problemas como a perda da resistência à corrosão devido à precipitação de CrN.

Na nitretação dos aços inoxidáveis, o compromisso entre o endurecimento e manutenção à resistência à corrosão nunca devem ser esquecidos. Como a nitretação iônica permite nitretar em torno de 400°C conseguimos reduzir o efeito precipitação intensa de nitretos de cromo que ocorre próximo a 500°C, decorrente da forte interação entre Cr e N. Esta precipitação promoveria um elevado endurecimento, mas diminui a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis pela retirada do cromo em solução sólida. Quando a nitretação é realizada em temperaturas próximas a 400°C, os mecanismos de mudança microestrutural se alteram e promovem um aumento da dureza superficial, sem perda da resistência à corrosão.

2.1.4 Oxinitrocarbonetação.

Este é um tratamento de oxidação em superfícies nitretadas com o objetivo de formar uma camada de óxidos. O processo de oxinitrocarbonetação começou a ser empregado apenas com a finalidade estética em 1976. Entretanto, em 1982, estudos demonstraram que a camada oxidada aumenta a resistência à corrosão, sendo composta por óxidos como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e wüstita (FeO). Num primeiro momento este tipo de proteção contra a corrosão somente foi empregado na indústria automobilística.

As camadas produzidas por nitrocarbonetação e posterior oxidação geralmente apresentam três zonas:

- A transição para o substrato é constituída pela camada de difusão.
- A camada de compostos ou camada branca.

- E a mais externa é a camada de óxidos.

A Figura 2.7 apresenta uma micrografia de uma camada oxinitrocarbonetada, onde podemos ver nitidamente a transição com a camada de compósitos.

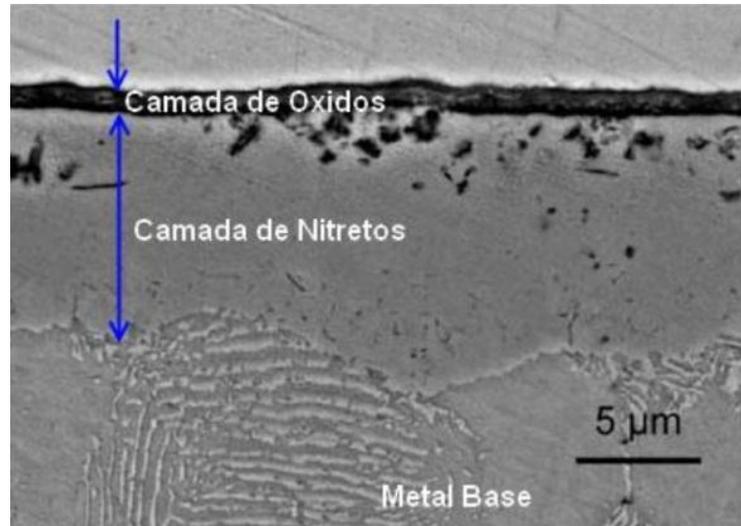


Figura 2.7 Micrografia de uma superfície oxinitrocarbonetada, destacando a camada de compósitos e camada de óxidos (fonte: Cordeiro, 2010).

Para que os óxidos possam funcionar como uma barreira passiva é necessário que o filme tenha a tendência de proteger o metal contra futuras oxidações. Esta tendência está relacionada com o volume de óxido e de metal. Se a diferença de volumes for grande haverá o surgimento de tensões consideráveis na película que irão provocar o rompimento da camada e conseqüente perda da resistência à corrosão. A relação de Pilling-Bedworth (P-B) avalia se a camada será protetora ou não protetora. Para valores da P-B menores que a unidade o volume de óxido produzido em relação ao volume consumido é muito pequeno e a camada de óxido tende a ser porosa e não protetora porque é insuficiente para cobrir a superfície do metal. Para valores entre 2 e 3 pode trincar expondo a superfície metálica, o valor ideal é unidade (taxa igual a 1), porque produz películas compatíveis com o metal base promovendo a proteção completa conta a corrosão. A relação de Pilling-Bedworth pode ser calculada da seguinte maneira (Callister, 1991):

$$P-B = \frac{V_o}{V_M} = \frac{M_o \rho_M}{M_M \rho_o} \quad (12)$$

uma vez que

$$\rho_o = \frac{m_o}{V_o} \quad (13)$$

$$\rho_M = \frac{m_M}{V_M}, \quad (14)$$

$$V_o = \frac{m_o}{\rho_o} \text{ e} \quad (15)$$

$$V_M = \frac{m_M}{\rho_o} \quad (16)$$

onde M_o e M_M são a massa molecular do óxido e massa atômica do metal, e ρ_M e ρ_o são as densidades do metal e do óxido, respectivamente. A tabela 2.1 mostra valores do coeficiente P-B para diversos sistemas “óxido-substrato” mostrando, inclusive, que maiores teores de nitrogênio na camada reduzem o coeficiente P-B, garantindo maior resistência.

Tabela 2.1 Coeficiente de Pilling-Bedworth para diferentes sistemas de óxido-substrato (fonte: Walkowiak, 2001).

Sistema óxido / substrato	Coeficiente PB
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \alpha - \text{Fe}$	2,09
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$	1,80
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}_{1.4}$ (7,3% massa N)	1,79
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}_{1.4}$ (11% massa N)	1,69
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$	1,41

O processo de oxidação ocorre em banhos com temperaturas de trabalho em torno de 380°C, este tipo de processo além de aumentar a resistência à corrosão minimiza a ocorrência de um possível empenamento. Algumas técnicas podem ser empregadas para melhorar o desempenho de componentes submetidos ao processo de oxinitrocarbonetação como inclusão de polimento após a oxidação que irá baixar a rugosidade superficial, produzir um coeficiente de atrito homogêneo e coloração metálica brilhante. Também podemos incluir após as etapas anteriormente descritas uma nova oxidação das peças onde, além da coloração escura, teremos mais um incremento na redução da rugosidade e altíssima resistência à corrosão.

2.2 Camadas Obtidas no Processo de Nitretação.

Denomina-se camada nitretada aquela obtida no processo termoquímico de nitretação e é constituída pela camada branca e camada de difusão. Em alguns processos a

camada branca pode não existir, pois todo o nitrogênio acaba sendo difundido para o interior do metal deixando apenas resquícios de sua existência que é muito comum em processos com dois ciclos de nitretação.

2.2.1 Camada de Difusão.

É a camada responsável direta pela dureza no aço e apresenta profundidades maiores que a camada de compostos. Podemos defini-la como à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior do material. A definição da profundidade da camada de difusão segue a norma DIN 50190, que define como o ponto onde a dureza está 50 HV_{0,5} acima da dureza de núcleo. Assim podemos escrever a seguinte expressão:

$$\text{Camada de Difusão} = \text{Dureza de Núcleo em HV}_{0,5} + 50 \text{ HV}_{0,5} \quad (17)$$

Nas ligas ferrosas, o nitrogênio existe como átomo livre em solução sólida em posição intersticial até o limite de solubilidade do ferro ser excedido. Os nitretos precipitados conferem ao aço a melhoria de suas propriedades mecânicas. Nesta região, a dureza é pouco mais elevada que a do núcleo. A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração do nitrogênio, do tempo numa dada temperatura e da composição química do material. Com o aumento da concentração de nitrogênio perto da superfície, para aços ligados que apresentem elementos como Cr, Mo, V, Ti, são formados precipitados coerentes e finos quando o limite de solubilidade é excedido. Os precipitados podem existir nos contornos e no interior dos grãos. Estes precipitados tendem a distorcer o reticulando limitando o movimento das discordâncias e aumentando substancialmente a dureza do material. Na figura 2.8 podemos ver perfis de microdurezas para diferentes durezas onde, de forma comparativa, quanto maior a concentração de alumínio, titânio e cromo na liga maior é a dureza da camada nitretada, evidenciada pelo aumento da dureza superficial em vários materiais nitretados a plasma.

A camada de difusão é formada por duas diferentes regiões uma com composição α'' e outra com composição γ' , como mostrado na figura 2.9. Oliveira (2002) observou que perto da superfície nos contornos de grão existem agulhas de precipitados γ' , seguidos por uma região de transição ($\alpha'' + \gamma'$) e por outra região onde há uma intensa precipitação de placas de $\alpha' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$ próximas ao núcleo. A existência destas regiões distintas pode ser atribuída ao perfil da composição de nitrogênio através da camada nitretada.

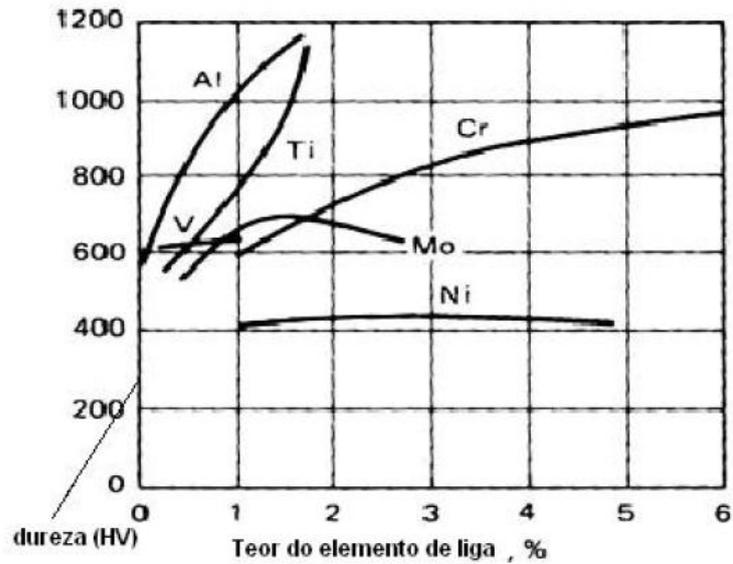


Figura 2.8 Efeito dos elementos de liga na dureza (Fonte Lampman, 1991).

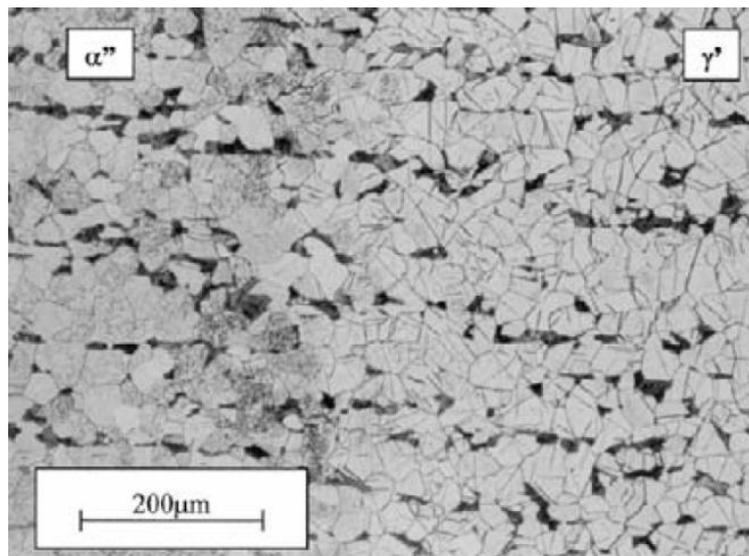


Figura 2.9 Microestrutura da superfície nitretada (fonte: Oliveira, 2002).

A Figura 2.10 mostra o crescimento de agulhas de γ' na região de placas de α'' . Assim podemos concluir que o desenvolvimento no γ' ocorre com a expansão das placas de α'' . Isto é esperado porque o conteúdo de nitrogênio de γ' é mais alto do que o de α'' , entre 3% e 5% em massa, respectivamente, entretanto as placas de α'' devem dissolver-se para que ocorra a formação das agulhas de γ' (Franco, 2003).

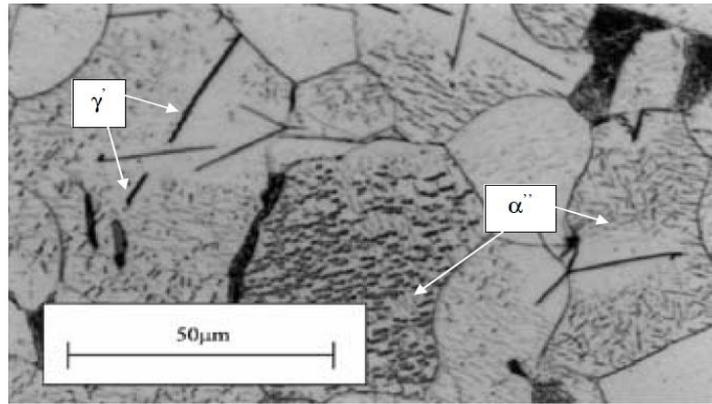


Figura 2.10 Precipitação in situ do nitreto γ' - Fe_4N a partir de α'' - Fe_{16}N_2 na microestrutura de um aço carbono (fonte Oliveira, 2002).

Atualmente devido ao grande avanço técnico nos processo de nitretação iônica e a gás com o controle do potencial de nitrogênio, por exemplo o processo Nitrex (Liliental, 2001), podemos eliminar a camada de compostos, pois em algumas aplicações a sua presença é indesejada, como por exemplo, para ferramentas de trabalho a frio com posterior aplicação de revestimento duros de PVD e para anéis de pistão fabricados em aços inoxidáveis AISI 420 e AISI 440B.

2.2.2 Camada de Compostos (ou Camada Branca).

Conforme **Vendramim** (2012), a camada de compostos é formada por dois tipos de nitretos. No entanto, não é conhecido se essas fases encontram-se misturadas ou separadas em duas camadas. Quando estas fases estão misturadas, a resistência ao desgaste da camada diminui devido ao desenvolvimento de tensões internas nos contornos das mesmas (Bell et al., 2000). Os nitretos formados nesta região são os seguintes:

ϵ (Fe_{2-3}N) – nitreto com teor de nitrogênio superior a 8% em peso atômico com estrutura atômica hexagonal compacta frágil.

γ' (Fe_4N) – nitreto com teor de nitrogênio entre 5,9% e 6,5% em peso e de configuração atômica cúbica de face centrada dúctil. A fase ϵ (Fe_{2-3}N) é a precursora da fase γ' (Fe_4N). Este fato comprova que o processo de formação da camada de compostos continua durante o resfriamento com a transformação da fase ϵ (Fe_{2-3}N) para a fase γ' (Fe_4N). Essa reação libera átomos de nitrogênio que difundem em direção ao substrato (Edenhofer, 1974).

Em aços ao carbono com poucos elementos de liga a camada branca é responsável direta pela dureza superficial, sendo limitada pela espessura. Podemos observar na figura

2.11 em que Liliental, Tymowski e Tarfa (2001) mostram o gradiente de dureza em um aço ao carbono nitretado.

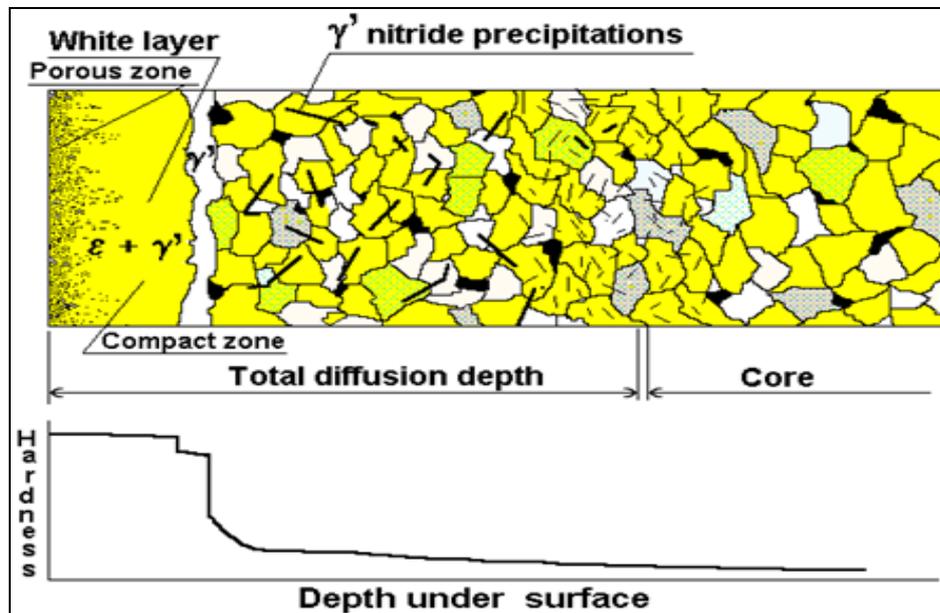


Figura 2.11 Gradiente de dureza em HV de um aço carbono nitretado (Fonte: Liliental, Tymowski e Tarfa. 2001).

2.3 Efeito dos Elementos de Liga no Processo de Nitretação.

As respostas de um aço ao processo de nitretação dependem fundamentalmente dos elementos de liga presentes. Alguns elementos são formadores de nitretos com elevada dureza e resultam em grandes alterações nas propriedades dos aços quando submetidos a este processo. Na tabela 2.2 podemos ver a influência de alguns elementos de liga na formação de nitretos.

Os principais elementos formadores de nitretos são: Ti, V, Cr, Al e Mo que influenciam tanto na dureza como na espessura da camada nitretada. Na Figura 2.12 podemos observar a influência dos elementos de liga na dureza, teores entre 1 e 1,7% de Al e Ti melhoram consideravelmente a dureza da camada nitretada. Já para o Cr são necessários teores mais elevados entre 4 e 6%, o Ni não apresenta efeito endurecedor e o Mo apresenta efeito endurecedor entre 0,5 e 1,5%. Quanto à profundidade camada nitretada podemos dizer que os elementos prejudicam a difusão do nitrogênio, isto é, quanto maior a concentração destes elementos menor será a profundidade da camada conforme podemos observar na figura 2.13.

Tabela 2.2 Efeito de elementos de liga em relação à formação de nitretos e sua reação sobre o endurecimento. (Gerdaud; Manual de Aços, ed. 2003).

Elemento	Nitretos que se formam com Amônia	Efeito sobre o endurecimento superficial
Manganês	Mn_3N_5	Quase nulo
Níquel	-	Sozinho nulo
Cromo	Cr_2N e CrN	Forte
Alumínio	Al_3N_3	Muito forte
Molibdênio	-	Medíocre; junto com o cromo, mais forte (aumenta a penetração)
Tungstênio	Nenhum	Nulo
Titânio	TiN	Bastantes forte, máximo com o Cr
Zircônio	ZrN (Zr_3N_2)	Idem
Vanádio	VN	Medíocre ou fraco, entretanto é notável nos aços contendo Cr e Al
Silício	Si_2N_3	Quase nulo

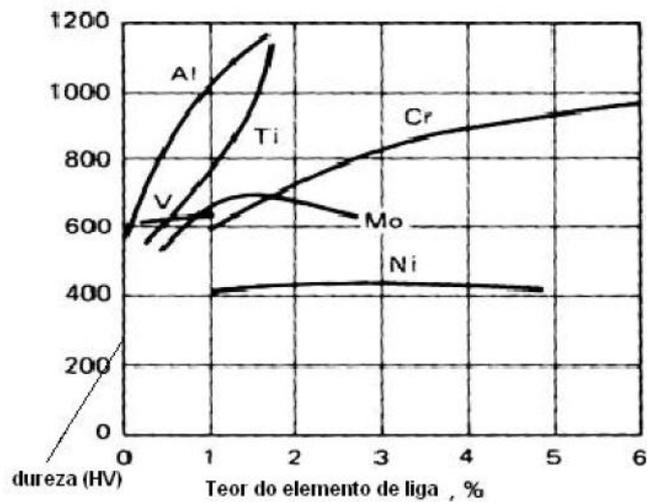


Figura 2.12 Efeito dos elementos de liga na dureza (Fonte Lampman, 1991).

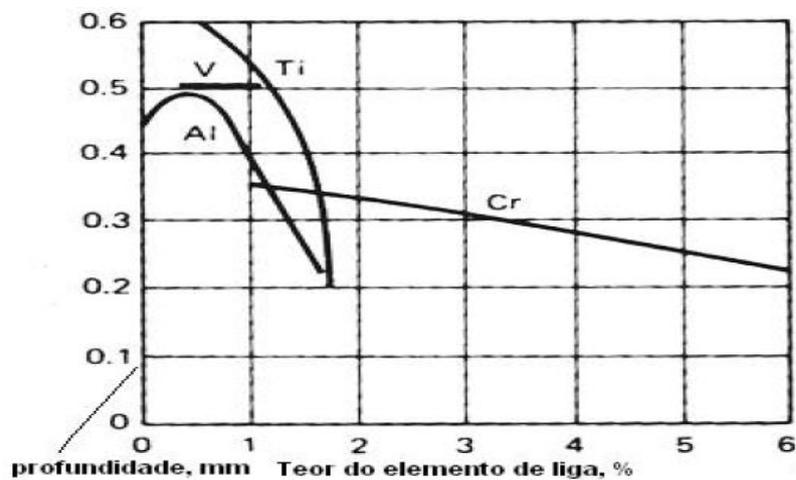


Figura 2.13 Influência dos elementos de liga na profundidade da camada (Fonte Lampman, 1991).

A presença do carbono nos aços aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a zona de difusão. Este aumento de espessura da camada é justificado pela formação de uma fase que possui maior solubilidade formando um carbonitreto de ferro. Quanto à zona de difusão, ela é diminuída pelo retardamento da difusão do nitrogênio. Assim, a nitretação de aços ao carbono produzirá uma camada de dureza moderada, isso se deve principalmente ao fato de que o nitrogênio difunde-se rapidamente, formando nitretos de ferros incoerentes dispersos em função da profundidade, reduzindo a dureza superficial. Ashrafizadeh (2003) afirma que, no caso da nitretação de aços ao carbono, o nitrogênio atinge profundidades significativas. Sendo assim, não ocorre a formação de uma zona de difusão bem definida o que não permite um ganho significativo em propriedades, como por exemplo aumento da resistência à fadiga. Outra influência do carbono ocorre quando o material é anteriormente temperado e revenido. Neste caso o tipo de microestrutura influi na difusão do nitrogênio além de influenciar no tempo de dissolução do carboneto para formação dos nitretos. Chiaverini (1998) sugere que a estrutura que melhor se presta à nitretação seria a perlita fina, porque a presença na superfície do aço de carbonetos em emulsão na ferrita contribui para que a camada nitretada formada adquira a desejada qualidade de tenacidade. Assim podemos dizer que o carbono é um forte inibidor da camada conforme pode ser visto da figura 2.14 onde Leppanen e Jonsson (1999) mostram a influência no coeficiente de difusão do nitrogênio para diferentes teores de carbono.

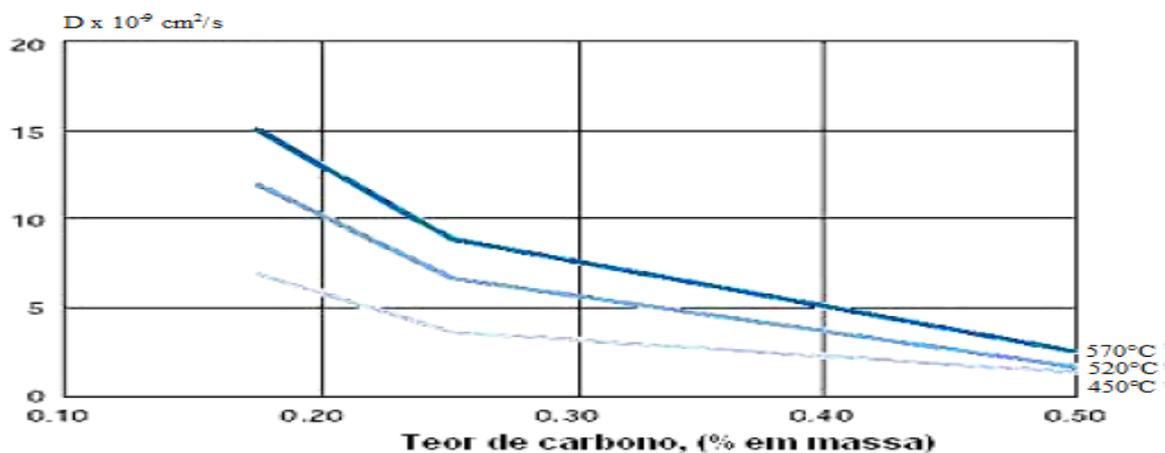


Figura 2.14 Influência do teor de carbono no coeficiente de difusão do nitrogênio (Fonte: Leppanen e Jonsson, 1999).

2.4 Eletrodeposição de Metais.

Na eletrodeposição o substrato recebe o revestimento metálico de acordo com as características especificadas (tipo do metal, espessura do revestimento e etc). Existem

vários processos de eletrodeposição, porém as experiências iniciais remontam das primeiras décadas do século XIX. A deposição eletrolítica do cobre pode ser considerado o mais antigo processo galvânico. Jacobi conseguiu, no ano de 1838 em S. Petisburgo, depositar eletroliticamente camadas de cobre, a partir de soluções de sulfato. Em 1841, De Ruolz experimentou depositar níquel a partir de soluções salinas, mas não teve êxito, pois os sais empregados não tinham a pureza necessária (Weiner, 1973).

A eletrodeposição de metais ou galvanização é um processo de deposição, por meio de eletrólise e de forma controlada, de uma camada metálica sobre um substrato. O objetivo é alterar as características da superfície do substrato para melhorar a aparência, resistência à corrosão, resistência à abrasão, condutividade e outras propriedades inclusive a combinação entre elas. Na tabela abaixo podemos ver alguns dos revestimentos metálicos eletrodepositados e suas aplicações.

A eletrodeposição ou galvanização é um processo pelo qual um metal, na forma iônica, migra do ânodo (eletrodo positivo) para o cátodo (eletrodo negativo) sob a ação de uma corrente elétrica. Através de uma reação de oxidação o metal que constitui o ânodo passa da forma metálica para a forma iônica dissolvendo-se na solução. No cátodo, constituído pela peça ocorre a eletrodeposição. A quantidade de metal depositado ou dissolvido, segue as leis da eletrólise formulada por Faraday em 1833.

Durante a eletrodeposição parte da corrente aplicada é consumida na eletrólise da água. Assim, a massa real do metal depositado é menor que a massa teórica calculada pela Lei de Faraday. A relação entre a massa real e a massa teórica é denominada eficiência catódica.

Tabela 2.3 Revestimentos metálicos eletrodepositados e algumas de suas aplicações (fonte: Weiner, 1973).

Tipo de eletrodepósito	Aplicação
Ouro, Prata, Níquel, Cobre, Cromo	Decorativa
Ouro, Prata, Níquel, Cobre, Cromo	Contato elétrico
Cobre	Fabricação de circuitos impressos
Cromo, Níquel, Zinco, Cádmio, Estanho	Resistência à corrosão
Prata, Estanho	Soldabilidade
Cromo, Índio	Resistência ao desgaste
Cromo, Níquel, Ferro	Recuperação dimensional de peças.

2.5 Lei de Faraday e Eficiência Catódica.

A Lei de Faraday relaciona a massa do metal depositado com o tempo de eletrólise e a corrente aplicada através da equação:

$$M = K \cdot i \cdot t \quad (17)$$

$$K = \frac{M}{n \cdot F} \text{ (Equivalente Eletroquímico)} \quad (18)$$

$$M = \frac{M}{n \cdot F} \cdot i \cdot t \quad (19)$$

Onde m = massa do metal depositado (em gramas)

M = peso molecular do metal depositado.

n = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

F = 96.500 Coulombs (Constante de Faraday).

I = intensidade de corrente (em Ampéres).

t = tempo em segundos.

$\frac{M}{n \cdot F}$ = Equivalente Eletroquímico (Gentil, 1982), usualmente expresso em

gramas/Ampère hora.

A densidade de corrente catódica é um parâmetro muito utilizado no controle dos processos de eletrodeposição, é definida pela corrente elétrica aplicada por unidade de superfície na qual o metal é eletrodepositado. Em geral é expressa por A/dm^2 , A/cm^2 , A/ft^2 , A/in^2 . A densidade de corrente pode também ser calculada em relação à superfície do ânodo, neste caso é denominada de densidade de corrente anódica (Dibari, 1999).

$$\text{Densidade de Corrente}_{\text{catódica}} = \frac{i}{\text{Área}_{\text{depósito}}} \quad (20)$$

Na prática, o controle do metal depositado não é feito através da massa e sim pela espessura da camada e pela densidade corrente. Assim a equação de Faraday irá ser rearranjada e ficará da seguinte forma:

$$d_{\text{metal}} = \frac{m_{\text{metal}}}{V_{\text{depositado}}} \therefore m_{\text{metal}} = d_{\text{metal}} \cdot V_{\text{depositado}} = d_{\text{metal}} \cdot \text{Espessura}_{\text{depósito}} \cdot \text{Área}_{\text{depósito}}$$

$$m_{\text{metal}} = d_{\text{metal}} \cdot \text{Espessura}_{\text{depósito}} \cdot \text{Área}_{\text{depósito}} \quad (21)$$

Substituindo a equação (21) na equação (17), temos:

$$d_{\text{metal}} \cdot \text{Espessura}_{\text{depósito}} \cdot \text{Área}_{\text{depósito}} = K \cdot i \cdot t$$

$$\text{Espessura}_{\text{depósito}} = \frac{K \cdot t}{d_{\text{metal}}} \cdot \frac{i}{\text{Área}_{\text{depósito}}} \quad (22)$$

Substituindo a equação (20) na equação (22), temos:

$$\text{Espessura}_{\text{depósito}} = \frac{K \cdot t}{d_{\text{metal}}} \cdot \text{densidade de corrente} \quad (23)$$

Mantendo o tempo constante, a curva teórica do gráfico espessura do depósito x densidade de corrente, será uma reta cujo coeficiente angular será $K \cdot t / d_{\text{metal}}$. Na prática, a espessura da camada não varia linearmente com a variação da densidade de corrente, pois existem outros fenômenos que competem com a eletrodeposição fazendo que a variação não seja linear (Weiner, 1973), dentre os quais destacamos a eletrólise da água.

O gráfico espessura da camada x densidade de corrente para processos de cromo é representado na Figura 2.15. Neste gráfico também se observa que para um mesmo valor de densidade de corrente as curvas práticas (A) e (B) possuem valores de espessura de camada inferiores ao da curva teórica (C). Como já comentado, a curva teórica leva em conta que toda corrente elétrica aplicada foi consumida na eletrodeposição do metal, o que não ocorre na prática (Newby, 2000).

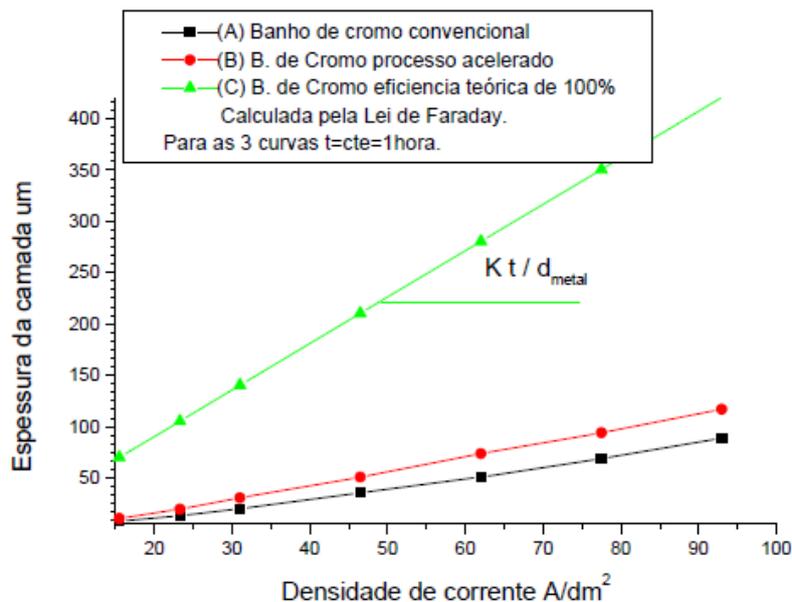


Figura 2.15 Curva Espessura de camada versus densidade de corrente em processos de cromo convencional, acelerado e teórico (Fonte: Newby, 2000).

A Figura 2.16 apresenta as curvas de eficiência calculadas a partir dos dados teóricos e práticos das espessuras de camadas dos processos de cromo convencionais e acelerado (com catalisador).

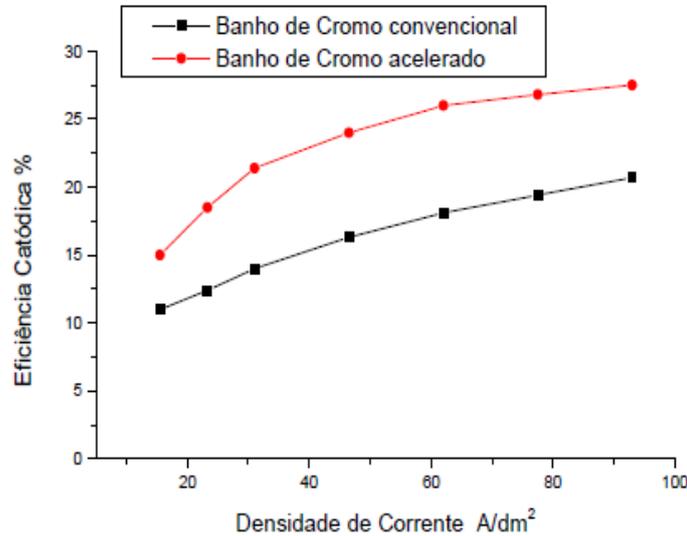


Figura 2.16 Curvas de eficiência catódica processos de cromo convencional e acelerado (Fonte: Newby, 2000).

A eficiência catódica, além da variação em função da densidade de corrente, varia com a temperatura e concentração dos componentes do banho. Na figura 2.17 podemos ver a variação da eficiência catódica de um processo de cromo em função da densidade de corrente e da temperatura justificando, assim, a diferença entre a eficiência teórica e a eficiência real.

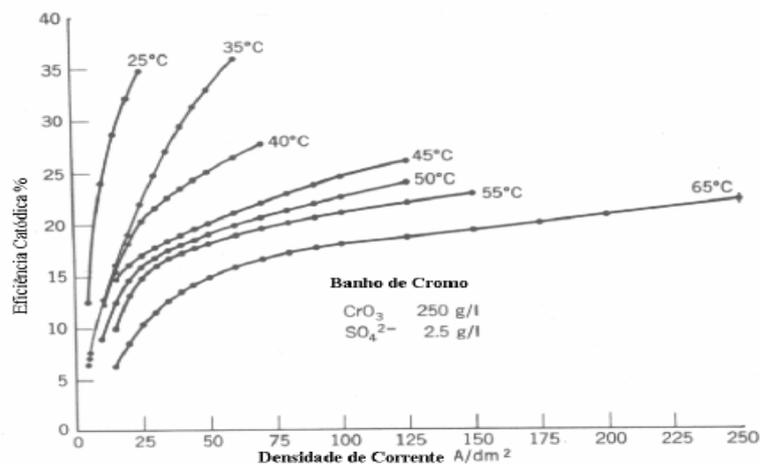


Figura 2.17 Variação da eficiência catódica de um processo de cromo em função da densidade de corrente e da temperatura (Fonte: Lowenheim, 1974).

2.6 Cromo.

A utilização do cromo como revestimento industrial vem da necessidade de aumentar a vida útil de peças submetidas a situações extremas, onde se deseja combinar alta resistência ao desgaste, dureza elevada e alta resistência à corrosão. Além da alta versatilidade deste revestimento em aplicações industriais e tecnológicas ele é um dos poucos metais que pode ser depositado a partir de eletrólitos aquosos. O processo ocorre quando o elemento químico Cromo é depositado eletroliticamente sobre metais ferrosos ou não-ferrosos por processos galvânicos, criando camadas microfissuradas. Como exemplos de componentes onde é aplicado o revestimento de cromo duro podemos citar:

- Hastes Hidráulicas;
- Cilindros;
- Matrizes;
- Chapas;
- Anéis de Pistão;
- Pistões;
- Peças de recuperação

2.6.1 Tipos de Cromo.

Podemos dividir a sua utilização em dois grupos principais: Cromo Decorativo e Cromo Duro Industrial. Nos casos do Cromo Decorativo, o que se deseja é a capacidade de reflexão de luz que a superfície cromada produz, melhorando significativamente a aparência das peças revestidas. Como o cromo não embaça, sua capacidade reflexiva mantém-se constante. Além da aparência, ressaltamos também a excelente resistência à corrosão. Na Cromagem Decorativa, a peça recebe antes da deposição de cromo uma camada de níquel com espessura de 20 micra. Imediatamente após esta deposição segue-se a cromagem cuja espessura da camada varia de 2 a 10 micra.

Denomina-se Cromo Duro camadas acima de cerca de 5 micra de espessura depositada diretamente sobre o metal base. Atualmente existem dois processos, um chamado de cromo catalisado e outro de cromo fluoretado

Entre as principais características técnicas podemos destacar:

- Alta dureza: a alta dureza dos eletrodepósitos é reconhecida pela indústria em razão dos valores obtidos de 800 e 1200 HV para o cromo duro convencional, além de não gerar tensões ou empenamento nas peças;

- Resistência ao desgaste e à abrasão: testes revelam que o aço revestido com cromo duro apresenta, em média, oito vezes mais resistência ao desgaste quando comparado com aços somente temperados e revenidos;
- Baixo poder aglutinante e umedecedor: faz com que o cromo seja repelente a água, pintura e óleos;
- Baixo coeficiente de fricção: apresenta significativa queda na energia consumida, o que torna suas aplicações apropriadas na engenharia;
- Resistência à corrosão: a resistência do cromo duro em relação à corrosão é resultado da formação de uma fina película de óxido extremamente estável, que protege a peça de uma oxidação posterior. O cromo duro mostra-se resistente a maioria dos gases, ácidos e álcalis;
- Resistência a altas temperaturas: é resistente aos efeitos da temperatura, pois o leve amolecimento do metal mantém a propriedade anticorrosiva. A dureza é ligeiramente reduzida no limite de 400°C. Acima desta temperatura, ocorre um progressivo amolecimento; de 520 HV a 700°C. Quando atinge a temperatura de 1200°C, a dureza diminui até a do cromo puro que é de 380 HV;
- Baixo coeficiente de atrito: permite a redução de lubrificante devido à sua característica de alta repelência, pois não gera a adesão de partículas;

2.6.2 Eletrodeposição do Cromo Duro.

A eletrodeposição é o principal método de aplicação do cromo. Como relatado anteriormente, este revestimento é obtido a partir de banhos eletroquímicos contendo ácido crômico e catalisadores, sendo usual a utilização de ácido sulfúrico como catalisador. Algumas empresas fornecedoras de banhos como a Atotech e a Labrits utilizam como catalisador além do H₂SO₄, também o metano sulfonato de potássio (sólido) ou ácido metano sulfônico (líquido). Os banhos geralmente apresentam as seguintes composições:

- Ácido Crômico: 250 g/L a 400 g/L
- Ácido Sulfúrico: 2,5 g/L a 4,0 g/L

Um fator de suma importância para o correto funcionamento do banho é a relação de CrO₃:SO₄⁻² que deverá ser mantida em torno de 100:1 (Panossian, 1997).

Como uma etapa preliminar a eletrodeposição do cromo precisamos realizar a preparação e ativação da superfície a ser revestida. O cromo duro não se deposita sobre inclusões não-metálicas, poros, trincas ou pequenos defeitos superficiais como demonstrado abaixo na figura 2.18 onde podemos ver a camada de cromo depositada

interrompida junto a uma trinca de tratamento térmico, a superfície deverá estar isenta de defeitos.

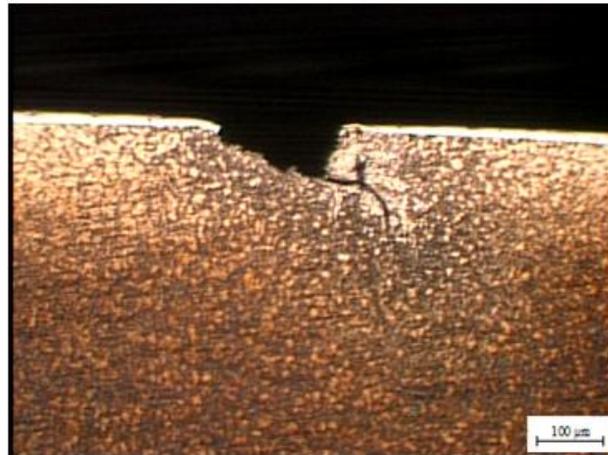


Figura 2.18 Camada de cromo depositada sobre uma trinca de tratamento térmico, onde podemos que não houve a deposição do cromo (Fonte: própria, 2012).

A limpeza da peça é executada antes do início da deposição para deixar a superfície metálica perfeitamente limpa e desengraxada. Outra etapa preliminar ao processo de deposição é a ativação da superfície que pode ser realizada mecanicamente através de jateamento abrasivo, com processo químico ou em alguns casos especiais com processo eletroquímico. Esta ativação tem como objetivo eliminar os filmes de óxido metálicos que recobrem as superfícies metálicas.

A peça é fixada no pólo negativo cátodo, onde ocorre à eletrodeposição, no pólo positivo fixamos os anodos. Na Figura 2.19 pode ser visualizado como ocorre o posicionamento de ânodo e peças dentro do banho. Devido ao baixo poder de penetração e a grande variação das características físicas do depósito com a densidade da corrente, o ânodo deve acompanhar a geometria da superfície a ser cromada de modo que a distância entre a peça e ânodo seja sempre constante para garantir a uniformidade da deposição.

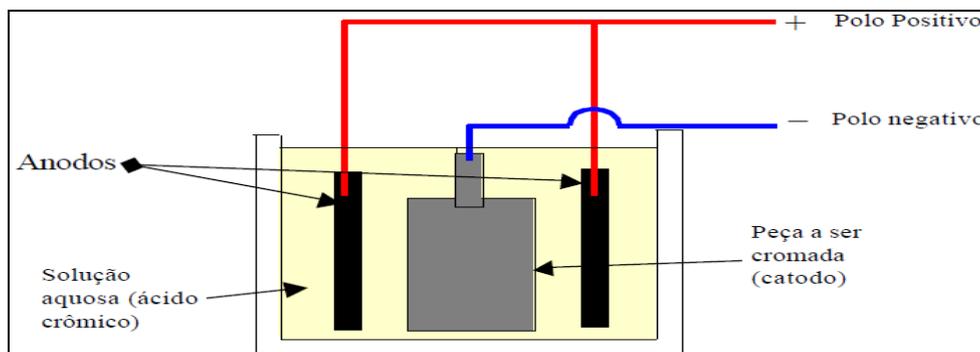
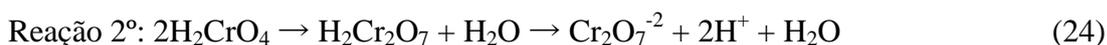


Figura 2.19 Esquema de eletrodeposição do cromo (Fonte: própria, 2003).

O processo de deposição inicia quando aplicamos uma diferença de potencial entre ânodo e cátodo (peça) gerando uma corrente contínua e promovendo a eletrólise da solução. Várias foram as teorias propostas para explicar o mecanismo de eletrodeposição do Cr^{+6} (cromo hexavalente) e basicamente todas elas se assemelham às reações múltiplas apresentadas na forma simplificada (Newby, 2000):



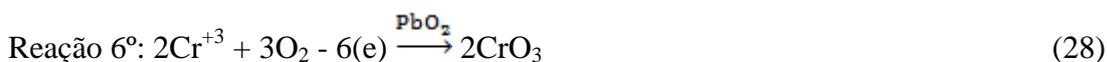
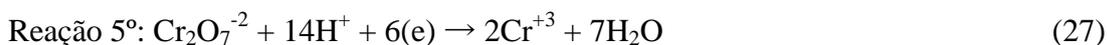
Reação deposição:



A eficiência da reação (19) não passa de 20 % dependendo do catalisador e da densidade de corrente usada.



A reação (20) consome no mínimo 80% da energia disponível para a reação. A névoa resultante pode ficar presa dentro do tanque através de controles de névoa ou redutores de tensão de superfície (Newby, 2000).



A reação (22) é catalisada através do ânodo com filme de PbO_2 (óxido de chumbo). Parte do cromo hexavalente presente no ácido crômico é reduzido a cromo trivalente, o qual pode estar presente como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato crômico), ou $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ (dicromato crômico) (Blum, 1964). A reação de redução do metal cromo hexavalente para cromo trivalente acontece através da redução dos íons de H^+ , para então ocorrer à deposição do metal cromo (Newby, 2000). Foi provado a partir do cromo radioativo 51 que a deposição ocorre sob a forma hexavalente (Silman, 1955). Todos os banhos de cromo contêm tanto cromo hexavalente como trivalente (Blum, 1964). As reações em forma simplificada podem ser representadas conforme:



No ânodo de Pb (chumbo) ocorrem duas reações de oxidação em sua superfície. A reação predominante é a formação de oxigênio, e a segunda, a de reoxidação do

$\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$. A taxa desta reação é determinada largamente pelo transporte de massa do Cr^{+3} (íon trivalente) na superfície do ânodo, podendo ser representadas por (Newby, 2000):



2.7 Processo de Cromo e Saúde do Trabalhador.

Os metais pesados se constituem um grande risco a saúde humana pelo fato de serem bioacumulativos. Entre eles podemos incluir o cromo que possui elevada toxicidade não só aos seres vivos como ao meio ambiente, sendo o hexavalente a forma mais tóxica. A toxicidade aguda pode ocorrer com apenas uma única dose, após contato oral, nasal ou epitelial.

As conseqüências ambientais do aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre espécies aquáticas desde algas até mesmo organismos superiores por difusão passiva. Normalmente o cromo acumula-se nas guelras, brônquios, vísceras cerca de 10 a 30 vezes mais, comparados ao acúmulo no coração, pele, escamas e músculos. No Brasil, a indústria de galvanoplastia e a indústria de curtimento do couro têm papel representativo no que diz respeito a fontes poluidoras por cromo (Silva, 2008).

O cromo VI existe como ânion cromato tetraédrico assemelha-se a outros ânions naturais como **sulfato** e **fosfato**, permeáveis através dos canais da membrana celular. Uma vez dentro da célula, o cromo VI sofre a redução a cromo III. Os radicais livres do cromo III, IV e V parecem ser os responsáveis pelos efeitos carcinogênicos. Também são observados danos estruturais ao DNA provocando aberrações cromossômicas (mutações). O seu principal efeito é inibir a replicação e transcrição do DNA impedindo o funcionamento dos genes regulatórios celulares provocando o surgimento do câncer e de outras mutações genéticas prejudiciais ao organismo humano e animal (Silva, 2008).

Segundo a “NR-15, item 15.1.5 – Limite de Tolerância: entende-se por limite de tolerância, para fins desta norma, a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano á saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral”. No Brasil, quando não há limite de tolerância para determinado composto, a legislação brasileira, de acordo com a NR-9 item 9.3.5.1 alínea “c” utiliza valores da “American Conference of Governmental Industrial Hygienists”, ou aquelas que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de

trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos. No caso do cromo, o único limite que consta é para o ácido crômico (cromo VI), composto solúvel com o limite máximo de $0,04 \text{ mg/m}^3$.

2.8 Cilindros Hidráulicos

A força fluídica tem origem a milhares de anos, porém o marco inicial que se tem conhecimento é a utilização da roda d'água para a geração de energia mecânica pela conversão da energia potencial armazenada na água a uma certa altura. O uso do fluído sob pressão como meio de transmissão de potência é mais recente, sendo que o seu desenvolvimento ocorreu mais precisamente após a primeira grande guerra.

Podemos relacionar os fatos mais marcantes da história da energia fluídica na seguinte cronologia:

- Em 1795, um mecânico inglês, Joseph Bramah, construiu a primeira prensa hidráulica, usando como meio de transmissão a água;
- Em 1850, Armstrong desenvolveu o primeiro guindaste hidráulico e, para fazê-lo, também desenvolveu o primeiro acumulador hidráulico;
- Em 1900, a construção da primeira bomba de pistões axiais nos USA, ocorreu aqui a substituição da água por óleo mineral, com muitas vantagens.

Com o desenvolvimento de novos metais e fluídos obtidos sinteticamente temos uma grande versatilidade e dependência do uso da transmissão de força hidráulica, desde a sua aplicação em sistema de frenagem de veículos até a sua utilização em complexos sistemas de aeronaves e mísseis.

2.8.1 Definição e Aplicação de Cilindros Hidráulicos e Comandos de Hidráulicos.

Podemos definir um cilindro hidráulico como um atuador que recebe um fluído hidráulico pressurizado (por um conjunto bomba-motor elétrico) transformando trabalho em energia mecânica linear, a qual é aplicada a um objeto resistivo para realizar trabalho. Ainda podemos dividir a aplicação de cilindros em duas áreas “Estacionária” e “Mobil” sendo utilizados nas áreas agrícolas, rodoviárias e industriais, ou seja, em todas as áreas que são necessárias a aplicação de força.

Simplificadamente podemos dizer que um cilindro consiste em uma camisa, um pistão móvel e de uma haste ligada ao pistão. Os cabeçotes são presos ao cilindro por meio de roscas, prendedores, tirantes ou solda (a maioria dos cilindros industriais usa tirantes).

Conforme a haste se move para dentro ou para fora, ela é guiada por embuchamentos removíveis. O lado para o qual a haste opera é chamado de lado dianteiro ou “cabeça do cilindro”. O lado oposto sem haste é o lado traseiro. Na figura 2.20 podemos ver os itens de um cilindro hidráulico de aplicação industrial.

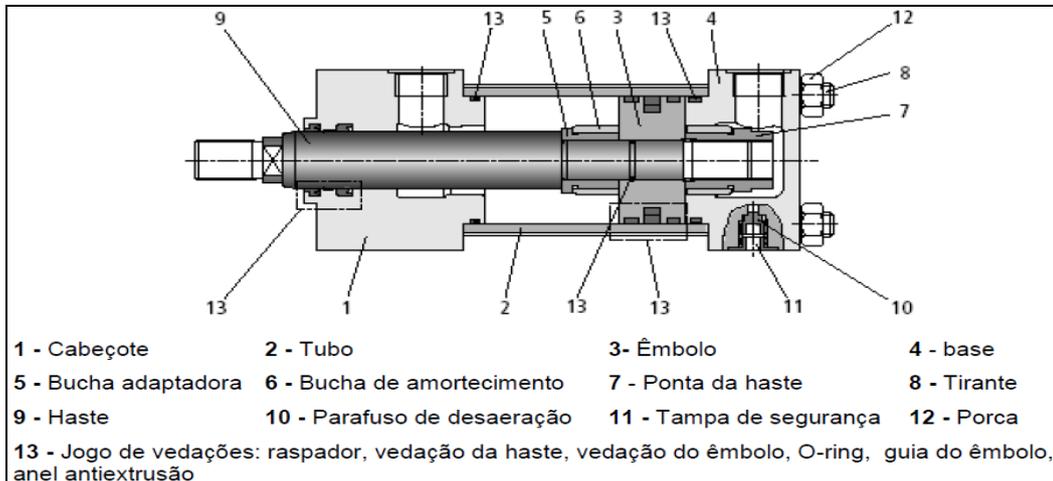


Figura 2.20 Detalhamento de um cilindro hidráulico de aplicação industrial (Fonte: Parker, 2008).

Comandos hidráulicos são meios pelos quais os sistemas hidráulicos são controlados.

Já as válvulas são meios pelos quais os sistemas hidráulicos são controlados e podem ser classificadas através do modo como são operadas;

Quanto ao modo como são operadas:

- Operadas por piloto ou pilotadas ou pré – operadas
- Diretamente operadas ou de ação direta
- Ou quanto a sua função.

Neste trabalho somente iremos falar das válvulas direcionais de grande vazão. Algumas válvulas tem dificuldade em serem acionadas diretamente por solenóides, porque a seção transversal do carretel é grande, necessitando de um grande esforço para movimentá-lo. Por isso elas utilizam uma válvula direcional chamada de “spool” que conforme é movimentada direcionam o fluxo de óleo. A figura 2.21 mostra um tipo de válvula direcional. Na Figura 2.22 podemos visualizar onde esta válvula é posicional a fim de controlar a passagem de óleo.

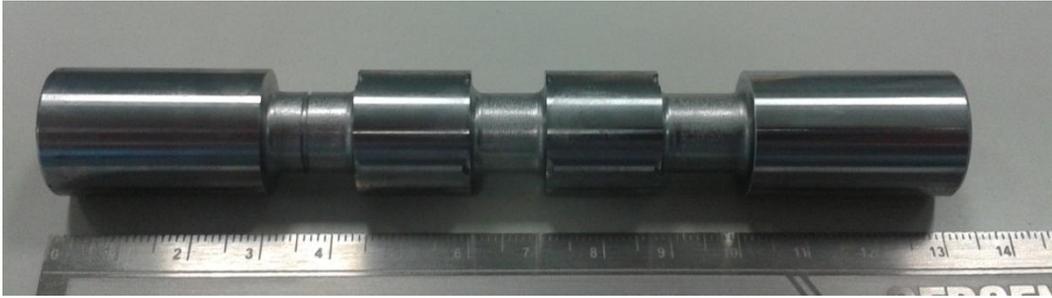


Figura 2.21 Válvula cromada responsável pela passagem do fluxo.

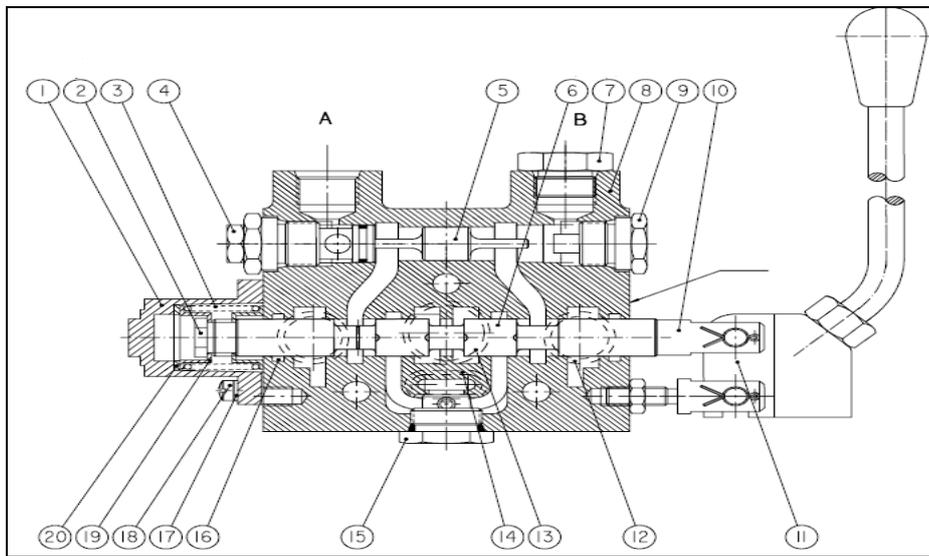


Figura 2.22 Desenho esquemático de um comando de válvula (Parker, 2008).

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais.

Os comandos de válvula foram torneados, retificados, nitretados e/ou cromados, para a confecção das amostras, foram utilizadas barras de aço laminado do aço SAE 1144 com composição química conforme demonstrado na tabela 3.1. Também foram utilizados dois corpos de prova cilíndricos com acabamento torneado e retificado para realizar os ensaios de névoa salina. Ambas as amostras apresentavam tratamento térmico de recozimento.

As amostras foram submetidas aos seguintes ciclos térmicos de nitretação com pós-oxidação:

- Em banho de sais: Pré aquecimento a 450°C por 60 min., nitretação a 570°C por 120 min. e o oxidação a 380°C por 20 min.

- Em gás; Pré aquecimento a 450°C por 60 min., nitretação 600°C por 90 min. e o oxidação a 380°C por 40 min.

Já as amostras cromadas foram submetidas ao seguintes etapas:

1º) Desengraxe Alcalino, temperatura 80°C e tempo de 10min..

2º) Lavagem

3º) Ataque Anódico com solução de 200 g/l de ácido crômico e 2,5 g/l de ácido sulfúrico , temperatura 60°C, tempo 30 seg. e tensão de 5V.

4º) Cromar com solução de 250 g/l de ácido crômico e 4 g/l de ácido sulfúrico, temperatura de 60°C, densidade de corrente 50 A/dm², tensão de 10V e tempo de 1,5 horas.

Tabela 3.1 Composição Química do aço SAE 1144.

Elementos		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Norma %	Min.	0,37	1,35	-		0,24	-	-	-
	Max	0,45	1,65		0,30	0,33			

3.2 Preparação das amostras.

Foram usinados 96 componentes, 60 foram utilizados para avaliação do diâmetro antes e após a nitretação conforme figura 3.1. Esta verificação tornou-se necessária porque

após a nitretação não seria mais possível retificar os diâmetros como ocorre no processo atual com cromo duro, pois eliminaríamos a camada branca reduzindo a resistência à corrosão.



Figura 3.1 Comando de Válvula. (Fonte: Parker, 2013)

3.3 Estudo de MSA.

Como as variações no diâmetro são de suma importância para o funcionamento do componente na válvula hidráulica e pelo fato de após a realização do processo de nitretação, estamos impedidos de realizar operações de usinagem, qualquer operação posterior irá impactar na resistência a corrosão, devido à remoção da camada de compostos. Assim, necessitamos ter um sistema de medição que tenha a capacidade de repetir e reproduzir as medidas de diâmetro, sempre com a mesma exatidão. A validação de nosso sistema de medição foi realizada com base no Manual de MSA 4^o Edição, medindo a Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R). O objetivo deste estudo é verificar a interferência no sistema de medição devido à variação de um único instrumento de medição usado várias vezes por um mesmo avaliador (repetibilidade) e a variação de médias das medidas obtidas por diferentes avaliadores usando o mesmo instrumento de medição (reprodutibilidade), este valor não deve ser superior a 30%.

As amostras foram medidas em duas regiões e duas posições a 0° e 90° conforme mostrada na figura 3.2.

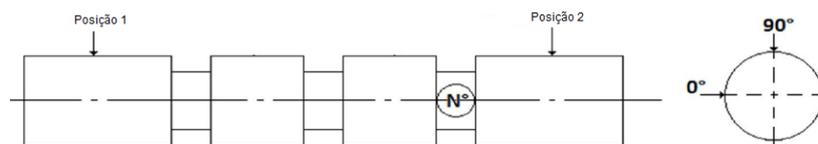


Figura 3.2 Posições que foram realizadas as medidas de diâmetro. Em cada posição foram realizadas duas medidas a 0° e 90°.

Para medir os diâmetros das amostras utilizamos um banco micrométrico Marca Mahr pertencente à Empresa Parker, figura 3.3, e para os cálculos utilizamos o Software Minitab Versão 16. As medições foram realizadas em um ambiente com temperatura controlada de 25°C e foram utilizadas 6 peças e 3 operadores.

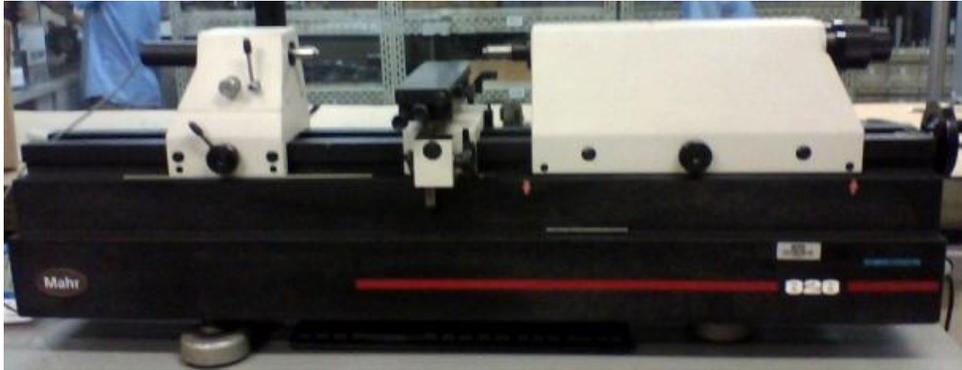


Figura 3.3 Banco Micrométrico Marca Mahr utilizado na medição dos diâmetros.

3.4 Estudo da variação de diâmetros antes e após a nitretação e qualidade dos processos de cromo e nitretação.

Como existe um grande número de dados decidimos comparar as variações de diâmetro antes e após a oxinitrocarbonetação. Para comparar a qualidade dos processos de cromo e oxinitrocarbonetação também utilizamos as medidas do diâmetro externo.

A primeira análise realizada foi verificar qual tipo de distribuição representava melhor o comportamento do conjunto de dados, ex: distribuição normal, distribuição exponencial, maior valor extremo e etc. Os cálculos foram realizados utilizando o Software Minitab Versão 16 e o tamanho da amostra foi de 20 peças.

A comparação dos diâmetros antes e após a nitretação foi realizada através do teste de hipótese (Teste F de Fisher) para verificar se as variâncias dos diâmetros antes e após a nitretação eram iguais ou diferentes. O tamanho da amostra foi de 45 peças, isto é, foram medidas as mesmas peças antes e após a oxinitrocarbonetação.

Para comparar a qualidade foi utilizado índice de capacidade do processo (CPK). Em ambos os casos utilizamos para estes estudos o Software Minitab Versão 16.

3.5 Ensaio de Microdureza Vickers.

Realizamos o ensaio de microdureza para comparar o perfil das camadas nitretadas nos processos a gás e em banho de sais. Além de avaliar as durezas obtidas no componente cromado.

As medições foram utilizadas na escala Vickers com carga de 100 gramas e foram realizadas com um espaçamento de 0,02 mm até atingir a dureza de núcleo do material. Para este ensaio foi utilizado um microdurômetro Marca Shimadzu (figura 3.4).

1. Botão Liga e Desliga;
2. Mesa Movel;
3. Regulagem de ajuste do foco;
4. Regulagem de ajuste fino do foco;
5. Peso para análise em acordo ao especificado;
6. Oculares para visualizar a amostra na mesa;
7. Penetrador de diamante;
8. Lente objetiva para visualizar a impressão do diamante;
9. Regulagem de intensidade de luz;
10. Mesa móvel manual, com lente objetiva e penetrador;
11. Movimento longitudinal e transversal da mesa;
12. Botão de inicio do ensaio;
13. Botões para determinar o tempo de ensaio;
14. Botão para verificar dimensão da impressão do penetrador;
15. Botões para movimentação da imagem Long. e Transv.;
16. Morça para acoplar a amostra para ensaio;
17. Energização do aparelho - 110 V.

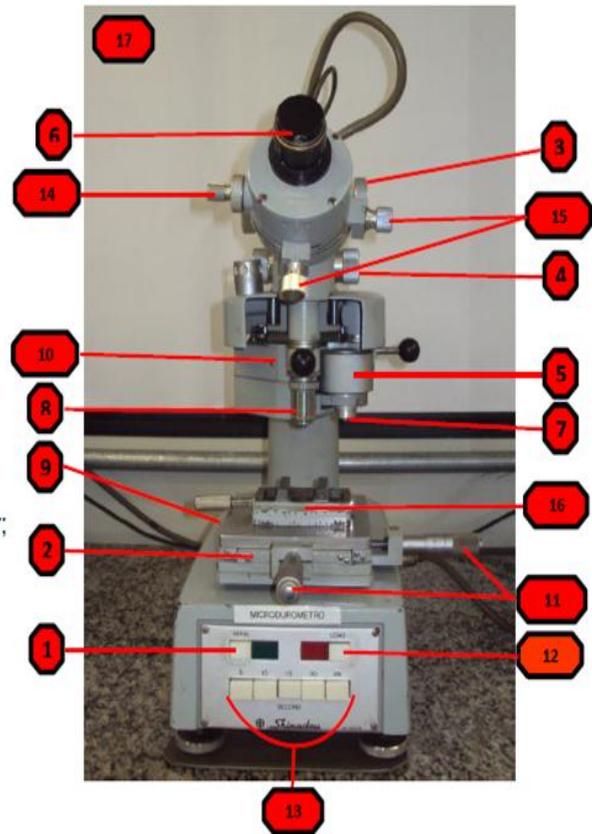


Figura 3.4 Microdurômetro Marca Shimadzu

3.6 Ensaio de Névoa Salina.

Devido à grande quantidade de cantos vivos e reduções de secção existentes nos comandos de válvula, decidimos utilizar corpos de prova cilíndricos para evitar influência da geometria no ensaio de corrosão, além dos próprios comandos de válvula.

Nos corpos de prova cilíndricos figura 3.5 tivemos duas condições de acabamento:

- Retificado com 23 a 24 RA de rugosidade.
- Torneado com 366 a 371 RA de rugosidade.

Já os comandos de válvula foram submetidos ao ensaio em duas condições cromado e com oxinitrocarbonetação figura 3.6

O ensaio de corrosão foi realizado no laboratório químico da Parker Hidráulicos conforme critério de aceitação da norma ASTM B-537. As condições do ensaio estão descritas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Condições do Ensaio, Avaliação e Critério de Aceitação.

Condições do Ensaio	Especificação	Critério de Avaliação		Critério de Aceitação	
		Aspecto ou Acabamento		Def/Area%	Grau
Temperatura da Câmara°C	35±2	B - Branco	V - Vermelho	0	10
Temperatura do Saturador°C	45±3	Cr - Cromatizado			
Pressão de ar kgf/cm ²	0,7 - 1,7	Grau de Corrosão		0,1 - 0,25	8
Concentração NaCl em g/l	5	0 - Perfeito		0,25 - 0,5	7
ph solução	6,5 - 7,2	1 - Ponto em geral		0,5 - 1,0	6
Condensado para 80 cm ² : ml/h	1,5±0,5	2 - Pontos em áreas localizadas		1,0 - 2,5	5
Posição das amostras em rel. Á vertical	< 30°	3 - Parcial. Pontos e Áreas		2,5 - 5,0	4
		4 - Áreas Localizadas		5,0 - 10	3
		5 - Total		10 - 25	2



Figura 3.5 Modelo do corpo de prova cilíndrico para o ensaio de névoa salina

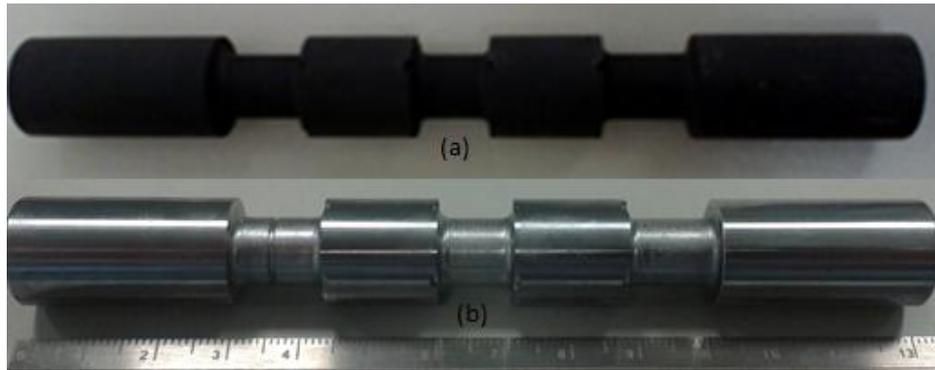


Figura 3.6 Em (a) comando de válvula oxinitrocarbonetado e em (b) comando de válvula cromado.

3.7 Difração de Raios X.

A análise por difração é uma técnica amplamente utilizada para análise em filmes finos. O objetivo deste ensaio foi de identificar as fases presentes na superfície da camada oxinitrocarbonetada. Pois tivemos comandos de válvula que apresentaram diferentes níveis de resistência a corrosão no ensaio de névoa salina. No ensaio foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Elemento do tubo de raios-X: Cr;
- Comprimento de onda $k\alpha$: 2.2897Å;
- Voltagem do tubo: 30 kV;
- Corrente: 50 mA;
- Detector usado: Meteor 1D;
- Ângulos utilizados em 2θ : 30° até 166°;
- Velocidade de escaneamento 100s;
- Passo: 0,05;
- Colimador 1,0 mm.

3.8 Análise Metalográfica e Espessura da Camada Branca.

Foram utilizadas duas técnicas de microscopia: ótica e eletrônica de varredura. Estas técnicas foram utilizadas para avaliação das microestruturas existentes, espessura da camada de compostos, espessura e uniformidade da camada de cromo. Neste ensaio as amostras foram cortadas transversalmente com uma máquina de corte, preparadas metalograficamente e atacadas com reativo nital a 3%.

Na análise metalográfica foi utilizado um microscópio ótico marca Olympus modelo BX60M figura 3.6.

Já na microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo visualizar a camada de óxidos formada sobre a camada de compostos. Para esta análise também foram utilizadas amostras cortadas transversalmente, preparadas metalograficamente e atacadas com reativo nital a 3%. O equipamento utilizado para esta análise é foi o microscópio eletrônico de varredura pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS.



Figura 3.6 Microscópio Ótico Marca Olympus.

3.9 Avaliação da Rugosidade.

Foram realizadas medidas de rugosidade, que é uma verificação auxiliar no monitoramento das modificações sofridas na superfície (Santos, 2002). As medidas foram realizadas em equipamento aferido – rugosímetro da marca Marh (foto 3.7). As amostras foram fixadas em um prisma magnético e a ponta do rugosímetro deslizou sobre a superfície.

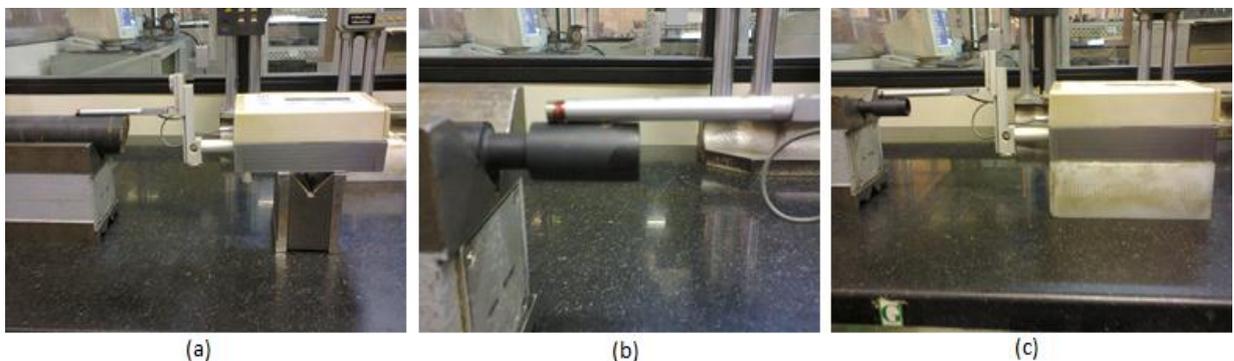


Figura 3.7 Em a, b e c podemos ver o método de medição da rugosidade nos comandos de válvula e corpo de prova obtidas com um rugosímetro marca Marh.

3.10 Banca de Testes Hidráulicos.

Para a realização deste teste foram utilizado 18 comandos, ambos foram montados em uma válvula conforme demonstrado na figura 3.8. Isto é, o comando de válvula fica posicionado internamente em um corpo confeccionado em ferro fundido cinzento usinado e brunido. Em 3.8 (a) podemos ver todo o conjunto montado, em 3.8 (b) um croqui mostrando o posicionamento interno do comando de válvula e em 3.8 (c) um comando de válvula padrão.

O procedimento experimental consiste em forçar a passagem de óleo através do conjunto com a utilização de uma bancada de testes hidráulicos igual a demonstrada na figura 3.9. A unidade faz com que o fluxo de óleo passe através da região indicada com setas vermelhas na figura 3.10. O movimento horizontal do comando permite a passagem e fechamento do fluxo de óleo. O volume máximo de óleo que pode gotejar quando a válvula esta fechada é de 80 ml.

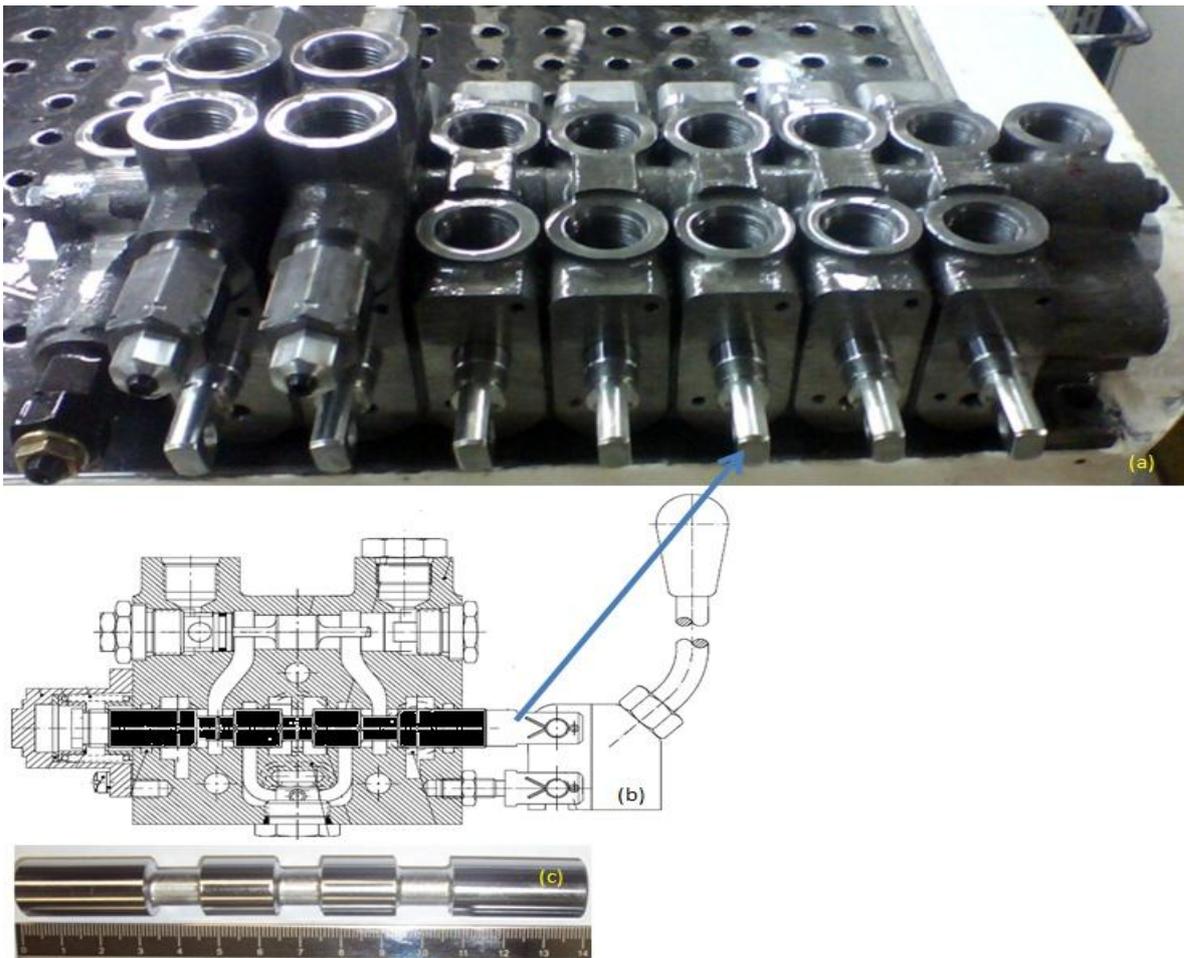


Figura 3.8 Em (a) conjunto de válvulas hidráulicas montadas, (b) croqui mostrando a posição do comando de válvula dentro válvula hidráulica e em (c) comando de válvula padrão.



Figura 3.9 Bancada de teste utilizada para avaliar o funcionamento dos comandos de válvula.

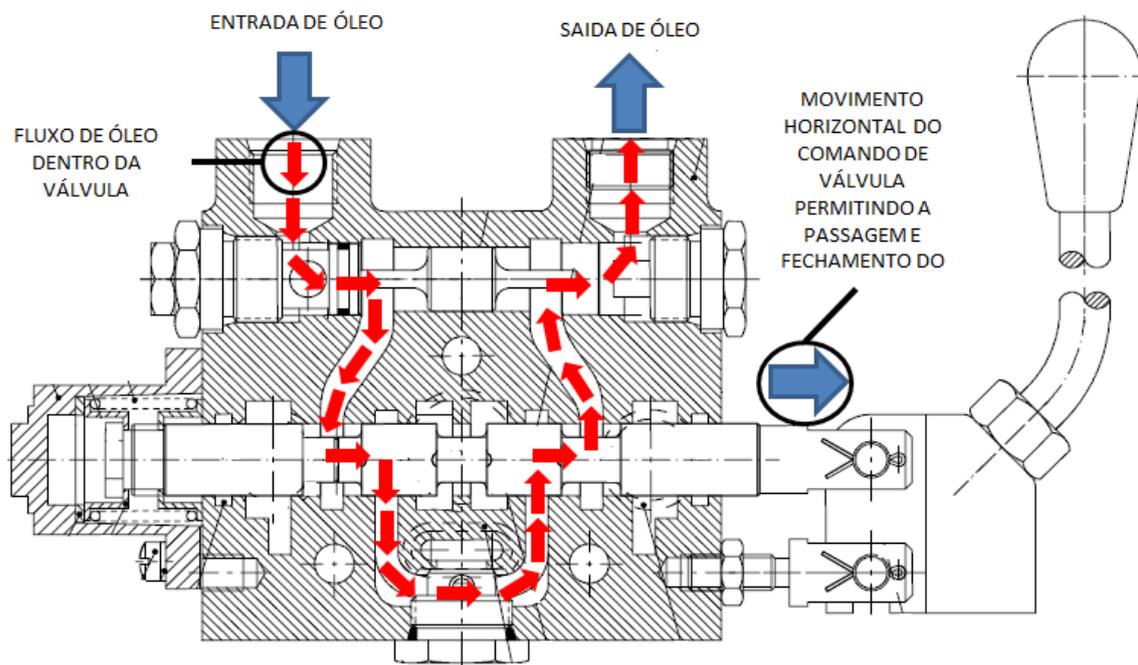


Figura 3.10 Fluxo de óleo através da válvula hidráulica. Na seta azul está indicado o movimento horizontal que faz a abertura e fechamento do óleo.

3.11 Processo de Usinagem das Amostras.

Para a confecção das amostras foi necessário alterar o processo de usinagem, reduzindo o número de passes de retífica conforme figura 3.11, pois após a nitretação não seria mais possível realizar operações de usinagem. Esta modificação foi necessária para não remover a camada branca.

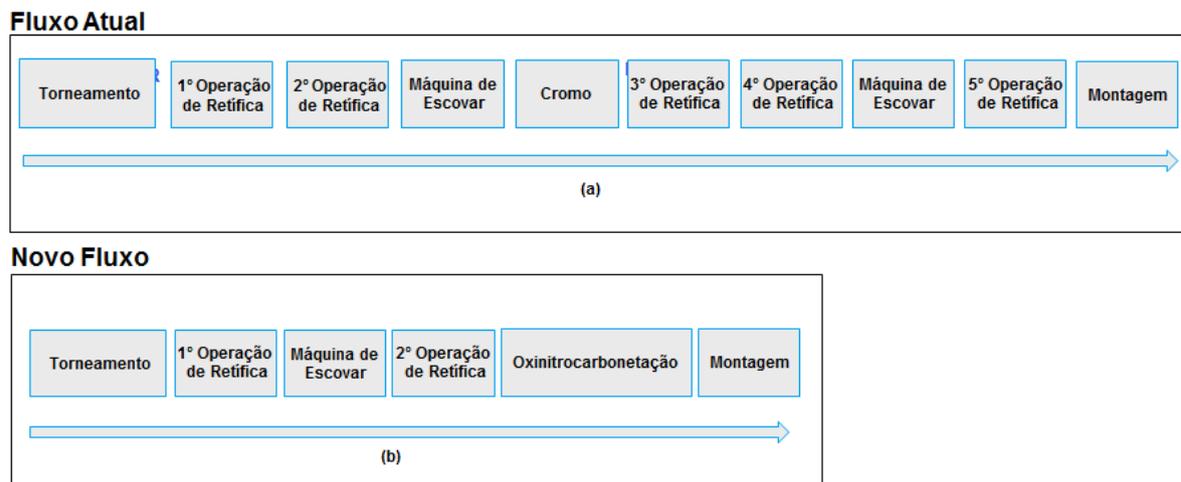


Figura 3.11 Em (a) fluxo do processo de confecção dos comandos de válvula cromados e em (b) fluxo das amostras dos comandos de válvula oxinitrocarbonetados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo de MSA.

A análise gráfica da figura 4.1 (a) mostra que não há uma variação significativa nos valores encontrados nas medições das 6 peças utilizadas no estudo de reprodutividade e repetibilidade. Isto é, para cada uma das três medidas realizadas nas 6 peças os valores dimensionais dos diâmetros ficaram muito próximos. Já os valores médios obtidos nas medições das 6 peças por operadores diferentes, vimos que a média dos três é praticamente igual pela análise gráfica do figura 4.1 (b), isto é, não temos uma variação significativa entre as três médias obtidas pelos três operadores. A figura 4.1 (c) mostra a interação entre operador e peça, nela podemos ver que os valores praticamente se repetem para os três operadores nas 6 peças medidas.

Realizando o cálculo de repetibilidade e reprodutibilidade chegamos a um valor de 17,64%, isto é, nosso sistema de medição é capaz de gerar resultados acurados, consistentes e reproduzíveis conforme Manual de MSA 4º Edição.

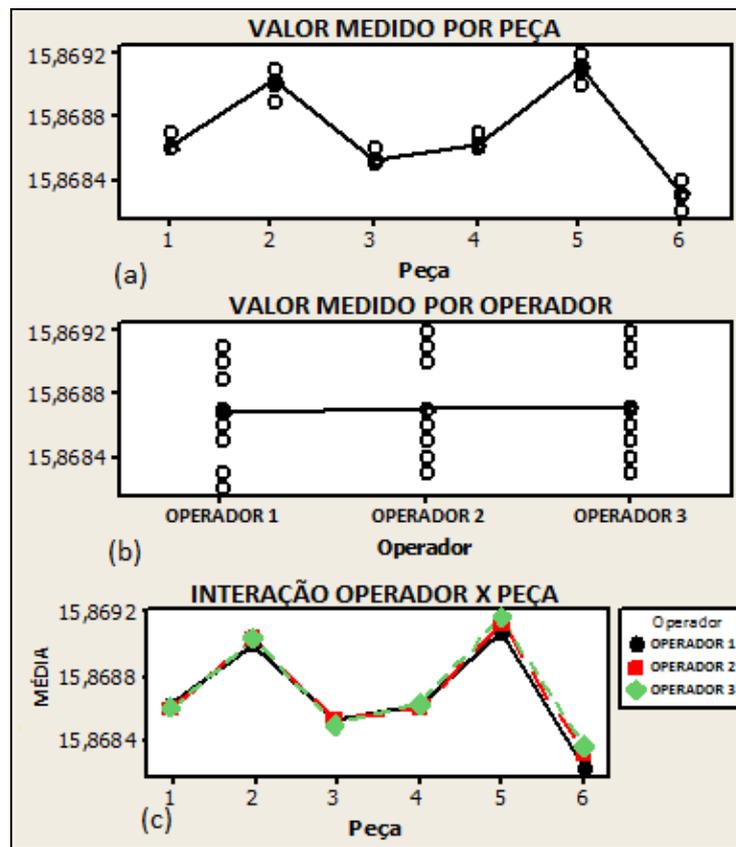


Figura 4.1 Em (a) podemos ver os resultados das três medições realizadas por operadores diferentes, em (b) valor médio das 6 medições realizadas por operadores diferentes e em (c) o resultado obtido por cada um dos operadores nas 6 peças utilizadas no estudo.

4.2 Estudo das variações dos diâmetros antes e após a nitretação e qualidade dos processos de cromo e nitretação.

Realizamos a coleta de dados medindo os diâmetros de 20 peças que ainda não estavam oxinitrocarbonetadas. Utilizando a análise gráfica da figura 4.2 e o cálculo do P-Valor, ambos obtidos através do Software Minitab Versão 16, concluímos que a melhor distribuição que representa o conjunto de dados é a normal. O valor obtido do P-Valor foi igual a 0,936. Para rejeitar esta hipótese teríamos que ter um valor inferior a 0,05.

Após a oxinitrocarbonetação realizamos o mesmo tipo de estudo para avaliar a distribuição estatística que melhor representava o conjunto de dados e também obtivemos uma distribuição normal com um P-Valor igual a 0,259, a representação gráfica esta demonstrada na figura 4.3.

As peças utilizadas no estudo de distribuição estatística antes e após a oxinitrocarbonetação foram as mesmas e os diâmetros foram medidos nas mesmas posições. Por este motivo os dois gráficos (4.2 e 4.3) são exatamente iguais.

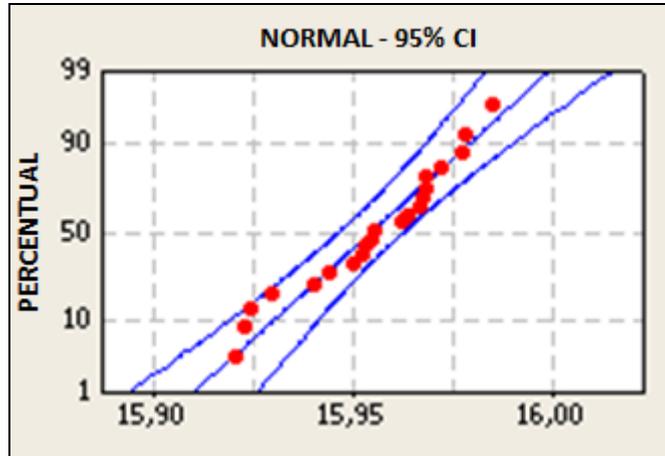


Figura 4.2 Distribuição estatística do conjunto de diâmetros antes da oxinitrocarbonetação da posição 1.

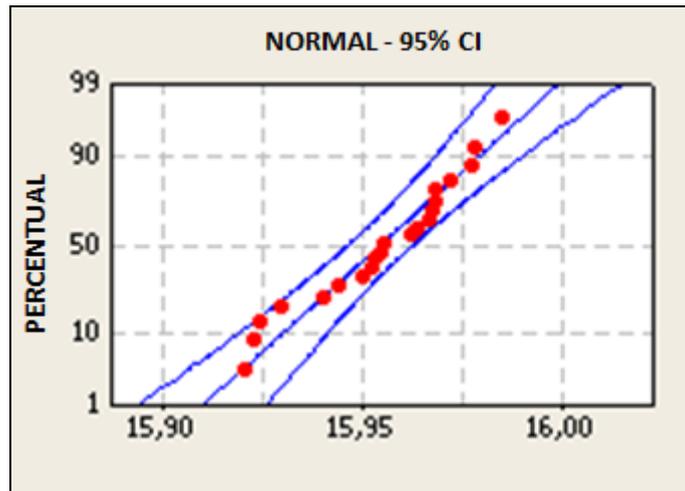


Figura 4.3 Distribuição estatística do conjunto de diâmetros após a oxinitrocarbonetação posição 1.

A comparação entre os dois conjuntos de dados de 45 amostras antes e após a oxinitrocarbonetação mostrou que a hipótese das variâncias dos dois conjuntos de dados serem iguais é verdadeira. O teste de Fisher obteve um P-Valor igual a 0,838. Na figura 4.4 podemos observar que as peças apresentaram um comportamento e limites de variação bastante similares, além de valores de média dos diâmetros serem muito semelhantes:

- Antes da oxinitrocarbonetação: média igual a 15,871259 mm;
- Após a oxinitrocarbonetação: média igual a 15,871367 mm.

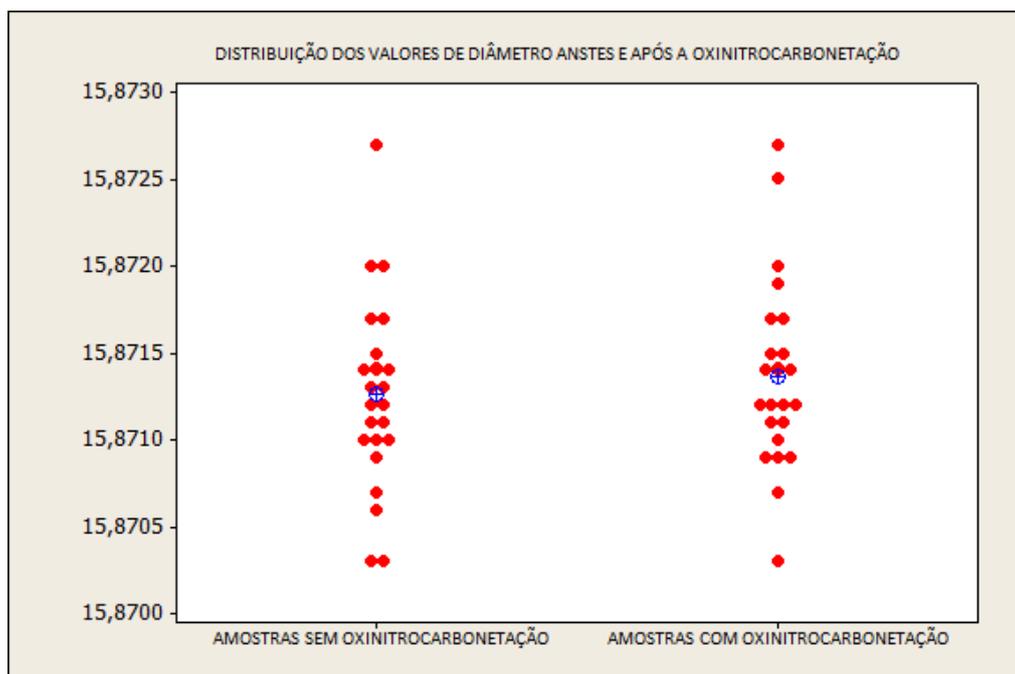


Figura 4.4 Limites de variação entre os dois conjuntos de dados na posição 1 antes da oxinitrocarbonetação e após a oxinitrocarbonetação e azul a representação média das variâncias.

Logo, podemos concluir que não há nenhuma variação significativa entre os diâmetros antes e após a oxinitrocarbonetação.

O cálculo de capacidade de processo comparando os processos de comandos de válvula cromados com os comandos de válvula oxinitrocarbonetados mostrou uma performance melhor em partes por milhão das peças oxinitrocarbonetadas conforme pode ser visto na comparação entre as figuras 4.5 e 4.6. Nos comandos cromados obtivemos 640.000 partes por milhão, isto é, a cada 1.000.000 de peças produzidas temos 640.000 peças estão fora dos limites de tolerância inferior e superior. Já no processo de oxinitrocarbonetação obtivemos 233.000 partes por milhão, a cada 1.000.000 de peças produzidas temos 233.000 fora dos limites de tolerância inferior e superior. Assim, podemos concluir que tivemos uma melhoria na qualidade dos componentes com a oxinitrocarbonetação. Lembrando que nesta situação foi avaliado o diâmetro dos comandos de válvula, pois é a única característica que poderia sofrer uma variação, quando comparamos os dois processos oxinitrocarbonetação e cromo duro.

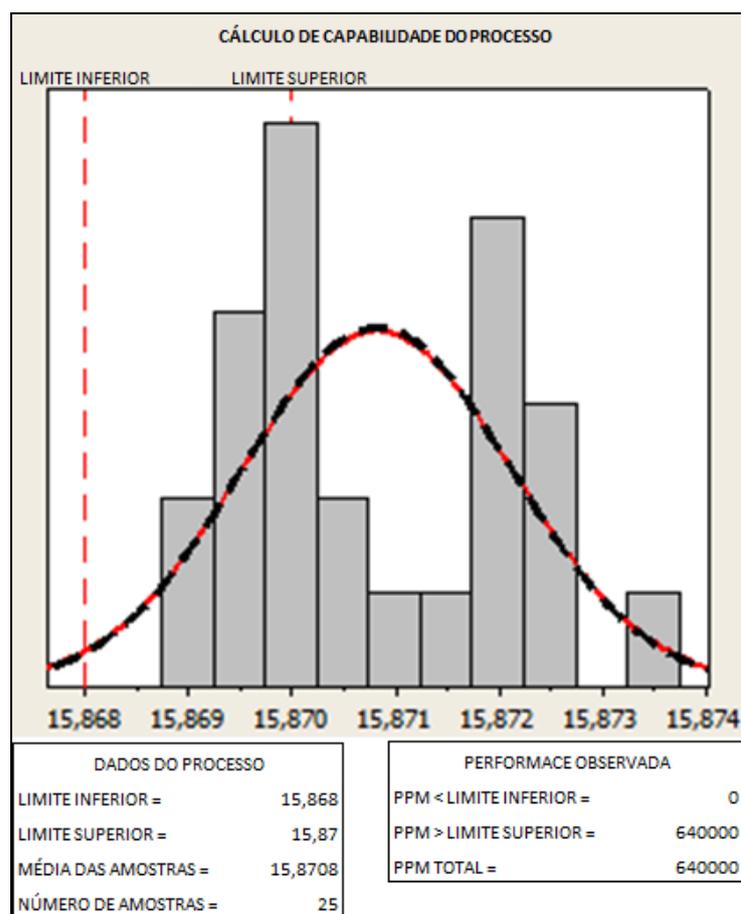


Figura 4.5 Curva de distribuição dos comandos de válvula cromados e seu cálculo de partes por milhão fora dos limites de tolerância inferior e superior. Na posição 1.

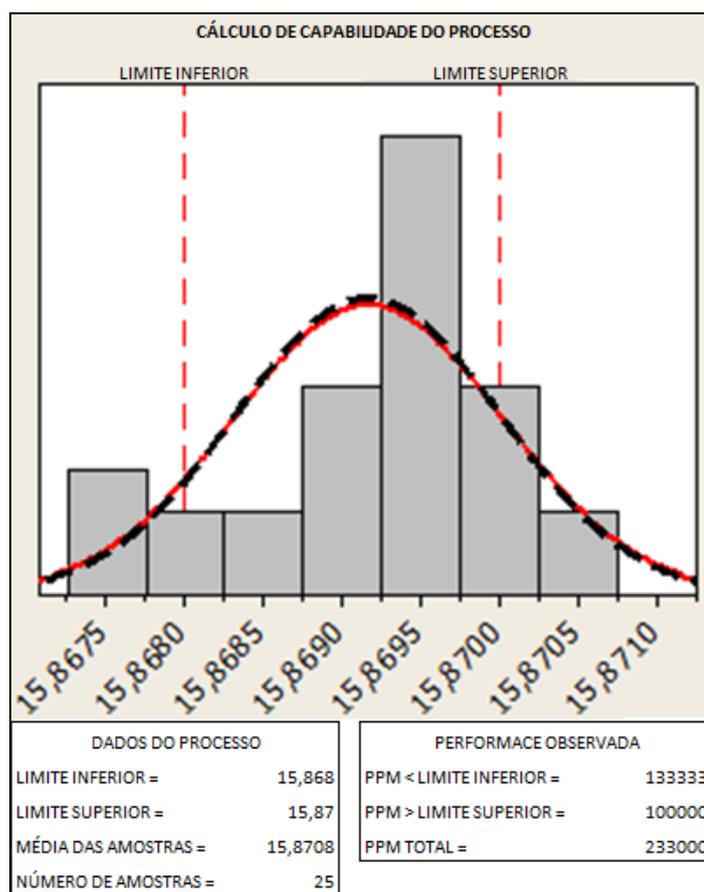


Figura 4.6 Curva de distribuição dos comandos de válvula oxinitrocarbonetados e seu cálculo de partes por milhão fora dos limites de tolerância inferior e superior. Na posição 1.

4.3 Ensaio de Microdureza Vickers.

A dureza superficial obtida na peça cromada está associada somente ao revestimento de cromo e o seu valor está associado exclusivamente ao processo de deposição que tem como variáveis o tipo de eletrólito utilizado, temperatura e densidade de corrente. No Comando de Válvula cromado a dureza superficial encontrada foi de 982 HV0,1 que está bem coerente com boletins técnicos de um dos principais fabricantes de banhos de cromo duro a Empresa Atotech que informa para o processo Heef KR valores de dureza de até 1051HV. A partir do término do revestimento temos apenas a dureza do material base que inicia com um valor aproximado de 251 HV0,1 até atingir uma dureza de núcleo de aproximadamente 246 HV0,1. Isto é, não existe uma variação significativa entre os valores de dureza

Na figura 4.7 podemos ver o comparativo entre os perfis de microdureza dos dois processos:

- Oxinitrocarbonetado á gás;
- Oxinitrocarbonetado em banhos de sais;

Nos comandos de válvula oxinitrocarbonetados podemos ver na figura 4.7 que tivemos valores de durezas moderados. Conforme Ashrafizadeh (2003) estes valores devem-se ao fato do nitrogênio difundir-se rapidamente produzindo nitretos de ferro incoerentes e dispersos em função da profundidade, reduzindo assim a dureza superficial. No caso do aço SAE 1144 o valor da dureza superficial está associado à formação da camada de compostos. Devido à maior espessura de camada branca no processo a sal tivemos uma maior dureza superficial.

- No processo a gás tivemos dureza superficial 322 HV0,1 máxima até atingir uma dureza de núcleo de 255 HV0,3 e uma camada de difusão de aproximadamente 0,13 mm conforme norma DIN 50190.

- No processo a sal tivemos dureza superficial 383 HV0,1 máxima até atingir uma dureza de núcleo de 269 HV0,3 e uma camada de difusão de aproximadamente 0,05 mm conforme norma DIN 50190.

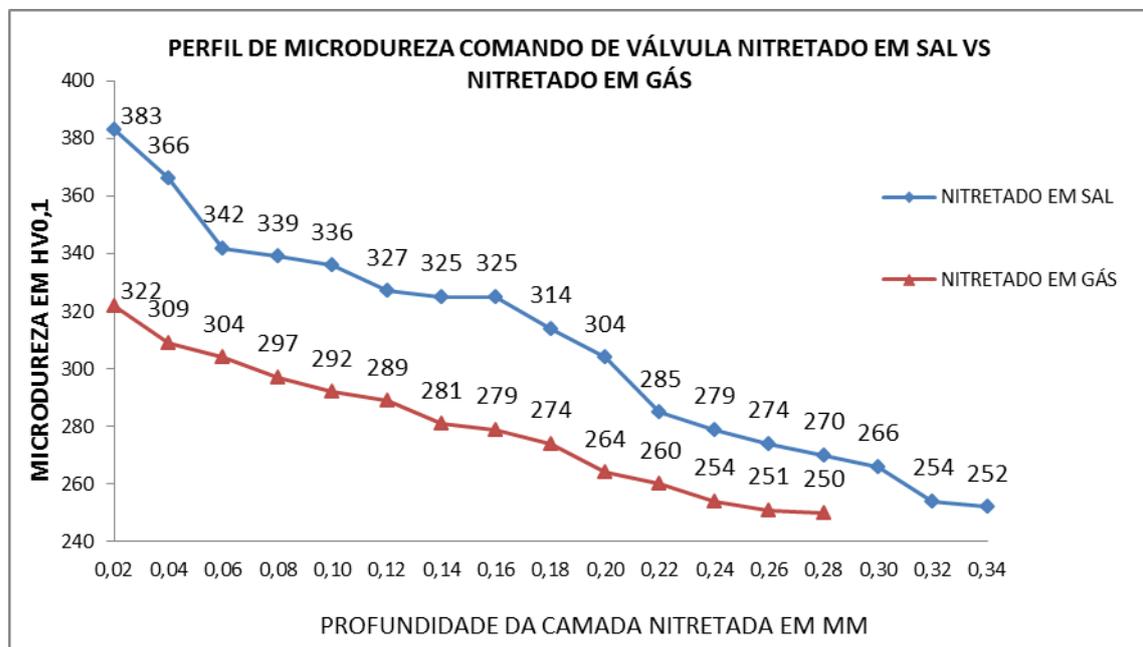


Figura 4.7 Gráfico microdureza demonstrando as variações entre os processo de nitretação a gás e sais.

As durezas obtidas na nitretação, apesar de terem valores inferiores ao do processo de cromo duro, mostraram-se perfeitamente compatíveis para o correto funcionamento do componente quanto em contato com uma superfície de ferro fundido. Durante o funcionamento o comando de válvula faz movimentos na direção horizontal para direita e/ou esquerda permitindo a passagem do fluxo de óleo conforme demonstram as setas azuis da figura 3.10. Isto é, ocorre o contato da superfície nitretada com dureza máxima de 383 HV_{0,1} com a superfície de ferro fundido do corpo da válvula que possui durezas variando entre 210 HB e 270 HB. Este tipo de movimento entre os dois componentes caracteriza um sistema de desgaste por deslizamento, onde duas superfícies deslizam entre si com a ausência de partículas abrasivas (ASM International, 1992). Nesta situação as trocas térmicas entre as duas superfícies devido ao atrito entre os dois componentes é praticamente desprezível, pois existem duas condições:

- Intenso fluxo de óleo hidráulico que promove o constante resfriamento das superfícies.
- Baixa velocidade e pequeno deslocamento do comando de válvula dentro do corpo de ferro fundido.

Estas condições fazem com que o calor gerado seja conduzido rapidamente para fora do sistema auxiliando na redução da temperatura, eliminando a ação do atrito sobre as superfícies (HUTCHINGS, 1992). Outro ponto importante que auxilia o bom desempenho do par tribológico é o tratamento de oxidação realizado posteriormente a nitretação, este tratamento confere a superfície do componente um baixo coeficiente de atrito devido à presença da camada dos óxidos (HONG, 2000). Esta camada também tem a capacidade de absorver óleo devido a sua topografia (Rovani, 2010). Assim, podemos afirmar que o processo de oxinitrocarbonetação conferiu ao comando de válvula condições para melhorar o desempenho tribológico do componente.

4.4 Ensaio de Névoa Salina.

O ensaio de corrosão acelerado mostrou que a camada de cromo duro nas regiões retificadas e torneadas resistiu no máximo 24 hs e os resultados estão demonstrados na figura 4.8 (c). Já as amostras oxinitrocarbonetadas em gás figura 4.8 (a) resistiram 48, as amostras oxinitrocarbonetadas em sal resistiram 100 horas figura 4.8 (b). Analisando a superfície dos comandos de válvula em ambas as situações, vimos que o tipo de corrosão iniciada foi por pite, conforme Panossian (1993) é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica, isto é, ponto onde inicia o processo de corrosão deixando intacta uma grande parte da superfície. Este tipo de

corrosão ocorre em metais que se passivam e/ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. A célula responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos ânodos (região atacada e cátodos grande área).

Já os dois corpos de prova submetidos aos ensaios de corrosão acelerada apresentaram comportamento distintos. A amostra torneada e oxinitrocarbonetada resistiu 24 horas e amostra retificada e oxinitrocarbonetada resistiu 216 horas figura 4.9.

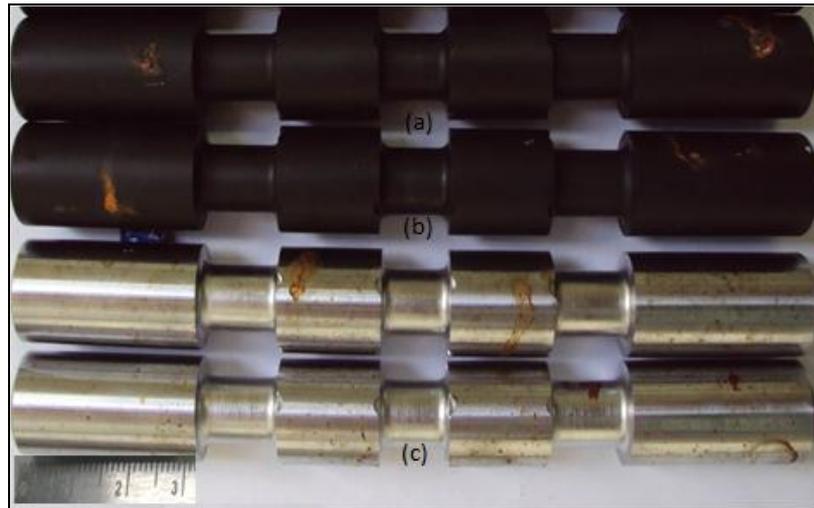


Figura 4.8 (a) Amostra oxinitrocarbonetada em gás que resistiu 48 horas no ensaio de névoa salina, em (b) amostra oxinitrocarbonetada em sal que resistiu 100 horas no ensaio de névoa salina e em (c) amostras cromadas que resistiram 24 horas ao ensaio de névoa salina.



Figura 4.9 (a) Corpo de Prova Retificado com início de corrosão vermelha em 216 hs com pontos em geral, (b) Corpo de Prova Torneado, teve início de corrosão vermelha em 24 hs em pontos em geral.

4.5 Avaliação da Rugosidade.

Devido à variação encontrada no ensaio de corrosão acelerada, avaliamos se existiam diferenças entre os substratos metálicos. O corpo de prova torneado apresentou uma rugosidade de 366 a 371 RA, já a amostra retificada apresentou rugosidade entre 23 e 24 RA, ficando com valores muito próximos aos dos comandos de válvula que apresentaram valores entre 11 e 20 RA. Assim, conseguimos verificar que a única variação existente na topografia está associada ao processo de fabricação e não ao tratamento termoquímico. Tal afirmação é validada pelos resultados demonstrados na figura 4.10, onde comparamos a rugosidade superficial dos comandos de válvula antes e após oxinitrocarbonetação, isto é, não ocorreram variações significativas nos valores de rugosidade.

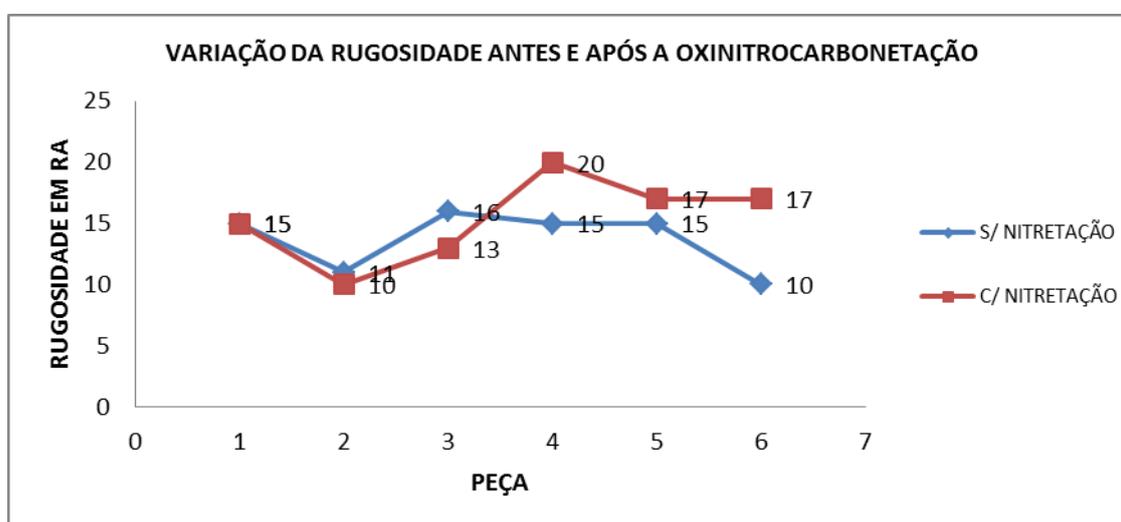
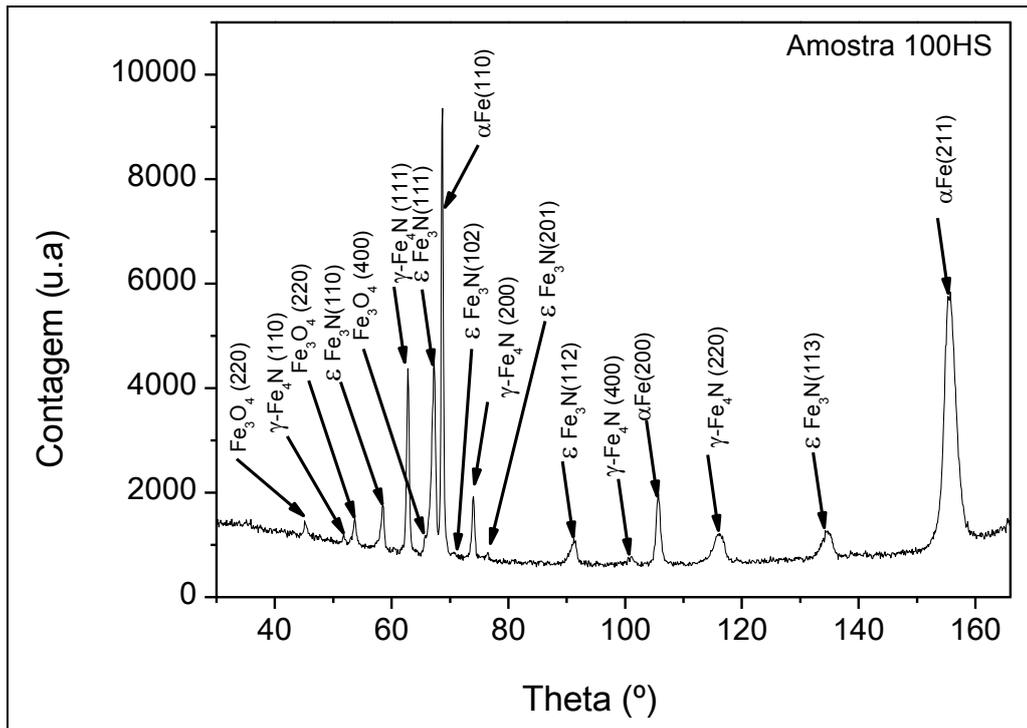


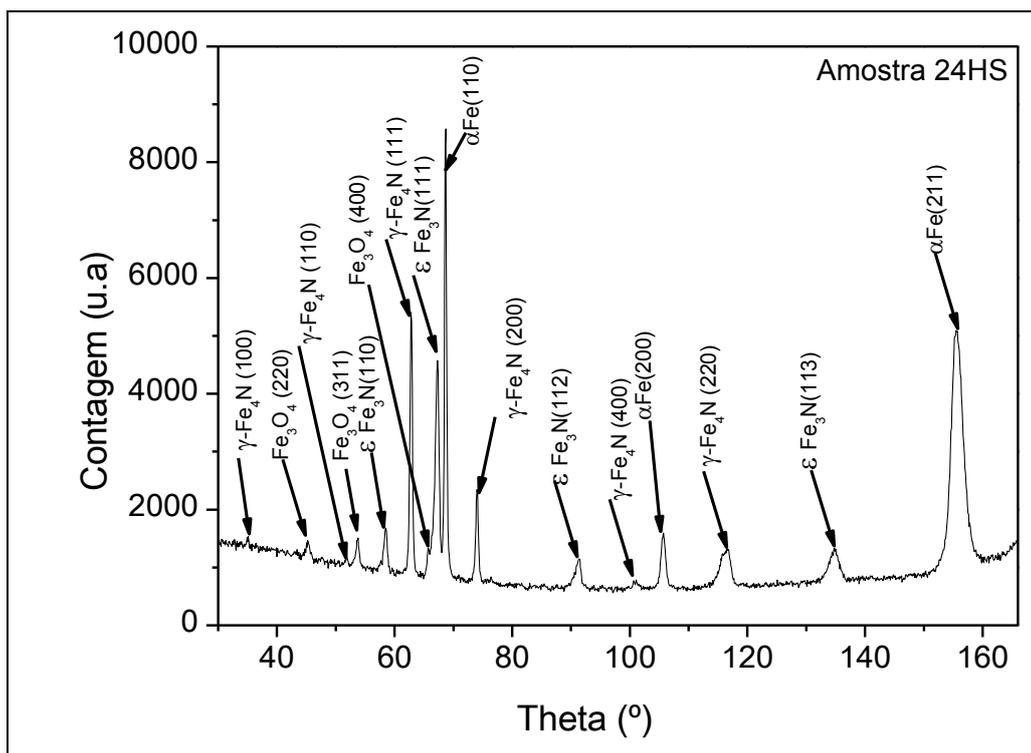
Figura 4.10 Valores de rugosidade encontrados antes e após a oxinitrocarbonetação.

4.6 Difração de Raio X

Como ocorreram variações quanto à resistência a corrosão entre as amostras decidimos submetê-las ao ensaio de difração de raios X para avaliar se existiam fases diferente entre a amostra que resistiu a 48 horas no ensaio de névoa salina e amostra que resistiu 100 horas no ensaio de névoa salina. Pois estas amostras foram submetidas a processos de oxinitrocarbonetação diferentes uma em sal (100 hs) e outra em gás (48 hs). A análise da difração de raio X (figura 4.11) mostra que em ambas as amostras existem as fazes ϵ e γ , além da presença de picos de óxido ferro (Fe_3O_4). Os processos de oxinitrocarbonetação a gás e a sal não apresentaram fases diferentes que justificasse a diferença de resistência a corrosão.



(a)



(b)

Figura 4.11 Em (a) podemos ver o ensaio de difração de raio X obtido na amostra oxinitrocarbonetada em banho de sal que resistiu a 100 hs no ensaio de névoa salina, apresentando picos das fase γ , ϵ e Fe_3O_4 . Em (b) podemos ver o ensaio de difração de raio X na amostra oxinitrocarbonetada em gás que resistiu a 48 hs no ensaio de névoa salina, apresentando picos das fases fase γ , ϵ e Fe_3O_4 .

4.7 Análise Microscopia Eletrônica de Varredura e Ótica.

Na análise de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica realizamos a verificação da microestrutura das duas amostras e verificação da espessura da camada branca. Na amostra que resistiu 100 hs no ensaio de névoa salina figura 4.12 conseguimos ver a presença de uma camada uniforme e continua com 7 μ m de espessura. Já na amostra oxinitrocarbonetada com 48 hs não há a presença de uma camada branca figura 4.13. Em ambas as amostras a microestrutura apresenta-se na forma perlita e ferrita resultante de um tratamento térmico de recozimento, isto é, conforme é fornecida pela usina figura 4.14.

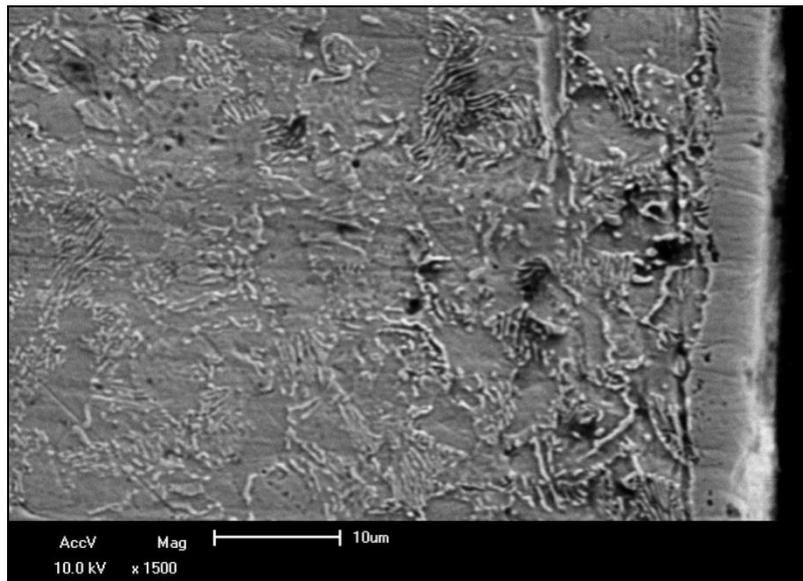


Foto 4.12 Análise de microscopia eletrônica da amostra oxinitrocarbonetada em banho de sais que resistiu ao ensaio de névoa salina 100 hs.

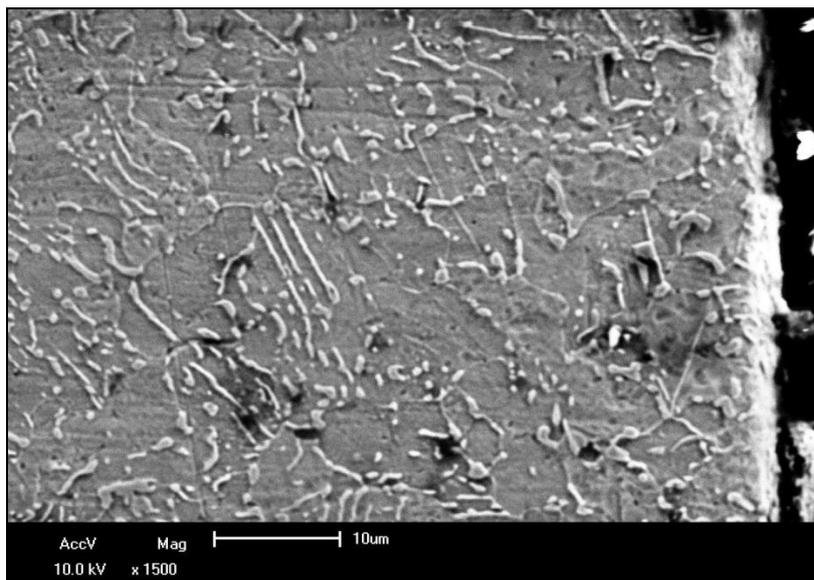


Foto 4.13 Análise de microscopia eletrônica da amostra oxinitrocarbonetada gás que resistiu ao ensaio de névoa salina 48 hs.

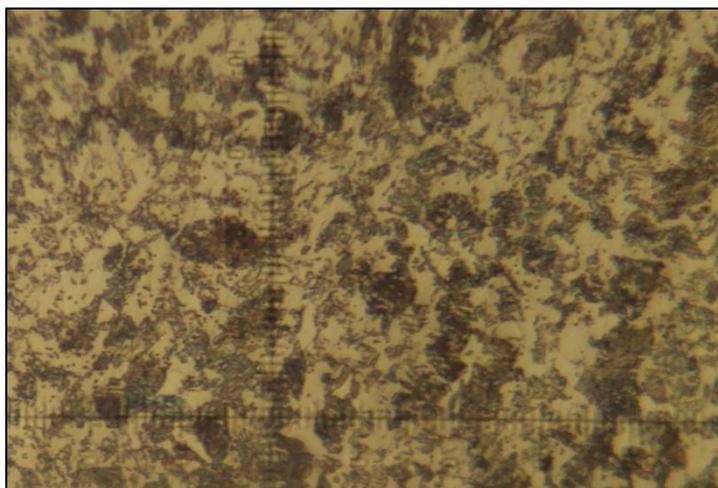


Figura 4.14 Microestrutura da matéria-prima das amostras oxinitrocarbonetadas constituída de perlita e ferrita aumento de 500x atacada com reativo nital a 5%.

4.8 Composição Química das Amostras.

A análise química realizada mostrou que ambas as amostras apresentavam composição química levemente diferentes em alguns elementos de liga e no percentual de carbono tabela 4.1, porém dentro da especificação do aço SAE 1144. Apesar de existir diferenças entre os elementos de liga que favorecem a formação de nitretos como Al, Cr e Mo (Lampnam, 1991) a amostra que resistiu a 48 hs deveria ser superior a que resistiu a 100 hs tanto no aspecto de resistência a corrosão como na dureza.

Tabela 4.1 Composição Química das amostras oxinitrocarbonetadas com 48 hs e 100 hs submetidas ao ensaio névoa salina.

Elementos		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
Amostra	48 hs	0,42	1,617	0,22	0,011	0,036	0,116	0,08	0,022	0,025
Amostra	100 hs	0,389	1,94	0,28	0,011	0,036	0,112	0,066	0,015	0,027

A amostra cromada não foi submetida à análise química, pois o depósito de cromo não depende na composição química, muito menos é influenciado pelos elementos de liga (Newby, 2000).

4.9 Banca de Testes Hidráulicos.

Os resultados do teste de bancada mostraram valores de gotejamento variando entre 4 e 5 ml nos 18 comandos de válvula testados e montados em uma única válvula hidráulica. Além do teste de gotejamento avaliamos a montagem dos comandos, na tabela 4.2 estão apresentados os resultados.

Tabela 4.2 Resultado do teste de gotejamento e montagem.

Teste Funcional			
	Teste de montagem do comando de válvula no corpo	Gotejamento máximo (ml) Especificado: 10 ml em um minuto	Gotejamento máximo (ml) obtido em um minuto.
COMANDO 1	OK	8	5
	OK		5
COMANDO 2	OK	8	4
	OK		4

5. CONCLUSÕES

Um aspecto importante a ser destacado, que no início do estudo parecia ser um obstáculo, tornou-se um ponto de significativa redução de custo, com a alteração do processo de cromo para oxinitrocarbonetação houve uma redução no número de operações de retífica. Após a oxinitrocarbonetação, as peças não podem ser usinadas para que não ocorra a remoção da camada branca e conseqüentemente a redução da resistência a corrosão, conforme fluxo da figura 4.7. No processo de cromo duro é necessário um maior número de passes de retífica para corrigir as imperfeições geométricas causadas pelo processo de deposição, principalmente pela maior deposição de cromo que ocorre nas pontas das peças devido ao aumento da tensão elétrica. Já no processo de nitretação não ocorreram variações significativas nos diâmetros antes e após o processo. Esta afirmação foi validada através do Teste de Hipótese de Fisher, comparando a média das variâncias antes e após a oxinitrocarbonetação, vimos que os conjuntos de dados apresentam variâncias idênticas em 83,8% dos diâmetros (figura 4.4) e pelo estudo de capacidade de processo figuras 4.5 e 4.6, podemos ver que as amostras cromadas produziram 640.000 partes por milhão de peças fora da especificação, isto é, a cada 1.000.000 de peças produzidas temos 640.000 peças estão fora dos limites das tolerâncias inferior e superior. Já no processo de oxinitrocarbonetação obtivemos 233.000 partes por milhão, isto é, a cada 1.000.000 de peças produzidas temos 233.000 fora dos limites de tolerância.

A dureza superficial obtida na peça cromada está associada somente ao revestimento de cromo e o seu valor está associado exclusivamente ao processo de deposição que tem como variáveis o tipo de eletrólito utilizado, temperatura e densidade de corrente. No Comando de Válvula cromado a dureza superficial encontrada foi de 982 HV_{0,3} que está bem coerente com boletins técnicos de um dos principais fabricantes de banhos de cromo duro a Empresa Atotech, a qual informa para o processo Heef KR valores de dureza de até 1051HV. O ensaio de microdureza em Vickers mostrou diferenças entre os processos de deposição de cromo, oxinitrocarbonetação a gás e em banho de sais. Apesar do processo de oxinitrocarbonetação apresentar valores de dureza inferiores ao do cromo duro eles ainda foram superiores ao ferro fundido permitindo o correto funcionamento do componente oxinitrocarbonetado.

A análise de difração de raio X mostrou a presença das mesma fases, em ambos os processos oxinitrocarbonetação a gás e em banho de sais. Tivemos picos indicando a presença das ϵ e γ , além da presença de picos de óxido ferro (Fe_3O_4). Porém esta análise

ainda não foi conclusiva para explicar a diferença de resistência a corrosão entre ambas as amostras.

Já análise de microscopia eletrônica mostrou a inexistência de camada de compostos na amostra oxinitrocarbonetada em gás. Embora esta amostra tenha apresentado um aspecto escuro característico do processo figura 5.1, ela não apresenta as melhores condições para permitir uma boa resistência a corrosão conforme os ensaios de névoa salina, onde a amostra oxinitrocarbonetada em sal teve um desempenho superior a oxinitrocarbonetada em gás.



Figura 5.1 Comparação entre amostras da direita para a esquerda comando de válvula cromado, comando de válvula oxinitrocarbonetado e comando de válvula sem revestimento.

Com todos os ensaios realizados podemos afirmar que o processo de oxinitrocarbonetação torna-se uma opção viável para a substituição do processo de cromo duro em comandos de válvula, não somente pelas suas condições tribológicas, mas também pela sua otimização do processo com a redução do número de operações de usinagem no processo de confecção. Referente a resistência a corrosão, também podemos concluir que a espessura da camada branca foi a principal variável para determinar a resistência a corrosão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Realizar testes com nitretação iônica.
- Utilizar cilindros da linha agrícola.
- Estender os teste para outros componentes de aplicação hidráulica que utilizem revestimentos poluidores como níquel químico, fosfatos de manganês, zinco e etc.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A., et al. Resistência à Corrosão em Aços de Baixo Carbono Tratados Termoquimicamente a Plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 23, n. 1, 5-10, 2004.

ALVES, J. **Nitretação a Plasma – Fundamentos e Aplicações**. EDUFERN, 2001.

ASHRAFIZADEH, F. **Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel**. *Surface and Coatings Technology*, v. 173-174, p.1196-1200, 2003.

ASM Handbook, **Heat Treating**, Vol. 4, 9th ed., ASM International, 1991.

ASM Handbook, **Friction, Lubrication and Wear Technology**, Vol. 18, 10th ed., ASM International, 1991.

Atotech. **Boletim Técnico Heef KR**. Disponível em: <http://www.atotech.com.br>. Acesso em: 30 ago. 2013.

Atotech. **Heef 25 Processo para Revestimento em Cromo Duro**. Disponível em: <http://www.atotech.com.br>. Acesso em: 12 set. ago. 2012.

BLUM, W.; HOGABOOM, G. B. **Princípios de Galvanotecnia e de Galvanoformados: Metales del grupo 6A; cromo, molibdenio y tungsteno**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1964.

BOTH, Guilherme. **Caracterização e Avaliação Tribológica de Superfícies Resistentes ao Desgaste para Aplicação em Ferramentas de Conformação a Frio**. Dissertação PPGEM: UFRGS, 2011.

BRAS, J.; REGULY, A.; COUTINHO, L.D.; PINHEIRO, F; **Desempenho do Processo de Oxinitrocarbonetação (Nitretar e Oxidar) em Aços SAE 4140 e SAE 5140: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 59, São Paulo. P781-788. Anais São Paulo: ABM, 2004.**

CALLISTER, W. J.; **Materials Science and Engineering**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM, 1998.

CLARKE, T. G. R. **Análise por Difração de Raios-X da Interface Plasma-Superfície Durante a Nitretação a Plasma**. Dissertação. PPGEM: UFRGS, 2004.

CORDEIRO, R. C.; **Nitretação iônica por plasma pulsado de aços inoxidáveis dúplex**. Dissertação: UFRJ, 2010.

HONG, J. M., et al.,. **Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer**. *Surface and Coating Technology*, 131. P548 – 552, Kyonggi-do, Coreia do Sul. 2000.

HUTCHINGS, I. M. (1992). **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**. Edward Arnold.

INSTITUTO DA QUALIDADE AUTOMOTIVA. **Análise do Sistema de Medição**. 4. Ed

JACQUES, R. C.; REGULY, A; **Caracterização de amostras de H13 nitretadas a baixas pressões com diferentes misturas gasosas**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 6, n. 4: p. 201-205, 2010.

LAMPMAN, S.; **Introduction to Surface Hardening of Steels**. ASM Handbook. Warriendale: ASM International; v.4. 1991. P. 259-267.

LEE, K. H., et al., **Effect of post-oxidizing time on corrosion properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel**. Materials Letters, 47: p. 2060 – 2065. 2003

LEITE, M., et al. **Desgaste e Atrito da Camada Nitretada do Aço ABNT H13 Nitretado por Plasma Pulsado**. Tecnol. Metal. Miner. São Paulo, v. 6, n. 2, p. 67-72, 2009.

LILIENTAL, W.K.; TYMOWSKI, G.J.; TARFA, N.; **Melhorando propriedades mecânicas superficiais de ligas ferrosas na nitretação a gás controlada e automática**. Literatura Técnica disponível em: <http://www.combustol.com.br/downloads/>. Acesso em: 30 out 2012.

LOWENHEI, M. F.; **Estructura y morfologia de depósitos de cromo eletrolítico**. Jhon Wiley & Son Inc, 1974.

MEDEIROS, J.B.; REGULY, A; FERREIRA, J.Z.; STROHAECKER, T.R.; **Resistência a Corrosão dos aços ABNT 8550 Nitretados**, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55, 2000, Rio de Janeiro. P474 – 483. Anais. Rio de Janeiro: ABM, 2000.

NEWBY, K. R. **Functional chromium plating**. Trans. Inst. Metal Finishing, v.98, n.1 p.223-233. 2000.

Nitron. **Plasma Nitriding in Comparison with gas nitriding**. Disponível em: <http://www.nitron.com/berichte/TB209e.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2012.

OLIVEIRA, S.D.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIW, A.P.. **On the α'' to γ' nitride transformation after plasma nitriding and aging a low carbon steel**. Journal of materials science letters, Vol. 21, Issue 9, p.689-691, 2002. <http://link.springer.com/journal>

PANNONI, Fábio; PINEDO, Carlos. **Comportamento à Corrosão do Aço AISI 4140 Nitretado Sob Plasma em Diferentes Misturas Gasosas**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61, Rio de Janeiro. P3580-3587. Anais São Paulo: ABM, 2006.

PANOSSIAN, Zehbour. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1º ed. IPT. São Paulo, 1993.

PERES, M. P.; **Estudo do efeito do tempo e da temperatura de desidrogenação na resistência a fadiga do aço ABNT 4340 que sofreu eletrodeposição de cádmio**. Tese: FEQL, 1996.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A P.; FRANCO JUNIOR, A. R.; **Influência da Composição Gasosa na Rugosidade de Aços Ferramentas Nitretados por Plasma**, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONA, 57, 2020, São Paulo. P1993-2000. Anais São Paulo: ABM, 2002.

ROVANI, Ane. **Efeito do Hidrogênio e Mecanismos na Pós-Oxidação por Plasma Pulsado de Ligas Ferrosas Nitretadas**. Dissertação: UCS, 2010.

SANTOS, Claudia. **Caracterização da Resistência à Corrosão de Camadas Obtidas por Nitretação a Plasma e Deposição Física de Vapor sobre Aço Inoxidável AISI 317 L**. Dissertação PPGEM: UFRGS, 2002.

SILMAN, H. **Acabado Químico y Galvanoplástico de los Metales: Cromado**. Barcelona: Escuela Pias, 1955.

SILVA, E, et al. **Proposta à Prevenção de Riscos Ambientais relacionados ao Tratamento de Superfície com Cromatos**. Caderno UniFOA, Volta Redonda, ano 3, Edição Especial, 2008. Disponível em: <http://www.unifoa.edu.br/pesquisa/caderno/especial/pós-graduação>. Acesso em: 01 mar. 2013.

SOUZA, Ewandro. **Estudo da Formação do Filme de Óxido Obtido Durante o Tratamento Térmico de Oxidação Pós-Nitretação do Aço AISI H13**. Dissertação: Instituto Superior Tupy, 2009.

STROHAECKER, T.R.; FRAINER, V.J.; LICHT, P.A.B.; KUNRATH, A.O.; **Curso de Tratamento Térmico dos Aços**. Apostila, Porto Alegre: UFRGS, 1995.

VENDRAMIM, J.C. **Seleção de Aços para Nitretação**. Disponível em: <http://www.tms.rg3.net>. Acesso em 29 nov 2012.

VENDRAMIN, J.C., MORENO, D., GUNTER, R. **Tratamento termoquímico de carbonitretação por nitretação sob plasma em ferro sinterizado**. Revista Metalurgia e Materiais. V. 53, n462, p.91-94, 1997.

WALKOWIAK, G., WÄGNER, M.. **Nitrocarburizing and Oxidizing: Correlation between Layer Constitution and Corrosion Resistance**. In: Seminar of the IFHTSE, 8, 2001, P201-207, Dubrovnik Cavtat, Croacia, 2001.

WEINER, R.E. **Galvanotécnica Prática: Metais depositados galvanicamente**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

ZLATANOVIC, M., et al, **Pulsed plasma-oxidation of nitrided steel samples**. Surface and Coating Technology, 174 – 175: p. 1220 – 1224. 2003.

ZOLDAN, C. **Simulação Termodinâmica dos Processos de Nitretação, Nitrocarburação e Carbonitretação Gasosas**. Dissertação. PPGEM: UFRGS, 2003.