

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS PPGCEM – CAMPUS POÇOS DE
CALDAS

JOSÉ DE JESUS BARBOSA

**APLICAÇÃO DA NITRETAÇÃO A PLASMA NA REDUÇÃO DA
CORROSÃO EM PINOS ANÓDICOS DE CUBAS ELETROLÍTICAS
SODERBERG DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

Poços de Caldas/MG

2013

JOSÉ DE JESUS BARBOSA

**APLICAÇÃO DA NITRETAÇÃO A PLASMA NA REDUÇÃO DA
CORROSÃO EM PINOS ANÓDICOS DE CUBAS ELETROLÍTICAS DE
PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas.

Orientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli.

Poços de Caldas/MG

2013

JOSÉ DE JESUS BARBOSA

**APLICAÇÃO DA NITRETAÇÃO A PLASMA NA REDUÇÃO DA
CORROSÃO EM PINOS ANÓDICOS DE CUBAS ELETROLÍTICAS DE
PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas.

Aprovada em: ____/____/ 2013

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli
Orientadora
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Claudia Gilbertoni
Centro Cerâmico do Brasil

Dedico este trabalho a minha esposa e filhos pelo apoio, incentivo e compreensão pela minha ausência durante o tempo dedicado a este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Alcoa Alumínio S.A., pela oportunidade concedida e suporte para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas da Alcoa que participaram direta e indiretamente deste trabalho, mostrando-se sempre dispostos a colaborar.

À Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli, minha orientadora, pelo suporte e disposição sempre que solicitada.

À Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone, pela atenção e predisposição todas as vezes que solicitada a sua ajuda.

RESUMO

Os pinos anódicos de aço baixo carbono são partes constituintes dos anodos das cubas eletrolíticas Soderberg, as quais são utilizadas na produção do alumínio primário, atuando como elemento de sustentação mecânica do bloco anódico e como condutor de corrente elétrica contínua entre as células eletrolíticas, que interligadas, formam um circuito elétrico de corrente contínua, em série. Estes pinos têm como principal parâmetro de determinação de fim de vida útil o desgaste provocado pela corrosão, que, modificando sua geometria, impacta no aumento de perdas elétricas no anodo. A nitretação por plasma é um processo de tratamento de superfície amplamente utilizado para melhorar a fadiga, desgaste e resistência à corrosão dos aços. Neste trabalho foi feito um estudo da caracterização de um pino anódico pós-regime de trabalho, sem tratamento superficial e da nitretação por plasma com e sem pós-oxidação aplicadas a pinos anódicos novos, através de técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV), dureza e difração de raios X, bem como o estudo do efeito da nitretação com e sem pós-oxidação na redução da corrosão do pino anódico em regime de trabalho, através da análise dimensional. Os resultados mostram a mudança na microestrutura do aço dos pinos durante regime de trabalho e potencial de redução na taxa de desgaste nos pinos tratados, principalmente para os pinos nitretados com pós-oxidação.

Palavras-chave: Pino anódico, aço baixo carbono, corrosão, nitretação a plasma, pós-oxidação.

ABSTRACT

The anodic stubs low carbon steel are constituent parts of Soderberg anodes of the electrolytic cells , which are used in the production of primary aluminum , acting as an element of mechanical support of the anode block and as a conductor of continuous electric current between the electrolytic cells , which interconnected form a direct current circuit in series . The wear caused by corrosion is the main parameter to determine its end of life which modifying its geometry, impacts on increasing electric losses at the anode. The plasma nitriding process is a surface treatment widely used for improving the fatigue, wear and corrosion resistance of the steels. This study is the characterization of an anodic stub post-working regime, without surface treatment and plasma nitriding with and without post-oxidation applied to new anodic stub through techniques of optical and scanning electron microscopy (SEM), hardness and X-ray diffraction, as well as the study of the effect of nitriding with and without post-oxidation in reducing corrosion of the anodic stub during labor by dimensional analysis. The results show the change in microstructure of the steel stub during labor regime and potential reduction in wear rate in treated stubs, especially for the nitriding stub with post-oxidation.

Keywords: Anodic stub, low carbon steel, corrosion, plasma nitriding, post-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das camadas nitretadas.....	17
Figura 2 - Variação da dureza em função da nitretação.....	18
Figura 3 - Curva corrente x tensão mostrando os diferentes regimes de descargas elétricas.	21
Figura 4 - Região luminescente do plasma.	23
Figura 5 - Camadas da nitretação.	26
Figura 6 - Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma.....	27
Figura 7- Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.	28
Figura 8 - Mecanismo da nitretação segundo Kölbel.	29
Figura 9 - Micrografia do aço AISI 1020.	33
Figura 10 - Micrografia transversal de uma camada dupla de nitretos junto ao metal base, e de óxidos, na superfície.	34
Figura 11 - Desenho esquemático de um pino anódico.	35
Figura 12 - Corpos de prova para medida de resistência elétrica.	36
Figura 13 - Corpo de prova para caracterização da nitretação.	36
Figura 14 - Esquematização do processo de retirada dos corpos de prova do pino pós-regime de trabalho, com e sem tratamento superficial.	37
Figura 15 - Corpo de prova para medição de dureza do pino anódico sem tratamento superficial pós-regime de trabalho.	38
Figura 16 - Equipamento utilizado para medição de resistência elétrica dos corpos de prova.	39
Figura 17 - Pino anódico imediatamente após sacagem, para ser submetido à termografia.	40
Figura 18 - Referências para medidas de diâmetro e comprimento.....	42
Figura 19 - Comparativo de medidas de resistência elétrica nos corpos de prova. .	44
Figura 20 - Termografia de um pino anódico imediatamente sacado do anodo.....	45
Figura 21 - Microscopia ótica do aço SAE-1020 (aumento de 400X).....	45
Figura 22 - Microscopia ótica do c-p800 (aumento de 400X).....	46
Figura 23 - Microscopia ótica do cp-400 (aumento de 400X).....	46
Figura 24 - Microscopia ótica do cp-200 (aumento de 400X).....	47
Figura 25 - Medidas de dureza na seção transversal do pino.....	48

Figura 26 - Medidas de dureza na seção longitudinal do pino em uso.....	48
Figura 27 - Micrografias óticas com aumento de 1000X, das superfícies dos corpos de prova, sendo: a) nitretação e b) nitretação com pós-oxidação.	49
Figura 28 - Microscopia ótica com aumento de 50X, mostrando a mudança da microestrutura na interface da camada de difusão e substrato.	50
Figura 29 - Micrografia por MEV do corpo de prova nitretado, sendo: 1- camada de compostos e 2- camada de difusão.....	50
Figura 30 - Micrografia obtida por MEV do corpo de prova nitretado, sendo: 1- Camada de óxidos; 2-camada de compostos e 3-camada de difusão. ...	51
Figura 31 - Detalhe do nitreto de ferro em forma de agulha: a) Microscopia obtida por MEV e b) EDS, confirmando a presença dos elementos Fe e N.....	52
Figura 32 - Difratoograma de raios X do corpo de prova nitretado.....	52
Figura 33 - Difratoograma de raios X do corpo de prova nitretado com pós-oxidação	53
Figura 34 - Perfil de microdureza do corpo de prova nitretado.....	54
Figura 35 - Perfil de microdureza do corpo de prova nitretado com pós- oxidação.	54
Figura 36 - Microscopia ótica da seção transversal a 200 mm, pós-regime de trabalho, sendo: a-b nitretados; c-d nitretado com pós-oxidação.	55
Figura 37 - Microscopia ótica da seção transversal a 400 mm pós-regime de trabalho, sendo: a-b nitretados; c-d nitretado com pós-oxidação.	56
Figura 38 - Microscopia ótica da seção transversal a 800 mm pós-regime de trabalho, sendo: a-b nitretado; c-d nitretado com pós-oxidação.....	57
Figura 39 - Micrografia por MEV do cp-200, sendo: (a)-(b) referência; (c)- (d) nitretado e (e)-(f) nitretado com pós-oxidação.....	58
Figura 40 - Micrografia por MEV do cp-400, sendo: (a)-(b) referência; (c)-(d) nitretado e (e)-(f) nitretado com pós-oxidação.....	58
Figura 41- Micrografia por MEV do cp-800, sendo: (a)-(b) referência; (c)-(d) nitretado e (e)-(f) nitretado com pós-oxidação.	59
Figura 42 - Difratoograma de raios X do cp-800 nitretado.	60
Figura 43 - Difratoograma de raios X do cp-200 nitretado	60
Figura 44 - Difratoograma de raios X do cp-800 nitretado e pós-oxidado.	61
Figura 45 - Difratoograma de raios X do cp-200 nitretado e pós-oxidado.	61
Figura 46 - Microdureza dos corpos de prova pós-regime de trabalho.	62

Figura 47 - Análise dimensional do comprimento dos pinos	65
Figura 48 - Comparativo de desgaste no comprimento dos pinos anódicos.	66
Figura 49 - Desgaste para o diâmetro D1(3010 mm).	67
Figura 50 - Desgaste para o diâmetro D2(2710 mm).	67
Figura 51 - Desgaste para o diâmetro D3(2410 mm).	68
Figura 52 - Desgaste no diâmetro dos pinos após seis ciclos de trabalho.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Medidas de resistência elétrica dos corpos de prova.....	43
Tabela 2 - Dureza dos corpos de prova sem tratamento pós-regime de trabalho.....	47
Tabela 3 - Análise Dimensional do Comprimento dos Pinos Anódicos.	63
Tabela 4 - Análise Dimensional do Diâmetro dos Pinos Nitretados.	64
Tabela 5 - Análise Dimensional do Diâmetro dos Pinos Nitretados com Pós- oxidação.	64
Tabela 6 – Análise Dimensional do Diâmetro dos Pinos Referência.....	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 NITRETAÇÃO	17
3.2 FUNDAMENTOS DO PLASMA.....	19
3.2.1 A Física de Descargas Elétricas e o Plasma.....	21
3.2.2 Interação Plasma e Superfície	23
3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA	25
3.3.1 O Processo	26
3.3.2 Mecanismos de Formação dos Nitretos	28
3.3.3 Aspectos Metalúrgicos dos Aços Nitretados por Plasma	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAIS	35
4.1.1 Pino Anódico	35
4.1.2 Corpos de Prova para Medida de Resistência Elétrica	35
4.1.5 Corpos de Prova para Medição de Dureza Pós-regime de Trabalho do Pino sem Tratamento Superficial	37
4.2 METODOLOGIA.....	38
4.2.1 Tratamentos Superficiais.....	38
4.2.2 Medida de Resistência Elétrica em Corpo de Prova	39
4.2.3 Termografia do Pino Anódico sem Tratamento Superficial em Regime de Trabalho.....	39
4.2.4 Microscopia Ótica	40
4.2.5 Ensaio de Dureza do Pino Anódico sem Tratamento e Pós-regime de Trabalho	41

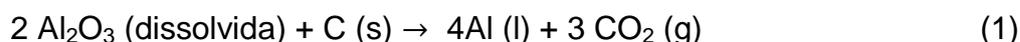
4.2.6 Ensaio de Microdureza dos Corpos de Prova dos Pinos com Tratamento Superfial.....	41
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.2.8 Difração de Raios X.....	41
4.2.9 Análise Dimensional	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA.....	43
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PINO ANÓDICO PÓS-REGIME DE TRABALHO SEM TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	44
5.2.1 Caracterização Microestrutural.....	44
5.2.2 Medidas de Dureza	47
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	49
5.3.1 Caracterização Microestrutural.....	49
5.3.2 Difração de Raios X.....	52
5.3.3 Ensaio de Microdureza.....	53
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PINO ANODICO PÓS-REGIME DE TRABALHO COM TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	55
5.4.1 Caracterização Microestrutural.....	55
5.4.2 Difração de Raios X.....	59
5.4.3 Ensaio de Microdureza.....	62
5.5 ANÁLISE DIMENSIONAL.....	63
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	70
8 REFERÊNCIAS	71
9 APÊNDICE A - Representação esquemática de uma Cuba Eletrolítica	75

1 INTRODUÇÃO

Os pinos anódicos de aço baixo carbono são partes constituintes dos anodos de cubas eletrolíticas Soderberg utilizadas na produção de alumínio em escala industrial. A composição básica do anodo é o carbono; ou seja, uma mistura de coque de petróleo e piche de alcatrão, tipicamente com mais que 25% de piche (GRJOTHEIM; KAVANDE, 1993). O apêndice A mostra um desenho esquemático de uma cuba eletrolítica Soderberg. A produção do alumínio requer grandes quantidades de energia elétrica e o monitoramento e busca por redução de perdas tem sido um constante desafio deste tipo de indústria.

Os pinos anódicos, no total de 50 por cuba, têm como funções básicas a sustentação mecânica do anodo e a condução da corrente elétrica entre estas, que são interligadas em série formando um circuito elétrico de corrente contínua.

Devido ao consumo do anodo, a uma taxa de 17 mm por dia, resultado da principal reação do processo de redução eletrolítica do alumínio, conforme mostra a equação (1), novas quantidades da mistura (coque + piche) são adicionadas e grupos de cinco pinos sacados a cada dois dias, sendo substituídos por pinos reserva que são posicionados a uma altura padrão, superior à do pino retirado, pois o anodo é movimentado para baixo, para ajuste da tensão (GRJOTHEIM; KAVANDE, 1993).



A corrosão é a principal causa de desgaste destes pinos que, tendo a sua geometria alterada, afeta o contato pino-anodo, provocando um aumento de perda de energia elétrica, sendo necessária a sua troca.

Atualmente, a vida útil dos pinos anódicos utilizados na empresa de produção de alumínio, onde este trabalho foi desenvolvido, atinge cerca de dois anos, representando um custo anual da ordem de dois milhões de reais, que poderá ser reduzido, caso a vida útil do pino anódico seja aumentada por meio da redução de sua taxa de desgaste por corrosão.

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico que eleva a dureza da superfície, a resistência à fadiga, a resistência ao desgaste e à corrosão dos aços.

Este tratamento é realizado em baixas temperaturas, na região monofásica da ferrita, sem a presença de transformação de fase (ALVES, 2001).

Quando comparada aos métodos de nitretação convencionais, a nitretação a plasma apresenta vantagens, tanto no aspecto ambiental, pela não geração de resíduos, quanto no aspecto de qualidade, devido a um melhor controle dos parâmetros de processo (ALVES, 2001).

O presente trabalho visa compreender e aplicar os princípios da nitretação a plasma com o intuito de diminuir a corrosão nos pinos anódicos utilizados em cubas eletrolíticas para produção de alumínio, o que, por conseguinte, trará uma diminuição nos custos do processo.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como principal objetivo estudar a efetividade da aplicação da nitretação a plasma na redução da corrosão e possível difusão de carbono do anodo em pinos anódicos das cubas eletrolíticas Soderberg - utilizadas na produção de alumínio - cujo material é o aço baixo carbono SAE-1020, que apresenta desgaste por corrosão como principal parâmetro de descarte.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir os objetivos propostos, foram necessários:

- Caracterizar um pino anódico em uso, na busca do entendimento de causa do aumento da voltagem anódica com o aumento de sua deterioração;
- Nitretar a plasma com e sem pós-oxidação pinos anódicos novos e caracterizar o produto obtido, comparando-o com os pinos anódicos em uso;
- Comparar os resultados obtidos para pinos anódicos com e sem nitretação no que se refere à taxa de desgaste.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NITRETAÇÃO

Na metalurgia, a nitretação é nome genérico dado às técnicas nas quais se introduz nitrogênio na superfície de um material, com o objetivo de conferir-lhe propriedades específicas (SIMON, 1995), dentre as quais se destacam: dureza superficial elevada, maior resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão. Estas propriedades devem-se à formação de nitretos na superfície e à difusão do nitrogênio na forma atômica ou combinada para o interior do material; pode ser feita em meio líquido (banho de sais de amônia), gasoso (gás de amônia) e plasma (N_2), onde a espessura da camada é da ordem de microns (μm), e sua dureza depende do tipo de aço utilizado e dos elementos de liga presentes. A mesma é realizada abaixo da temperatura de transformação ($727^\circ C$), (CHIAVERINI, 1987). Dependendo dos parâmetros de processo, no ferro, a nitretação pode produzir duas camadas ou zonas superficiais distintas, conforme ilustrado na Figura 1 (SIMON, 1995).

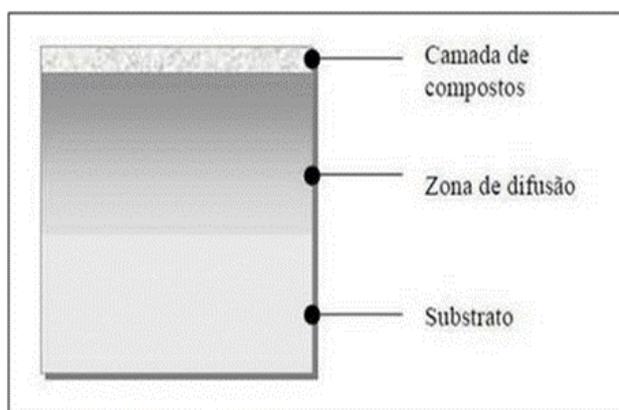


Figura 1 - Representação esquemática das camadas nitretadas.

Fonte: (SIMON, 1995).

A camada de compostos consiste predominantemente de nitretos de ferro γ' - Fe_4N e ϵ - $Fe_{2-3}N$, e uma zona de difusão, formada pela difusão do nitrogênio com outros elementos presentes (TONG et al.,2006; FERKEL et al.,2003).

A relação do nitrogênio no processo é a seguinte: em baixas proporções de nitrogênio gera-se uma superfície modificada livre de camada de compostos, também conhecida como camada branca e com altas concentrações de nitrogênio promove-se a formação da camada branca.

A camada mais externa é constituída por uma ou duas fases de nitretos de ferro, a saber:

- ϵ (Fe_{2-3}N) – nitreto com teor de nitrogênio superior a 8,0% em peso e de configuração atômica HC (hexagonal compacta) frágil, sendo desejada para aplicações que requeiram resistências ao desgaste e à fadiga sem choque;

- γ' (Fe_4N) – nitreto com teor de nitrogênio entre 5,9% e 6,5% em peso e de configuração atômica CFC (cúbica de face centrada) dúctil, tem maior tenacidade, porem menor dureza e menor resistência ao desgaste e são aplicadas em trabalhos com choque ou cargas severas.

Além dessas propriedades, a camada branca reduz o coeficiente de atrito e melhora a resistência à fadiga em ambientes corrosivos.

A zona de difusão é a região do substrato sob a camada de nitretos de ferro formada pela difusão do nitrogênio no metal. A dureza da “camada de compostos” não é afetada pela presença de elementos de liga, enquanto que a dureza da “zona de difusão” é determinada pelos nitretos formados com estes elementos (Al, Cr, Mo, Ti, V, Mn) e decai à medida que se afasta da superfície, em direção ao interior do metal, com a redução da concentração de nitrogênio (O'BRIEN; GOODMAN, 1991). A Figura 2 ilustra o comportamento da dureza nestas camadas.

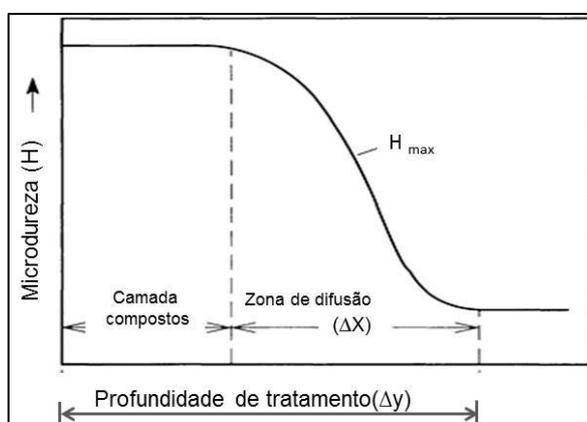


Figura 2 - Variação da dureza em função da nitretação.

Fonte: (O'BRIEN; GOODMAN, 1991).

O comportamento da dureza nas camadas da nitretação Δx é influenciado pelo tipo e concentração de elementos de liga e Δy aumenta com a temperatura e diminui com a concentração da liga (O'BRIEN; GOODMAN, 1991).

3.2 FUNDAMENTOS DO PLASMA

O termo plasma é comumente utilizado para definir um meio gasoso formado por cargas elétricas que permitem a condução de energia elétrica. Estas são elétrons, átomos ou moléculas ionizadas, sendo que a densidade de cargas positivas (íons positivos) deve ser igual à de cargas negativas (íons negativos e elétrons). Isto faz com que um plasma seja, na média, eletricamente neutro (BARBIERI, 2001), sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual a densidade de íons positivos.

Para que ocorra a ionização das moléculas ou átomos presentes em um gás, é necessário que energia seja fornecida a este meio. Foi observado que este fenômeno ocorre nas estrelas, como o sol, devido às energias provenientes de reações químicas e nucleares a altas temperaturas. Neste meio, a agitação das partículas é tão grande que ocorre praticamente a ionização total dos átomos constituintes (BARBIERI, 2001).

Artificialmente um plasma pode ser obtido a partir da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos mergulhados em um gás, ou em uma mistura gasosa, contidos em um recipiente confinado, e a baixa pressão. O campo elétrico gerado pela diferença de potencial produz um fluxo de partículas iônicas e de elétrons, em sentidos contrários entre elas, produzindo assim uma corrente elétrica através do gás. Quando uma pequena concentração de íons é produzida, diz-se que a descarga elétrica gerada é um plasma de baixa energia ou "plasma frio". Segundo Chapman (CHAPMAN, 1980), a ideia de plasma frio é colocada como sendo a de um gás parcialmente ionizado, constituído de uma quantidade igual de cargas positivas e negativas, e um diferente número de átomos ou moléculas neutras. Este tipo de plasma possui um grau de ionização de aproximadamente 10^{-4} a 10^{-6} , o que, inversamente, corresponde a 1 íon (ou 1

elétron) para cerca de 10^4 a 10^6 átomos ou moléculas neutras. Nestas condições, os elétrons que absorveram a energia da descarga (devido ao campo elétrico produzido pela ddp), sofrerão colisões essencialmente com as moléculas neutras do gás, muito mais pesadas, transferindo assim uma energia relativamente insignificante para as mesmas.

O gás neutro, largamente majoritário dentre as partículas presentes, praticamente não sofrerá modificação em sua temperatura, e o plasma da descarga permanecerá praticamente à temperatura original do gás neutro, apesar dos elétrons possuírem uma temperatura média que pode estar compreendida entre aproximadamente 10.000 e 100.000 K (ou seja, algo equivalente a uma energia de 1 a 10 eV). O plasma estará praticamente à temperatura ambiente (ou à temperatura original escolhida para o gás) e sua energia não se propagará para fora da região ocupada pelas partículas neutras. É o “plasma frio”, fora de equilíbrio termodinâmico (cada componente terá uma temperatura diferente) e existente, por exemplo, nas lâmpadas de neon. Ao contrário, nos plasmas térmicos (equilíbrio termodinâmico local) e nos plasmas quentes (em equilíbrio termodinâmico total), ambos com grau de ionização mais elevado, as colisões entre todos os tipos de partículas são importantes, influenciando a temperatura do plasma (algo como 10.000 - 40.000 K nos arcos e nas tochas de plasma industriais; e acima de 10^6 K no sol, onde a ionização é total e, portanto, com grau de ionização igual a 1).

O estado de equilíbrio de um plasma depende da sua composição, da concentração dos componentes e também de sua temperatura. Neste caso, é importante conhecer a concentração parcial de cada componente, denotada aqui por η_α , onde α pode representar partículas neutras (η_0), de íons (η_i), ou de elétrons (η_e). Todas estas espécies de partículas estão presentes no plasma (GOLANT et al., 1977).

O grau de ionização pode ser definido como a razão da concentração de íons em relação à concentração total de íons e de átomos neutros presente no plasma, conforme equação (2) e varia de 0 a 1. Além disso, conforme já afirmado, a temperatura do plasma também representa um parâmetro importante na caracterização do estado de equilíbrio do plasma. Normalmente, esta temperatura é expressa em unidades de energia e determina a energia de cada partícula para a dada temperatura. Esta informação é obtida a partir da função de distribuição de

energia, a qual descreve a probabilidade de se encontrar partículas com determinada energia.

$$\alpha = \frac{\eta_e}{(\eta_e + \eta_o)} \quad (2)$$

Em que:

α = grau de ionização;

η_e = concentração de elétrons;

η_o = concentração de partículas neutras.

3.2.1 A Física de Descargas Elétricas e o Plasma

O tipo de descarga elétrica produzido pela diferença de potencial aplicada entre os eletrodos e a corrente coletada no catodo, definem os diferentes regimes de descargas na obtenção do plasma. A nomenclatura dos regimes de descarga é dada em função da relação entre a corrente e tensão aplicada ao gás Figura 3. Cada tipo de descarga apresenta comportamento diferente em função dos parâmetros do processo (JONES et al., 1975).

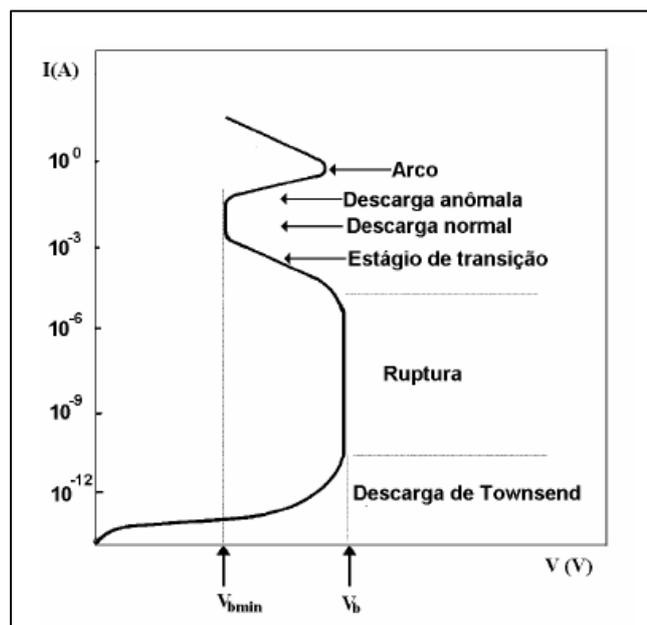


Figura 3 - Curva corrente x tensão mostrando os diferentes regimes de descargas elétricas.

Fonte: (ALVES, 2001).

As descargas Townsend, Corona e Luminescente subnormal, são formadas por correntes muito baixas e, geralmente, não são aplicadas ao processamento de materiais. A descarga luminescente normal apresenta um aumento de corrente, sem variação da tensão aplicada. Além disso, neste tipo de descarga não ocorre o total envolvimento do catodo pela descarga o que acarreta uma não uniformidade dos componentes tratados. Na descarga luminescente em regime anormal a corrente é aproximadamente proporcional à tensão aplicada, o que propicia um controle mais efetivo dos parâmetros do plasma. Além disso, ocorre o total envolvimento do catodo pela descarga, acarretando uniformidade no processo. Já a descarga de arco, apresenta picos de corrente muito elevados e os parâmetros não são controlados facilmente.

A descarga luminescente anormal caracteriza-se por ser uma descarga facilmente desenvolvida em um gás sob pressões normalmente menores que aproximadamente 100 torr. O nome “descarga luminescente” deriva de uma zona luminosa que se desenvolve entre os eletrodos, denominada região luminescente, conforme ilustra de maneira simplificada a Figura 4. Sua estrutura possui várias regiões diferenciadas entre os eletrodos, incluindo algumas escuras, sem luminosidade, e nem sempre observadas a olho nu. Este tipo de descarga é adequadamente descrito como uma descarga em que o catodo emite elétrons, devido ao seu bombardeamento por partículas carregadas e neutras, e também por fótons emitidos na descarga. O espaço do catodo, que compreende basicamente a região chamada de “bainha catódica” é essencialmente determinado por um espaço de cargas positivas (VON ENGEL, 1965; CHAPMAN, 1980; BOENIG, 1982), diferentemente da região que constitui um plasma propriamente dito.

Na Figura 4 é representada a região luminescente do plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos, para uma descarga entre um catodo negativo e um anodo com potencial zero. V_p = potencial de plasma, característico do plasma. Dimensões mostradas são apenas ilustrativas. (SEEBER, 2008).

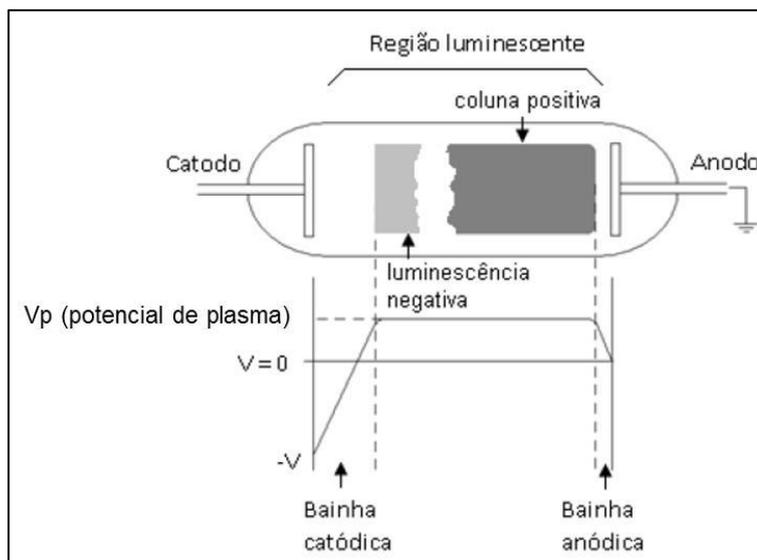


Figura 4 - Região luminescente do plasma.

Fonte: (SEEBER, 2008).

3.2.2 Interação Plasma e Superfície

O catodo (geralmente onde se localiza a peça a ser nitretada) é a região mais importante no estudo da nitretação iônica porque é nele onde se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada. Dentre estes eventos, destaca-se a emissão de elétrons secundários, o “sputtering” da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeio das partículas, criação de defeitos na rede cristalina do catodo (peça), deposição de nitretos, adsorção e a difusão de nitrogênio (CHAPMAN, 1980; VENTO, 1988). Quando um íon energético colide com a superfície do catodo, ele produzirá, além de elétrons secundários, “sputtering” dos átomos contaminantes ou da superfície do catodo. Ele pode também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra. (ALVES, 2001)

A seguir serão apresentadas de forma sumarizada, considerações sobre alguns dos eventos que ocorrem na região catódica:

i. Emissão de elétrons secundários

Quando uma partícula incide sobre uma superfície, um dos eventos possíveis é a ejeção de um elétron originalmente ligado a um átomo da superfície. A emissão de elétrons secundários é consequência do bombardeamento por íons, elétrons, fótons e espécies neutras. Para o bombardeio por elétrons, além dos elétrons

secundários emitidos, os elétrons primários são muitas vezes espalhados elasticamente ou inelasticamente. A ejeção de elétrons devido ao bombardeamento com fótons é conhecida como fotoemissão (ALVES, 2001).

ii. “sputtering” da superfície

O “sputtering” é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas. Para haver “sputtering” na superfície de um material, é necessário que a espécie incidente possua uma energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície (energia de sublimação).

Várias tentativas foram feitas no sentido de prever a taxa de “sputtering” teoricamente, mas devido a grande dependência da mesma com o estado em que se encontra a superfície bombardeada (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, etc.), torna-se difícil tal previsão. Geralmente a remoção de átomos de uma superfície por “sputtering” não ocorre uniformemente sob a área bombardeada. Assim, durante o “sputtering”, a superfície desenvolverá uma topografia que é totalmente diferente daquela do estado original.

iii. Dissipação de calor

Quando partículas bombardeiam uma superfície, uma grande parte da energia destas partículas é transferida em forma de calor. Segundo Mattox (AHMED, 1987), 90% da energia das partículas incidentes é perdida sob forma de calor para o aquecimento do alvo. Parte dessa energia é absorvida para aquecer o catodo enquanto outra parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio de reação. O calor total liberado, Q_t , pelas espécies neutras ou ionizadas, para a superfície do catodo, é dado por (RUSET, 1991), onde a primeira parcela do lado direito da equação (3) é o calor necessário para aquecer o catodo.

As demais parcelas são devido à dissipação de calor para as paredes da câmara e o meio de reação, por condução, convecção e radiação, respectivamente.

$$Q_t = mc\Delta T + Q_c + Q_{cv} + Q_r \quad (3)$$

Em que:

Q_t = calor total liberado;

m = massa do material;

c = calor específico do material;

ΔT = diferença de temperatura;

Q_c = calor dissipado por condução;

Q_{cv} = calor dissipado por convecção;

Q_r = calor dissipado por radiação.

A eficiência do aquecimento do catodo é dada por (PETITJEAN, 1982), conforme equação (4).

$$\eta = \frac{Q}{W} \quad (4)$$

Em que:

η = eficiência do aquecimento;

Q = quantidade de calor perdida para o aquecimento do catodo;

W = potência fornecida pela descarga.

A potência fornecida é dada pelo produto da voltagem aplicada entre os eletrodos e a corrente que passa através dos mesmos. Ela dependerá da pressão total dos gases, da pressão parcial, do tipo de gás e do alvo (catodo).

3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação é um tratamento termoquímico difusional que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica na superfície do aço, onde os átomos de N_2 se acomodam nos interstícios do reticulado. Este processo ocorre em temperaturas características da fase ferrítica (500 – 570°C), sendo os limites superiores e inferiores respeitados para que não ocorra a transformação de fase (THELNING, 1984).

No processo a amostra é bombardeada por íons de nitrogênio produzidos por descarga elétrica em um gás neutro (SHOEHT, 1991). A superfície nitretada é composta de duas regiões distintas, uma camada de compostos ou camada branca e uma camada de difusão, como podem ser observadas na Figura 5.

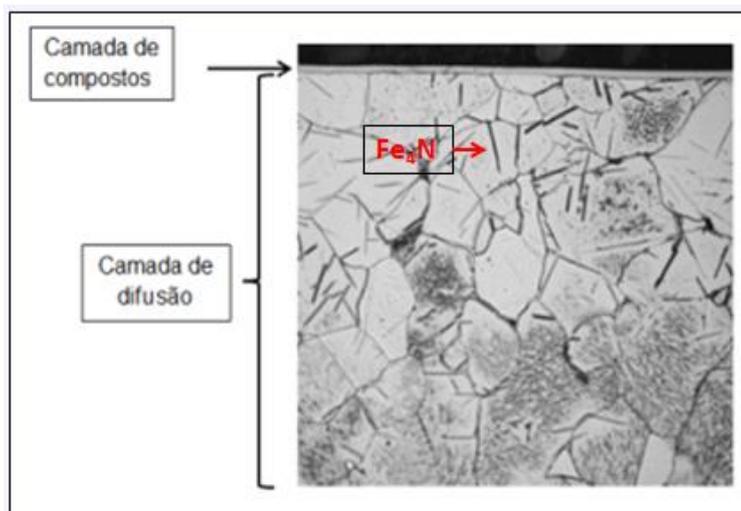


Figura 5 - Camadas da nitretação.

Fonte: (KLEINJOHANN, 2011).

O entendimento e controle da formação da camada nitretada apresenta um grande interesse industrial, devido às melhorias obtidas na resistência ao desgaste, corrosão e fadiga dos metais e suas ligas. Entre os diversos processos existentes no tratamento de superfícies, a nitretação a plasma destaca-se por apresentar um melhor controle dos diversos parâmetros envolvidos nestes processos, possibilitando então a formação de uma camada mais otimizada (GRUN; GUNTHER, 1991).

A nitretação a plasma teve o seu início de aplicação comercial apenas a partir dos anos 70, apesar de seus estudos terem se iniciado na década de 1920. Este processo tem se destacado atualmente, pela sua versatilidade no que se refere aos parâmetros de controle, conferindo à camada nitretada um bom controle microestrutural, otimização de custos através da redução de tempo e temperatura de tratamento, bem como adequação a legislação ambiental (EDENHOFER, 1974).

3.3.1 O Processo

Um equipamento típico de nitretação iônica está esquematizado na Figura 6. Ele é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator. O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} torr de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A fonte de potência possui uma saída DC com uma voltagem máxima de

aproximadamente 1500V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600° C (JINDAL,1978; ALVES; RODRIGUES,1991). No reator estão dois eletrodos onde o catodo é também o porta amostra.

Ainda no reator devem existir saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Devem ter ainda entradas para a atmosfera nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra. Inicialmente um vácuo de aproximadamente 10^{-2} torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200V e então introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de N_2 - H_2) no reator até atingir a pressão de trabalho(1-20 torr).

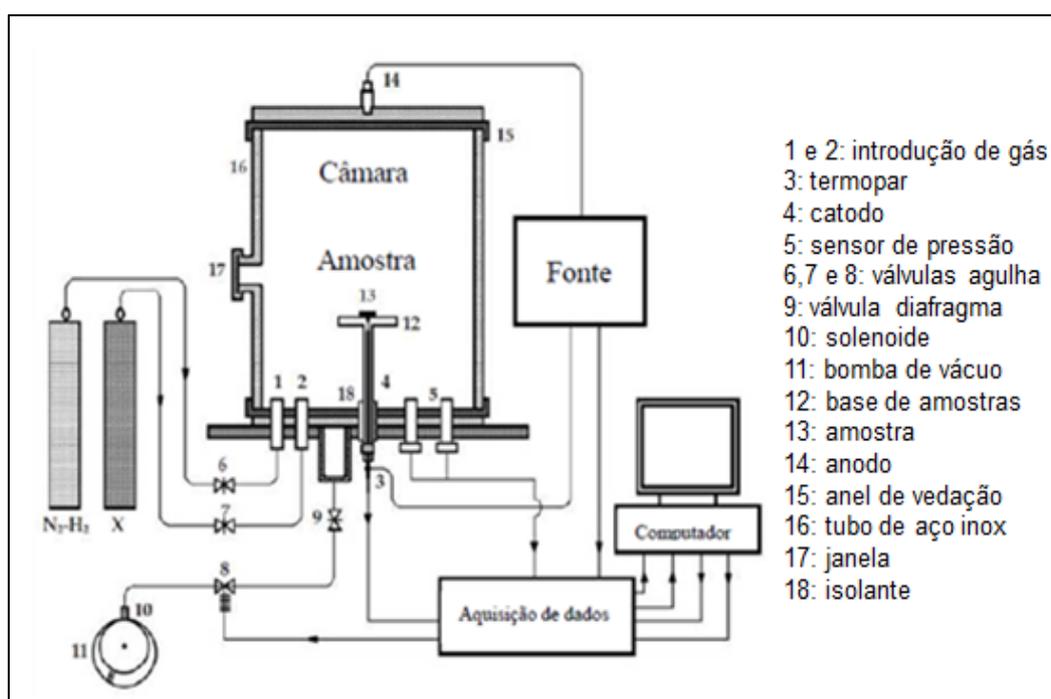


Figura 6 - Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma.

Fonte: (FERNANDES et al., 2008).

Para pressões baixas a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característico do material do catodo (geralmente aço) e do gás. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e mais

localizado em torno do catodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitretação, como é mostrada na Figura 7. Nestas condições o plasma já está revestindo completamente o catodo e a peça a ser nitretada. Os íons deste plasma estão sendo acelerados para a superfície do catodo onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons (EDENHOFER, 1974). A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente.

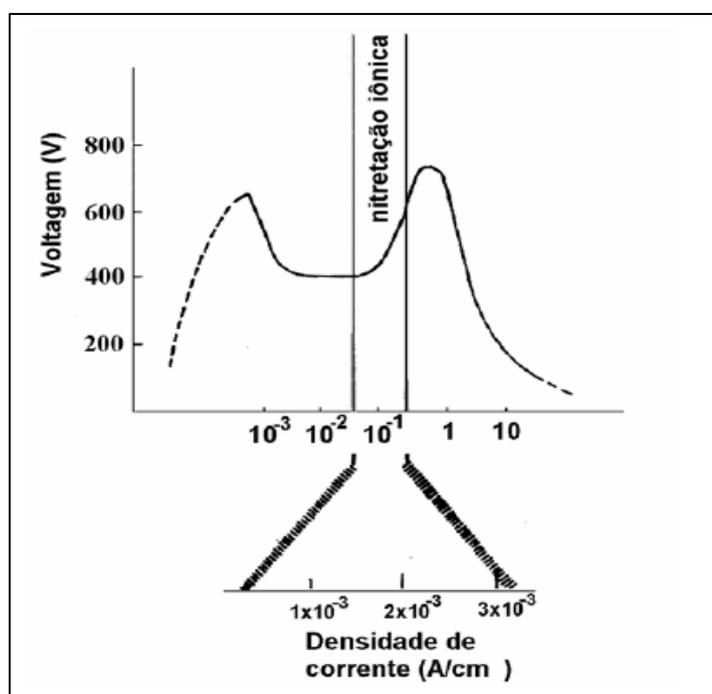


Figura 7 - Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.

Fonte: (ALVES, 2001).

3.3.2 Mecanismos de Formação dos Nitretos

Devido à complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, da interação entre estas espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, foi impossível, até o presente, um modelo único de transferência de massa dos elementos intersticiais para a peça. Por isso vários modelos para descrever o

mecanismo da nitretação já foram propostos até o momento (RIE, 1989). Um dos primeiros modelos foi proposto por Kölbel (EDENHOFER, 1974).

Neste modelo ele não levou em consideração o tipo da espécie que interage com a superfície da amostra, ao contrário da maioria dos modelos, onde o tipo das espécies presentes é fundamental. Kölbel propôs um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da nitretação física, como da nitretação química do plasma com a superfície. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem, entretanto apontar que efeito é dominante, conforme mostrado na Figura 8.

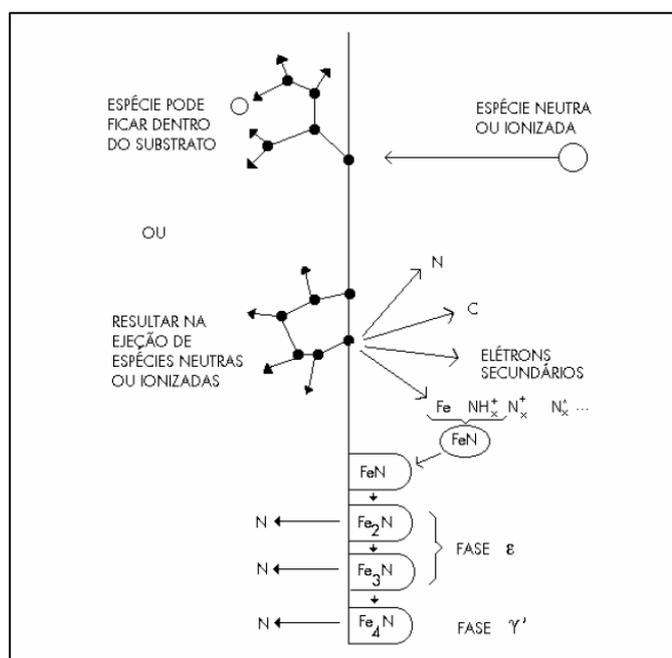


Figura 8 - Mecanismo da nitretação segundo Kölbel.
Fonte: (ALVES, 2001).

Íons acelerados para a superfície da peça bombardeiam-na, produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da sua superfície (“sputtering”). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Esta formação ocorre através dos seguintes passos:

- i. Ionização da mistura gasosa;
- ii. “sputtering” do ferro pelas espécies ionizadas;

- iii. Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
- iv. Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

Esses nitretos depositados, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados para formarem nitretos mais estáveis. Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da peça ou voltará para o plasma. A zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão e a zona mais superficial é a zona de ligação ou de compostos. A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço. A zona de compostos é formada das fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N para uma matriz de ferro.

Se aceito o modelo proposto por Kölbel (EDENHOFER, 1974), o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de “sputtering”. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem combinar-se com os átomos de nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma próximos à superfície da peça, produzindo nitretos de ferro instáveis (FeN). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N. O nitrogênio que é liberado deste processo pode difundir para o volume da peça, formando assim a zona de difusão.

3.3.3 Aspectos Metalúrgicos dos Aços Nitretados por Plasma

O grande número de parâmetros de tratamento que podem ser convenientemente selecionados como a voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, pressão total e parcial dos gases, taxa de “sputtering”, largura e frequência do pulso, dão ao processo de nitretação iônica, uma versatilidade muito maior que os processos convencionais. (EDENHOFER, 1974).

Após a nitretação, a superfície possui, macroscopicamente, o mesmo aspecto que aquelas nitretadas convencionalmente. Existem, entretanto, consideráveis diferenças quando esta camada é observada através de um microscópio. A presença de grandes concentrações de hidrogênio na mistura nitretante produz

camadas com espessuras superiores que aquelas nitretadas com nitrogênio puro, embora neste último a camada de compostos seja mais espessa (INAL, 1989). O papel catalítico desenvolvido pelo hidrogênio, em termos da formação da camada de compostos mais rica em nitrogênio (Fe_2N) na superfície, é possivelmente o responsável pela camada mais espessa observada nesta condição. A nitretação iônica com nitrogênio puro, por outro lado, produzirá uma maior camada de compostos por causa da sua maior pressão parcial de nitrogênio presente (METIN; INAL, 1987).

A maior taxa de crescimento da camada nitretada ionicamente, comparada com aquela nitretada convencionalmente, pode ser explicada devido a formação imediata de nitretos na superfície, resultando num aumento do gradiente da concentração de nitrogênio muito superior ao processo convencional. Através desta dinâmica pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a zona de difusão. Por exemplo, se a taxa de “sputtering” for aumentada, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede. Com isto espera-se que a zona de difusão aumente enquanto a camada de compostos diminui. Por outro lado, a taxa de “sputtering” depende da pressão do gás, da mistura, da voltagem e da temperatura. Modificando-se algumas destas variáveis, é possível obter-se estruturas diferentes de camadas nitretadas.

Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos com a zona de difusão, $\delta c/\delta d$, como a relação de fases presentes na camada de compostos, $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N} / \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas. Sabe-se que camadas de compostos monofásicas ($\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ou $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$) possuem propriedades mecânicas superiores às aquelas polifásicas (EDENHOFER, 1974).

Uma camada de compostos monofásica ϵ , terá uma ótima resistência à corrosão, maior resistência ao deslizamento (scuffing) e maior dureza, entretanto, terá uma menor utilidade que a camada γ' . Foi observado também que a camada γ' possui um menor coeficiente de atrito que a camada ϵ (VERMA, 1985).

Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de “sputtering” for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%. Um revestimento com estas características, ou seja, sem camada de compostos, oferece, normalmente, uma melhor resistência ao desgaste. Isto acontece porque não haverá nenhuma possibilidade de

desprendimento da camada. Do comentado acima, conclui-se que não existe uma camada com qualidades universais, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada com determinada função. Devido a versatilidade do processo de nitretação iônica, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente obtida.

Além das variáveis de processo, a composição química do material a ser nitretado influi fortemente nas características da camada nitretada. 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 de compostos é justificado pela formação da fase ϵ que possui uma maior faixa de solubilidade que a fase γ' , tornando-se um carbonitreto de ferro (CHO, LEE, 1980).

Quanto à zona de difusão, ela é diminuída pelo retardamento da difusão do nitrogênio, provocado por um estágio adicional de dissolução de carbonetos anterior a formação de nitretos (INAL et al., 1989). Outra influência do carbono ocorre quando o material é anteriormente temperado e revenido. Neste caso o tipo de microestrutura obtida influi na difusão do nitrogênio, além de influenciar no tempo de dissolução do carboneto para formação dos nitretos. Também a presença de elementos formadores de nitretos como o Ti, V, Cr, Mo, etc., influenciam tanto nas propriedades como na espessura da camada dos aços nitretados. O aumento da dureza é atribuído à formação de precipitados dispersos de nitretos ou carbonitretos coerentes ou semi-coerentes destes elementos de liga.

A taxa de formação dos nitretos depende da intensidade de nitretação do elemento de liga particular com o nitrogênio, da facilidade com que os precipitados nucleiam e crescem da concentração dos elementos de liga, do potencial de nitretação da mistura gasosa utilizada e da temperatura de tratamento (INAL et al., 1989). Assim como o carbono, esses elementos formadores de nitretos influem no sentido de diminuir a espessura da camada nitretada.

Enquanto no carbono a diminuição da camada se deve a menor difusão do nitrogênio devido a dissolução anterior dos carbonetos, no caso dos elementos formadores de nitretos, a diminuição da espessura se dá devido ao aprisionamento do nitrogênio por estes elementos.

Nos aços carbono a espessura da camada nitretada é em torno de 300 μm , enquanto que a camada de compostos possui espessura de 2 a 5 μm (BERG et. al. 2000). Observa-se o surgimento de duas faixas distintas na zona de difusão: a primeira, sem precipitação de nitretos, com espessura de aproximadamente 30 μm e

a segunda, que é caracterizada pelo aparecimento do Fe_4N , com espessura em torno de $270\ \mu\text{m}$, conforme mostrado na Figura 9. Ainda na segunda faixa, observa-se, próximo à interface com a região não nitretada a presença de precipitados de Fe_{16}N_2 (LIMA, 2003).

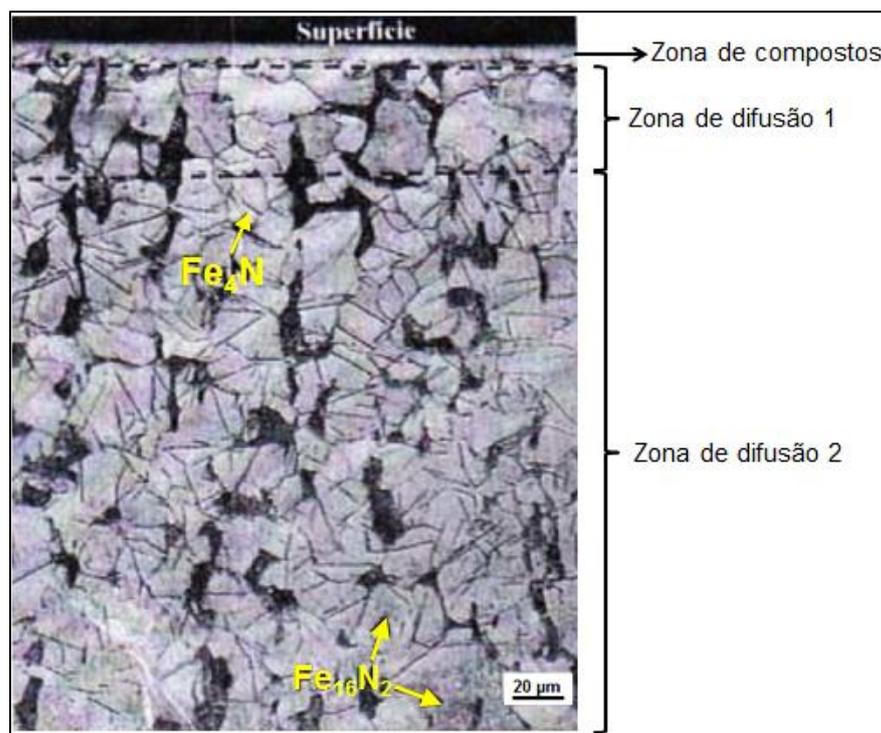


Figura 9 - Micrografia do aço AISI 1020.
Fonte: (LIMA, 2003).

A estrutura metaestável tetragonal de corpo centrado $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ tem um plano (001) coerente com o plano de $\text{Fe-}\alpha(001)\alpha$, enquanto a estrutura estável cúbica de face centrada tem o plano (113) coerente com o plano do tipo $(210)\alpha$ (INOKUTI et al., 1975).

A formação de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ varia em função da temperatura e do gás usado na nitretação. A permanência em temperaturas mais elevadas, durante mais tempo, favorece a formação do nitreto $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, enquanto que, para as amostras resfriadas mais rapidamente, ocorre a formação de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (SOUZA, 2007).

Em alguns casos, especialmente em aços comuns ao carbono e aços baixa liga alta resistência, é desejável realizar uma pós-oxidação ainda sob plasma, formando as fases Fe_2O_3 e Fe_3O_4 sobre a camada nitretada. A fase hematita (Fe_2O_3)

é porosa com baixa aderência e, portanto tem menor efeito na resistência a corrosão, em contraste, a fase magnetita (Fe_3O_4) é densa e compacta. Isso leva a uma redução ligeira da dureza e da espessura da camada de nitretos, mas eleva a resistência à corrosão acima dos níveis do material apenas nitretado, que já são mais resistentes à corrosão que esses aços em seu estado natural (MAHBOUBI; FATTAH, 2005). Esse tratamento é feito tipicamente com uma mistura de Oxigênio e Hidrogênio, em condições nas quais se formam os óxidos Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , compactos e passivadores da superfície.

Por serem termodinamicamente mais estáveis, os óxidos se formam com qualquer ferro metálico remanescente na superfície, e também no lugar de nitretos formados na etapa anterior. Com isso forma-se uma camada dupla, com óxidos na superfície e nitretos entre esta camada e o núcleo, conforme visto na Figura 10.

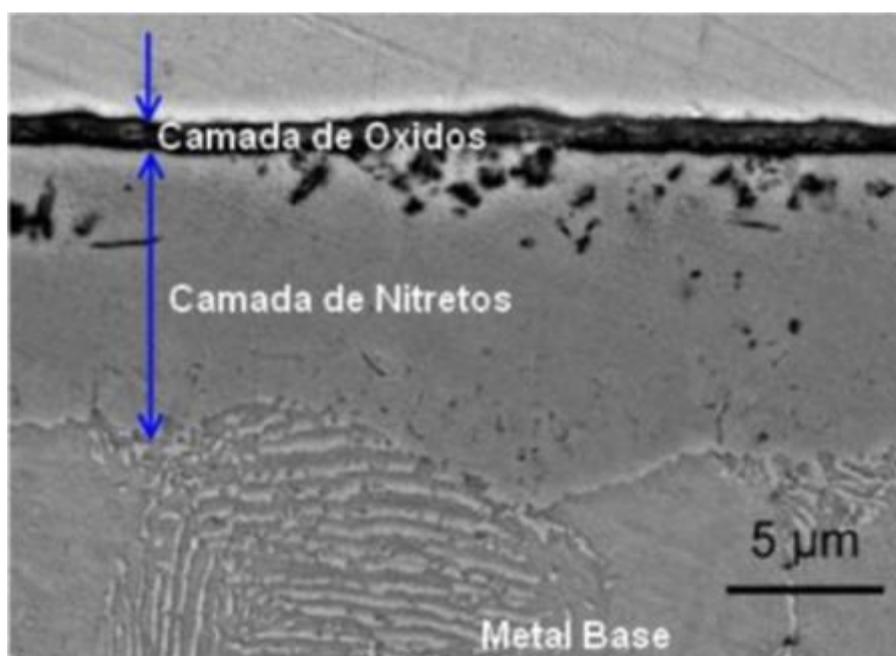


Figura 10 - Micrografia transversal de uma camada dupla de nitretos, junto ao metal base, e de óxidos, na superfície.

Fonte: (CORDEIRO, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada neste trabalho, bem como os equipamentos e dispositivos empregados para a execução dos ensaios, análises e caracterização da camada nitretada.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Pino Anódico

O pino anódico é produzido a partir de uma barra laminada, de aço baixo carbono (SAE-1020) com diâmetro de 129 mm. Após o primeiro ciclo de vida (cerca de dois anos), o pino passa a se constituir de duas partes: uma parte permanente e outra parte de substituição na forma tronco-cônica, que é a região de desgaste no pino e que foi submetida ao tratamento superficial, conforme ilustra a Figura 11.

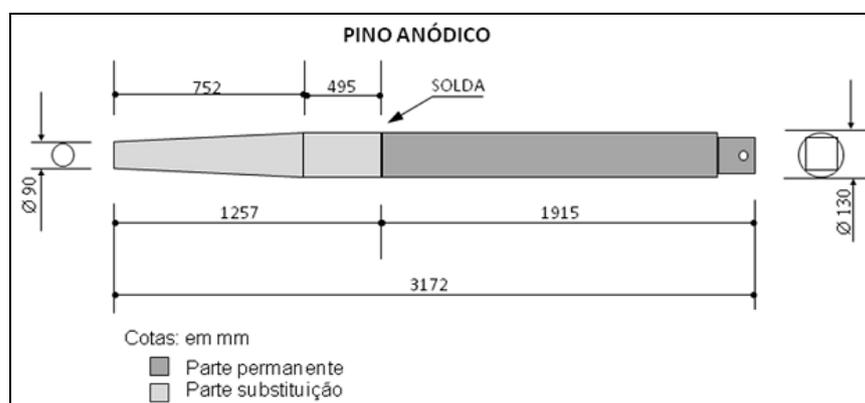


Figura 11 - Desenho esquemático de um pino anódico.

4.1.2 Corpos de Prova para Medida de Resistência Elétrica

Para determinar o comportamento elétrico do pino anódico após nitretação, três corpos de prova foram usinados até as seguintes dimensões: comprimento de 800 mm e diâmetro de 22,22 mm. O corpo de prova A não foi tratado, sendo usado

como referência, o corpo de prova B foi nitretado a plasma e o corpo de prova C foi nitretado e pós-oxidado, conforme ilustra a figura 12.



Figura 12 - Corpos de prova para medida de resistência elétrica.

4.1.3 Corpos de Prova para Caracterização do Tratamento Superficial

Devido ao fato da parte de desgaste do pino anódico ser definida pelo processo de usinagem, portanto já na sua dimensão final, e este ter que ser precedente ao tratamento superficial, tornou-se necessária a confecção de 10 corpos de prova na forma de prisma com dimensões de 5x5x25 mm (Figura 13), que foram inseridos ao reator juntamente com as partes do pino a serem tratadas.



Figura 13 - Corpo de prova para caracterização da nitretação.

4.1.4 Corpos de Prova dos Pinos Anódicos Pós- regime de Trabalho com e sem Tratamento Superficial

Para a caracterização de pinos anódicos, com e sem tratamento, pós-regime de trabalho, foram retiradas amostras, na forma de discos, através de três cortes na

seção transversal, em alturas a partir da base inferior, correspondentes respectivamente a: 200; 400 e 800 mm e posteriormente retirados os corpos de prova para microscopia, difração de raios X e microdureza (Figura 14).

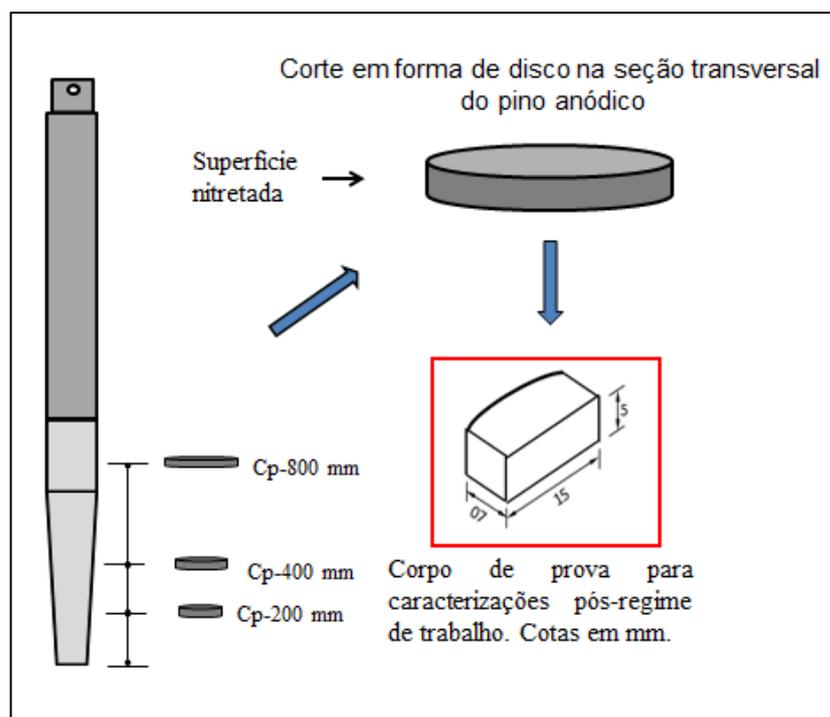


Figura 14 - Esquemática do processo de retirada dos corpos de prova do pino pós-regime de trabalho, com e sem tratamento superficial.

4.1.5 Corpos de Prova para Medição de Dureza Pós-regime de Trabalho do Pino sem Tratamento Superficial

Para determinação do comportamento da dureza no pino anódico sem tratamento e pós-regime de trabalho no sentido longitudinal e transversal foram retirados três corpos de prova referentes às posições de 200, 400 e 800 mm a partir da base, conforme mostra a Figura 15.



Figura 15 - Corpo de prova para medição de dureza do pino anódico sem tratamento superficial pós-regime de trabalho.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Tratamentos Superficiais

A nitretação a plasma foi executada por uma empresa especializada em tratamentos de superfície em escala industrial, sendo quatro pinos e corpos de prova correspondentes, tratados com nitretação a plasma segundo os seguintes parâmetros:

- i. Gás utilizado: nitrogênio ionizado;
- ii. Tempo tratamento: 12 h;
- iii. Temperatura: 540°C;
- iv. Resfriamento: dentro do reator.

Após a nitretação, dois destes pinos, bem como corpos de prova correspondentes, foram submetidos à oxidação, segundo os seguintes parâmetros:

- i. Equipamento: Forno poço;
- ii. Elemento oxidante: Pasta de oxidação;
- iii. Nº de ciclos total: 03;
- iv. Temperatura: 500 °C;
- v. Resfriamento: dentro do forno.

4.2.2 Medida de Resistência Elétrica em Corpo de Prova

A medida da resistência elétrica dos corpos de prova com e sem tratamento superficial foi executada usando-se um equipamento da marca OMICRON-CP100 (Figura 16), que através da injeção de uma corrente elétrica contínua, fornece os valores de diferença de potencial (ddp) e resistências elétricas correspondentes. Foram efetuadas 10 medições para cada corpo de prova, variando-se a amperagem a cada 10 amperes, desde 10 até 100 amperes, que é o limite máximo para injeção de corrente do equipamento.



Figura 16 - Equipamento utilizado para medição de resistência elétrica dos corpos de prova.

4.2.3 Termografia do Pino Anódico sem Tratamento Superficial em Regime de Trabalho

O pino anódico trabalha inserido no anodo, o qual apresenta gradiente de temperatura de 953°C na base a 120°C no topo. Como o anodo é consumido neste processo a uma taxa de 17 mm/dia, quando o pino atinge sua posição mais baixa com relação à base do anodo, cerca de 210 mm, o mesmo é retirado e substituído por um pino reserva posicionado na altura inicial (cerca de 550 mm da base), sendo o pino retirado, após resfriamento e limpeza, colocado em outra posição no anodo.

A termografia foi aplicada a três pinos, imediatamente depois de retirados do anodo, para conhecimento do gradiente de temperatura ao qual o mesmo é submetido em seu regime de trabalho (Figura 17). Para a execução do ensaio foi utilizada uma câmara termográfica FLIR-65, cujo princípio de funcionamento baseia-se na radiação infravermelho.



Figura 17 - Pino anódico imediatamente após sacagem, para ser submetido à termografia.

4.2.4 Microscopia Ótica

Os corpos de prova dos pinos anódicos pós-regime de trabalho, com e sem tratamento superficial foram preparados segundo a norma ASTM E3-95,37, a qual envolve o embutimento em baquelite, lixamento, polimento e ataque químico com solução Nital 2% (2 ml de HNO_3 em 98 ml de álcool etílico-95%) para revelar a microestrutura.

Os corpos de prova foram observados no microscópio ótico acoplado ao analisador de imagens, marca Zeiss, modelo AxioVision 4.8.2 SP1. Com esse equipamento é possível obter imagens que possibilitam analisar características microestruturais tais como grãos, contorno de grãos, além das fases formadas.

4.2.5 Ensaio de Dureza do Pino Anódico sem Tratamento e Pós-regime de Trabalho

As medidas de dureza em três corpos de prova retirados dos pinos sem tratamento, pós-regime de trabalho, foram feitas utilizando-se um durômetro, marca Pantec, modelo RASN RS E RB. Foi usada a escala Rockwell C, com um penetrador tipo cone 120°, aplicando-se uma força de 150 Kgf.

4.2.6 Ensaio de Microdureza dos Corpos de Prova dos Pinos com Tratamento Superficial

Para a obtenção do perfil de microdureza dos corpos de prova antes e pós-regime de trabalho, nitretados com e sem pós-oxidação foi usado um microdurômetro da marca Bühler, com tempo de indentação de 15s e carga aplicada de 0,05 Kgf. Foram feitas, na seção transversal do corpo de prova, 05 leituras de microdureza, para profundidades a partir da superfície em direção ao centro, nos seguintes subníveis: 10; 30; 50; 70; 90; 110; 150; 190; 230 e 270 µm. Os ensaios de microdureza foram realizados no Departamento de Engenharia de Alimentos da USP, campus de Pirassununga, SP.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipado com um detector para microanálises químicas (EDS), foram realizadas em corpos de prova dos pinos tratados superficialmente e pinos referência, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar, com o objetivo de caracterizar microestruturalmente as fases e espessuras de camadas.

4.2.8 Difração de Raios X

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de difração de raios X para a identificação das fases presentes em quatro amostras dos pinos anódicos tratados. Os

difratogramas de raios X foram obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha$, sendo o ângulo de espalhamento compreendido entre 5° e 90° em intervalos de $0,032^\circ$ e tempo de contagem de 1s. A análise de difração de raios X foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar.

4.2.9 Análise Dimensional

Para efeito comparativo, foram instalados em uma cuba eletrolítica 04 pinos novos, sendo: dois nitretados, dois nitretados com pós-oxidação além de dois pinos novos sem tratamento usados como referência. Estes pinos, após cada ciclo no anodo - 20 dias - foram inspecionados visualmente e submetidos a controle dimensional, que foi adotado, neste trabalho, como método para medir a taxa de corrosão, devido às grandes dimensões e peso do pino anódico (comprimento de 3172 mm e peso de 308 kg), inviabilizando o uso de métodos triviais como perda de massa. Para a medição do comprimento foi usada uma trena de 5 metros e para medição do diâmetro um paquímetro. As medidas do diâmetro foram referenciadas em três pontos a partir do topo do pino, conforme mostra a Figura 18.

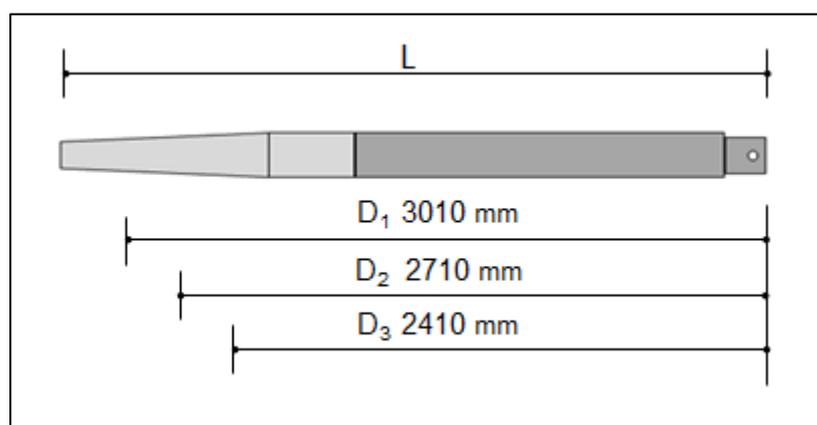


Figura 18 - Referências para medidas de diâmetro e comprimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A Tabela 1 indica os resultados obtidos das medidas de resistência elétrica dos corpos de prova nitretados, nitretados com pós-oxidação e de referência.

Tabela 1 - Medidas de resistência elétrica dos corpos de prova.

Corrente aplicada (A)	Resistência elétrica(mΩ)		
	Amostra referência	Amostra Nitretada a plasma	Amostra Nitretada a plasma com pós-oxidação
10	0,1659	0,1652	0,1641
20	0,1656	0,1653	0,1637
30	0,1656	0,1653	0,1637
40	0,1656	0,1653	0,1636
50	0,1655	0,1655	0,1635
60	0,1655	0,1653	0,1634
70	0,1655	0,1653	0,1634
80	0,1655	0,1652	0,1633
90	0,1655	0,1653	0,1634
100	0,1654	0,1654	0,1634
Média	0,1656	0,1653	0,1636
Desvio padrão	0,00013	0,00008	0,00024

A Figura 19 apresenta um comparativo das medidas de resistência elétrica dos corpos de prova; foi observado que os menores valores foram obtidos para os corpos de prova com nitretação e pós-oxidação; amostras nitretadas apresentaram valores de resistência muito semelhantes aos das amostras de referência. Para os parâmetros do ensaio realizado; ou seja, corrente DC variando de 10 a 100 A e à temperatura ambiente (25°C), estes valores, quando comparados estatisticamente, não apresentam diferença significativa, o que indica que não ocorreu interferência dos tratamentos na resistividade elétrica para este caso específico.

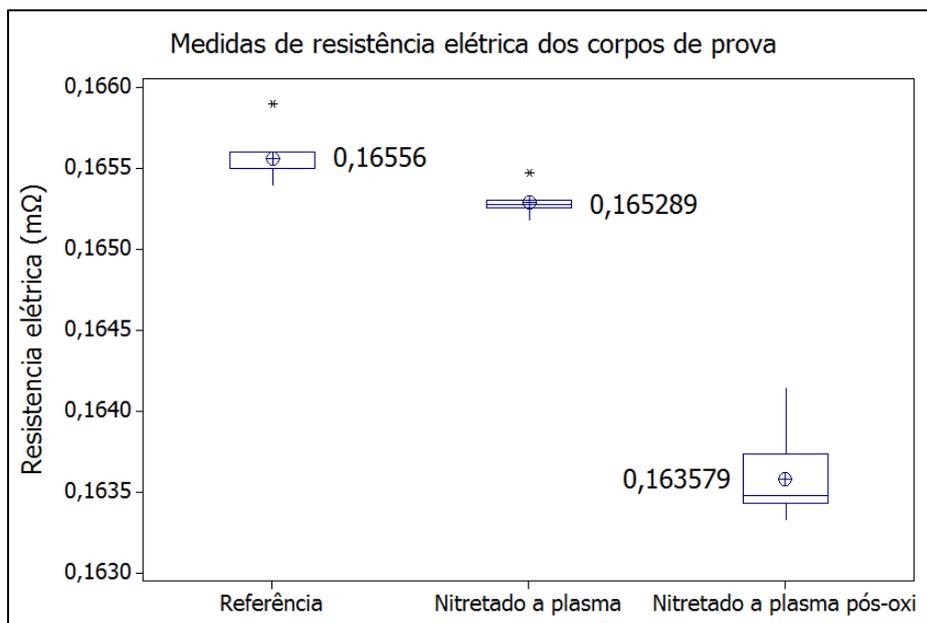


Figura 19 - Comparativo de medidas de resistência elétrica nos corpos de prova.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PINO ANÓDICO PÓS-REGIME DE TRABALHO SEM TRATAMENTO SUPERFICIAL.

5.2.1 Caracterização Microestrutural

Por meio da termografia mostrou que o pino anódico tem a sua parte inferior, durante seu regime de trabalho, submetida a temperaturas máximas de 848°C, conforme indicado na Figura 20, possibilitando para o caso do aço baixo carbono, a mudança de fase, uma vez que parte do pino anódico atinge temperatura superior à temperatura de transformação eutetóide (728°C).

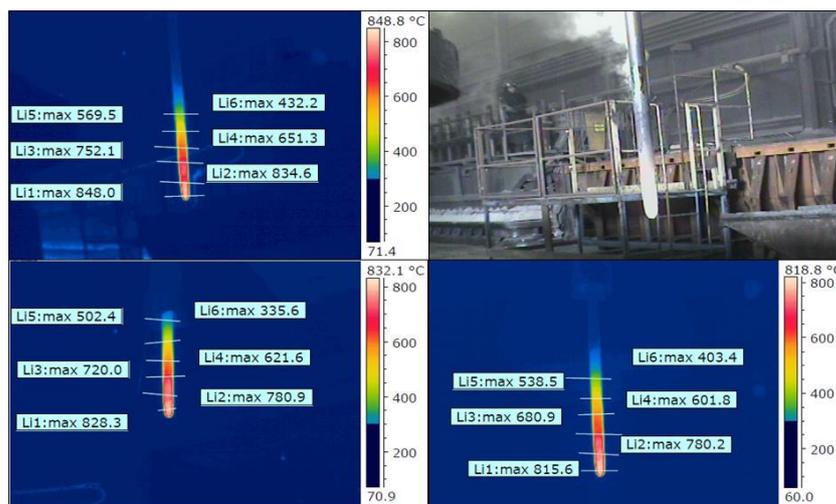


Figura 20 - Termografia de um pino anódico imediatamente sacado do anodo.

A Figura 21 indica a microestrutura característica do aço, do pino anódico, com uma matriz ferrítica (grãos claros) e a presença do microconstituente perlita (grãos escuros).

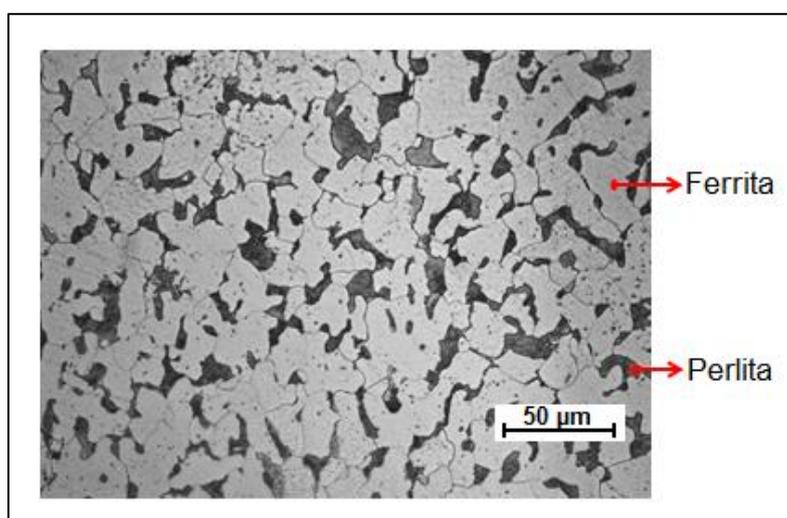


Figura 21 - Microscopia ótica do aço SAE-1020 (aumento de 400X).

Quando comparadas à microestrutura característica, observa-se uma diferença na microestrutura das amostras retiradas nas três diferentes posições, já mostradas na Figura 14 (Esquematisação do processo de retirada dos corpos de prova do pino pós-regime de trabalho, com e sem tratamento superficial), que

também correspondem a diferentes isotermas as quais o pino está submetido no anodo.

A Figura 22 apresenta micrografias do corpo de prova cp-800, que corresponde à altura de 800 mm da base do pino. O corpo de prova cp-800 está submetido à temperatura de trabalho abaixo de 432°C, de acordo com os valores indicados na termografia. Nesta posição, a micrografia é semelhante à de referência e observou-se que ocorreu um aumento no tamanho de grão tanto da ferrita como da perlita.

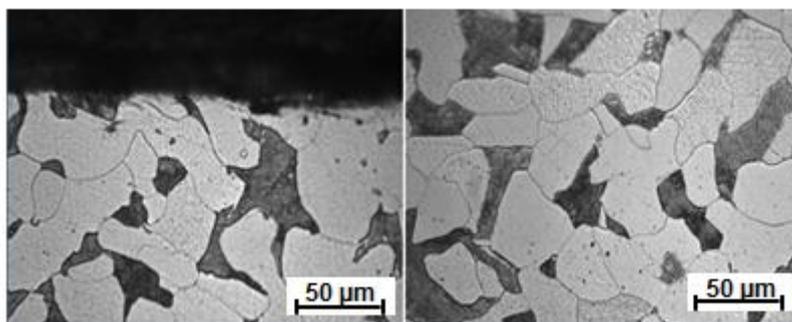


Figura 22 - Microscopia ótica do c-p800 (aumento de 400X).

A Figura 23 apresenta micrografias do corpo de prova cp-400, que corresponde à altura de 400 mm da base do pino. O corpo de prova cp-400 corresponde temperatura de trabalho aproximada, na faixa de 650 a 750°C, de acordo com os valores indicados na termografia. Nesta posição observa-se diminuição no tamanho dos grãos de ferrita e perlita.

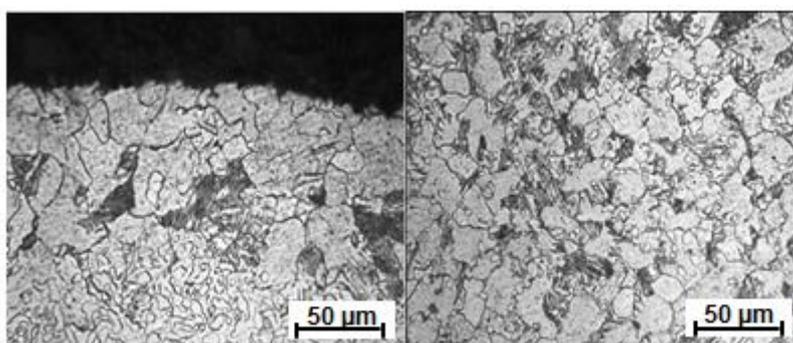


Figura 23 - Microscopia ótica do cp-400 (aumento de 400X).

A Figura 24 apresenta micrografias do corpo de prova cp-200, que corresponde à altura de 200 mm da base do pino. O corpo de prova cp-200 corresponde à temperatura de trabalho na faixa de 750 a 830°C, de acordo com os valores indicados na termografia. Nesta posição, observa-se uma distribuição homogênea da ferrita e perlita, mas com tamanhos semelhantes ao cp-400, porém foi observado maior quantidade de grãos perlíticos quando comparado ao cp-400.

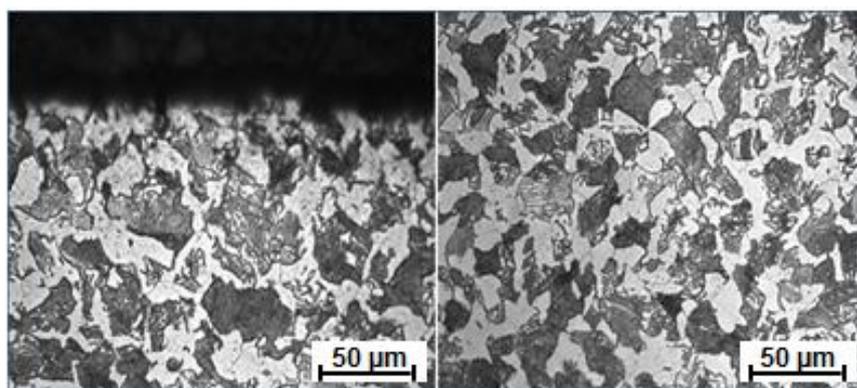


Figura 24 - Microscopia ótica do cp-200 (aumento de 400X).

5.2.2 Medidas de Dureza

As medidas de dureza foram efetuadas nas três amostras na sequência da periferia do pino para o centro, nas três posições, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Dureza dos corpos de prova sem tratamento pós-regime de trabalho.

Dureza Rockwell (HR) - corpos de prova									
Profundidade(mm)	Cp-200			Cp-400			Cp-800		
5	83	82	86	73	74	73	65	70	72
10	79	78	79	72	74	73	58	60	61
15	77	74	74	72	72	72	52	54	53
20	71	71	73	70	71	70	46	44	50
25	64	65	69	68	65	65	45	45	47
30	61	61	63	67	64	63	45	48	46
Média	72,78			69,89			53,39		
Desvio padrão	6,36			3,04			7,36		

O gradiente de dureza na seção transversal e no sentido longitudinal do pino anódico sem tratamento e pós-regime de trabalho, nas posições de 800 mm e 200 mm da base serão mostrados respectivamente, na forma gráfica, nas Figuras 25 e 26.

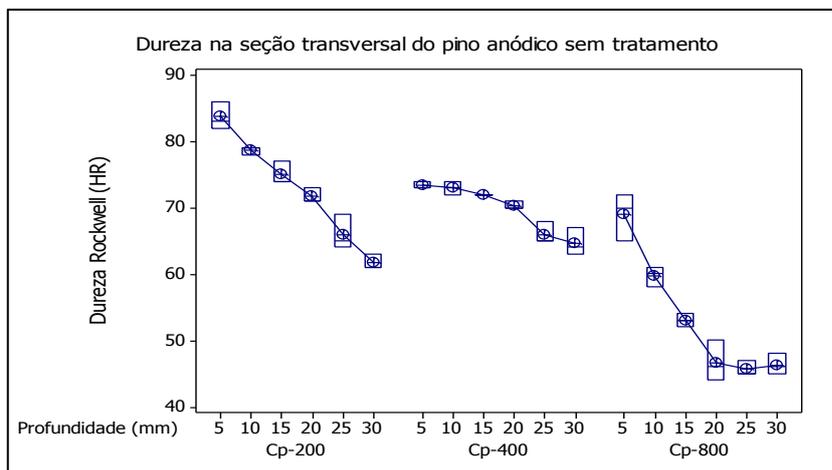


Figura 25 - Medidas de dureza na seção transversal do pino.

Os valores de dureza estão de acordo com as micrografias obtidas nas respectivas regiões, o cp-800 apresentou menor dureza comparada com as demais regiões, devido a microestrutura de essa região apresentar maior tamanho de grão e maior quantidade de grãos de ferrita (a ferrita diminui a dureza do aço), enquanto o cp-200 que apresentou maior quantidade de grãos perlíticos, apresentou maior dureza, isso se deve a fase cementita presente nesse microconstituente.

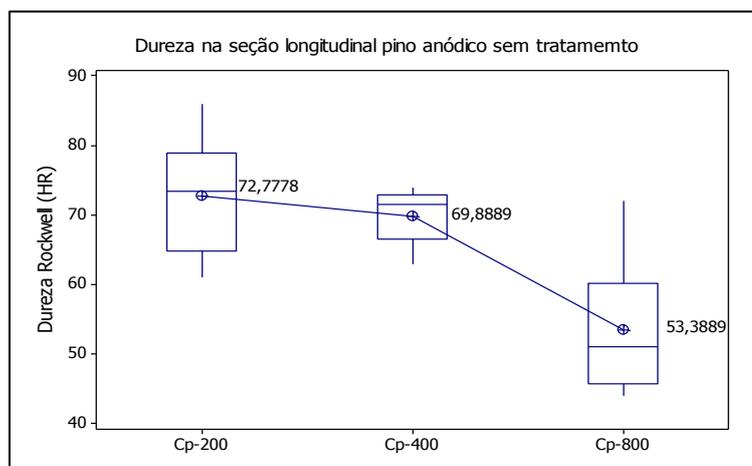


Figura 26 - Medidas de dureza na seção longitudinal do pino em

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL

5.3.1 Caracterização Microestrutural

A Figura 27 mostra as micrografias por microscopia ótica das camadas de compostos e de difusão nos corpos de prova nitretados por plasma, bem como a camada de óxidos (hematita – Fe_2O_3 e magnetita – Fe_3O_4), na nitretação com pós-oxidação.

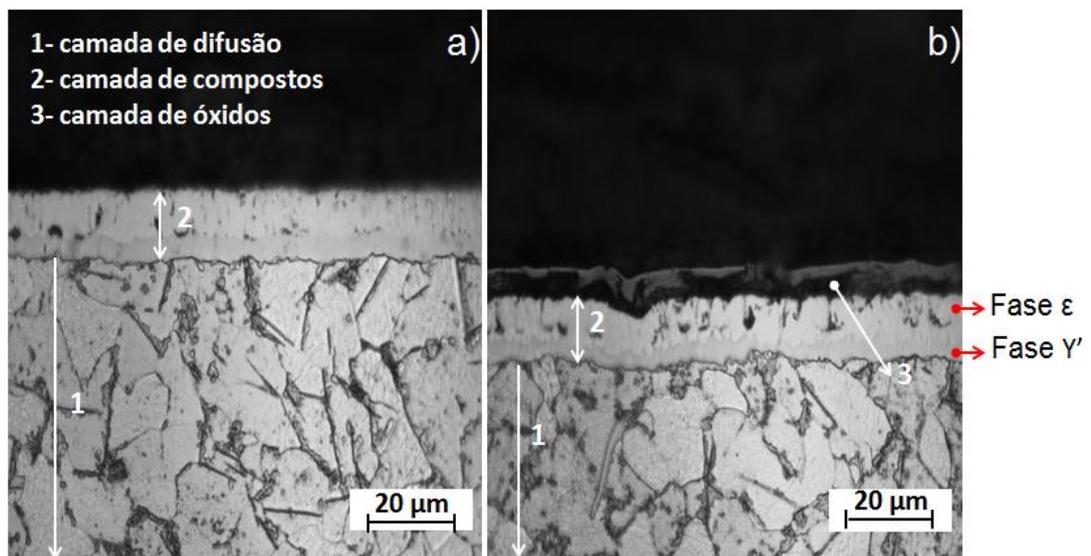


Figura 27 - Micrografias óticas com aumento de 1000X, das superfícies dos corpos de prova, sendo: a) nitretação e b) nitretação com pós-oxidação.

A profundidade da camada de difusão de um corpo de prova nitretado a plasma com pós-oxidação pode ser observada por meio da microscopia ótica na Figura 28, através da mudança da microestrutura na interface com o substrato, que neste caso foi de aproximadamente 340 μm.

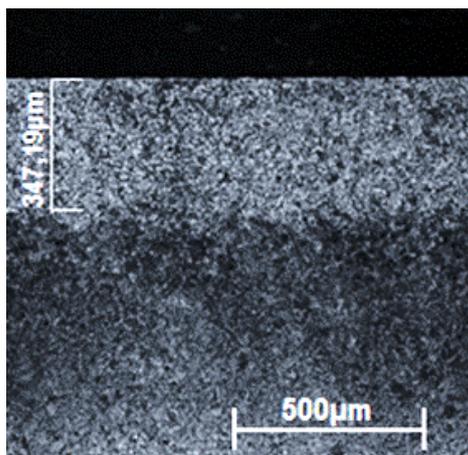


Figura 28 - Microscopia ótica com aumento de 50X, mostrando a mudança da microestrutura na interface da camada de difusão e substrato.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível determinar as espessuras das camadas da nitretação para os dois tipos de tratamento. A Figura 29 mostra este detalhamento para o corpo de prova nitretado a plasma.

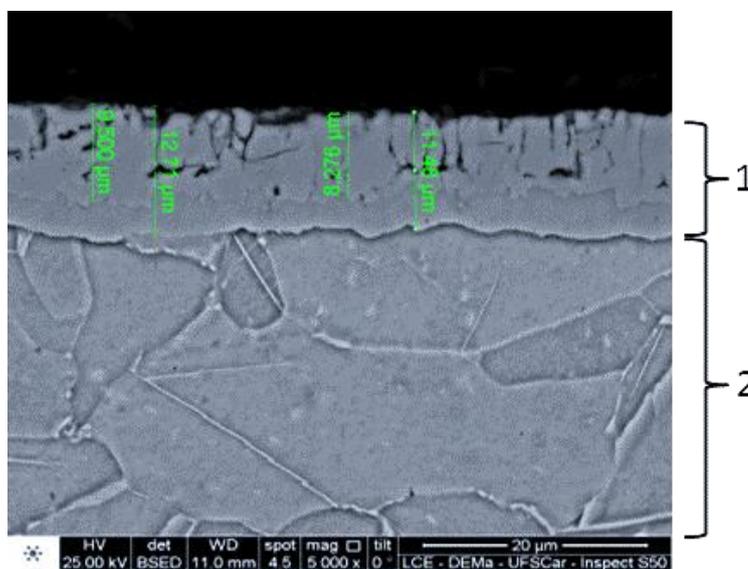


Figura 29 - Micrografia por MEV do corpo de prova nitretado, sendo: 1- camada de compostos e 2- camada de difusão.

Para o corpo de prova nitretado com pós-oxidado, tem-se uma microestrutura semelhante, e também se observa que em ambos os corpos de prova o nitreto Fe_4N se apresenta, na camada de difusão, na forma de agulhas, diferindo-se apenas no

que se refere à presença da camada oxidada, que quando aplicada sobre a camada nitretada, produz o fechamento dos poros, melhorando ainda mais sua resistência a corrosão, conforme pode ser observado na Figura 30.

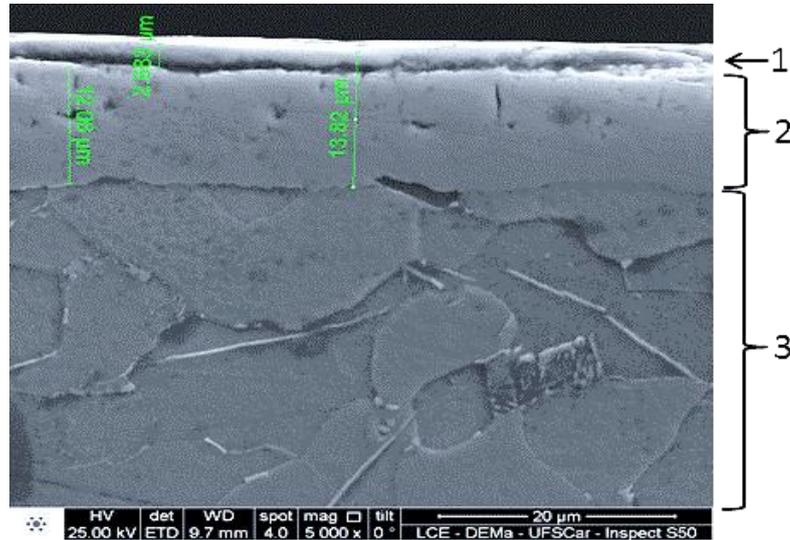


Figura 30 - Micrografia obtida por MEV do corpo de prova nitretado, sendo: 1-Camada de óxidos; 2-camada de compostos e 3-camada de difusão.

Em concordância à referência bibliográfica citada neste trabalho, verificou-se a presença do nitreto de ferro γ' - Fe₄N em forma de agulha no aço baixo carbono. O detalhamento desta precipitação é apresentado na Figura 31, associada ao EDS neste ponto, confirmando a presença dos elementos Fe e N.

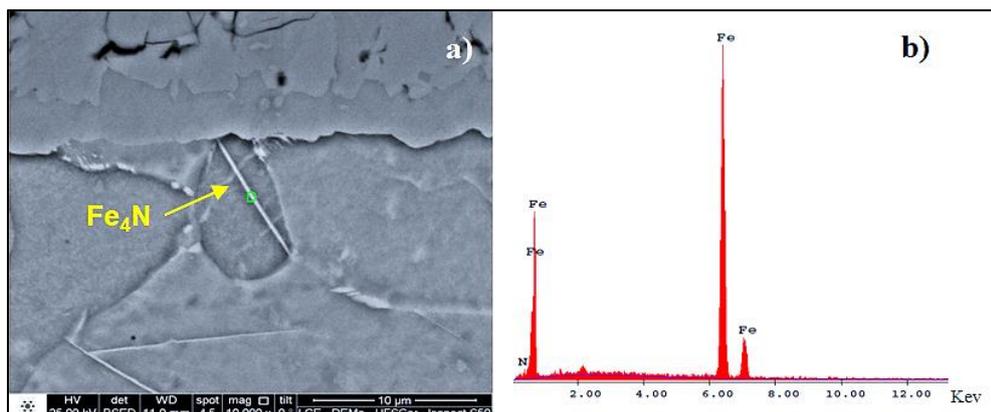


Figura 31- Detalhe do nitreto de ferro em forma de agulha: a) Microscopia obtida por MEV e b) EDS, confirmando a presença dos elementos Fe e N.

5.3.2 Difração de Raios X

O difratograma de raios X da superfície do corpo de prova nitretado (Figura 32) confirma a formação da camada de composto com a presença da fase do nitreto ϵ (Fe_3N), a qual tem como característica maior dureza e menor tenacidade, podendo levar à fragilidade da camada.

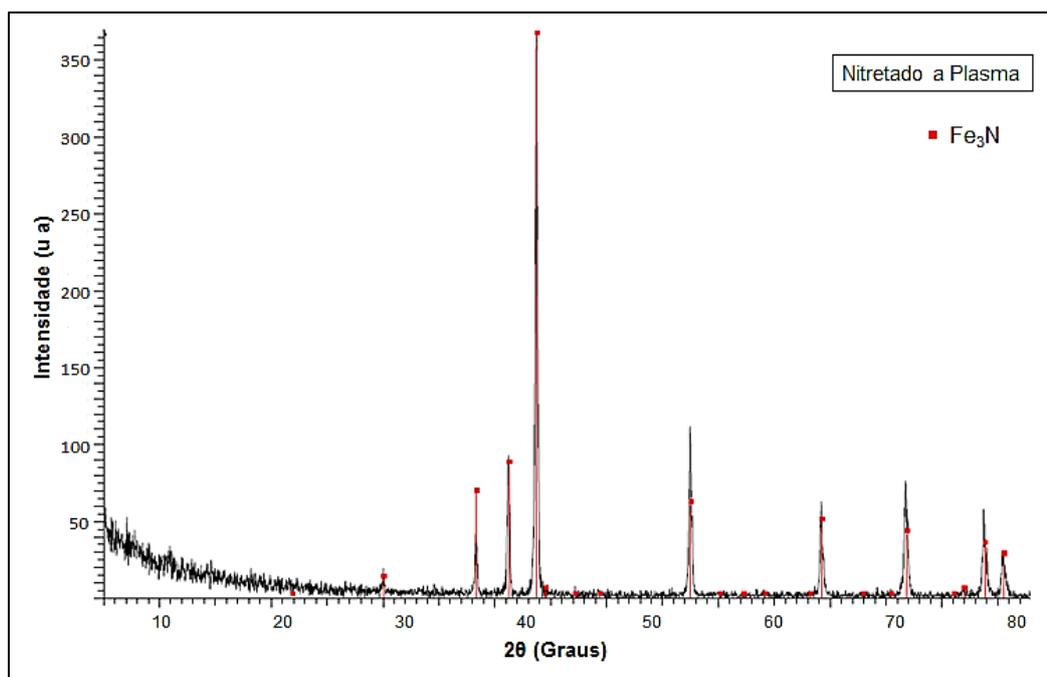


Figura 32 - Difratograma de raios X do corpo de prova nitretado.

No difratograma de raios X da superfície do corpo de prova nitretado com pós-oxidação (Figura 33) são identificadas as fases magnetita (Fe_3O_4) e nitreto ϵ (Fe_3N). Uma fase indesejável, a hematita (Fe_2O_3), foi observada, sua presença pode levar a uma redução da resistência mecânica e da corrosão, devido ao fato desta ser porosa e com baixa aderência, comprometendo o bom desempenho da camada oxidada (MAHBOUBI; FATTAH, 2005).

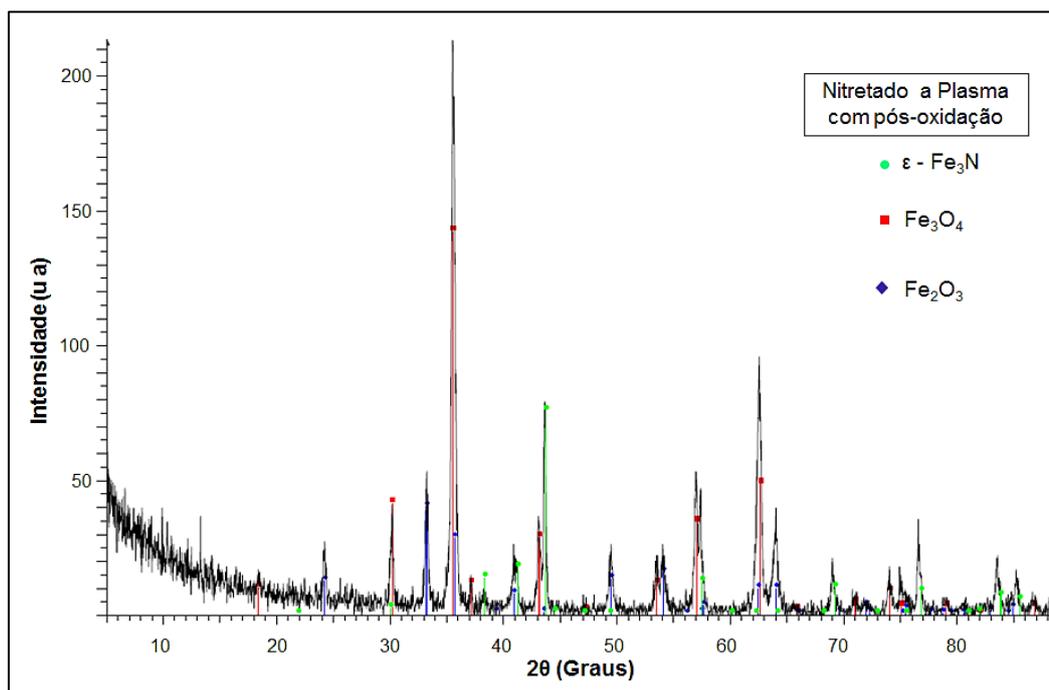


Figura 33 - Difratograma de raios X do corpo de prova nitretado com pós-oxidação

5.3.3 Ensaio de Microdureza

As medidas de microdureza no corpo de prova nitretado apresentam valores médios para a camada de compostos de $289,35 \text{ HV}_{(0,05)}$ e camada de difusão aproximada de $50 \mu\text{m}$, conforme pode ser visto na Figura 34; para o corpo de prova nitretado com pós-oxidação, a camada de compostos apresentou um valor médio de dureza de $369,5 \text{ HV}_{(0,05)}$ e camada de difusão aproximada de $150 \mu\text{m}$ (Figura 35).

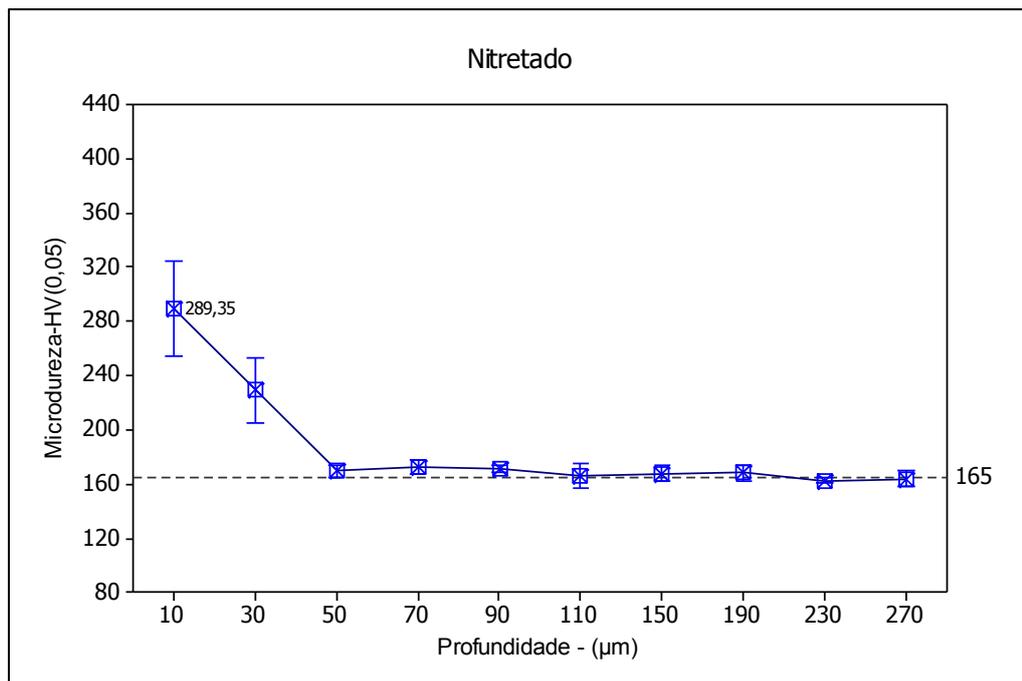


Figura 34 - Perfil de microdureza do corpo de prova nitretado.

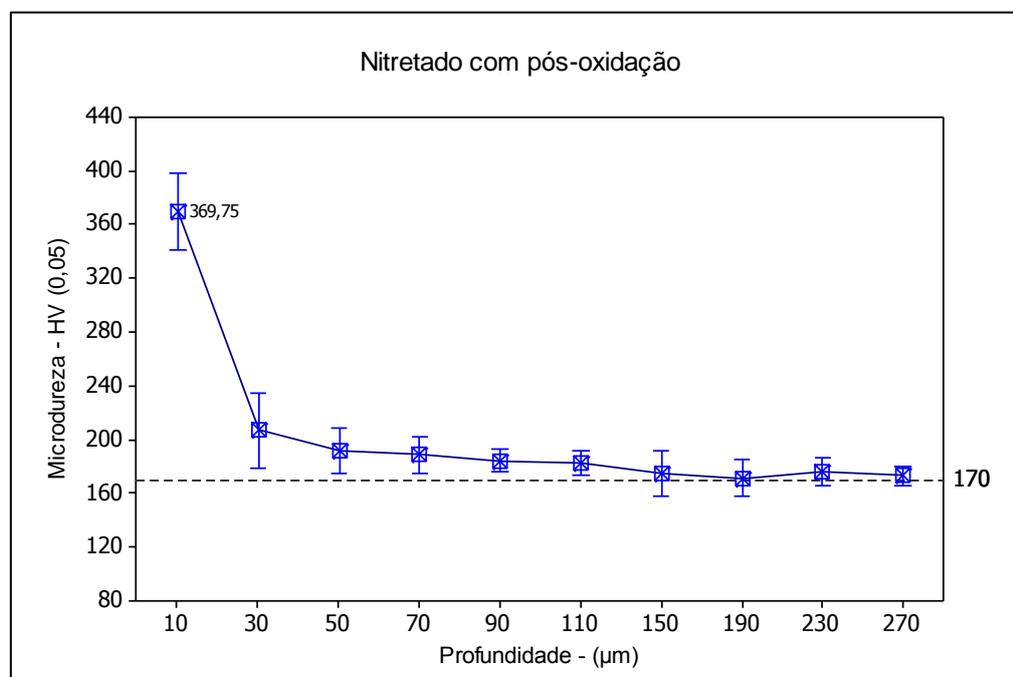


Figura 35 - Perfil de microdureza do corpo de prova nitretado com pós-oxidação.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PINO ANODICO PÓS-REGIME DE TRABALHO COM TRATAMENTO SUPERFICIAL

Após seis ciclos de trabalho no anodo, que compreende um período de 120 dias; três pinos, sendo um nitretado, um nitretado com pós-oxidação e um sem tratamento, foram cortados em três posições em sua seção transversal para a retirada dos corpos de prova e submetida aos ensaios, cujos resultados estão discutidos a seguir.

5.4.1 Caracterização Microestrutural

A Figura 36 mostra as micrografias por microscopia ótica dos corpos de prova cp-200, que correspondem à amostra retirada da seção transversal a 200 mm da base dos pinos, nitretado e nitretado com pós-oxidação.

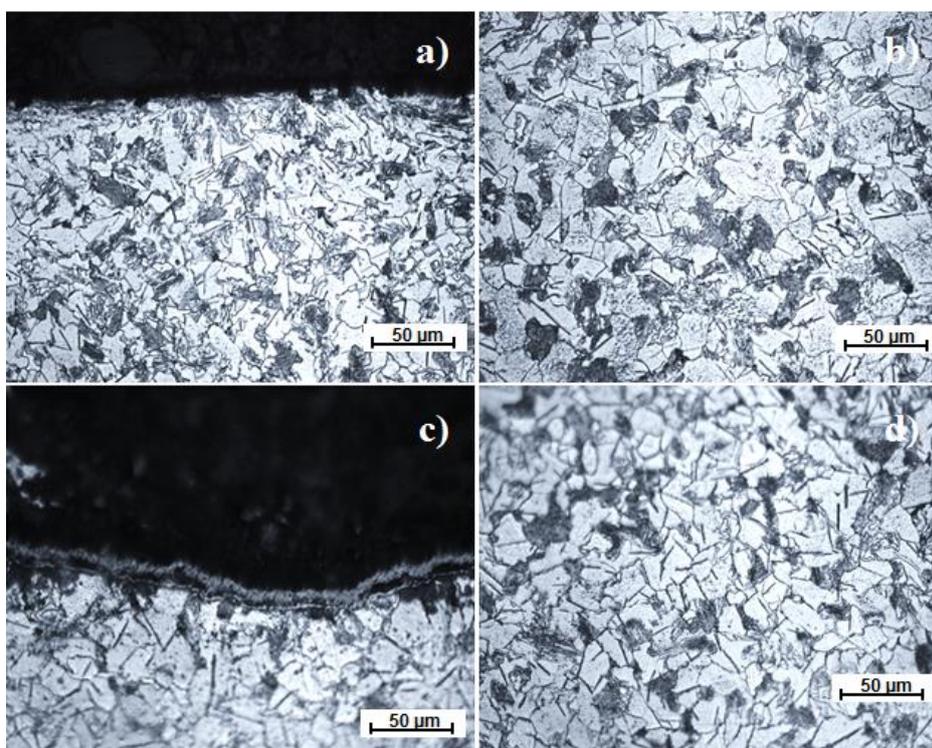


Figura 36 - Microscopia ótica da seção transversal a 200 mm, pós-regime de trabalho, sendo: a-b nitretados; c-d nitretado com pós-oxidação.

A Figura 37 mostra as micrografias por microscopia ótica dos corpos de prova cp-400, que correspondem às amostras retiradas das seções transversais a 400 mm da base dos pinos, nitretado e nitretado com pós-oxidação.

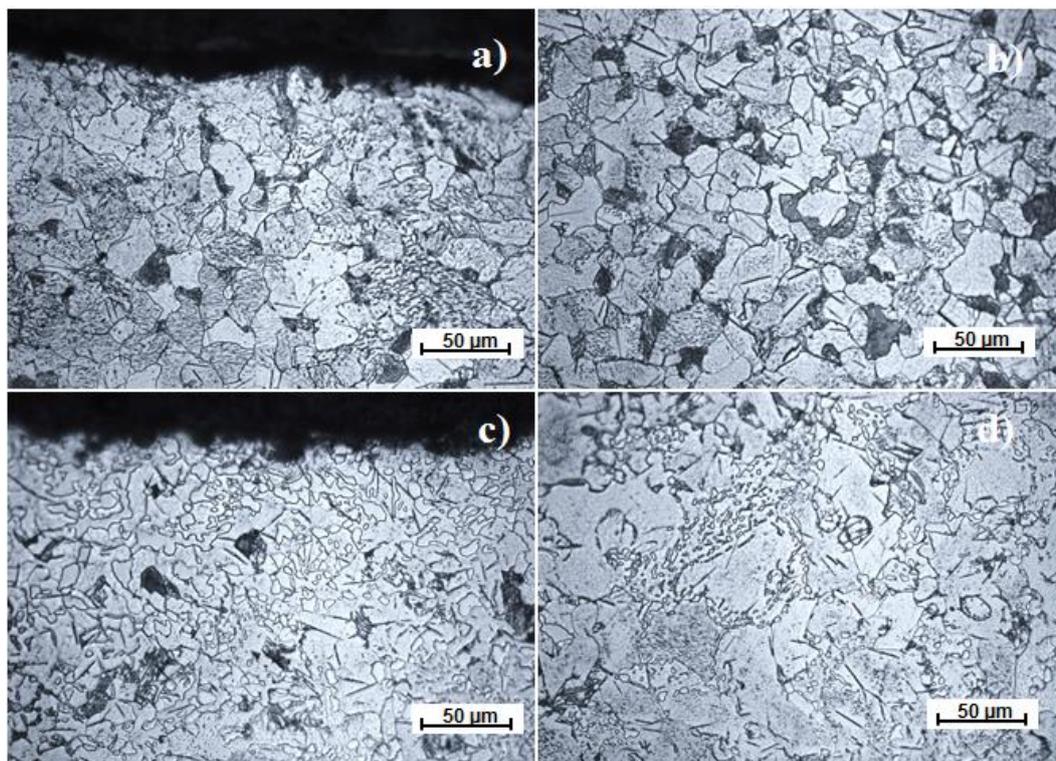


Figura 37- Microscopia ótica da seção transversal a 400 mm pós-regime de trabalho, sendo: a-b nitretados; c-d nitretado com pós-oxidação.

A Figura 38 mostra as micrografias por microscopia ótica dos corpos de prova cp-800, que correspondem às amostras retiradas das seções transversais a 800 mm da base dos pinos, nitretado e nitretado com pós-oxidação.

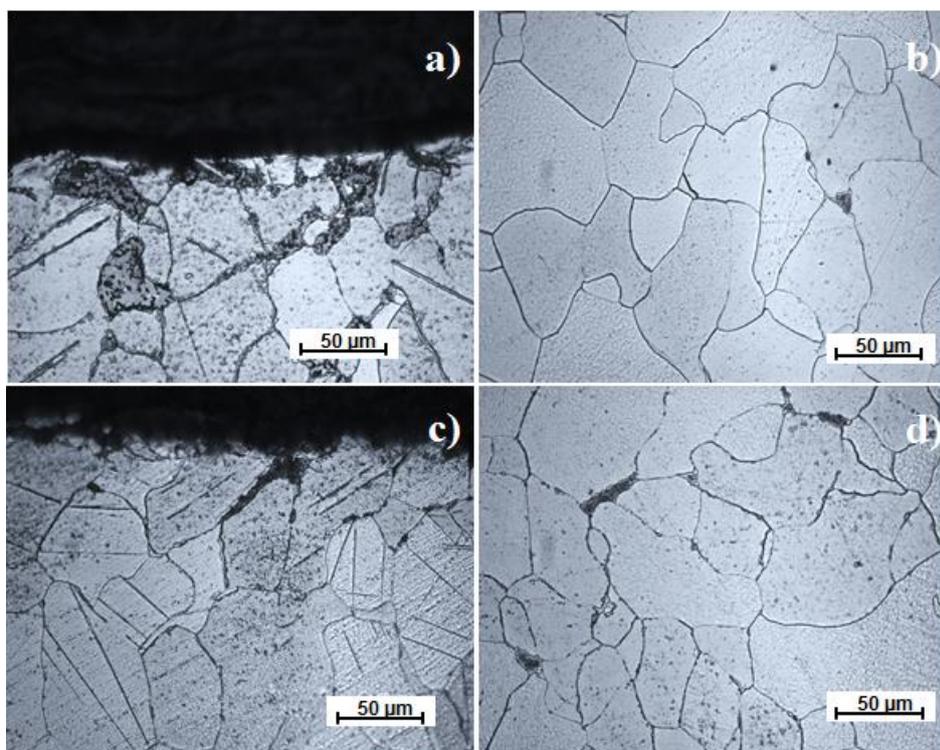


Figura 38 - Microscopia ótica da seção transversal a 800 mm pós-regime de trabalho, sendo: a-b nitretado; c-d nitretado com pós-oxidação.

Por meio das micrografias por microscopia ótica, dos corpos de prova nitretados, não se percebe a presença da camada de compostos, mas ainda há indícios da camada de difusão, pela presença dos precipitados em forma de agulhas da fase γ^2 -Fe₄N. Para os três casos; ou seja, tanto no pino sem tratamento, quanto nos pinos nitretados, ocorre o aumento dos grãos perlíticos com o aumento da temperatura de trabalho.

As Figuras 39 a 41 mostram respectivamente, as micrografias por MEV dos corpos de prova cp-200, cp-400 e cp-800 pós-regime de trabalho para os pinos referência, nitretado e nitretado com pós-oxidação. Em todas as posições não foi observado a presença da camada de compostos, mas os corpos de prova nitretados apresentam características da camada de difusão, através da existência dos precipitados do nitreto γ^2 -Fe₄N, em forma de agulhas.

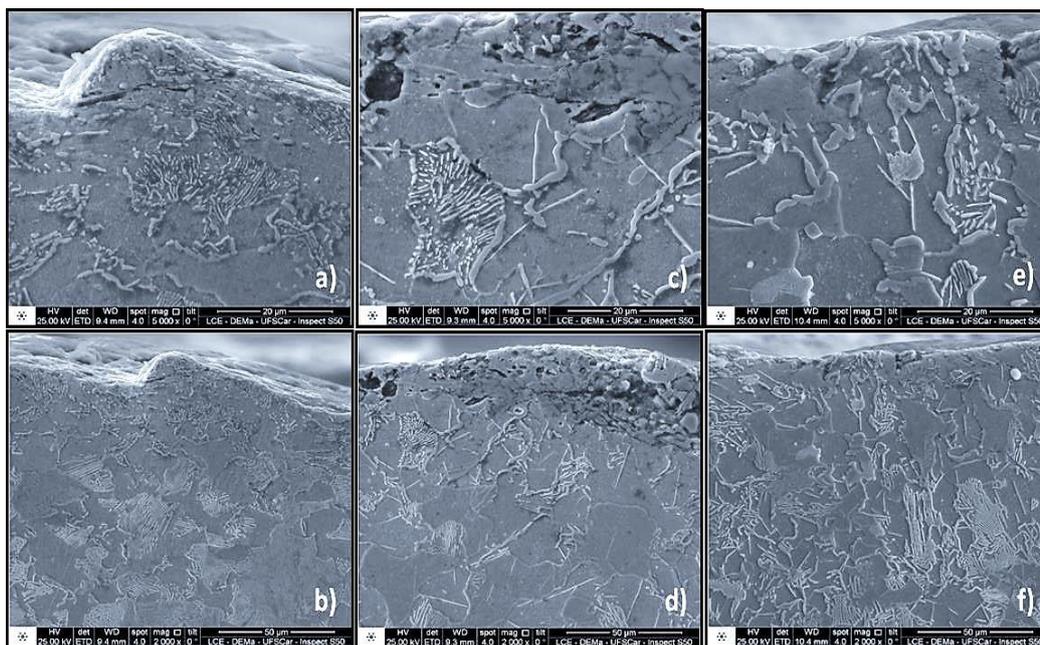


Figura 39 - Micrografia por MEV do cp-200, sendo: (a)-(b) referência; (c)-(d) nitretado e (e)-(f) nitretado com pós-oxidação.

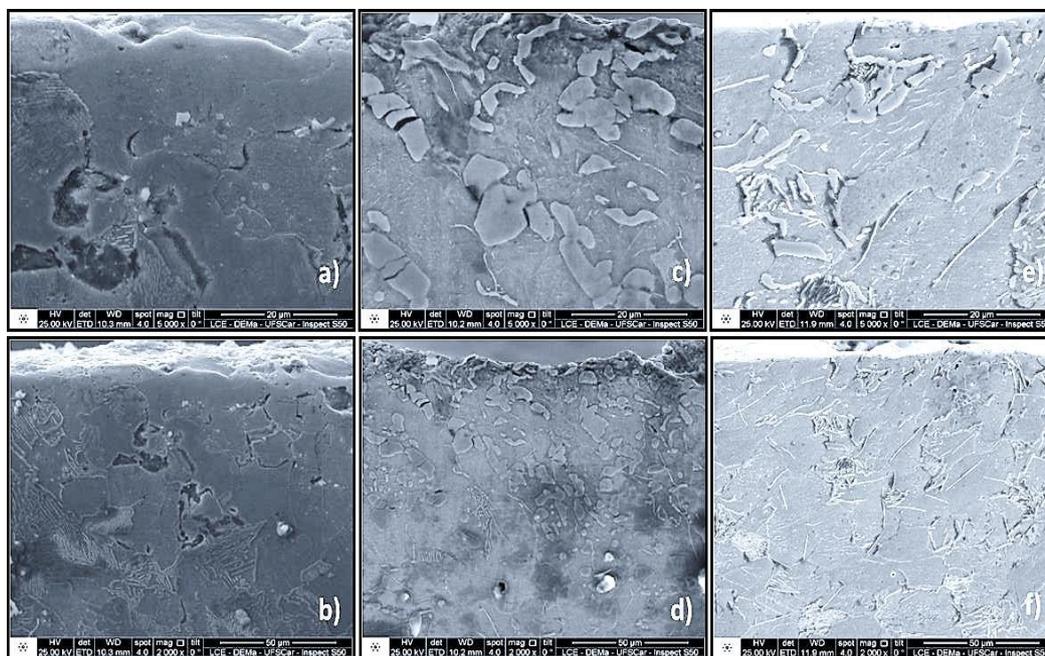


Figura 40 - Micrografia por MEV do cp-400, sendo: (a)-(b) referência; (c)-(d) nitretado e (e)-(f) nitretado com pós-oxidação.

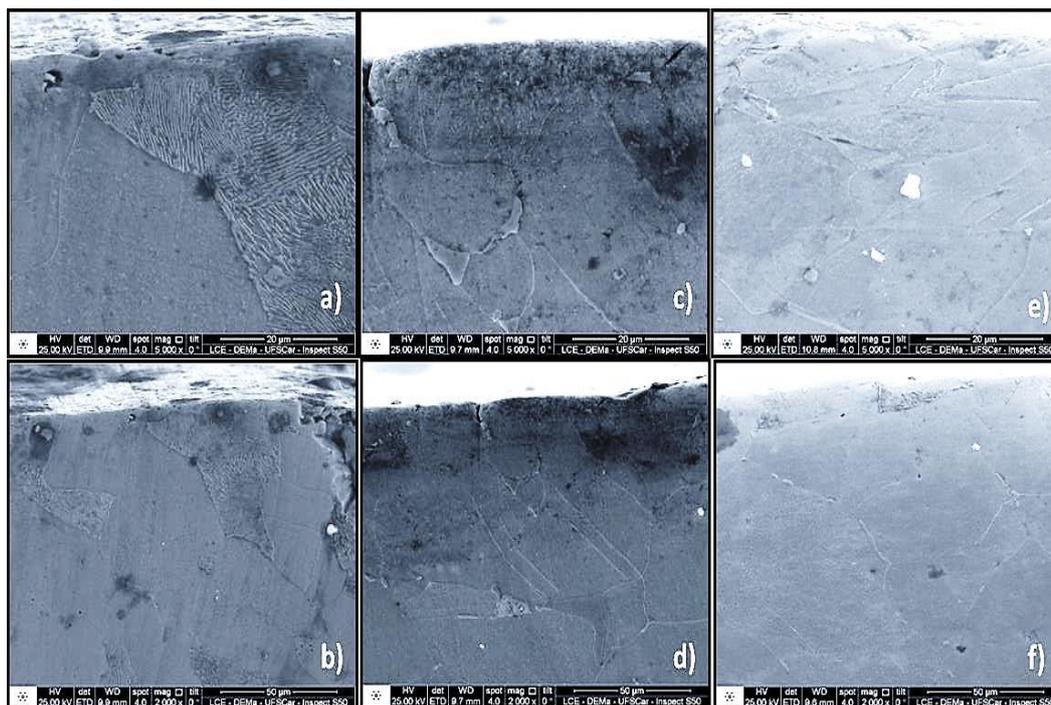


Figura 41- Micrografia por MEV do cp-800, sendo: (a)-(b) referência; (c)-(d) nitretado e (e)-(f) nitretado com pós-oxidação.

5.4.2 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi aplicada aos corpos de prova após regime de trabalho por 120 dias, nitretados com e sem pós-oxidação, em duas posições: a 200 mm da base (cp-200), que é a situação mais agressiva e a 800 mm da base (cp-800), que é a situação menos agressiva. A Figura 42 mostra o difratograma do cp-800 nitretado.

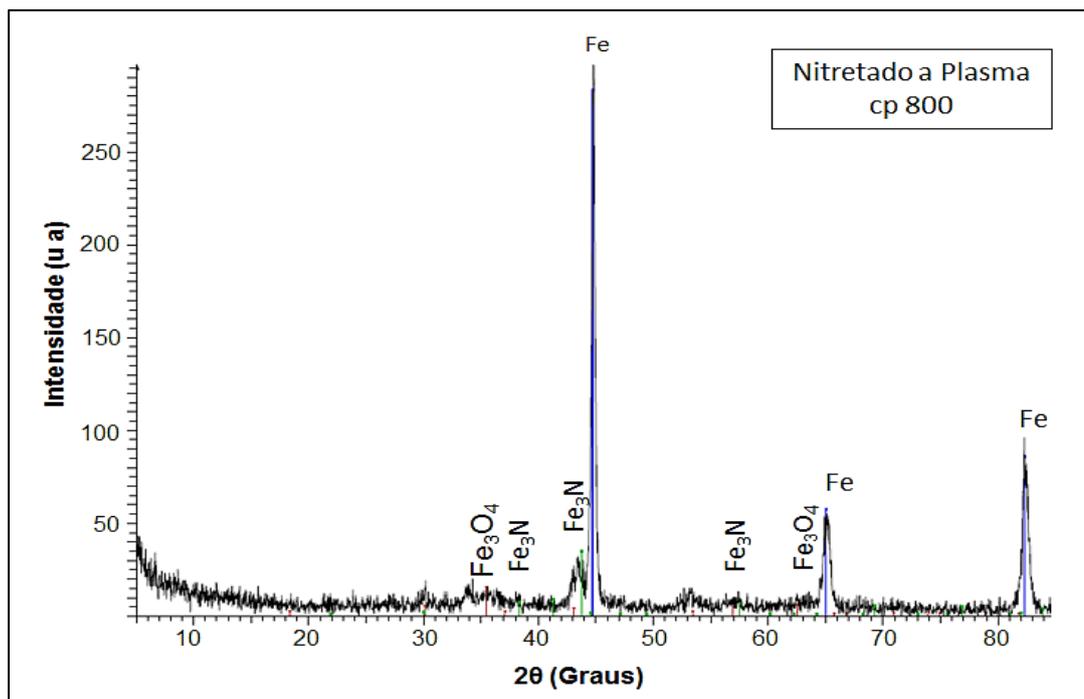


Figura 42 - Difratoograma de raios X do cp-800 nitretado.

O corpo de prova cp-800, que se refere ao pino nitretado submetido a regime de trabalho por 120 dias, ainda apresenta a fase ϵ (Fe_3N), já na posição 200 mm esta fase também se apresenta, mas numa intensidade menor (Figura 43).

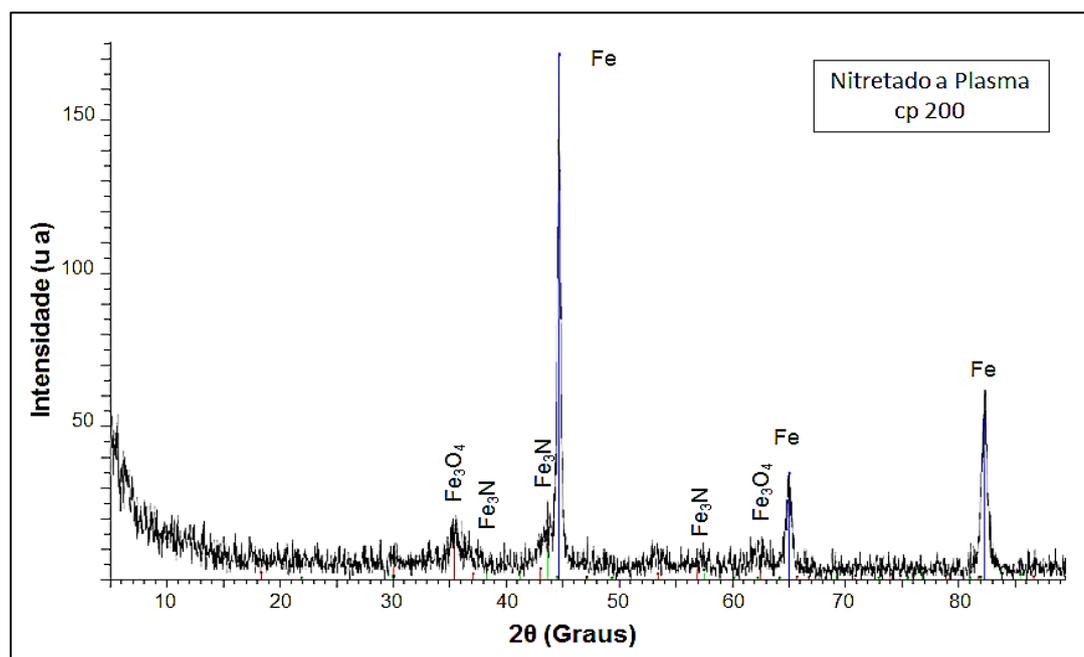


Figura 43 - Difratoograma de raios X do cp-200 nitretado

A seguir são mostrados os difratogramas de raios X para os corpos de prova nitretados com pós-oxidação, também nas posições de 800 e 200 mm, conforme Figuras 44 e 45.

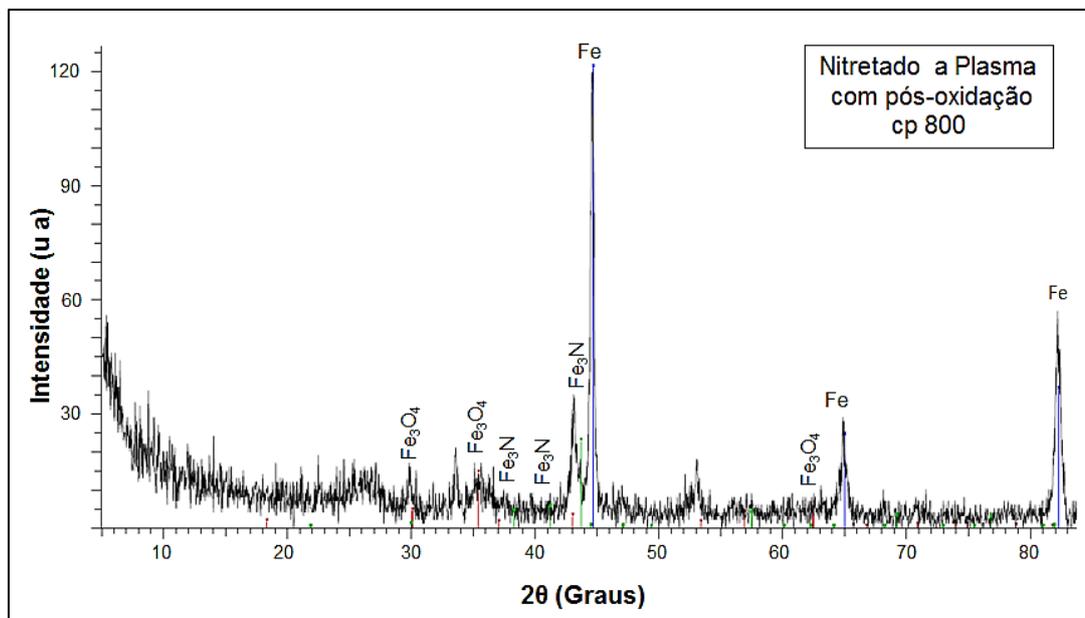


Figura 44 - Difratograma de raios X do cp-800 nitretado e pós-oxidado.

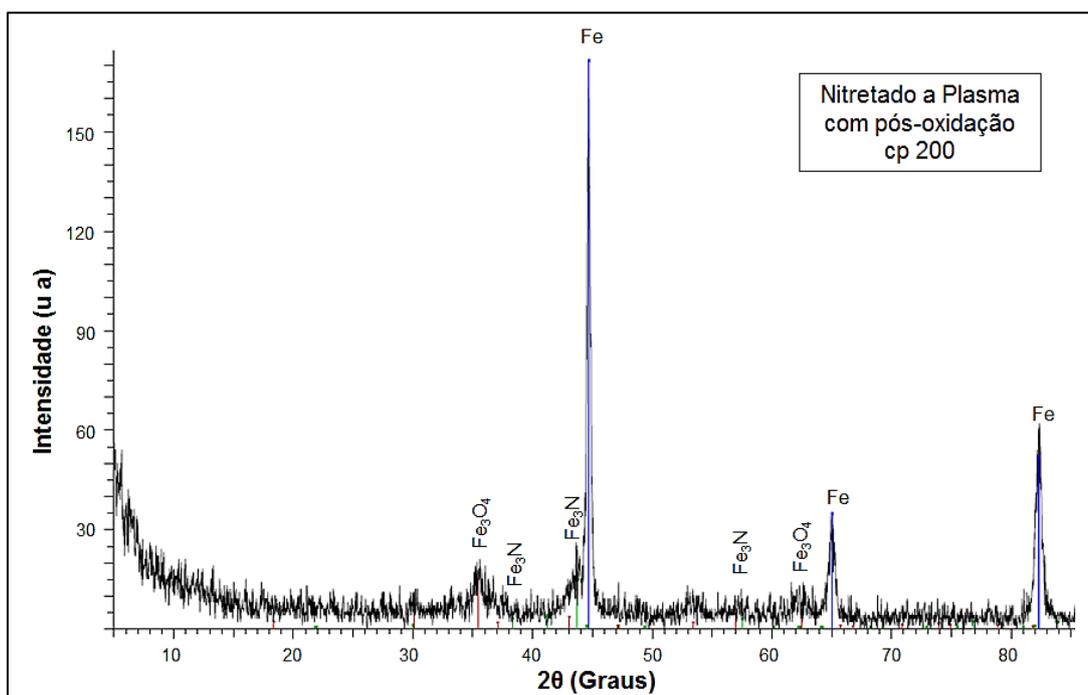


Figura 45 - Difratograma de raios X do cp-200 nitretado e pós-oxidado.

Tanto nos corpos de prova nitretados quanto nos pós-oxidados ocorreu o fato da fase ϵ (Fe_3N) se apresentar em maior intensidade na posição de 800 mm, que na posição 200 mm, que correspondem às isotermas de maiores temperaturas e conseqüentemente maior desgaste.

5.4.3 Ensaio de Microdureza

Os resultados de microdureza para os corpos de prova pós-regime de trabalho com tratamento superficial são apresentados na Figura 46.

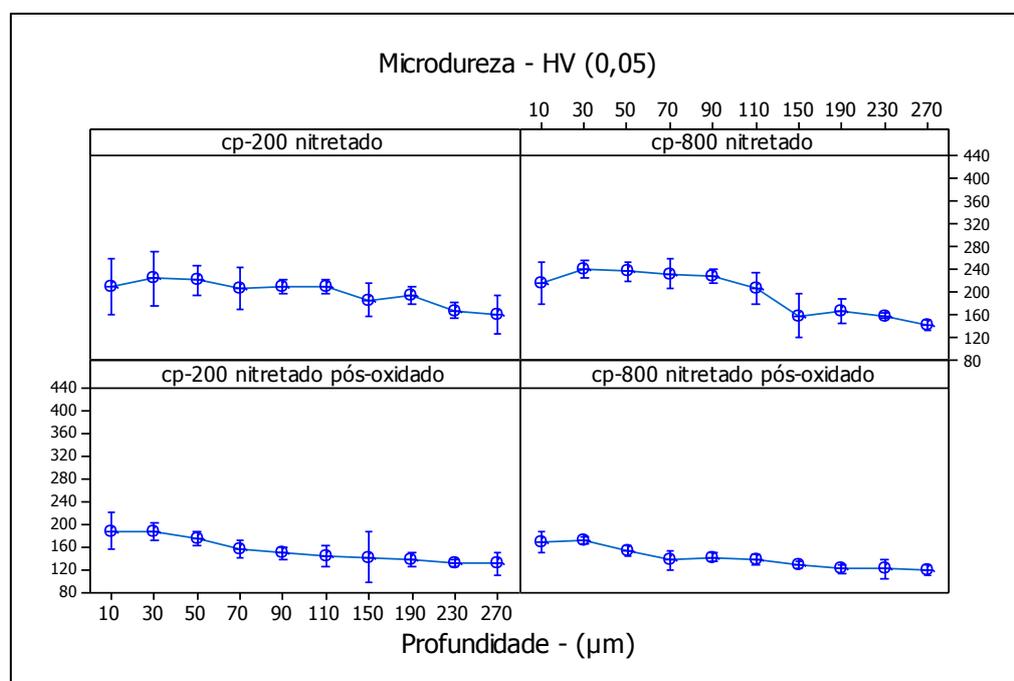


Figura 46 - Microdureza dos corpos de prova pós-regime de trabalho.

Para ambos os casos, nitretação a plasma com e sem pós-oxidação, não se repetem os valores de microdureza da camada de compostos identificados na caracterização dos tratamentos superficiais, mas são identificados valores típicos dos apresentados na camada de difusão, porém até profundidades menores, ficando evidente a redução na espessura da mesma. Considerando-se os desvios, observa-se que não houve variação significativa nas medidas de microdureza para ambos os tratamentos e regiões investigadas.

De forma geral, após o regime de trabalho num período de seis ciclos (120 dias), não se identifica mais a camada de compostos nos pinos tratados superficialmente; todavia, através das técnicas de caracterização aplicadas, identifica-se a presença de nitreto de ferro (Fe_3N) remanescente, comprovando a existência de parte da camada de difusão.

5.5 ANÁLISE DIMENSIONAL

As medidas de diâmetro e comprimento de acordo com referências já citadas na Figura 15 (Referências para medidas de diâmetro) são apresentadas nas Tabelas 3 a 6 indicando, respectivamente, os valores de medidas do comprimento e diâmetro dos pinos anódicos antes e após seis ciclos de trabalho.

Tabela 3 - Análise Dimensional do Comprimento dos Pinos Anódicos.

Análise Dimensional dos pinos anódicos - Comprimento					
Pinos/comprimento(mm)		Período - 120 dias			
		Antes		Depois	
		C1	C2	C1	C2
Nitretado pós-oxidado	A	3175	3175	3177	3168
	B	3172	3175	3174	3163
Nitretado	A	3179	3178	3172	3169
	B	3173	3179	3176	3167
Referência	A	3170	3171	3172	3161
	B	3178	3172	3165	3165
Média		3174,8		3169,1	
Desvio Padrão		3,06		4,94	

Tabela 4 - Análise Dimensional do Diâmetro dos Pinos Nitretados.

Análise Dimensional dos Pinos Nitretados (120 dias)

Pinos/diâmetro(mm)		Antes			Depois			Desgaste(mm)		
		D3	D2	D1	D3	D2	D1	D3	D2	D1
Nitretado	A	121,0	107,5	95,0	120,9	108,1	95,2	-0,100	0,600	0,200
	A	121,0	107,8	95,1	120,9	108,1	94,8	-0,100	0,300	-0,300
	A	120,4	107,3	94,7	120,8	107,6	95,1	0,400	0,300	0,400
	A	120,4	107,0	94,6	120,9	107,7	95,3	0,500	0,700	0,700
	B	121,0	108,0	95,0	120,9	108,2	95,0	-0,100	0,200	0,000
	B	121,0	108,0	94,8	120,8	108,3	94,7	-0,200	0,300	-0,100
	B	121,2	107,8	95,0	121,0	108,0	95,2	-0,200	0,200	0,200
	B	121,0	107,4	95,3	121,0	107,8	95,3	0,000	0,400	0,000
Média		120,9	107,6	94,9	120,9	108,0	95,1	0,025	0,375	0,138
Desvio Padrão		0,24	0,30	0,18	0,05	0,21	0,18	0,21	0,14	0,24

Tabela 5 - Análise Dimensional do Diâmetro dos Pinos Nitretados com Pós-oxidação.

Análise Dimensional dos Pinos Nitretados com Pós-oxidação (120 dias)

Pinos/diâmetro(mm)		Antes			Depois			Desgaste(mm)		
		D3	D2	D1	D3	D2	D1	D3	D2	D1
Nitretado pós-oxi	A	121,2	108,0	94,9	121,3	108,5	95,4	0,100	0,500	0,500
	A	121,4	108,0	94,9	121,2	108,3	95,3	-0,200	0,300	0,400
	A	121,3	107,8	95,5	121,0	108,1	95,2	-0,300	0,300	-0,300
	A	121,9	107,8	95,4	121,2	108,1	95,4	-0,700	0,300	0,000
	B	120,5	107,8	94,5	120,8	107,8	95,2	0,300	0,000	0,700
	B	121,0	107,8	94,9	120,8	107,4	94,8	-0,200	-0,400	-0,100
	B	120,5	107,9	95,8	120,7	107,4	95,8	0,200	-0,500	0,000
	B	121,0	108,0	95,9	121,0	107,7	95,4	0,000	-0,300	-0,500
Média		121,1	107,9	95,2	121,0	107,9	95,3	-0,100	0,025	0,087
Desvio Padrão		0,35	0,09	0,42	0,18	0,34	0,19	0,25	0,32	0,33

Tabela 6 – Análise Dimensional do Diâmetro dos Pinos Referência.
Análise Dimensional dos Pinos Referência (120 dias)

Pinos/diâmetro(mm)	Antes			Depois			Desgaste(mm)		
	D3	D2	D1	D3	D2	D1	D3	D2	D1
Referência	123,3	109,4	96,7	123,4	109,7	95,9	0,100	0,300	-0,800
	123,5	109,7	96,4	123,4	109,8	96,2	-0,100	0,100	-0,200
	123,9	110,9	96,7	123,4	109,7	96,0	-0,500	-1,200	-0,700
	123,8	110,4	96,9	123,5	109,6	95,9	-0,300	-0,800	-1,000
	120,6	108,9	94,9	120,9	108,0	95,6	0,300	-0,900	0,700
	120,8	108,6	94,8	121,0	108,3	95,6	0,200	-0,300	0,800
	121,0	109,6	94,7	120,8	108,1	94,1	-0,200	-1,500	-0,600
	120,5	109,8	94,5	121,0	108,5	94,0	0,500	-1,300	-0,500
Média	121,9	108,8	95,6	122,5	109,3	96,0	0,000	-0,700	-0,288
Desvio Padrão	1,26	0,89	0,37	1,04	0,54	0,11	0,28	0,55	0,54

A Figura 47 mostra um comparativo da variação do comprimento dos pinos referência e nitretados com e sem pós-oxidação, antes e após seis ciclos de trabalho.

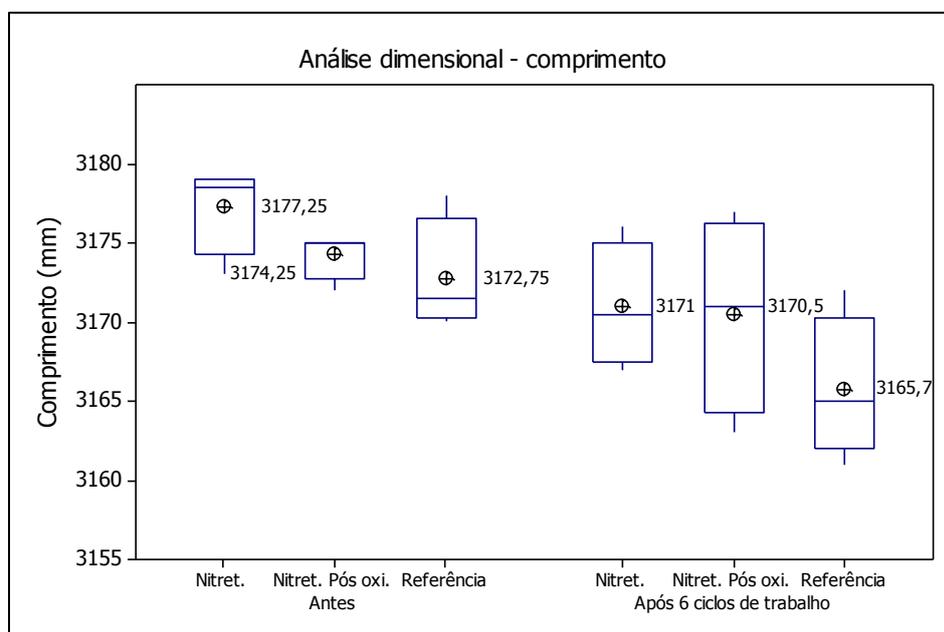


Figura 47 - Análise dimensional do comprimento dos pinos

Através das medições do comprimento antes e depois o tempo em regime de trabalho foi possível determinar a taxa de desgaste e compará-la entre os pinos nitretados e os pinos de referência, conforme mostrado na Figura 48.

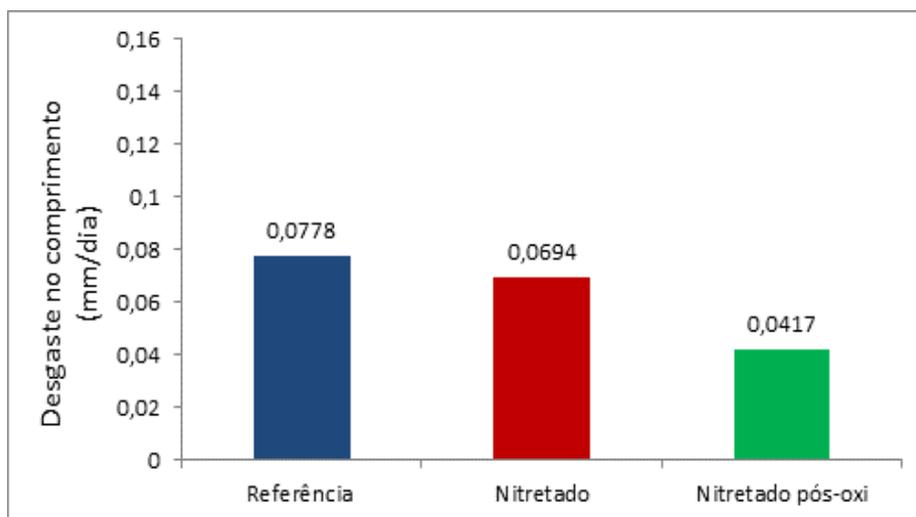


Figura 48 - Comparativo de desgaste no comprimento dos pinos anódicos.

Quando comparado ao grupo dos pinos referência, os pinos nitretados com pós-oxidação apresentam um potencial de redução de 46% na taxa de desgaste no comprimento dos pinos.

O gráfico das Figuras 49 a 51 apresentam um comparativo do desgaste ocorrido para os três referenciais de diâmetro após os seis ciclos (120 dias) de trabalho.

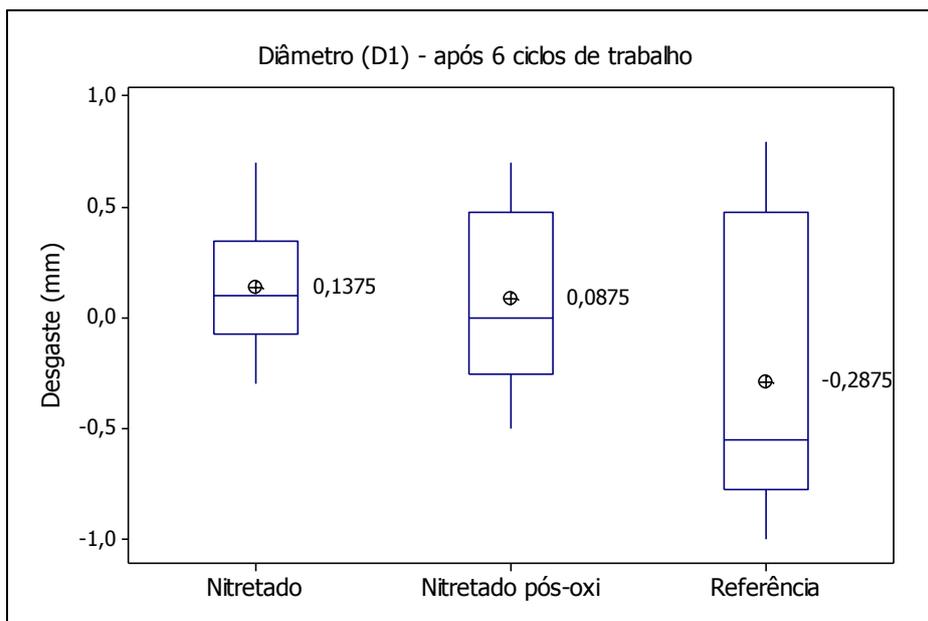


Figura 49 - Desgaste para o diâmetro D1(3010 mm).

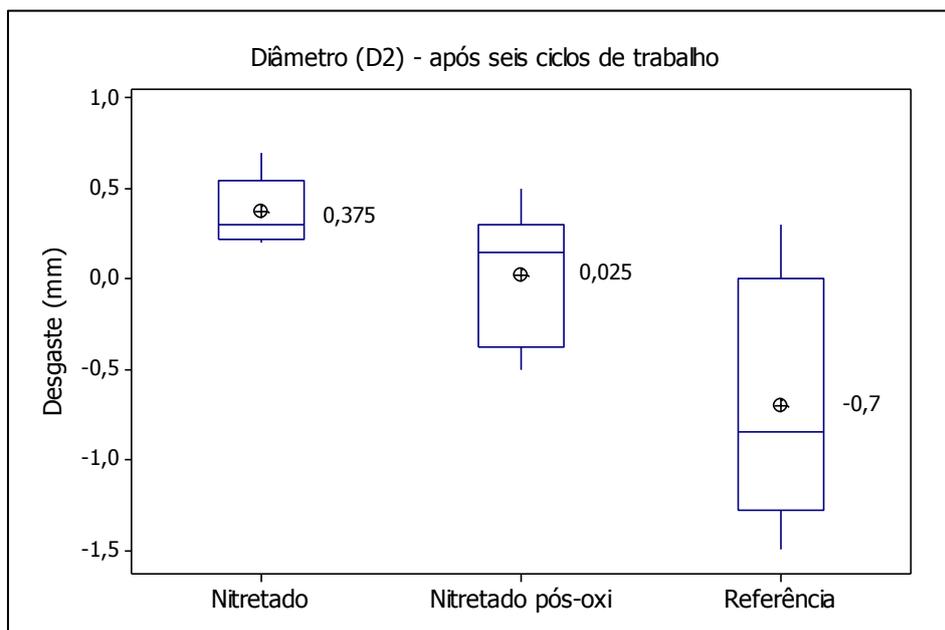


Figura 50 - Desgaste para o diâmetro D2(2710 mm).

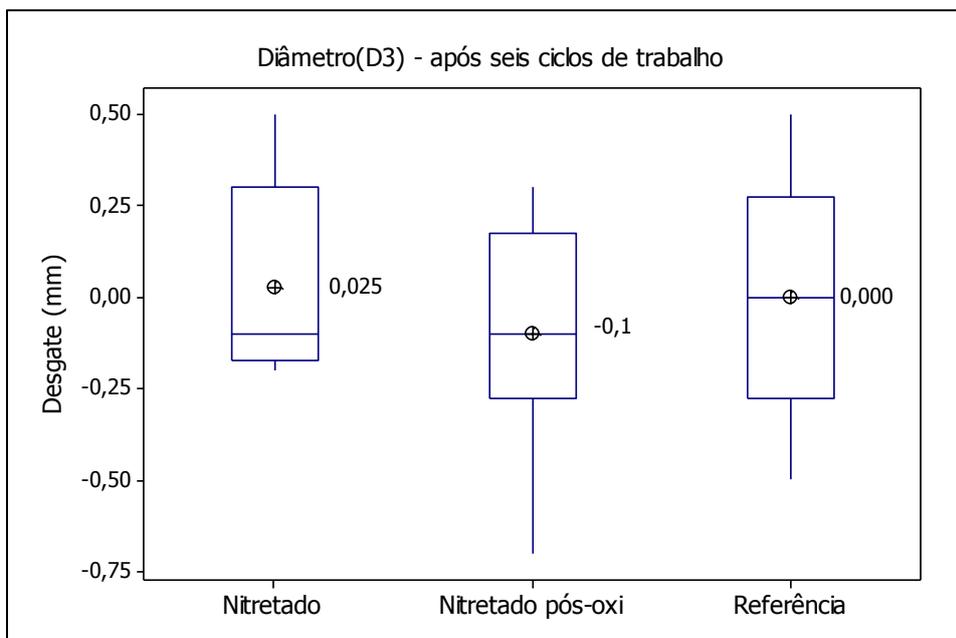


Figura 51- Desgaste para o diâmetro D3(2410 mm).

Com relação ao desgaste no diâmetro, os pinos nitretados com e sem pós-oxidação apresentam melhores resultados que os pinos referência, principalmente para o diâmetro D2(2710 mm), que é a região intermediária da parte de substituição. A Figura 52 apresenta o resumo do desgaste nos três diâmetros referenciados.

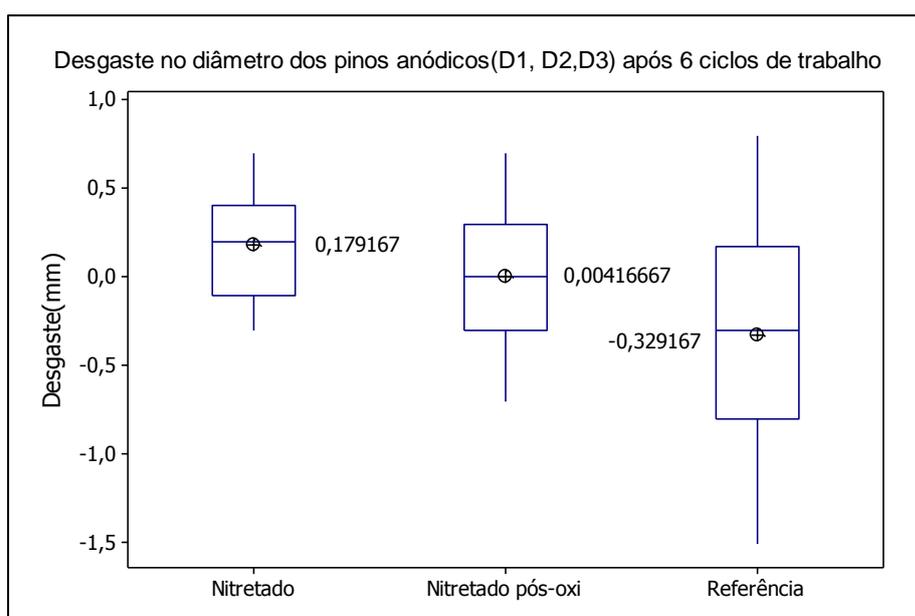


Figura 52 - Desgaste no diâmetro dos pinos após seis ciclos de trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- Foi observada uma mudança na microestrutura do pino anódico durante regime de trabalho, devido ao gradiente da temperatura, atingindo a sua parte inferior a temperatura máxima de 848°C. Esta região apresentou uma maior dureza, a qual está associada ao fato do aumento na quantidade de grãos perlíticos, com conseqüente redução da matriz ferrítica, que aumenta a resistividade elétrica do aço (WALTON, 1971).
- Através dos resultados da análise dimensional, principalmente do comprimento dos pinos, percebe-se um melhor desempenho dos pinos nitretados por plasma com pós-oxidação, quando comparados com os demais pinos do teste, sinalizando uma redução em média de 40% na taxa de desgaste em relação aos pinos referência e nitretados por plasma.

7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Estudar o desenvolvimento de um aço carbono baixa liga, com boa resistência à corrosão e que apresente boa soldabilidade ao aço carbono SAE-1020, para confecção da parte de substituição do pino anódico uma vez que as condições de trabalho dos pinos anódicos são altamente agressivas e o tratamento superficial não ter se mostrado completamente eficiente.
- Estudar a efetividade da nitretação a plasma com variações em parâmetros de processo tais como: temperatura; mistura gasosa e tempo de tratamento, objetivando-se a obtenção de uma camada de compostos monofásica com a fase ϵ (Fe_3N), que conforme citado na revisão bibliográfica desta dissertação, apresenta melhores resultados quanto à resistência a corrosão.

8 REFERÊNCIAS

AHMED, N. A. G. **Ion plating technology**. 171p New York, Wiley, 1987.

ALVES Jr., C. **Nitreção em plasma – Fundamentos e aplicações**: EDUFRRN, Natal, 2001.

ALVES Jr., C.; RODRIGUES, J.A. **Nitreção de aços assistida por plasma - variabilidade de uso para as indústrias nacionais**. Metalurgia - ABM, v.47, n 398, p.354-5, 1991.

BARBIERI, F. C. **Modificação de propriedades superficiais de ligas metálicas de Ti6Al4V por processo de interação a plasma**. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física de plasmas, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, 2001.

BERG, M.; BUDTZ-JORGENSEN, C, V.;REITZ, H.; SCHWEITZ, K. O.; CHEVALLIER, J.;KRINGHOJ, P.;BOTTIGER, J. **On plasma nitriding of steels**. Surface and Coatings Thecnoloy, 124,25-31, 2000.

BOENIG, H.V. **Plasma Science and Technology**. New York: Cornell University Press, 1982. 299p

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process**, Ed. John Wiley & Sons; New York, 1980. 406 p

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM, 1987.

CHO, K.S.; LEE, C.O. The effects of carbon on ion-nitriding. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v.102, n.2, p. 229-33, 1980.

CORDEIRO, R. C. **Nitreção Iônica por Plasma Pulsado de Aços Inoxidáveis Duplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

EDENHOFER, B. **Physical and metallurgical aspects of ion nitriding**. Heat Treatment of Metals, v. 1, 1974.

FERNANDES, F. A. P. et al. **Stainless steel property improvement by ion nitriding and nitrocarburizing**. Heat Treating Progress, v. 8, p. 41-43, 2008.

FERKEL, H. et al. **RF nitriding of severely deformed Armco iron and St2K50.** Surface & Coatings Technology, v. 173-174, p. 1164-1170, 2003.

GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H. **Introduction to aluminum electrolysis.** Aluminium Verlag, v.2, p.1-8; 127-134, 1993.

GOLANT, V.E., ZHILINSKY, A.P., SAKHAROV, I.E.. **Fundamentals of Plasma Physics.** New York: J.Wiley & Sons, 1977. 405p.

GRUN, R. ; GUNTHER H. J. **Plasma nitriding in industry – problems, new solutions, and limits.** Materials Science and Engineering. V. 140, p. 435-441, 1991.

INAL, O. T. et al. A review of plasma surface modification: process, parameter and microestrutural characterization. In: International Conference on Ion Nitriding/Carburizing, 2. Cincinnati, 1989. **Proceedings. Materials Park, ASM International, 1989.**

JINDAL, P.C. **Ion nitriding of steels.** Journal Vacuum Science and Technology, v.15, n 2, p.313-7, 1978.

JONES, C.K., MARTINS, S.W., STRUGES, D.J. e HUDIS, M. **Ion Nitriding.** Heat Treatments of Metals, London, the Metal Society (1975) 71-79.

KLEINJOHANN, K. C. **Texturização de Aço baixo Carbono SAE- 1004 via Plasma DC.** Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

LIMA, J. A. **Influência do gradiente térmico e da taxa de resfriamento na formação da camada nitretada a plasma.** Tese (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e da Terra, programa de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

MAHBOUBI, F., FATTAH, M. **Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel.** Vacuum, n. 79, p. 1-6, 2005.

METIN, E.; INAL, O.T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v.22, p. 2783-8, 1987.

O'BRIEN. M. J.; GOODMAN. D.; **Plasma (Iron) Nitriding of steel** – Published as a vol. 4 of the ASM Handbook in 1991.

PETITJEAN, L. **Etude d'une decharge electrique dans un melange azote-hydrogene pour la nitruration de surfaces metalliques**. Orsay, Universidad Paris - Sud, 1982. 153p. (Rapport L.P.198).

RIE, K.-T **Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application**. In: International conference on ion nitriding/carburizing, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989 p.45-54.

RUSET, C. **The influence of pressures on temperature uniformity on the plasma nitriding process**. Heat Treatment of Metals, v.3, p.81-4, 1991.

SEEBER, A.. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.

SHOEHT, J. L. **Plasma-aided manufacturing**. IEEE Transactiona of Plasm Science, v. 19, p. 725-733, 1991.

SIMON, Gabriel, **Aços nitretados a plasma**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995.

SOUZA, R. R. M. **Nitretação em Plasma com Gailola Catódica: Investigação do Mecanismo e Estudo comparativo com Interação em Plasma de Tensão Contínua**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.

THELNING, K.E. **Steels and its Heat Treatment**. 2nd ed. Butterworths, 450 p., 1984.

TONG, W. P. et al. **Strongly enhanced nitriding kinetics by means grains refinement**. Applied Physics Letters, v. 89, 2006.

VERMA, R. **Plasma nitriding: State -of - the – art**. Industrial Heating, p.14-8, Sept. 1985.

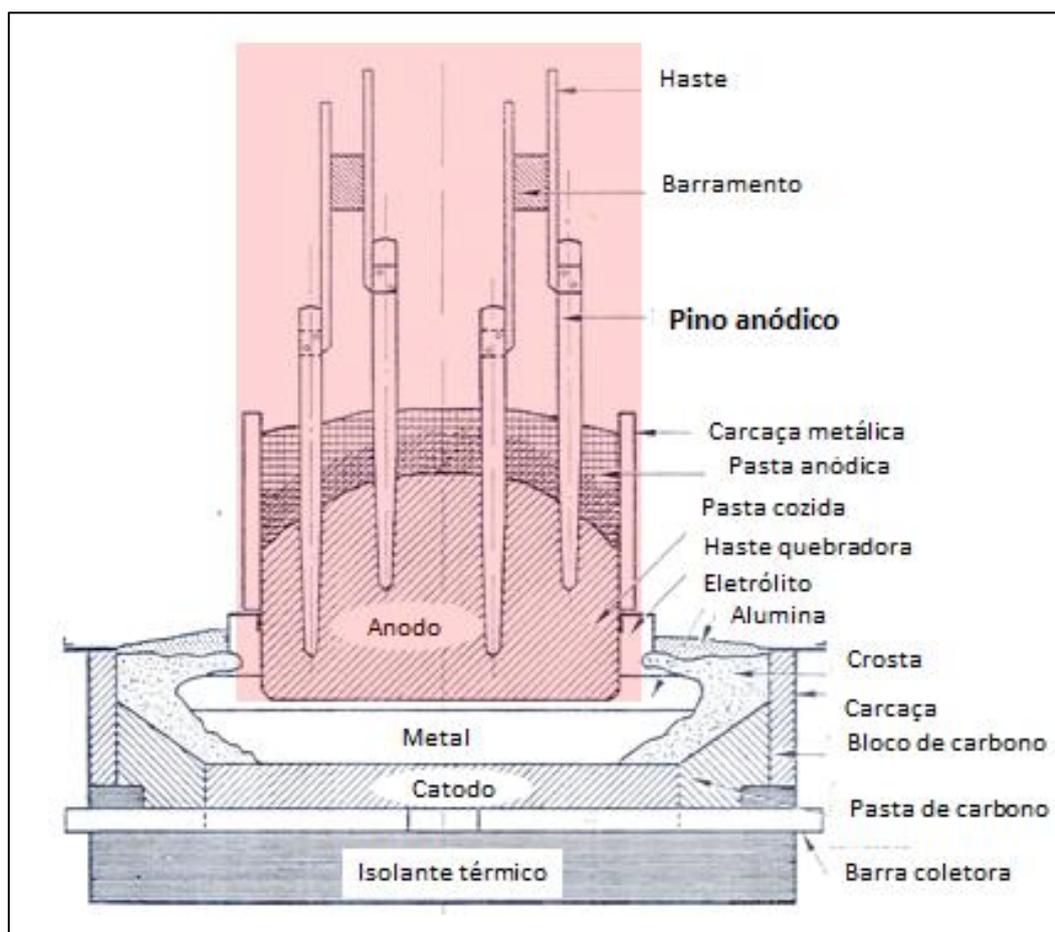
VENTO, R.P. The focus and direction of surface modification technology. In: International Congress on heat treatments of materials, 6, Chicago, 1988. **Proceedings. Metals Park, ASM International, 1988. p.29-38**.

VON ENGEL, A. **Ionized Gases**. New York: American Institute of Physics, 1965. 325p.

WALTON, C.F.,Ed. **Gray and Ductile Iron Castings Handbook**. Gray and Ductile Founder's Society, 1971.

9 APÊNDICE A - Representação esquemática de uma Cuba Eletrolítica

A figura abaixo apresenta uma representação esquemática de uma cuba eletrolítica Soderberg, onde pode ser visto o pino anódico, fazendo parte do contexto do anodo (parte superior da cuba eletrolítica em destaque).



Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica Soderberg.

Fonte: (GRJOTHEIM; KAVANDE, 1993).