



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Fissuração do Anel *I-Shaped* após Nitruração Gasosa

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

I-Shaped Ring Cracking after Gaseous Nitriding

Autor

José Miguel Baltazar Gil

Orientadores

**Professor Doutor Bruno Miguel Quelhas de Sacadura Cabral
Trindade**

Engenheiro Ricardo José Martins Camasão

Júri

	Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins
Presidente	Amaro Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
	Professor Doutor Altino de Jesus Roque Loureiro
Vogais	Professor Associado com agregação da Universidade de Coimbra
	Engenheiro Ricardo José Martins Camasão
Orientador	Engenheiro na Mahle Componentes de Motores S.A.

Colaboração Institucional

Driven by performance

Mahle, Componentes de Motores S. A.

Por motivos de confidencialidade, partes do texto ou
figuras foram ocultadas deste documento.

Coimbra, Setembro, 2016

“Para vencer, material ou imaterialmente, três coisas definíveis são precisas: saber trabalhar, aproveitar oportunidades e criar relações. O resto pertence ao elemento indefinível, mas real, a que, à falta de melhor nome, se chama sorte.”

Fernando Pessoa

Aos Meus Pais

Agradecimentos

Quero agradecer todo o apoio dado pela minha mãe, ao meu pai e irmão, por me terem apoiado durante a realização do meu percurso académico e deste trabalho. Também agradecer a toda a minha família pelo apoio prestado ao longo deste tempo.

Agradecer à Joana por todo o apoio dado ao longo deste percurso, foi de muita importância para mim.

Agradecer a todos os meus amigos de faculdade pelos momentos que me proporcionaram e pela força que me deram ao longo destes anos.

Quero agradecer ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, principalmente, as todas pessoas, professores e funcionários, que muito me ensinaram ao longo do meu percurso académico.

Agradecer à empresa Mahle Componentes de Motores S.A. por me acolherem nas suas instalações e por me fornecerem todas as ferramentas necessárias para a realização deste trabalho. Também agradecer a todos meus colegas de trabalho na Mahle por todo o apoio, orientação e companheirismo demonstrados ao longo deste trabalho.

Agradecer ao meu orientador na Mahle, o Engenheiro Ricardo Camasão por todo o apoio e orientação prestados ao longo deste trabalho.

Agradecer ao Professor Doutor Bruno Trindade pela orientação, por me elucidar nas dúvidas que tive e pelo apoio prestado.

Resumo

O objetivo deste trabalho é a análise do aparecimento de fissuração, num anel de pistão do tipo *I-Shaped*, após processo de nitruração gasosa, do aço inoxidável martensítico com 13% Peso de crómio. Foram analisadas as operações até à nitruração gasosa e estudada a sua influência no aparecimento de fissuração. O forno ████████ com estrutura tubular vertical e o programa de nitruração de dupla fase baseado no método de Carl Floe, foram analisados com a intenção de perceber o seu funcionamento. Foram, também, analisados o material utilizado no processo de fabricação do anel e o seu modo de rotura, com comportamento frágil, até ao núcleo não nitrurado, e localizações específicas ao longo da secção do anel. O comportamento dos parâmetros do forno de nitruração como a temperatura de nitruração, o potencial de nitruração, o fluxo de amoníaco e a pressão foram investigados sobre o seu efeito na microestrutura da camada nitrurada. Foi realizada uma análise à microestrutura da zona de fissuração por difração de Raios-X, por espectroscopia de energia dispersiva (EDD), no microscópio ótico e no microscópio eletrónico de varrimento. Foi, também, analisada a microdureza de várias zonas do anel, incluindo a zona fissurada.

A fissuração poderá ser resultado de gradientes térmicos relacionados com a forma da secção, com partes pontiagudas e finas, a não uniformização da temperatura ao longo do forno de nitruração e a formação de diferentes microestruturas.

Palavras-chave: Anel de Pistão, Aço Inoxidável Martensítico 13% Crómio, Perfil I-Shaped, Nitruração Gasosa, Fissuração, Camada Nitrurada

Abstract

The objective of this work is the analysis of cracking appearance, in the I-Shaped piston ring type, after the gas nitriding process in a 13% chromium martensitic stainless steel. All operations before gas nitriding were analyzed and studied regarding its influence on the cracking appearance. The vertical and tubular ████████ type of furnace and the two-stage nitriding program, based on the method Carl Floe, were analyzed regarding its operational understanding. The material used in the ring manufacturing process and its failure mode, with a brittle type of fracture in the nitrided zone and specific locations along the ring section, were also analyzed. The behavior of the nitriding furnace parameters, such as nitriding temperature, nitriding potential, ammonia flow and pressure were investigated on its effects on the microstructure of the nitrided layer. The microstructure of the cracking zone was analyzed by X-rays diffraction, by energy dispersive spectroscopy (EDS), by optical microscope and by scanning electron microscope (SEM) Was also analyzed the micro-hardness of several ring zones and near the cracked area.

Thermal gradients associated with the shape of the ring section, with sharp and thin parts, the non-uniformity of temperature throughout the nitriding furnace and the development of different microstructures in the cracked areas may be the cause of cracking.

Keywords Piston Ring, 13% Chromium Martensitic Stainless Steel, I-Shaped Profile, Gas Nitriding, Cracking, Nitriding Zone

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Empresa MAHLE	1
1.1.1. MAHLE em Portugal	2
1.2. Função dos Anéis de Pistão	3
1.3. Anel de Óleo I-Shaped.....	4
2. NITRURAÇÃO	9
2.1. Nitruração Gasosa.....	9
3. OPERAÇÕES ATÉ À NITRURAÇÃO GASOSA.....	17
3.1. Enrolamento e Corte de Bobines	17
3.2. Alívio de Tensões	23
3.3. Escovagem Interna e Externa.....	26
3.4. Montagem e Desmontagem de Expansores	26
3.5. Retificação Lateral	26
3.6. Lapidação.....	27
3.7. Lavagens	28
4. NITRURAÇÃO GASOSA NA MAHLE.....	29
4.1. Forno de Nitruração	29
4.2. Programa de Nitruração 28	32
5. FISSURAÇÃO DO ANEL I-SHAPED.....	37
5.1. Análise do Material utilizado nos Anéis I-Shaped	37
5.1.1. Análise de uma Amostra de Fita de Aço	40
5.2. Análise da Zona de Fissuração	41
6. INVESTIGAÇÃO SOBRE AS POSSÍVEIS CAUSAS DE FISSURAÇÃO.....	45
6.1. Análise dos Parâmetros da Operação de Nitruração.....	46
6.1.1. Temperatura.....	47
6.1.2. Potencial de Nitruração, Kn.....	53
6.1.3. Fluxo de Gás e Pressão	56
6.2. Microestrutura da Zona de Fissuração	57
6.2.1. Análise por Difração por Raios-X.....	57
6.2.2. Análise no Microscópio Ótico e no Microscópio Eletrónico de Varrimento	60
6.2.3. Análise da Microdureza.....	67
6.2.4. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED).....	72
7. Conclusões.....	75
7.1. Propostas Futuras	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Disposição dos diferentes tipos de anéis no pistão. a) representação da dissipação de calor da combustão através dos anéis de pistão; b) representação da retenção da pressão por parte do primeiro anel de compressão; c) representação da função do anel de controlo de óleo no controlo do filme de óleo ao longo do cilindro do motor [1].	4
Figura 1.2. Representação do tipo de anel de controlo de óleo com o perfil I-Shaped [2]. ..	4
Figura 1.3. Indicação dos locais mais suscetíveis para a fissuração no anel I-Shaped. Recorte do desenho técnico do perfil do tipo de anel I-Shaped em estudo [3].	5
Figura 1.4. Recorte do desenho técnico do tipo de anel I-Shaped em estudo [3].	6
Figura 1.5. Micrografia do perfil da secção do anel I-Shaped nitrurado, atacado com o reagente Nital 2% (Mahle Componentes de Motores S.A.).	7
Figura 1.6. Vista da secção do anel I-Shaped; 1) face de contacto; 2) lands externos, 3) faces laterais; 4) fendas de passagem do óleo; 5) canal interno (onde se coloca a mola); 6) lands internos; LN) representação esquemática da linha neutra do anel I-Shaped.	7
Figura 2.1 Esquema da secção de um componente nitrurado à base de ferro, com os vários mecanismos de formação da camada à superfície e ao longo da profundidade do componente. Adaptado [9].	12
Figura 2.2 Diagrama de fases Ferro–azoto(Fe-N). Adaptado [8].	13
Figura 2.3 Diagrama de Lehrer para o equilíbrio do sistema ferro-azoto, com a concentração de azoto em várias fases [10].	14
Figura 3.1. Esquema do enrolamento da fita de aço em bobine (MAHLE Componentes de Motores S.A.).	17
Figura 3.2. Enrolamento da fita de aço com o perfil de secção I-Shaped em bobine (MAHLE Componentes de Motores S.A.)	18
Figura 3.3. Campos de deformação criados na rede cristalina em torno de uma a) deslocação em cunha e b) de uma deslocação em parafuso.[12]	18
Figura 3.4. Campos de deformação criados na rede cristalina em torno de uma a) deslocação em cunha com a representação da introdução do plano atómico adicional, e b) de uma deslocação em parafuso. [12].	19
Figura 3.5. Deslocação em parafuso numa rede cristalina cúbica. A deslocação em parafuso é representada no desenho por uma linha [12].	19
Figura 3.6. Deslocação mista numa rede cristalina cúbica. a) representação em 3D b) representação em 2D [13].	20
Figura 3.7. Curva de tensão-deformação real [14].	21

Figura 3.8. Micrografias do anel após enrolamento e corte de bobine. a) land externo; b) land interno. Corpo de prova atacado com o reagente Villela.	22
Figura 3.9.a) esquema do corte da bobine para formar os anéis. b) Bobine de anéis já cortados na camisa de corte (MAHLE Componentes de Motores S.A).	22
Figura 3.10. Efeito do recozimento na alteração da estrutura e propriedades mecânicas de um metal deformado a frio [12].	24
Figura 3.11. Micrografias do anel após recozimento de alívio de tensões e após enrolamento e corte. a) land interno, junto à face de contato interna, após recozimento de alívio de tensões. b) land interno, junto à face de contato interna, após enrolamento e corte. Corpos de prova atacados com o reagente Villela.	24
Figura 3.12. Árvore de anéis colocada no interior do forno de alívio de tensões (MAHLE Componentes de motores S.A.).....	25
Figura 3.13. Cesto do forno de alívio de tensões carregado com arvores de anéis I-Shaped (MAHLE Componentes de motores S.A.).	25
Figura 3.14 a) Máquina de Escovagem Externa; b) Máquina de Escovagem Interna (MAHLE Componentes de Motores S.A.).....	26
Figura 3.15 Esquema da operação de retificação lateral. Área retificada a vermelho (MAHLE Componentes de Motores S.A.).....	27
Figura 3.16 Máquina de Retificação Lateral (MAHLE Componentes de Motores S.A.)...	27
Figura 3.17 Máquina de Lapidação. (a) Sem carga; (b) Em funcionamento (MAHLE Componentes de Motores S.A.).	28
Figura 3.18 Faces lapidada no anel I-Shaped, a vermelho (MAHLE Componentes de Motores S.A.).....	28
Figura 4.1 Representação do forno de nitruração 5. 1) tampa do forno; 2) turbina; 3) compartimento interno (retorta); 4) paredes externas; 5) compartimento das resistências térmicas; 6) entrada de gás no forno; 7) cesto para carga das peças; 8) turbina para entrada de ar de arrefecimento. Adaptado [redacted].....	29
Figura 4.2 a) Parte exterior do forno 5; b) Tampa e bocal do forno 5; c) Câmara de nitruração e retorta do forno 5 (MAHLE Componentes de Motores S.A.).	31
Figura 4.3 Central de controlo do forno cinco onde se encontram painel do dissociador, painel dos gases, painel elétrico e painel do computador (Mahle Componentes de Motores S.A.).	32
Figura 4.4 Medição de temperatura principal do forno ao longo de todo o processo de nitruração.	34
Figura 4.5 Medição do fluxo de gás do forno ao longo de todo o processo de nitruração.	34
Figura 4.6 Medição do potencial de nitruração do forno ao longo de todo o processo de nitruração.	36
Figura 5.1 Diagrama de fases parcial Ferro–Crómio (Fe-Cr). Linha a tracejado refere-se à composição da liga com 13% Peso Crómio. Adaptado [17].....	38

Figura 5.2 Diagrama de fases parcial do sistema Ferro–Crómio-0,6 %Peso de Carbono. Linha a tracejado refere-se à composição da liga com 13% Peso Crómio. Adaptado [17].	38
Figura 5.3 Micrografias obtidas no Microscópio Eletrónico de Varrimento da secção da fita de aço com o perfil I-Shaped (Material atacado com reagente Villela).	40
Figura 5.4 Micrografia de um anel I-Shaped fissurado no land interno, após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle componentes de Motores S.A.).	41
Figura 5.5 Micrografia de um anel I-Shaped fissurado na lateral, após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle componentes de Motores S.A.).	42
Figura 5.6 Micrografia de um anel I-Shaped fissurado no land externo, após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle componentes de Motores S.A.).	44
Figura 6.1 Gráfico da temperatura do forno de nitruração em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.	48
Figura 6.2 Gráfico das taxas de aquecimento/arrefecimento, em valore absoluto, do forno de nitruração em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.	50
Figura 6.3 Gráfico das diferenças de temperatura no arrefecimento, entra a zona 1, metade superior do forno, e a zona 2, na metade inferior do forno.	51
Figura 6.4 Gráfico do potencial de nitruração em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.	53
Figura 6.5 Gráfico do fluxo de gás em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.	56
Figura 6.6 Gráfico da pressão relativa no interior do forno em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.	57
Figura 6.7.Difractograma da amostra de anéis I-Shaped obtido em radiação de cobalto, no intervalo 2θ compreendido entre 20 e 120°, com um passo de 0,025° e 1 segundo de tempo de aquisição por passo.	58
Figura 6.8.Espessura média da camada nitrurada de anéis do AN72106.	62
Figura 6.9.Espessura média da camada branca de anéis do AN72106.	63
Figura 6.10.Efeito de canto resultante da formação de uma rede de nitretos formada pela difusão de azoto na camada nitrurada, num canto da peça afiado. Adaptado[7].	63
Figura 6.11.Micrografias dos lands internos de anéis I-Shaped fissurados após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle Componentes de Motores S.A.).	64
Figura 6.12.Micrografias dos lands externos de anéis I-Shaped após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle Componentes de Motores S.A.).	65

Figura 6.13. Micrografias obtidas no microscópio ótico de varrimento no land interno do anel I-Shaped. Estrutura com aspeto poroso detetada abaixo da camada branca. a) ampliação de 3000x; b) ampliação de 6400x. Corpo de prova não atacado.	66
Figura 6.14. Ilustração relativa à formação da camada de nitretos γ' e ϵ , durante o processo de carbo-nitruração [6]......	67
Figura 6.15. Média das medições de dureza de lotes aprovados e reprovados, ao longo do tempo, nos anéis do AN72016.	68
Figura 6.16. Locais de medição da dureza ao longo de um land interno fissurado, após nitruração (Mahle Componentes de Motores S.A.).	69
Figura 6.17. Curvas de dureza de medições realizadas ao longo da fissura na camada nitrurada até ao núcleo da peça não fissurado.....	69
Figura 6.18. Locais de medição da dureza num land interno fissurado, após nitruração (Mahle Componentes de Motores S.A.).....	70
Figura 6.19. Comparação da dureza ao longo de uma fissura, na ponta e no canal interno do land interno, perpendicularmente à superfície. Representação das indentações do microdurómetro na Figura 6.18.	71
Figura 6.20. Comparação da dureza ao longo de uma fissura, na ponta e no canal interno do land interno, perpendicularmente à superfície.	71
Figura 6.21. Relação entre os elementos ferro e azoto, nos lands interno e externo, ao longo da profundidade do anel I-Shaped.	72
Figura 6.22. Rácio entre os elementos crómio e azoto, nos lands interno e externo, ao longo da profundidade do anel I-Shaped.	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Estruturas cristalinas e intervalos de composição das fases Fe-N-C. Adaptado [6].	15
Tabela 5.1. Composição nominal do material de base. Norma MAHLE [MS065-2][18]. .	39
Tabela 5.2. Composição nominal do material antes e após nitruração. Norma MAHLE [MS065-3] [19].	40
Tabela 6.1. Características do processo dos dois lotes em estudo.....	47
Tabela 6.2. Fases Cristalinas identificadas através da base de dados do The International Centre for Difrattion Data (ICDD).	59
Tabela 6.3. Lista de picos da amostra da face lateral dos anéis I-Shaped	60

1. INTRODUÇÃO

O aparecimento de fissuração no final do processo de produção, de um determinado componente, é um problema com elevada importância e, nem sempre, de fácil resolução, para as empresas.

O problema de fissuração do tipo de anel com a forma da secção *em “I”*, em análise, surge após a operação de nitruração gasosa. No final desta operação, devido ao facto da complicada forma da secção do tipo de anel *I-Shaped*, vários anéis analisados continham fissuração. A fissuração deste tipo de anéis localiza-se, principalmente, na ponta das extremidades internas do perfil da secção, designadas por *lands* internos, ao longo do diâmetro interno do anel.

Para a resolução do problema encontrado foi analisado o processo de nitruração para o tipo de anel *I-Shaped*, o material deste anel e, também todo o processo anterior à nitruração gasosa. Assim, o objetivo principal deste estudo é entender a causa da formação de fissuras, no tipo de anéis com a forma da secção *I-Shaped*.

É, inicialmente, realizada uma pequena análise da função dos anéis de pistão, com foco especial no tipo de anel *I-Shaped*. No segundo capítulo é apresentada uma pequena introdução teórica sobre o processo de nitruração, com ênfase na nitruração gasosa. No terceiro capítulo são analisadas as operações do processo do anel *I-Shaped* até à nitruração. No quarto capítulo são analisados o forno de nitruração e o programa do forno utilizado no processo de nitruração dos anéis *I-Shaped*. No capítulo cinco é estudado o tipo de material do anel *I-Shaped*, os locais ao longo do perfil do anel suscetíveis de fissurar e o tipo de fissura encontrada. No sexto capítulo são analisadas as possíveis causas da fissuração do tipo de anel *I-Shaped*, com especial destaque nos parâmetros do forno de nitruração e na microestrutura da zona de fissuração.

1.1. Empresa MAHLE

A Empresa MAHLE foi fundada em 1920 por dois irmãos, Hermann e Ernst Mahle, em Estugarda, na Alemanha, tendo atualmente cerca de 70000 colaboradores, espalhados por várias fábricas e centros de investigação e desenvolvimento em todo o

mundo, sendo um dos 20 maiores fornecedores da indústria automóvel. O grupo MAHLE é líder no mercado dos componentes, sistemas, filtração e periféricos dos motores de combustão, contando com a vasta equipa de engenheiros e técnicos de desenvolvimento focada no aperfeiçoamento e desenvolvimento de novas tecnologias do motor de combustão interna. As principais fábricas estão localizadas na Europa, Estados Unidos da América, Japão, China, México, Brasil e Argentina. A corrente disposição geográfica possibilita o contacto mais próximo com os clientes e fornecedores, possibilitando melhores relações entre estes. A filosofia da Empresa é, desde sempre, conceber um produto com a melhor qualidade possível e com todos os requisitos exigidos pelo cliente, com o objetivo contínuo de melhoria. Desde a sua formação, a MAHLE tem vindo a inovar na conceção dos seus produtos, com a produção dos primeiros pistões perfilados, com o bloco do motor em alumínio de uma liga hipereutética na Europa, a montagem da primeira árvore de cames com lobos sinterizados, incluindo vários outros componentes dos motores de combustão interna, desenvolvidos utilizando a melhor tecnologia existente e os melhores procedimentos possíveis, também, com várias parcerias de sucesso com outras companhias, como por exemplo a Bosch. Os principais componentes produzidos pelo grupo MAHLE são: pistões, anéis de pistão, camisas, árvores de cames, bronzinas, buchas, engrenagens e filtros. Atualmente, com a aquisição do grupo Behr, passou também a produzir sistemas de refrigeração automóvel.

1.1.1. MAHLE em Portugal

A empresa MAHLE Componentes de Motores S.A., em Murte, Cantanhede, tem como área de negócio a produção de anéis de pistão, designados vulgarmente por segmentos. Esta empresa fornece muitas das marcas de automóveis mais conceituadas neste ramo, demonstrando elevados padrões de qualidade e confiança por parte dos clientes. A produção de anéis é feita recorrendo a materiais de base de elevada qualidade, como ferro fundido cinzento e o ferro fundido nodular, na gama dos ferros fundidos, a fita de aço inoxidável e de aço ao carbono. A partir destes materiais de base são produzidos todos os tipos de tipos de anéis, abrangendo os anéis de compressão, os anéis raspadores e os anéis de óleo para os motores de combustão Diesel e Otto, com uma variedade de diâmetros entre os 60 mm e 150 mm. No processo de produção dos anéis de pistão são utilizados vários tratamentos térmicos e superficiais, fazendo com que estes sejam mais resistentes

mecanicamente e estáveis a altas temperaturas, tenham melhor resistência à fadiga, menor desgaste no contacto com a camisa do pistão e uma boa resistência à corrosão e abrasão.

1.2. Função dos Anéis de Pistão

Os anéis de pistão são peças fundamentais para o bom funcionamento do motor de combustão interna. São normalmente utilizados conjuntos de três anéis por pistão, o primeiro, designado por anel de compressão, um segundo anel, de compressão, também designado por anel raspador, dependendo do tipo de aplicação, e um terceiro anel, designado por anel de controlo de óleo, tendo cada um deles diferentes características e funções. Um exemplo de um conjunto de anéis de pistão, onde está representada a sua disposição nas ranhuras do pistão encontra-se representado na Figura 1.1

Os anéis de pistão são componentes metálicos, colocados nas ranhuras dos pistões que quando colocados no cilindro do motor passam da sua forma livre para a forma circular, sendo estes autoexpansíveis, ou seja, funcionando como uma mola. Tal proporciona uma vedação móvel entre a câmara de combustão e o cárter do motor.

Resumindo, as principais funções dos anéis de pistão são:

- vedar a câmara de combustão do cárter, impedindo que os gases da combustão ou a pressão de compressão se dissipem para o cárter, aumentando a eficiência da combustão.
- transmitir o calor absorvido pela cabeça do pistão para as paredes do cilindro, que dissipam para o sistema de arrefecimento.
- controlar o filme de óleo na parede do cilindro, através do anel de óleo (como o anel *I-Shaped* abordado nesta dissertação) e do anel raspador, contribuindo assim para uma boa lubrificação, limpeza e impedindo que o óleo passe do cárter para a câmara de combustão em grandes quantidades, o que beneficia a combustão e o consumo de óleo.

Na Figura 1.1 encontram-se dispostos nas ranhuras do pistão os três tipos de anéis descritos anteriormente, com um exemplo de um conjunto de anéis, onde é apresentada a importância de cada anel na dissipação de calor resultante da combustão no topo do pistão **(a)**, a importância da retenção da pressão no primeiro anel (de compressão) criada na combustão **(b)** e a importância do anel de controlo de óleo na retenção e criação do filme de óleo **(c)**.

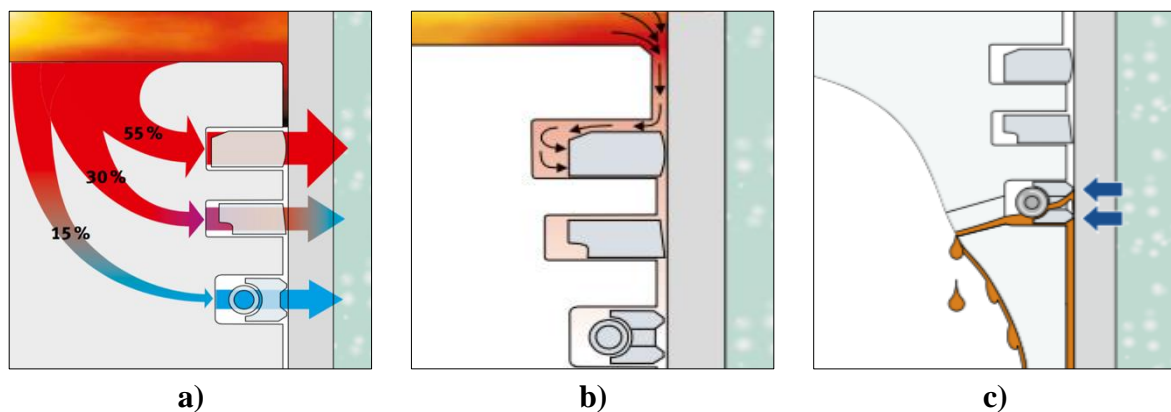


Figura 1.1. Disposição dos diferentes tipos de anéis no pistão. a) representação da dissipação de calor da combustão através dos anéis de pistão; b) representação da retenção da pressão por parte do primeiro anel de compressão; c) representação da função do anel de controlo de óleo no controlo do filme de óleo ao longo do cilindro do motor [1].

1.3. Anel de Óleo *I-Shaped*

Como descrito anteriormente, o anel de óleo tem como função controlar a espessura do filme de óleo na câmara de combustão, necessário para a lubrificação das partes em contacto, evitando, deste modo, o contacto de metal com metal e, também, controlar o volume de óleo que passa para a câmara de combustão. A sua função é essencial, uma vez que permite controlar o consumo de óleo e reduzir o atrito entre componentes, nomeadamente entre o pistão e os anéis de compressão com o cilindro no motor.

O anel abordado neste trabalho é um tipo específico de anel de controlo de óleo, designado comercialmente por anel de óleo *I-Shaped* de duas peças. Este é composto por anel e mola, tendo este a forma da secção com perfil em “I” como é possível observar na Figura 1.2.

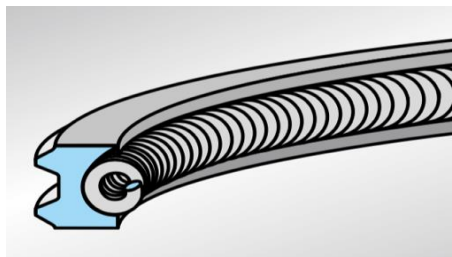


Figura 1.2. Representação do tipo de anel de controlo de óleo com o perfil *I-Shaped* [2].

O anel de óleo *I-Shaped*, com a forma da secção em “I”, é enrolado, ao contrário dos anéis de compressão e raspador, na forma circular, sendo no final do processo adicionada uma mola em aço que irá fazer com que o anel expanda sobre as paredes do cilindro,

exercendo uma determinada pressão sobre o mesmo. A mola é colocada num canal, no diâmetro interno do anel.

A face de contacto deste anel é constituída por duas extremidades pontiagudas paralelas e simétricas que estão encarregues de criar o filme de óleo nas paredes do cilindro e impedir a passagem de óleo do *cárter* para a câmara de combustão, como se pode observar na Figura 1.1 alínea c). No meio do anel, ao longo de todo o seu diâmetro, são criados entalhes, realizados pelo fabricante da fita de aço, para que o óleo circunscrito entre as duas extremidades exteriores possa circular.

Na Figura 1.4 encontra-se o desenho técnico do tipo de anel em estudo, sendo o seu nome de código o AN72106. O foco deste trabalho será principalmente baseado neste tipo de anel, uma vez que é nele que ocorre a maior percentagem de fissuração no processo produtivo.

Uma vez que a principal função deste componente é permitir um bom funcionamento do motor de combustão interna e este não poderá apresentar nenhum defeito ou condição considerados prejudiciais para a sua função. A fissuração, tema principal desta dissertação, é considerada um defeito de extrema importância neste tipo de componente, pois pode levar à fratura inesperada do mesmo, reduzindo o seu tempo de vida e inviabilizando a sua utilização.

Na Figura 1.3, está representado o desenho técnico, ampliado, do perfil do anel *I-Shaped* em estudo, com a indicação das zonas mais suscetíveis de fissurar.

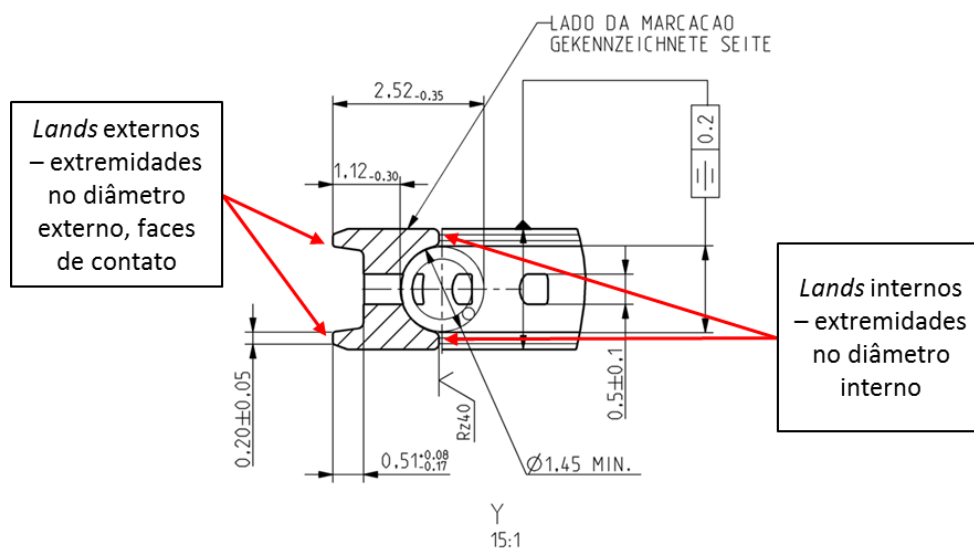


Figura 1.3. Indicação dos locais mais suscetíveis para a fissuração no anel *I-Shaped*. Recorte do desenho técnico do perfil do tipo de anel *I-Shaped* em estudo [3].

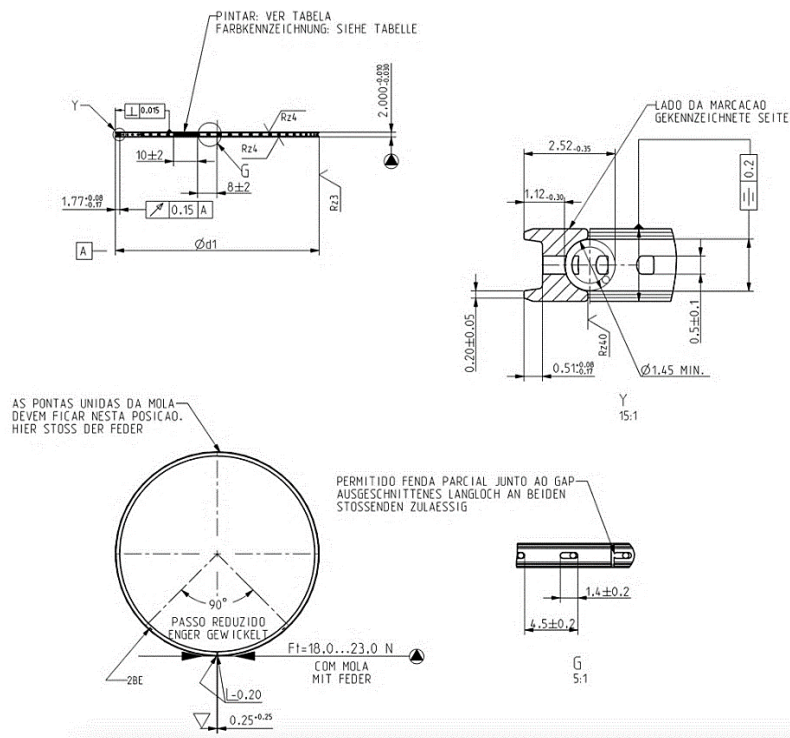


Figura 1.4. Recorte do desenho técnico do tipo de anel *I-Shaped* em estudo [3].

A fissuração encontrada, no tipo de anel acima referido após nitruração gasosa, é considerada um defeito grave, levando à reprovação do lote após esta operação. Este fenómeno ocorre predominantemente nas extremidades do seu diâmetro interno, designadas por *lands* internos, uma das zonas mais pontiagudas e finas do anel. A fissura normalmente encontrada prolonga-se na longitudinal do anel, podendo esta propagar-se na totalidade do seu diâmetro.

Na Figura 1.5 é apresentada uma micrografia com o corte do perfil da secção do anel *I-Shaped*, tendo sido o corpo de prova atacado com o reagente *Nital 2%*, para evidenciar a camada nitrurada e a camada branca, formada após o processo de nitruração gasosa realizado na Mahle.

Como é possível verificar na Figura 1.5 a parte do perfil da secção que se encontra fissurada situa-se desde a superfície da peça até à zona não nitrurada, ou seja, o seu núcleo, zona da peça com menor dureza e maior ductilidade, travando e atrasando, assim, o progresso da fissura. A forma da secção bastante irregular e angulosa torna este anel *I-Shaped* frágil, principalmente nas suas partes mais pontiagudas, após o seu endurecimento superficial realizado através do tratamento termoquímico por nitruração gasosa.

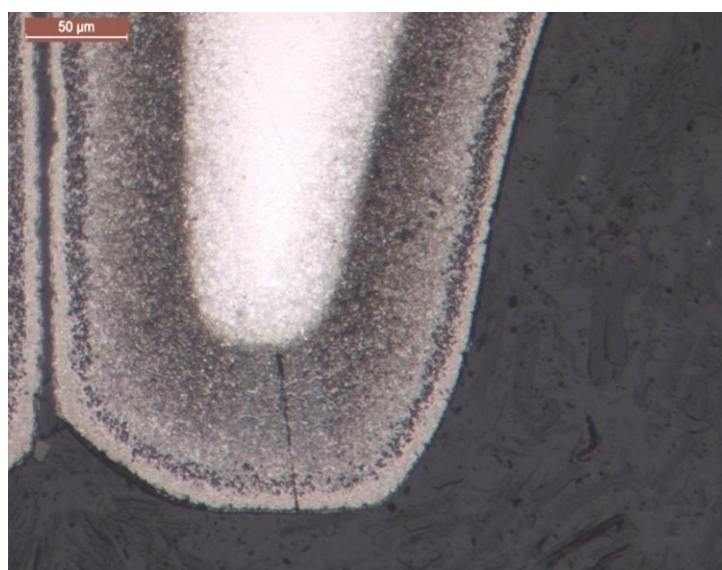


Figura 1.5. Micrografia do perfil da secção do anel I-Shaped niturado, atacado com o reagente *Nital 2%* (Mahle Componentes de Motores S.A.).

Na Figura 1.6 é apresentada a imagem do perfil do anel *I-Shaped*, com a indicação das faces e zonas do anel. As faces de contato do anel, no ponto (1), situam-se na ponta dos dois *lands* externos, ponto (2). Apesar da simetria do anel em relação ao eixo z, na Figura 1.6, para distinguir as duas faces laterais do anel quando este é colocado no corpo de prova, estas são distinguidas como lateral inferior, a face à esquerda e lateral superior a face à direita do centro do anel ponto (3). Os entalhes para a passagem de óleo durante o funcionamento do anel estão representados no ponto 4. O canal interno, local onde é colocada a mola de expansão do anel, está representado no ponto 5. Os dois *lands* internos do anel, localizados na face interior do anel, estão representados no ponto 6.

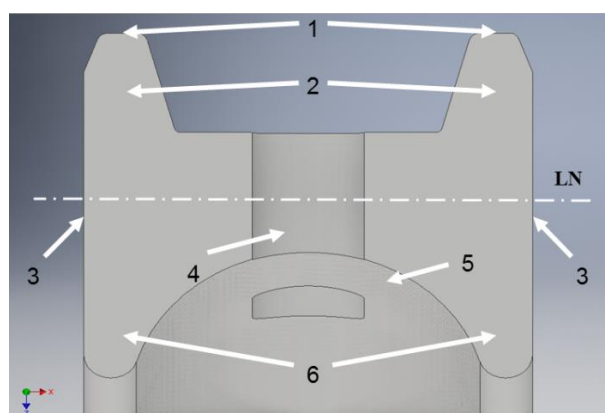


Figura 1.6. Vista da secção do anel I-Shaped; 1) face de contacto; 2) *lands* externos, 3) faces laterais; 4) fendas de passagem do óleo; 5) canal interno (onde se coloca a mola); 6) *lands* internos; LN) representação esquemática da linha neutra do anel *I-Shaped*.

2. NITRURAÇÃO

O processo de nitruração é considerado um tipo de tratamento termoquímico que consiste na difusão de azoto (N) no estado atômico, na superfície de um qualquer componente à base de ferro, levando ao seu endurecimento superficial. Este tipo de tratamento melhora o desempenho dos componentes, no que respeita à fadiga, desgaste, propriedades tribológicas e corrosão atmosférica [4-5]. Existem diferentes métodos para a introdução na superfície de azoto no estado atômico [6]:

- Misturas gasosas, designada por nitruração gasosa
- Banhos de sal, designada por nitruração em banho
- Ionização de gases, designada por nitruração por plasma

Nesta dissertação, será apenas abordado o método de nitruração gasosa, visto que é o processo utilizado na Mahle Componentes de Motores S.A.

2.1. Nitruração Gasosa

O processo de nitruração gasosa é hoje em dia um processo amplamente utilizado na indústria. A sua história com mais de um século de investigação e desenvolvimento faz com que este processo tenha um importante papel numa vasta gama de produtos industriais à escala mundial.

Os primeiros impulsionadores do processo de nitruração gasosa foram A. Machlet, nos Estados Unidos da América, e A. Fry, na Alemanha. Estes descobriram as vantagens de introduzir na superfície de um componente, de ferro puro ou de uma liga à base de ferro, azoto molecular por difusão a partir da sua superfície [7].

A grande vantagem do processo de nitruração é que este não envolve a mudança de fase de ferrite para austenite, ou de austenite para martensite. Deste modo, o aço mantém-se na sua fase inicial ao longo de todo o processo. Assim, não se verifica mudança no tamanho molecular, nem dimensional. Apenas se verifica um pequeno crescimento devido ao aumento de volume provocado pela difusão de azoto no interior da rede cristalina do material. A distorção resultante deste tratamento termoquímico é induzida pela libertação

de tensões residuais internas, superficiais, resultantes do aquecimento no processo, provocando movimento na forma de torção ou flexão [7]. Outra vantagem deste processo é que permite um controlo muito preciso das condições termodinâmicas, mesmo que apenas em laboratório [6].

O processo de nitruração gasosa envolve a introdução de azoto nascente, isto é, no estado atómico, dissociado a partir de uma atmosfera composta de amoníaco (NH_3) e hidrogénio (H_2), este já resultante do resultado da dissociação do amoníaco. Este processo ocorre normalmente entre os 500°C e os 590°C e, dependendo da atmosfera que rodeia os componentes a nitrurar, uma camada nitrurada é formada, podendo esta ser subdividida duas camadas [6]:

- A camada composta, geralmente designada por camada branca, uma vez que este tipo de camada quando atacada com o reagente nital, não reage e apresenta uma tonalidade branca, diferente de toda a camada nitrurada sobre a ação do mesmo reagente. Esta camada é largamente formada por nitretos de ferro, como $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-z}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-z}$, exibidos no diagrama de fases ferro-azoto da Figura 2.2.
- A zona de difusão obtém, geralmente, uma espessura até 10 vezes superior à camada branca. Nesta, no caso do ferro no estado puro, após nitruração e arrefecimento lento ou, após têmpera seguida de envelhecimento, o azoto dissolvido à temperatura de nitruração precipita como nitretos de ferro na zona de difusão. No caso do aço contendo elementos de liga com afinidade para o azoto, como o alumínio e o crómio, nesta são formados nitretos de elementos de liga, além dos nitretos de ferro.

A nova camada nitrurada formada na superfície de um qualquer componente, obtém uma melhoria nas suas propriedades mecânicas devido sobretudo ao aumento da sua dureza, das suas tensões internas e da nova composição química, resultante do processo.

O processo de nitruração numa mistura de gases de $\text{NH}_3\text{-H}_2$ pode ser concebido como um conjunto das três equações seguintes [6]:



Em que $[N]$, na equação (2.1), representa elemento azoto no estado atómico, dissolvido no substrato metálico, Me.



Assim, o amoníaco no estado gasoso após a ocorrência do equilíbrio local à superfície do substrato Me, na equação(2.2), permite a criação do equilíbrio, representado na equação (2.3):



Assim, a fugacidade do gás N_2 , f_{N_2} , em equilíbrio com o substrato Me, presente nas equações (2.1) e (2.2) pode ser calculado a partir da equação (2.2) [8]:

$$f_{N_2}^{1/2} = K^{(2)} p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2} \quad (2.4)$$

Onde $p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$ resulta do equilíbrio na equação (2.3) e $K^{(2)}$ é a constante de equilíbrio para a equação (2.2). O equilíbrio termodinâmico entre o elemento ferro, Fe, e a mistura de gases amoníaco e hidrogénio, NH_3 - H_2 , requer que os potenciais químicos do azoto, N_2 , em gás e na fase sólida sejam iguais. Assim, a atividade do azoto no sólido, a_N , na interface sólido/gás é dado pela equação (2.5) [8]:

$$\begin{aligned} a_N &= f_{N_2}^{1/2} (p_{N_2}^0)^{1/2} \\ &= (p_{N_2}^0)^{-1/2} K^{(2)} (p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}) = (p_{N_2}^0)^{-1/2} K^{(2)} r_N \end{aligned} \quad (2.5)$$

Em que p_{NH_3} , é a pressão parcial do amoníaco, p_{H_2} a pressão parcial do hidrogénio, p^0 a pressão parcial do azoto, tomada como pressão de referência para todos os gases e, igual à pressão atmosférica, e, por fim, r_N , representado na equação (2.6), é o potencial de nitruração, designado neste documento por Kn, que estabelece ligação com a atividade e o potencial químico do azoto, não tendo em conta a pressão total da mistura de gases NH_3 - H_2 :

$$r_N = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2} \quad (2.6)$$

Tendo em atenção o estabelecimento do equilíbrio, representado pela equação (2.3), à superfície da peça/anel, as moléculas de amoníaco são adsorvidas e dissociam-se, sendo o hidrogénio removido. Esta reação leva à adsorção de átomos de azoto à superfície da peça/anel, N_{ads} , promovidos pela equação (2.7) [6]:



Após a reação anterior, dois caminhos podem ser seguidos pelos átomos de azoto, primeiro, e essencial para a formação da camada nitrurada, a absorção dos átomos de azoto à superfície, $[N]$, representada na equação (2.8):



Ou, em segundo os átomos de azoto adsorvidos podem recombinar-se e formar azoto molecular, N_2 , gás inerte no processo de nitruração. A reação anteriormente descrita está representada na equação (2.9):



Na imagem da Figura 2.1 está representado o mecanismo de crescimento da camada nitrurada, como descrito anteriormente.

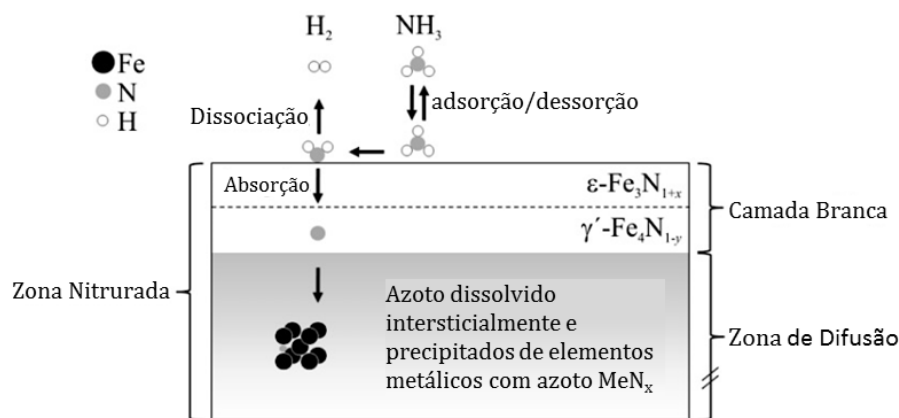


Figura 2.1 Esquema da secção de um componente nitrurado à base de ferro, com os vários mecanismos de formação da camada à superfície e ao longo da profundidade do componente. Adaptado [9].

Deste modo, para que o equilíbrio local na interface gás-sólido seja estabelecido, as seguintes condições devem de ser cumpridas [6]: a dissolução do azoto atómico apenas pode ocorrer segundo a equação (2.8); A difusão de azoto dissolvido da superfície para maiores profundidades é negligenciável; o equilíbrio, segundo a equação (2.8) é estabelecido, uma vez que a taxa de introdução do azoto, segundo a equação (2.8), ocorre a velocidades superiores em relação às correspondentes com as reações nas equações (2.7) e (2.9); o equilíbrio segundo a equação (2.7) é estabelecido.

O diagrama de fases Fe-N, ilustrado na Figura 2.2, representa o equilíbrio entre Fe e misturas $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ou, de um modo geral, este diagrama representa o equilíbrio entre o Fe e um meio com potencial químico de azoto bastante variável. Tal equilíbrio só poderá ocorrer na interface entre o ferro e o meio anteriormente descrito [8]. Deste modo, no diagrama de fases Fe-N, a uma certa temperatura, uma fase unitária representa o equilíbrio numa vasta gama de atmosferas de nitruração com valor do potencial de nitruração variável [6].

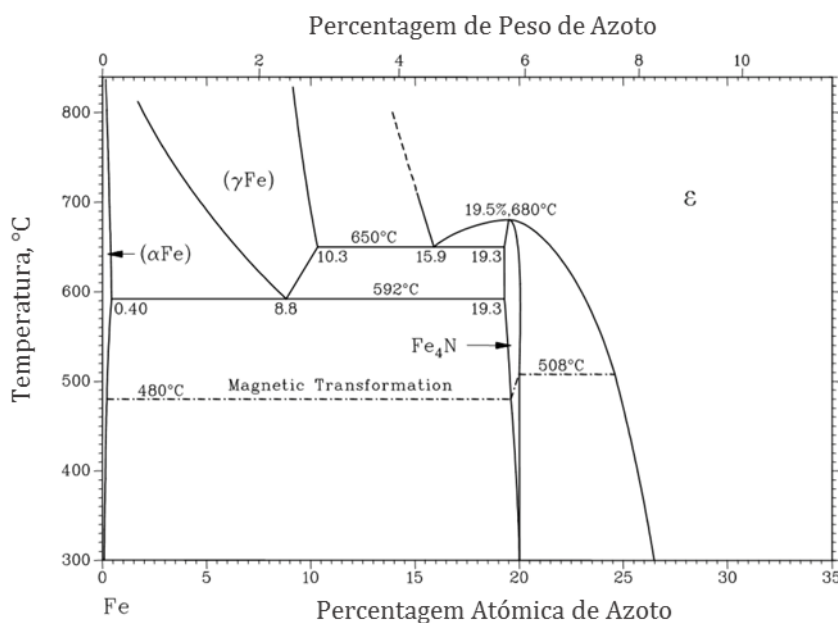


Figura 2.2 Diagrama de fases Ferro-azoto(Fe-N). Adaptado [8].

Assim, as fases presentes no diagrama de fases da Figura 2.2 podem ser representadas num diagrama de fases de equilíbrio construído com a temperatura em função do potencial de nitruração. Este é conhecido pelo diagrama de Lehrer, apresentado no gráfico da Figura 2.3. Uma fase que represente duas fases no diagrama de fases Fe-N, a uma certa

temperatura, representa o equilíbrio de uma atmosfera de nitruração de uma única fase, com um valor específico do potencial de nitruração [6].

Isto deve-se ao facto de que, a cada temperatura, o potencial de nitruração ou o potencial químico do azoto são os mesmos para as regiões de duas fases do diagrama Fe-N “normal”, em equilíbrio. Deste modo, uma região no diagrama de fases Fe-N “normal” é representada no diagrama de Lehrer por uma linha [6].

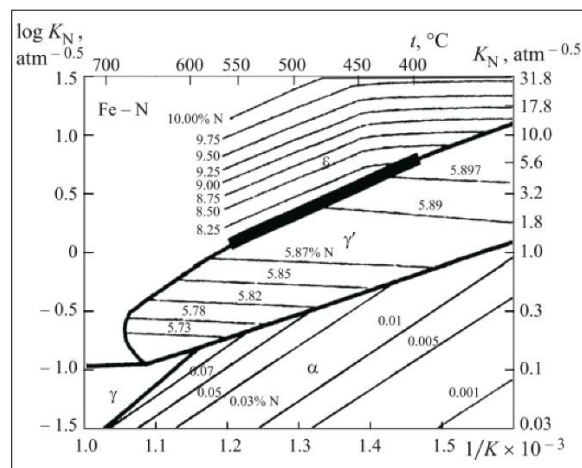


Figura 2.3 Diagrama de Lehrer para o equilíbrio do sistema ferro-azoto, com a concentração de azoto em várias fases [10].

As fronteiras de fases tanto no diagrama de fases como no diagrama de Lehrer indicam o equilíbrio entre as correspondentes fases sólidas e a mistura de gás $\text{NH}_3\text{-H}_2$. Nestas fronteiras, os potenciais de nitruração são iguais para as fases sólidas no equilíbrio. Portanto, a dependência do potencial de nitruração na composição é diferente para cada fase Fe-N, no diagrama “normal” [8].

As principais fases formadas durante o processo de nitruração, já referidas, estão dispostas na Tabela 2.1, onde é incluído o tipo de estrutura, a percentagem atômica de azoto e a percentagem atômica de carbono para cada fase.

Tabela 2.1. Estruturas cristalinas e intervalos de composição das fases Fe-N-C. Adaptado [6].

Fase	Estrutura cristalina	% atômica de Azoto	% atômica de carbono
α -Fe[N,C]	CCC com N e C desordenados em interstícios octaédricos	<0,4	<0,1
γ' -Fe ₄ N _{1-x}	CFC de Fe com N ordenado em interstícios octaédricos	19,4-20	<0,7
ε -Fe ₃ N _{1+y}	HC de Fe com N ordenado em interstícios octaédricos	15-33	<8

No processo de nitruração gasosa do ferro, a primeira fase a desenvolver-se à superfície é γ' -Fe₄N_{1-x}, que nucleia após a matriz ferrítica atingir o seu limite máximo de solubilidade na região adjacente à superfície. O tempo de incubação para a nucleação do nitreto de ferro γ' depende da competição entre os fluxos de azoto de átomos de azoto adsorvidos à superfície, representados pela equação (2.7), e o fluxo de azoto de átomos que abandona a superfície, representados pela equação (2.9). Após saturação da camada de nitretos de ferro γ' , no topo desta camada forma-se a camada de nitretos de ferro ε [11].

Considerando uma placa de comprimento e largura infinitos, espessura finita (L) e uniforme, a distribuição inicial de azoto (C_0), o fluxo de azoto atômico associados com a reação de dissociação de amoníaco à superfície (J_{diss}), a dessorção de azoto molecular pela superfície, (J_{des}), e a difusão no estado sólido para o interior da superfície, (J_{dif}), fluxos dados pelas seguintes equações (2.10), (2.11), (2.13), respetivamente [11]:

$$J_{diss} = k(C_{eq} - C_S) \quad (2.10)$$

$$J_{des} = -k_2 \cdot \frac{K_S \cdot C_S^2}{1 + K_S \cdot C_S} \quad (2.11)$$

$$J_{dif} = J|_{z=0} = -D_N^\alpha \frac{\partial C_N}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (2.12)$$

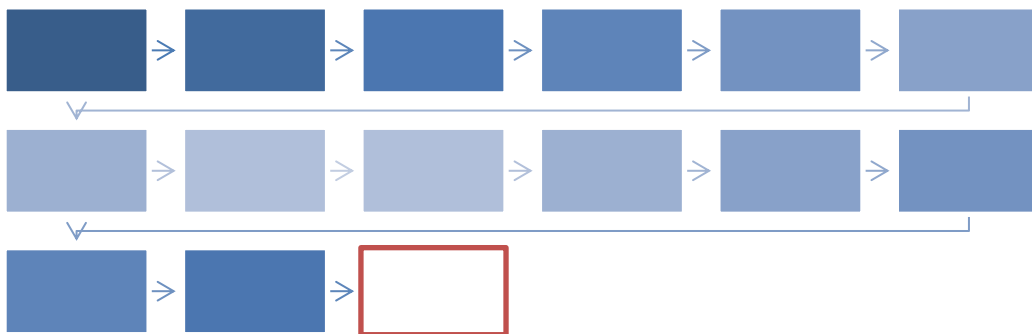
Onde k é a constante da taxa de reação para a dissociação do amoníaco, C_{eq} é a concentração de azoto no ferro- α para o equilíbrio na fase gasosa, C_S é a concentração atual de azoto no estado sólido na superfície adjacente, k_2 é a constante da taxa de formação de azoto molecular, K_S é a constante de equilíbrio da segregação de átomos de azoto à superfície

da peça e $z = 0$, indica a posição à superfície. Deste modo é possível para obter a distribuição de azoto como função do tempo d nitruração, pela segunda lei de Fick, na equação (2.13) [11]:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = -D_N^{\alpha} \frac{\partial^2 C_N}{\partial z^2} \quad (2.13)$$

3. OPERAÇÕES ATÉ À NITRURAÇÃO GASOSA

Na Mahle, todos os processos de fabricação dos anéis *I-Shaped* submetidos ao tratamento de endurecimento termoquímico por nitruração gasosa, são divididos em duas fases: antes da nitruração gasosa e após nitruração gasosa. Portanto, até à nitruração gasosa, pela ordem a seguir apresentada, são realizadas 14 operações: enrolamento em bobines, corte de bobines, lavagem, alívio de tensões, escovagem interna, montagem de expansores, retificação lateral, lavagem, desmontagem de expansores, lapidação, lavagem, escovagem externa, lavagem e nitruração gasosa. Nos seguintes subcapítulos é apresentada uma pequena explicação de cada operação e qual a sua influência no processo de nitruração gasosa.



3.1. Enrolamento e Corte de Bobines

O processo de enrolamento envolve muita precisão, uma vez que este define a forma final do anel. O anel *I-Shaped*, ao contrário dos outros tipos de anéis, é enrolado na forma circular

Este processo começa com o enrolamento da fita de aço, já com o perfil em “I”, em bobine, como demonstrado na Figura 3.1.

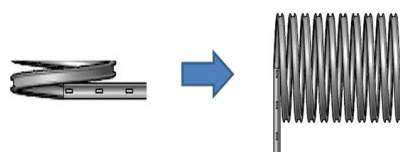


Figura 3.1. Esquema do enrolamento da fita de aço em bobine (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

A plasticidade induzida no anel é prevista, de modo a que depois de formada a sua abertura livre (na operação de corte de bobines) não sofra retorno elástico excessivo. Na Figura 3.2 é representado o enrolamento da fita de aço em bobine.

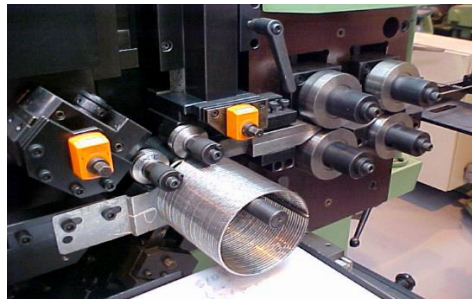


Figura 3.2. Enrolamento da fita de aço com o perfil de secção *I-Shaped* em bobine (MAHLE Componentes de Motores S.A.)

Pode constatar-se que, após o enrolamento, a parte interior do anel, isto é, a partir da sua linha neutra, representada na Figura 1.6, até à superfície interior, sofre tensões de compressão. Ao contrário, a partir da linha neutra e até à superfície exterior, ou seja, até à face de contacto, o anel é submetido a tensões de tração. Os campos de deformação a que a rede cristalina está sujeita estão representados na Figura 3.3, onde se encontram ilustrados os campos de deformação (a) em cunha (deformação criada no enrolamento) e (b) em parafuso (deformação que poderá ser provocada durante a formação de bobines, mas em pequena percentagem). A combinação dos dois tipos de deslocações origina as denominadas deslocações mistas. Na operação de enrolamento são criados defeitos lineares ou deslocações, defeitos que originam uma distorção da rede centrada em torno de uma linha. O deslocamento dos átomos em torno da deslocação é designado por vetor de escorregamento ou vetor de *Burgers*, \mathbf{b} , indicado na equação (3.1). Este é perpendicular à linha da deslocação em cunha, representada na Figura 3.3 (a) e na Figura 3.4 (a)[12].

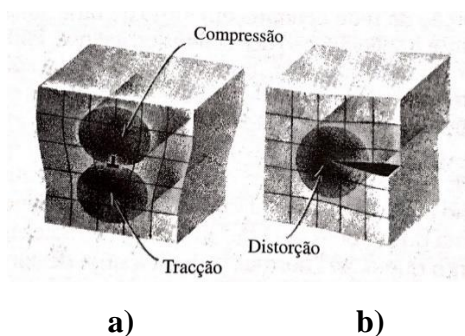


Figura 3.3. Campos de deformação criados na rede cristalina em torno de uma **a)** deslocação em cunha e **b)** de uma deslocação em parafuso.[12]

Como representado na Figura 3.3 a), poderá criar-se uma deslocação em cunha num cristal, por inserção de um semiplano atômico adicional (ou extra, como descrito na Figura 3.4 a)). Assim, segundo W. Smith [12], as deslocações são defeitos de não-equilíbrio e armazenam energia na região distorcida da rede cristalina, em torno da deslocação. Portanto, e como já abordado anteriormente neste subcapítulo, na deslocação em cunha existe uma região em compressão, do lado em que o semiplano adicional se encontra, e uma região em tração abaixo do semiplano atômico adicional, como representado na Figura 3.3. Na Figura 3.7 encontra-se representado o gráfico da curva real teórica de tensão-deformação a que o material em estudo está sujeito após enrolamento.

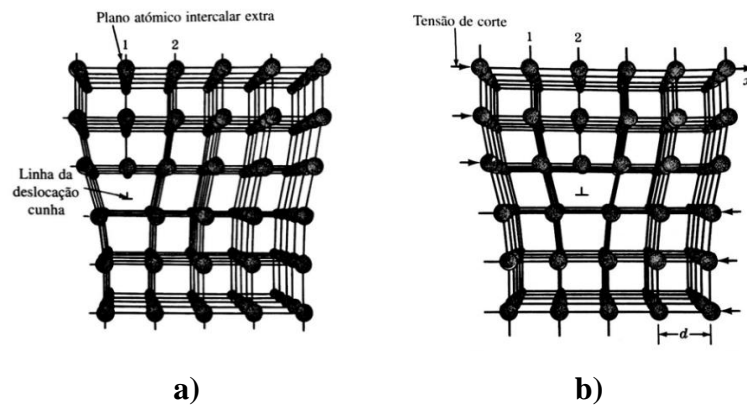


Figura 3.4. Campos de deformação criados na rede cristalina em torno de uma **a)** deslocação em cunha com a representação da introdução do plano atômico adicional, e **b)** de uma deslocação em parafuso. [12]

De acordo com W. Smith [12], a deslocação em parafuso pode ser formada num cristal perfeito aplicando tensões de corte, representadas na equação (3.1) por τ , para cima e para baixo, em regiões do cristal perfeito que foram separadas por um plano de corte, como ilustrado na Figura 3.5.

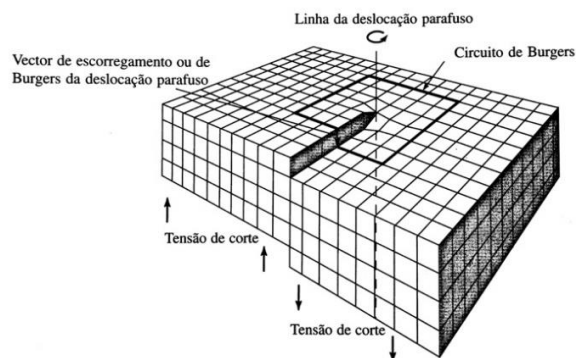


Figura 3.5. Deslocação em parafuso numa rede cristalina cúbica. A deslocação em parafuso é representada no desenho por uma linha [12].

As tensões de corte, representadas na Figura 3.5 introduzem uma região com a rede cristalina distorcida, com a forma de uma rampa em espiral, de átomos distorcidos em torno da linha da deslocação parafuso. A região distorcida não é bem definida e tem um diâmetro de, pelo menos, vários átomos. O vetor de *Burgers* da deslocação parafuso é paralelo à linha da deslocação, também representado na Figura 3.5. A energia armazenada na região distorcida criada em torno da deslocação em parafuso é ilustrada na Figura 3.3. No entanto, nos cristais, a maior parte das deslocações é do tipo misto, tendo componentes em cunha e em parafuso. Na Figura 3.6 é mostrado o esquema com o tipo de deslocação mista numa rede cristalina.

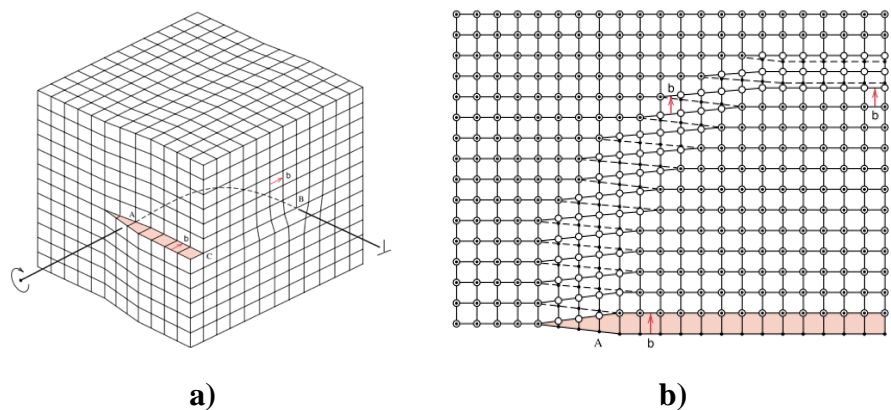


Figura 3.6. Deslocação mista numa rede cristalina cúbica. a) representação em 3D b) representação em 2D [13].

Portanto, assim que um cristal é deformado, as deslocações multiplicam-se e a densidade de deslocações aumenta. As deslocações interagem elasticamente umas com as outras e o espaçamento médio da rede de deslocações diminui. A tensão limite de corte τ de um cristal contendo uma rede de deslocações de densidade ρ é dada pela equação (3.1) [14]:

$$\tau = \alpha * G * b \left(\rho^{1/2} \right) \quad (3.1)$$

Onde \mathbf{G} é o módulo elasticidade transversal, \mathbf{b} é o vetor de deslocação de *Burgers* e α uma constante de valor aproximado de 0,2.

O aumento na densidade de deslocações aumenta com o aumento da deformação plástica, induzindo encruamento, estrição e resultante endurecimento (representado no gráfico na Figura 3.7) [14].

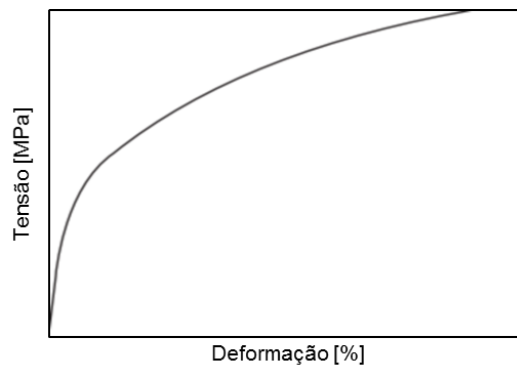


Figura 3.7. Curva de tensão-deformação real [14].

O efeito dos limites de grão com o aumento da plasticidade induzida a frio no material tem, também, efeito no endurecimento do material e no aumento das tensões residuais. Segundo W. Smith [12], os limites de grão aumentam a resistência mecânica dos materiais, uma vez que atuam como obstáculos ao movimento das deslocações, exceto a temperaturas elevadas, em que se tornam regiões de fraqueza. Também, ainda segundo o mesmo autor, durante a deformação de materiais metálicos, as deslocações que se movem num determinado plano de escorregamento não podem passar em linha reta de um grão para o outro. Assim, em cada grão, as deslocações movem-se em planos de escorregamento preferenciais que têm orientações diferentes das dos grãos vizinhos. Portanto, por deformação plástica a frio, os grãos sofrem distorção uns em relação aos outros, devido à criação, movimento e rearranjo das deslocações. Nos anéis de pistão, após enrolamento da forma do anel através de todos os mecanismos anteriormente descritos, nota-se na análise ao microscópio ótico uma pequena e quase imperceptível distorção na estrutura do material [12].

A distorção é evidenciada, principalmente, através dos carbonetos de cromo. Na Figura 3.8 estão incluídas duas micrografias do mesmo anel, em que **a)** se refere ao *land* externo e em **b)** ao *land* interno. É possível verificar que na micrografia que se refere ao *land* externo, acima da linha neutra do material (ver Figura 1.6, LN), zona que se encontra à tração, o tamanho dos carbonetos é superior e encontram-se mais espaçados. Ao contrário, na micrografia que representa a parte do *land* interno, abaixo da linha neutra do material, e que se encontra à compressão, a densidade de carbonetos é maior e a sua dimensão é menor. Como descrito anteriormente, o enrolamento do anel provoca o aumento das deslocações na rede cristalina. É possível verificar que o campo de deslocações provocado na rede cristalina do anel se assemelha ao campo de deslocações em cunha.

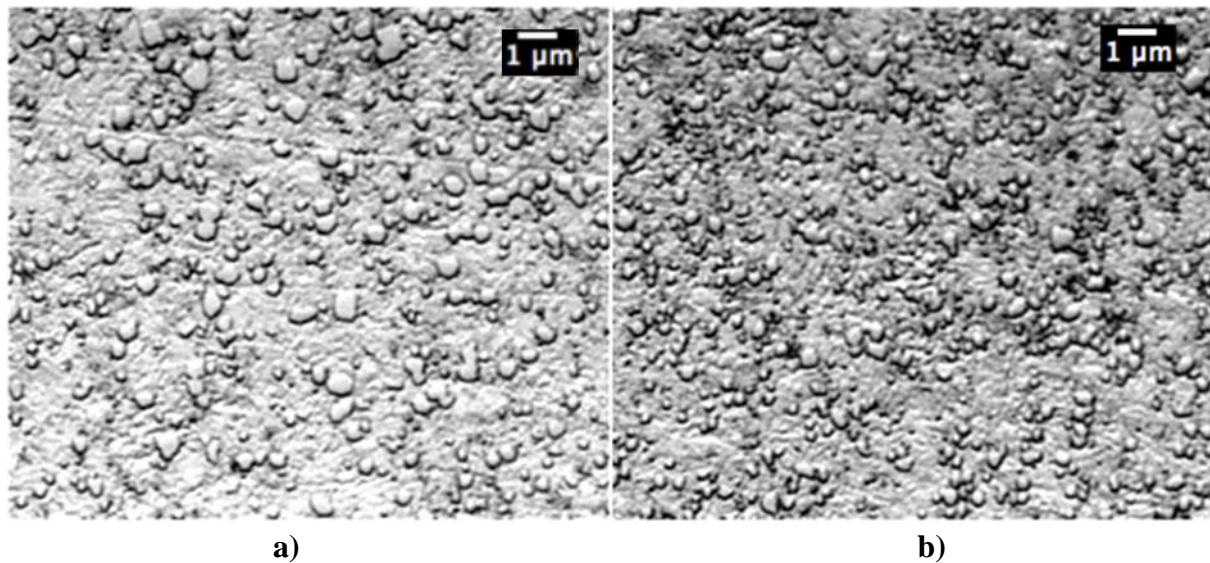


Figura 3.8. Micrografias do anel após enrolamento e corte de bobine. **a)** *land* externo; **b)** *land* interno. Corpo de prova atacado com o reagente *Villela*.

Após o enrolamento em bobine, esta é inserida e apertada numa camisa de corte com o diâmetro exterior igual ao do diâmetro interior final do anel. A parte interior do anel *I-Shaped* não sofre qualquer maquinação ao longo do processo. Posteriormente, procede-se ao corte da bobine de anéis, de modo a formar os anéis. Este processo utiliza como ferramenta de corte uma lâmina com velocidade de aproximação constante. Na Figura 3.9 encontra-se representado o esquema do corte das bobines (a) e uma fotografia com a bobine de anéis já cortada (b).



Figura 3.9.a) esquema do corte da bobine para formar os anéis. **b)** Bobine de anéis já cortados na camisa de corte (MAHLE Componentes de Motores S.A).

Deste modo, pode concluir-se que o relaxamento e o rearranjo da estrutura do material são essenciais para a continuação do processo até à operação de nitruração gasosa.

3.2. Alívio de Tensões

O tratamento de reaquecimento que neste trabalho é abordado como alívio de tensões, e que resulta no amaciamento do material deformado a frio é designado por recozimento de alívio de tensões [12].

O recozimento de alívio de tensões é uma operação necessária na fabricação de todos os anéis de pistão, na medida em que reduz ou elimina as tensões internas resultantes do enrolamento. Doutro modo, a ausência deste passo levaria à ocorrência de distorções ao longo do processo e conseqüente alteração do diâmetro desejado, ou outro defeito indesejado.

A partir do momento em que um material metálico é fortemente deformado a frio, parte da energia empregue durante a deformação plástica é conservada no material sobre a forma de deslocamentos e outros defeitos, associados a zonas em tração, compressão e tensões de corte. Deste modo, sempre que um material metálico é encruado dispõe de uma energia interna superior à de um material não deformado [12-13]. Portanto, na operação de alívio de tensões são executados 3 processos que ocorrem a temperaturas elevadas: a recuperação, recristalização e o crescimento de grão [12-13].

Durante o processo de recuperação, os anéis deformados plasticamente são submetidos a uma gama de temperaturas que permite o alívio das deformações internas provocadas pelo movimento das deslocamentos como resultado de uma melhor difusão atômica nesta gama de temperaturas. Ocorre uma redução do número de deslocamentos e as novas deslocamentos criadas produzem menores energias de deformação [13]. Como se ilustra na Figura 3.10, as tensões internas residuais dos anéis são reduzidas, deste modo, a resistência mecânica diminui ligeiramente e, assim, a ductilidade aumenta. A recristalização ocorre na gama de temperaturas imediatamente acima da gama de temperaturas da recuperação e, nesta fase formam-se novos grãos, que crescem dando origem a uma nova estrutura recristalizada [12]. Estes novos grãos apresentam baixas densidades de deslocamentos, baixas ou nenhuma deformações e um tipo de crescimento equiaxial [13].

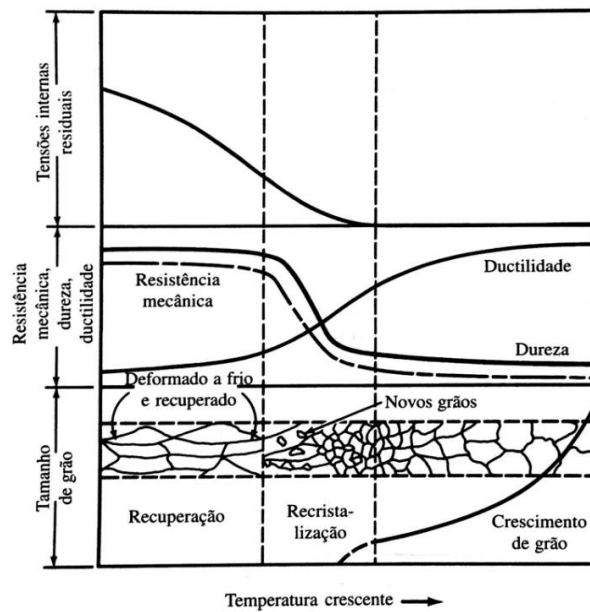


Figura 3.10. Efeito do recozimento na alteração da estrutura e propriedades mecânicas de um metal deformado a frio [12].

Nesta fase, as propriedades mecânicas do material antes de ser deformado a frio são recuperadas, e desta forma o material torna-se mais macio, menos resistente mecanicamente e mais dúctil [13]. Na Figura 3.11 é apresentada em a) um a micrografia do anel *I-Shaped* depois da operação de alívio de tensões, junto à face de contato e em b) uma micrografia do anel *I-Shaped* após a operações de enrolamento e corte, também junto à face de contato.

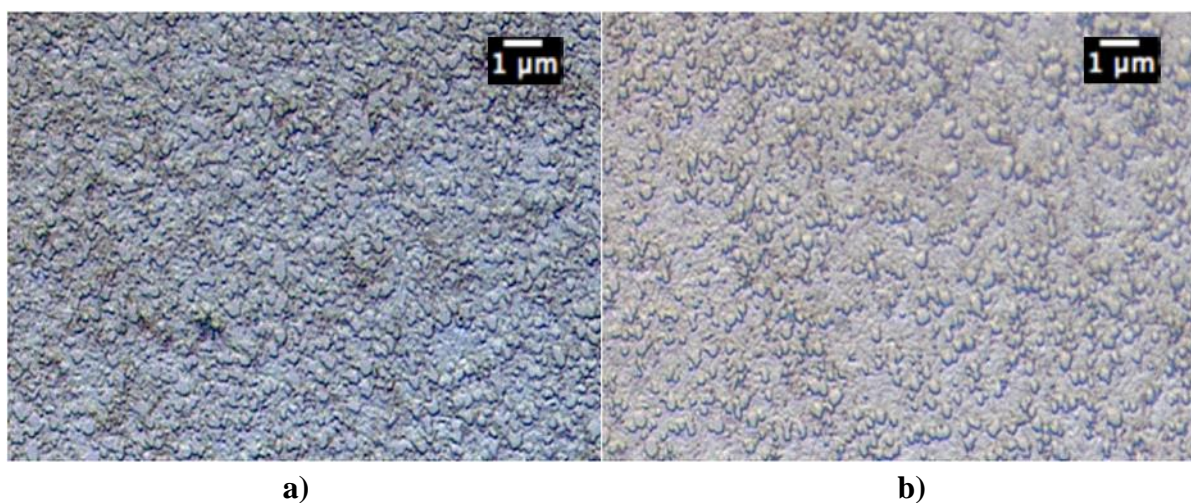


Figura 3.11. Micrografias do anel após recozimento de alívio de tensões e após enrolamento e corte. **a)** *land* interno, junto à face de contato interna, após recozimento de alívio de tensões. **b)** *land* interno, junto à face de contato interna, após enrolamento e corte. Corpos de prova atacados com o reagente *Villela*.

Com o aumento da temperatura até a temperatura final de recozimento, os novos grãos continuam o seu crescimento que ocorre pela migração de fronteiras de grão [13]. Com o aumento do tempo de recozimento o tamanho de grão aumenta, a resistência mecânica do material diminui e a sua ductilidade aumenta. Nesta fase do processo de recozimento as tensões residuais internas são eliminadas, como esquematizado na Figura 3.10.

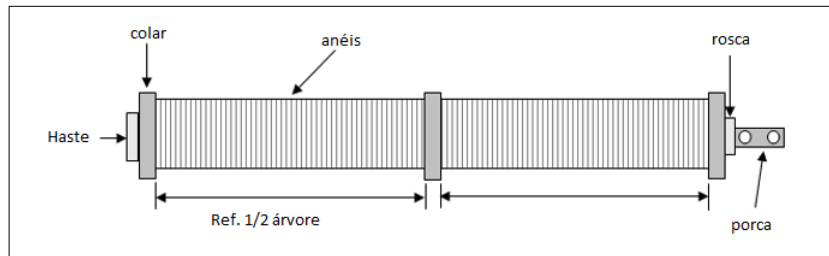


Figura 3.12. Árvore de anéis colocada no interior do forno de alívio de tensões (MAHLE Componentes de motores S.A.)

Na operação de alívio de tensões, os anéis são colocados em estruturas designadas por árvores, como se pode observar na Figura 3.12. Os anéis são colocados no forno com as árvores de anéis na vertical, onde são colocados uns em cima dos outros e posteriormente apertados com uma certa tensão.

Esta operação é executada com o forno à temperatura máxima de [REDACTED], cerca de [REDACTED]. Na Figura 3.13, é apresentado um exemplo do cesto do forno de alívio de tensões carregado após recozimento de alívio de tensões.

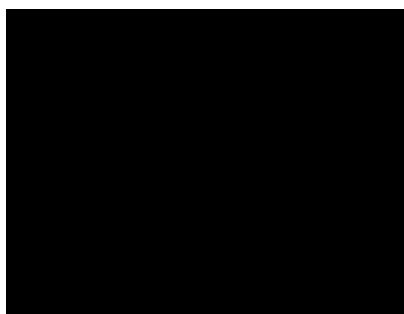


Figura 3.13. Cesto do forno de alívio de tensões carregado com árvores de anéis *I-Shaped* (MAHLE Componentes de motores S.A.).

O arrefecimento é realizado dentro do forno, desligando-se as resistências de aquecimento e, introduzindo-se ar à temperatura ambiente, num circuito no interior das paredes do forno, por fora da câmara de alívio de tensões.

3.3. Escovagem Interna e Externa

Esta operação tem como objetivo melhorar o acabamento superficial do anel nas faces interna e externa. Deste modo, é possível adequar a rugosidade do anel e eliminar imperfeições existentes nos anéis. Na Figura 3.14 estão representadas duas máquinas de escovagem de anéis, em a) a máquina de escovagem externa, na qual a escova se movimenta sobre a face exterior do anel e, em b) a máquina de escovagem interna, na qual a escova se movimenta na face interna do anel.

Na operação de escovagem externa o mecanismo de fixação dos anéis para posterior escovagem, pode induzir nos anéis alguma plasticidade devido à violência do aperto.

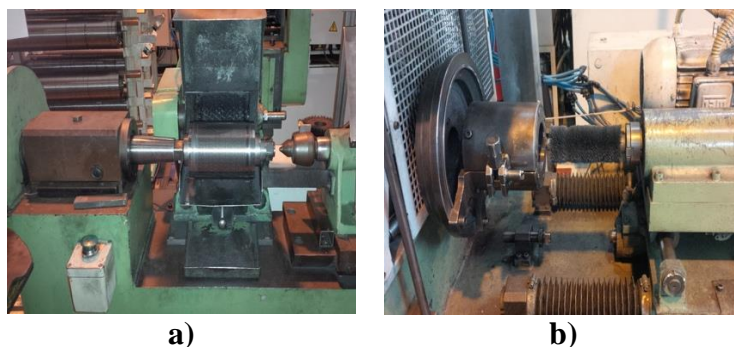


Figura 3.14 a) Máquina de Escovagem Externa; **b)** Máquina de Escovagem Interna (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

3.4. Montagem e Desmontagem de Expansores

Os expansores são utilizados para que os anéis ao longo de várias operações não se movam e, assim, seja possível trabalhar os anéis sem que estes se deformem ou quebrem. No entanto na montagem e desmontagem de expansores os anéis são expandidos, podendo este passo provocar e introduzir tensões residuais internas devido à pouca deformação plástica que os anéis possam sofrer. Os expansores são anéis criados para embutir no diâmetro interno dos anéis *I-Shaped*, ou seja, o seu diâmetro externo é ligeiramente superior ao diâmetro interno dos anéis *I-Shaped*, para melhor suporte destes.

3.5. Retificação Lateral

Nesta operação é executada a retificação das laterais do anel. Este processo é levado a cabo fazendo-se a maquinação, através da incisão de um rebolo, com acabamento

em diamante, nas laterais do anel. Esta operação reduz a altura do anel em, no máximo, 10 μm , isto é, uma redução máxima de 10 μm por lateral. Deste modo, a redução da altura do anel faz com que a espessura dos *lands*, tanto interiores como exteriores, seja reduzida podendo tornar o anel mais frágil.

Na Figura 3.15, está representado o esquema da operação de retificação lateral dos anéis. A vermelho é indicada a área do anel retificada nesta operação.

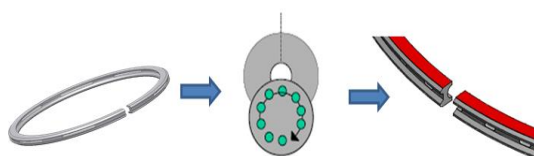


Figura 3.15 Esquema da operação de retificação lateral. Área retificada a vermelho (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

Na Figura 3.16, encontra-se uma fotografia da máquina de retificação lateral, onde se encontra a estrutura de alimentação dos anéis na máquina.

A operação de retificação lateral poderá induzir nos anéis *I-Shaped*, algumas tensões residuais internas, provocando a distorção dos mesmos.

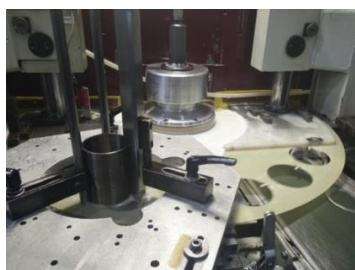


Figura 3.16 Máquina de Retificação Lateral (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

3.6. Lapidação

A operação de lapidação atua nos anéis de modo a melhorar a rugosidade e as imperfeições da face de trabalho. Desta forma, pode-se concluir que esta operação simula o movimento do pistão, no momento de funcionamento do motor. Durante a lapidação é utilizado um preparado à base de óleo, com outros produtos químicos, e abrasivo com granulometria especificada consoante o acabamento necessário, proporcionando, assim, um melhor acabamento superficial da face de contacto do anel.

Os Anéis são apertados de modo a simular o diâmetro nominal do cilindro do motor e colocados numa camisa, com diâmetro interno rugoso, onde posteriormente é injetado abrasivo. De seguida a máquina inicia o movimento de cima para baixo, num movimento contínuo, e recíproco, ao mesmo tempo que é aplicada uma pequena rotação da camisa, para maior poder abrasivo. Na Figura 3.17 b), está representada a máquina de lapidação em operação.

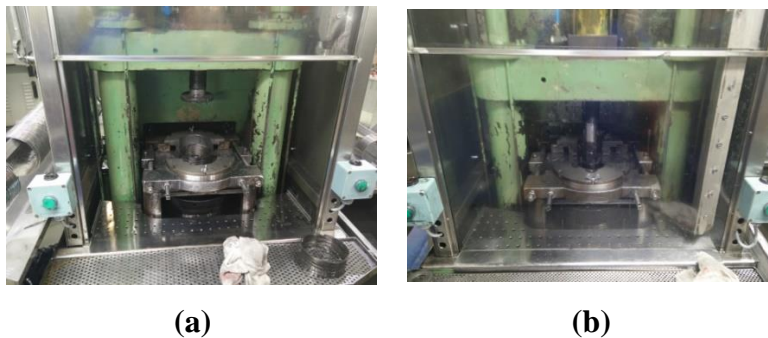


Figura 3.17 Máquina de Lapidação. (a) Sem carga; (b) Em funcionamento (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

Nesta operação ocorre uma pequena redução no diâmetro externo do anel, através do desgaste da superfície de contato do mesmo. Como se pode verificar na imagem da Figura 3.18, a vermelho, parte dos *lands* externos é lapidada.



Figura 3.18 Faces lapidada no anel *I-Shaped*, a vermelho (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

3.7. Lavagens

Após várias operações são efetuadas lavagens aos anéis de modo a limpar quaisquer impurezas resultantes destas, podendo, assim, promover-se o melhor acabamento dos mesmos ao longo do processo.

Portanto, é essencial a lavagem dos anéis antes da operação de nitruração, uma vez que esta operação elimina todo o óleo e impurezas que, caso não sejam eliminadas poderão provocar falhas graves na nitruração nos anéis [7]. Falhas na camada nitrurada, devido à barreira criada pelo óleo, poderão levar à reprovação do lote após nitruração.

4. NITRURAÇÃO GASOSA NA MAHLE

A nitração gasosa na Mahle divide o processo do anel *I-Shaped* em duas fases: a primeira fase, antes da nitração e a segunda fase, após nitração. No anel *I-Shaped* em estudo esta operação é realizada apenas num forno, o forno 5. O programa de nitração número 28 foi o programa de nitração utilizado nos anéis em estudo.

4.1. Forno de Nitração

O forno 5, fornecido pelo fabricante ██████████, é um forno de circulação de ar tubular vertical, com capacidade para 2000 kg de carga máxima, tem 1,880 m de diâmetro e 2,952 m de altura, sendo a capacidade volúmica da retorta de 4,712 m³. Na Figura 4.1 é apresentada a estrutura, em corte, do forno de nitração semelhante ao existente na Mahle.

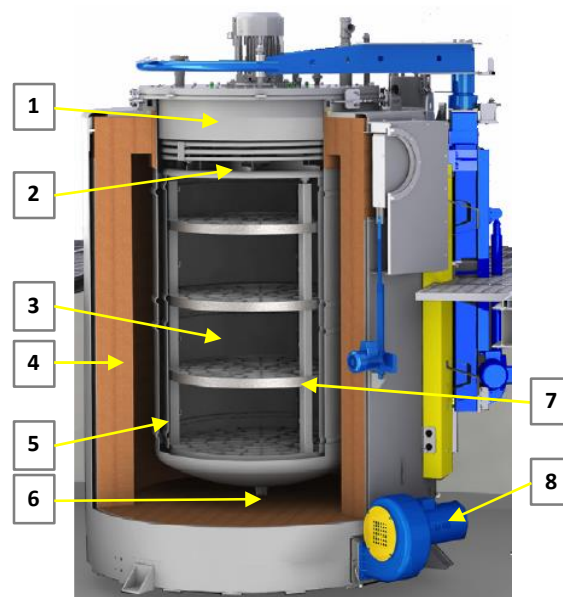


Figura 4.1 Representação do forno de nitração 5. 1) tampa do forno; 2) turbina; 3) compartimento interno (retorta); 4) paredes externas; 5) compartimento das resistências térmicas; 6) entrada de gás no forno; 7) cesto para carga das peças; 8) turbina para entrada de ar de arrefecimento. Adaptado ██████████

A tampa do forno, apresentada na Figura 4.2 c), é composta por uma turbina, para que a atmosfera não fique estagnada, vários canais de exaustão e um termopar que mede a temperatura principal do forno. Componentes com geometrias complexas podem causar a

estagnação do gás, levando possivelmente à formação de camadas nitruradas não uniformes e por vezes à inexistência de camada nitrurada. Boa circulação de amoníaco é imperativo no processo de nitruração gasosa, de modo a prevenir a estagnação do amoníaco em buracos profundos, cavidades e áreas obstruídas, isto é, áreas de componentes cobertas por outros componentes. Boa circulação do gás com a ajuda da turbina garante acessibilidade do mesmo ao longo de toda a câmara de nitruração, tendo também o benefício de uniformizar a temperatura dentro da retorta [7].

Nas paredes laterais existem duas resistências, uma na parte superior da retorta, designada pelo fabricante por zona dois, e outra na parte inferior, designada por zona um. Estas estão situadas na câmara de nitruração por trás da retorta. Junto a cada resistência encontra-se um termopar, de modo a que se possa controlar as temperaturas junto das resistências, para assim ser possível controlar os incrementos de potência das resistências. A entrada de Amoníaco na retorta é realizada por várias cavidades na base desta, como apresentado na Figura 4.2 c). Na tampa do forno, ligados ao sistema de exaustão, existem vários canais que fazem a exaustão dos gases provenientes da câmara de nitruração. Dentro das condutas de exaustão de gases está localizado o medidor de fluxo de hidrogénio (H_2), essencial para o cálculo do fluxo de gás (amoníaco e azoto) a entrar na câmara de nitruração. Na parte exterior da câmara de nitruração encontra-se um circuito, à volta desta, por onde passa ar do exterior do forno, projetado por um ventilador na base deste, caso seja necessário aumentar a velocidade de arrefecimento dos anéis. A temperatura do ar que aí circula encontra-se à temperatura ambiente.

O dissociador de amoníaco encontra-se no centro de controlo do forno e é útil caso seja essencial introduzir no processo de nitruração amoníaco já dissociado, isto é, azoto no estado atómico (N). A temperatura de trabalho do dissociador varia entre os $925^{\circ}C$ e os $950^{\circ}C$, sendo a temperatura máxima de $1000^{\circ}C$.

O circuito de gás de amoníaco é constituído por 6, ou mais, botijas de amoníaco, numa central no exterior da fábrica, onde existe um medidor de pressão que, assim que a pressão decresce, por falta de gás no circuito, emite um sinal de alarme indicando a necessidade de substituir as botijas de amoníaco. Para completar este sistema de injeção de amoníaco existe, também, um alarme de pressão junto do forno, emitindo um alarme na central de controlo do forno sempre que existe uma queda de pressão. A queda de pressão

pode indicar uma fuga no forno ou uma diminuição do caudal de amoníaco. A interrupção do fluxo de amoníaco influencia negativamente a nitruração.

Na Figura 4.2 estão representadas várias fotografias do forno de nitruração 5.

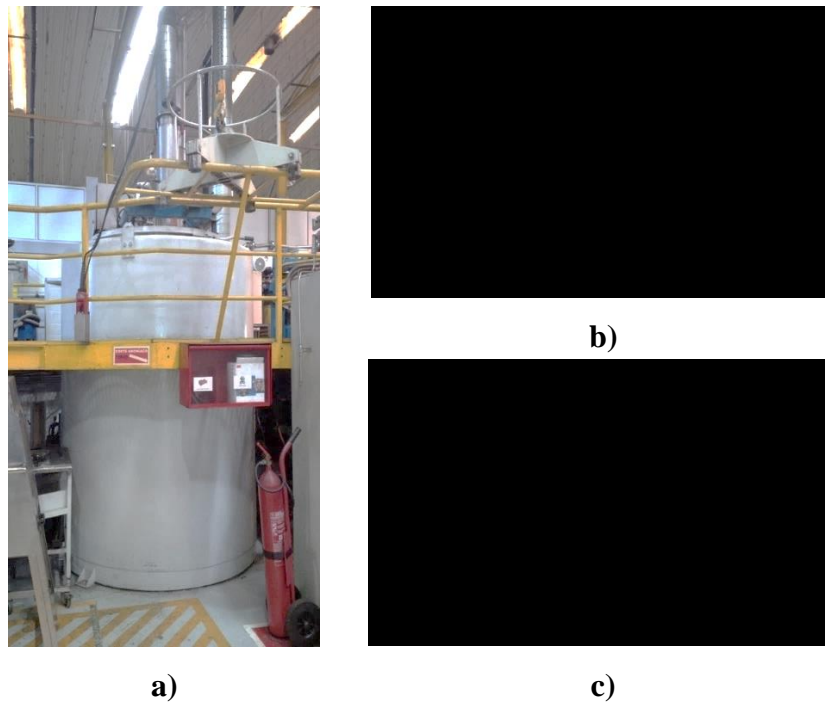


Figura 4.2 a) Parte exterior do forno 5; b) Tampa e bocal do forno 5; c) Câmara de nitruração e retorta do forno 5 (MAHLE Componentes de Motores S.A.).

A pressão interior relativa à pressão exterior, isto é, a pressão no interior do forno, deverá ser sempre superior à pressão exterior impedindo, caso haja alguma fuga na tampa do forno, a entrada de outro tipo de elementos como oxigénio (O_2). A entrada de oxigénio é prejudicial para os anéis, uma vez que a superfície destes se encontra ativada pela despassivação efetuada no início do processo de nitruração, podendo significar a reprovação do lote. A pressão é medida de duas formas: a primeira, medida no interior do forno e, a segunda, junto ao forno, mas no seu exterior. Deste modo, o painel de controlo do forno indica a pressão no interior deste, em relação à pressão da nave fabril e, também, a pressão absoluta, que indica a pressão no interior da nave fabril.

A entrada do fluxo de gás quer seja amoníaco (NH_3) quer seja de azoto (N_2) é controlada por dois sensores de fluxo mássico, que controlam o fluxo do gás que entra na retorta, em litros por minuto (l/min). A válvula de exaustão no forno é controlada tendo em conta a pressão atualizada da câmara de combustão. Assim, a pressão no interior do forno é

mantida constante, dependendo da taxa do fluxo de entrada e da taxa de fluxo de saída, uma vez que à medida que o fluxo aumenta a pressão no interior do forno também aumenta.

O material utilizado para a construção das paredes internas do forno de nitruração é o Inconel, da família das superligas baseadas na austenite Níquel-Crómio. As ligas de Inconel são materiais resistentes à oxidação e corrosão, com boas características para ambientes extremos sujeitos a pressão e calor. Quando aquecida esta liga forma uma fina camada de óxido, bastante estável e passivante, protegendo a superfície do ataque químico [7]. Nos fornos de nitruração a utilização desta liga nas paredes interiores é essencial uma vez que a nitruração provoca o aumento de volume e a distorção da rede cristalina do metal, levando outro tipo de liga metálica, ao fim de várias utilizações, à alteração substancial da sua constituição e provavelmente à rotura [7]

Na Figura 4.3, encontra-se uma fotografia da central de controlo do forno 5, onde se encontra o computador de controlo com o PLC, o dissociador de amoníaco, painel de gases e elétrico para verificação atualizada dos parâmetros do processo e do estado do forno.



Figura 4.3 Central de controlo do forno cinco onde se encontram painel do dissociador, painel dos gases, painel elétrico e painel do computador (Mahle Componentes de Motores S.A.).

4.2. Programa de Nitruração 28

O programa de nitruração nº 28 baseia-se no método de nitruração patenteado por *Carl Floe* [15]. Este método estabelece a divisão da nitruração em duas fases: a primeira e a segunda fases de nitruração. Na primeira fase é introduzido amoníaco, no qual a sua dissociação é controlada, de forma a garantir uma rápida e contínua camada branca, formada principalmente por nitretos γ' e ϵ . Na segunda fase, a dissociação do amoníaco é aumentada relativamente à fase anterior, para um nível de dissociação bastante superior, dentro do intervalo onde não existe tendência para a formação da camada branca, mas abaixo do valor

onde o processo inverso à nitruração poderá ocorrer. Após nitruração contínua e após todas as alterações mencionadas anteriormente, a quantidade suficiente de azoto é absorvida pelo material, de modo a garantir a profundidade de nitruração desejada [7], [15].

Segundo Carl Floe, a primeira fase deverá ser executada com dissociações no intervalo entre 15% e 65%, no entanto esta deve ser executada no intervalo entre os 30% e os 45% porque nesta gama uma camada branca espessa de substância é formada. Na segunda fase a dissociação deve ser aumentada até aos 85%, se precisamente controlada e, com um fluxo de amoníaco constante. Se esta percentagem de dissociação for mantida até ao valor anteriormente referido, até ao final da segunda fase de tratamento, o excesso de azoto presente na camada branca irá difundir para o interior do sólido fazendo desaparecer quase completamente a camada branca [15] [7].

Apesar da semelhança relativamente ao método de Carl Floe, o processo de nitruração na Mahle não prevê a eliminação da camada branca. A eliminação desta camada leva a que a especificação no anel em estudo, o AN 72106, reprove nos testes de dureza à superfície, depois da remoção de material nas operações posteriores à nitruração gasosa. Está previsto no processo deste anel, a eliminação da camada branca apenas na face de contacto do anel, no topo dos *lands* exteriores.

O tempo de nitruração é controlado pela medição da temperatura, no entanto, o tempo das fases de nitruração e de despassivação são introduzidos previamente pela pessoa que elabora o programa do forno. Os tempos das fases de nitruração são obtidos empiricamente. O tempo da fase de arrefecimento é controlado pelo influxo de azoto no estado gasoso, à temperatura ambiente.

Alguns dos parâmetros dos programas do forno de nitruração são controlados por *set points*, também designados por pontos, ou linhas de controlo, com os valores desejados, máximos ou mínimos, para que, quando os sensores do forno meçam o valor limite, ou se aproximem deste, alertem o *PLC (Programmable Logic Controller)* que em conjunto com o software, deverá efetuar as mudanças desejadas e especificadas, na atmosfera do forno.

Na Figura 4.4 está representada a curva da temperatura principal do forno com a representação dos pontos de controlo da temperatura, ao longo de todo o processo de nitruração. Apenas a partir do final da fase de despassivação é que o valor da temperatura é limitado ao valor de ██████, sendo a partir desta fase que o controlo do processo se inicia.

Como se verifica no gráfico da Figura 4.4, as fases limitadas pelos pontos de controlo são apenas as fases de despassivação, primeira fase de nitruração e segunda fase de nitruração. As temperaturas das duas resistências são controladas por uma temperatura de controlo, para cada uma, que limita a temperatura máxima e mínima que estas possam atingir. A temperatura destas duas resistências irá influenciar a temperatura principal do forno, pelo que, a limitação da potência a fornecer a cada uma delas é sempre controlada tendo em conta o parâmetro da temperatura principal do forno. O Controlo da temperatura de arrefecimento é apenas realizado pela injeção de azoto (N_2) no estado gasoso e, também, através do ar injetado, entre as paredes do forno, proveniente da atmosfera fabril.

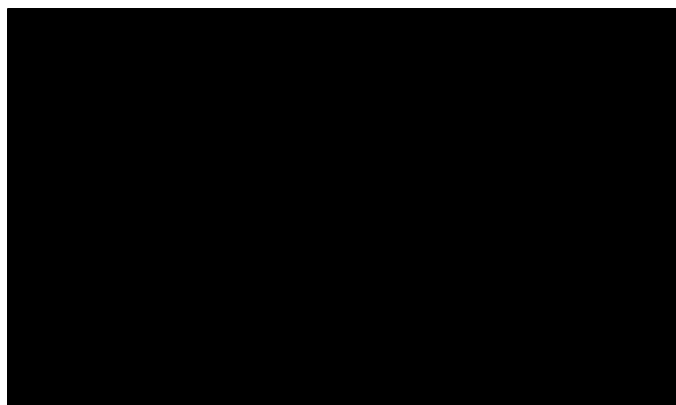


Figura 4.4 Medição de temperatura principal do forno ao longo de todo o processo de nitruração.

Na Figura 4.5 encontra-se o gráfico do parâmetro de fluxo de gás injetado no forno, incluindo a linha de controlo do fluxo de gás. O cálculo da quantidade de fluxo de gás que entra no forno é baseada no potencial de nitruração, Kn , que se pretenda atingir.

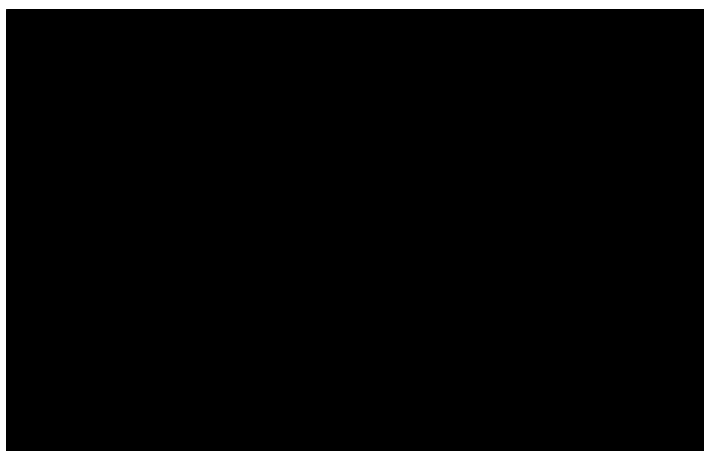


Figura 4.5 Medição do fluxo de gás do forno ao longo de todo o processo de nitruração.

A introdução de amoníaco é iniciada logo após a exaustão da atmosfera existente no interior do forno, realizada pela bomba de vácuo. A atmosfera pode conter oxigênio e outros elementos que se encontrem na atmosfera fabril, e que poderiam danificar a superfície dos anéis a partir do momento em que esta fosse ativada pela introdução do composto de despassivação.

A atmosfera no interior do forno é controlada pelos pontos de controlo do parâmetro de fluxo de gás total que controla o fluxo de gás, quer seja de amoníaco quer seja de azoto, ou qualquer outro tipo de gás, a introduzir na retorta. No entanto, para melhor precisão no controlo dos tipos de gases que entram na retorta, o parâmetro anteriormente referido é subdividido em vários outros parâmetros que especificam o tipo de gás que está a ser introduzido na retorta. Portanto, assim, é possível controlar, precisamente, o fluxo de amoníaco (NH_3) ou o fluxo de amoníaco dissociado (dNH_3), caso seja necessário, ou o fluxo de azoto (N_2) introduzido no interior do forno.

O controlo da pressão no interior do forno é realizado, como descrito anteriormente, com o intuito de manter um nível de pressão mais elevado no interior do forno em relação à pressão mantida no interior da fábrica. Deste modo, existem dois parâmetros com os quais é possível controlar a pressão no interior do forno relativamente à pressão no interior da fábrica. Esses parâmetros são a pressão relativa e a pressão absoluta. Portanto, a medição da pressão relativa é feita como a diferença entre a pressão absoluta e a pressão no exterior do forno. Este parâmetro, que deverá ser sempre positivo, é controlado pelo seu ponto de controlo, de modo, a manter o processo de nitruração a pressão constante. O parâmetro da pressão absoluta calcula a pressão no interior do forno mais a pressão no exterior do forno.

Um dos parâmetros mais importantes no processo de nitruração é o do potencial de nitruração (Kn), uma vez que este permite controlar o estado da dissociação do amoníaco no interior do forno e, assim, prever de forma mais precisa, que tipo de camada nitrurada se poderá formar em cada fase. Este parâmetro de nitruração é precisamente controlado nas duas fases de nitruração. No gráfico da Figura 4.6, está representada a curva padrão do parâmetro Kn em relação ao tempo de nitruração.

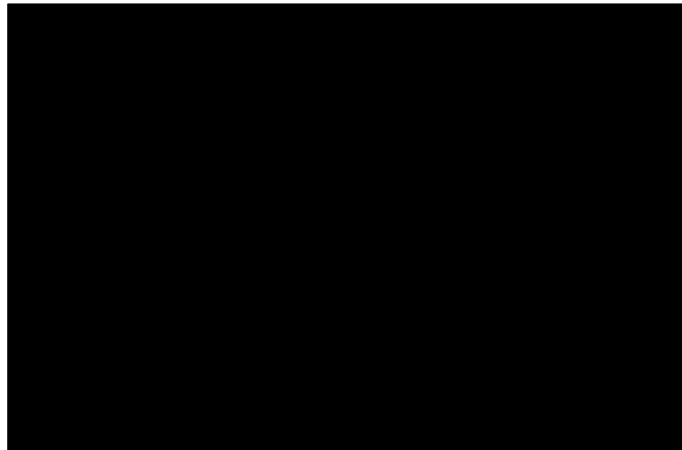


Figura 4.6 Medição do potencial de nitrração do forno ao longo de todo o processo de nitrração.

As fases mais importantes no controlo do potencia de nitrração, K_n , são, como acontece no controlo de temperatura, as duas fases de nitrração, como representado no gráfico da Figura 4.6.

A fase de despassivação ou de ativação da superfície do anel pela eliminação do óxido de crómio, comum nos aços inoxidáveis, e que o protege da corrosão, é realizada no início do processo de nitrração. Nesta fase é introduzido no interior do forno o composto despassivante. Este parâmetro é controlado pelo software existente no forno, sendo assim possível verificar se o processo de despassivação se difundiu como desejado. Doutro modo, é muito difícil nitrrar os anéis com material de base em aço inoxidável, uma vez que a camada de óxido protetor criada por este material é muito eficaz na sua proteção, impossibilitando a entrada de elementos como azoto ou carbono na sua estrutura cristalina [16].

5. FISSURAÇÃO DO ANEL I-SHAPED

A fissuração no anel *I-Shaped* ocorre majoritariamente no diâmetro interior do anel, no sentido longitudinal, mais precisamente nas partes mais pontiagudas dos anéis, designadas por *lands* internos.

5.1. Análise do Material utilizado nos Anéis I-Shaped

Os aços inoxidáveis são normalmente divididos em 5 grupos: Martensíticos, ferríticos, austeníticos, *duplex* (ferríticos-austeníticos) e endurecidos por precipitação (*precipitation-hardening stainless steels*). Estes tipos de aços atingem as suas características através de formação de uma camada protetora invisível e aderente de óxido de cromo [16].

Segundo W. Smith[12], os aços inoxidáveis martensíticos são fundamentalmente ligas Ferro-Cromo contendo entre 12% e 17% de cromo, como se pode verificar no diagrama de fases Ferro-Cromo na Figura 5.1, com o carbono suficiente para que se possa formar uma estrutura martensítica por têmpera da fase austenítica, γ . Estas ligas designam-se por martensíticas porque têm a capacidade de desenvolver uma estrutura martensítica quando sofrem um tratamento térmico por austenitização e têmpera. O tratamento térmico a que se submetem os aços inoxidáveis martensíticos, para aumentar a tenacidade e a sua resistência mecânica, é essencialmente o mesmo que se efetua para os aços-carbono e para os aços de baixa liga. Deste modo, a liga é austenitizada, arrefecida rapidamente para se formar uma estrutura martensítica, e depois revenida para aliviar tensões e aumentar a tenacidade. Este tipo de aço que é essencialmente uma liga de cromo e carbono possui uma estrutura típica martensítica com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) distorcida por endurecimento rápido [16], [12].

Doutro modo, segundo Michael F. Ashby e David R. H. Jones [17], ligas que contenham a partir de 13% Peso de Cromo, terão uma estrutura do tipo cúbica de faces centradas (CFC) desde o ponto de fusão até à temperatura ambiente. Portanto, estas ligas não entram na região da fase cristalina com matriz cúbica de faces centradas (CFC), nem poderão ser temperadas para formar martensite, tendo sempre uma estrutura ferrítica. O

gráfico da Figura 5.1 mostra o diagramas de fases Ferro-Crômio (Fe-Cr) correspondente às ligas ferro inoxidáveis.

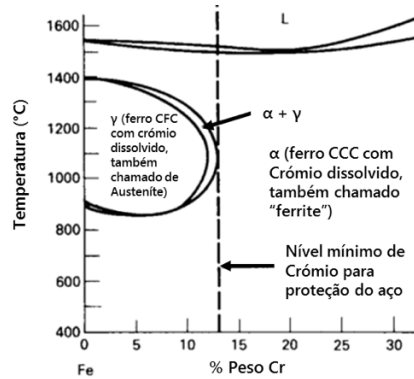


Figura 5.1 Diagrama de fases parcial Ferro-Crômio (Fe-Cr). Linha a tracejado refere-se à composição da liga com 13% Peso Crômio. Adaptado [17].

No entanto, se o teor em carbono das ligas Fe-Cr aumentar até cerca de 1%, o domínio γ -austenítico aumenta. Como consequência, as ligas Fe-Cr com cerca de 1% C podem conter aproximadamente 16% Cr sem perder a capacidade de produzir uma estrutura martensítica após austenitização e têmpera [12]. Também, segundo W Smith, o crômio, que tem maior tendência para formar carbonetos que o ferro, distribui-se entre as fases ferrite e os carbonetos. A distribuição do crômio depende da quantidade de carbono do aço e da ausência de elementos fortemente formadores de carbonetos, como o titânio e o nióbio [12]. No gráfico da Figura 5.2 está representado o diagrama fases simplificado do sistema Fe-Cr-0,6 %Peso de carbono, uma vez que a grande parte dos aços inoxidáveis obtidos por endurecimento contêm cerca de 0,6 %Peso de carbono [17].

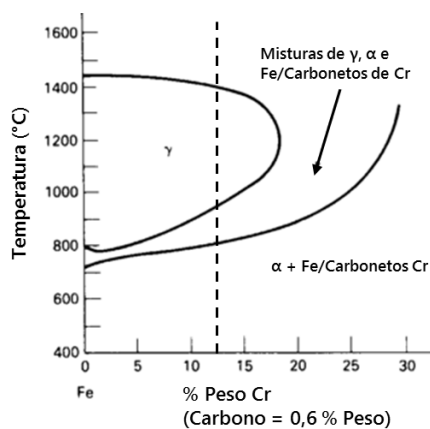


Figura 5.2 Diagrama de fases parcial do sistema Ferro-Crômio-0,6 %Peso de Carbono. Linha a tracejado refere-se à composição da liga com 13% Peso Crômio. Adaptado [17].

O material usado na produção do anel *I-Shaped* é o aço inoxidável temperado martensítico com 13% Peso de Crómio, sendo designado pela norma Mahle como MS065-2[18]. Este aço inoxidável é utilizado na produção de vários tipos de anéis sendo um material de referência, devido à sua resistência à corrosão e à sua dureza, que permite a conformação e maquinação com relativa facilidade. O aço inoxidável utilizado no anel *I-Shaped* é uniformemente endurecido e temperado, concebido em fita com a pré-forma da secção do anel. Segundo a Norma Mahle [18], o material é livre de qualquer segregação maliciosa para a sua microestrutura, de inclusões metálicas e não metálicas e de descarburização. A descarburização se presente no material deverá ser mantida no máximo de 0,01 mm em profundidade. A condição da superfície do material tem como garantia do fornecedor a inexistência de qualquer fissura ou imperfeição prejudicial, a rugosidade inferior a 0,003 mm e o tamanho dos defeitos inferior a 0,03 mm, inclusive. A microdureza da fita de aço deverá estar entre os 370 e os 420 HV (*Hardness Vickers*). A especificação do material anteriormente descrito encontra-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Composição nominal do material de base. Norma MAHLE [MS065-2][18].

Elementos	Especificações (% Peso)
C	████████
Si	██████
Mn	██████
P	████████
S	████████
Cr	████████
Mo	██████

O fornecedor deste material garante um teste de qualidade por cada lote enviado assim como a certificação do teste visual.

No entanto, não foi possível saber o tratamento que o aço obteve ao longo do seu processo de formação, uma vez que esse processo é confidencial e pertence à empresa fornecedora do aço.

Após as operações de alívio de tensões e de nitruração gasosa as características do aço são alteradas, sendo na nitruração que essa mudança mais se intensifica, com a introdução de um novo elemento à estrutura do aço, o azoto (N). A composição do material após nitruração gasosa é designada pela norma A norma Mahle MS065-3 designa a

composição do anel *I-Shaped* após nitruração gasosa. Os valores da sua composição são exibidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Composição nominal do material antes e após nitruração. Norma MAHLE [MS065-3] [19].

Elementos	Especificações (% Peso)	
	MS065-2	MS065-3
C	██████████	██████████
Si	██████████	██████████
Mn	██████████	██████████
P	██████████	██████████
S	██████████	██████████
Cr	██████████	██████████
Mo	██████████	████

5.1.1. Análise de uma Amostra de Fita de Aço

Neste estudo apenas foi analisada uma amostra da fita de aço inoxidável. Devido ao processo de receção da matéria prima, na Mahle, definido pelas normas de qualidade, apenas foi possível avaliar uma amostra de um lote da fita de aço referente ao tipo de anel AN72106. Deste modo, não foi possível observar o comportamento da matéria prima do tipo de anel em estudo.

Assim, foi realizada a análise à microestrutura da única amostra da fita de aço inoxidável do AN72106, no microscópio eletrónico de varrimento, representada na Figura 5.3.

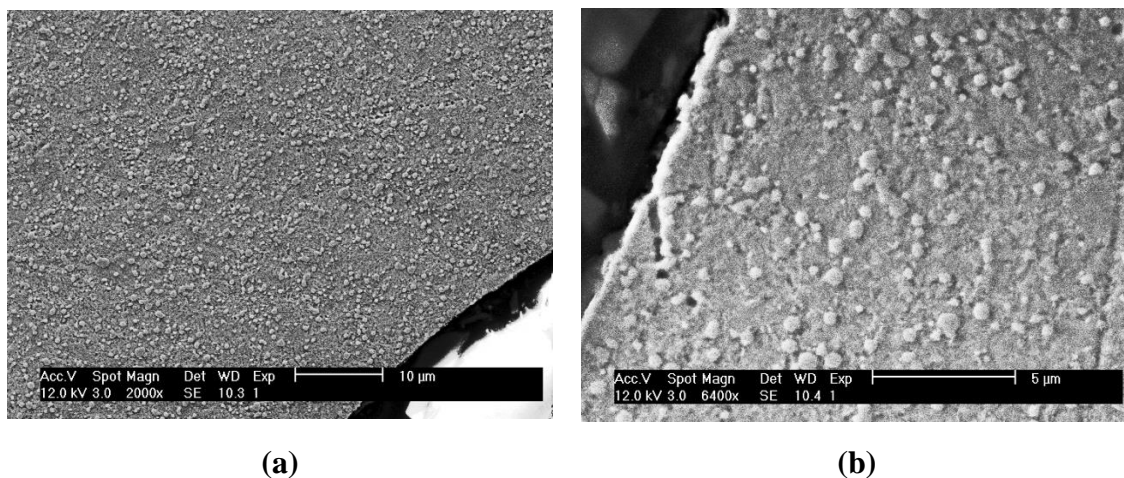


Figura 5.3 Micrografias obtidas no Microscópio Eletrónico de Varrimento da secção da fita de aço com o perfil *I-Shaped* (Material atacado com reagente *Villela*).

A amostra de matéria prima analisada não apresentou descarburização à superfície, inclusões metálicas e/ou não metálicas, nem segregações, contendo carbonetos uniformemente dispersos ao longo da secção. Deste modo, as especificações requeridas pela norma Mahle [18], relativamente á microestrutura, estão de acordo com o estabelecido.

5.2. Análise da Zona de Fissuração

Após a preparação do corpo de prova para análise metalográfica do anel AN72016 é regularmente detetada fissuração nos seus *lands* internos, podendo, também, ocorrer na face lateral e nos *lands* externos, na face de contacto. A fissurada neste tipo de anel propaga-se desde a superfície até à fronteira entre a camada nitrurada e o material de base. Na Figura 5.4 é apresentada uma micrografia de uma parte do *land* interno do perfil de um anel *I-Shaped*, AN72016, após nitruração gasosa, de uma análise realizada ao microscópio ótico, com o corpo de prova atacado com o reagente *nital* 2%, de modo a evidenciar a camada nitrurada. Como se pode observar na Figura 5.4, a camada nitrurada começa na superfície do anel, onde se evidencia a camada branca, por apresentar uma tonalidade branca. Assim, na Figura 5.4, a zona de difusão é representada pelo seu tom mais escurecido relativamente ao núcleo da peça. Ainda na mesma figura é possível verificar que esta se encontra fissurada, perpendicularmente à superfície, e a fissura prolonga-se desde a superfície até à parte da peça não nitrurada, ou seja o seu núcleo. A fragilidade da camada nitrurada possibilita a ocorrência da propagação da fissura sem nenhuma deformação aparente no material. A fissura é travada pelo núcleo do material, menos frágil e mais dúctil.



Figura 5.4 Micrografia de um anel *I-Shaped* fissurado no *land* interno, após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente *nital* 2% (Mahle componentes de Motores S.A.).

Segundo Carlos M. Branco [20], a fratura frágil que ocorre num material frágil é uma fratura súbita com deformação desprezável e nas mesmas condições de solitação da ruína dúctil. Portanto, na fratura frágil sucede-se o seguinte:

- Não há alteração de forma, isto porque $\sigma_{ced} \cong \sigma_R$;
- O componente pode partir-se em duas ou mais partes, caso este seja composto apenas por um material frágil;
- O processo é essencialmente controlado pela tensão principal máxima, fraturando, portanto, segundo o plano perpendicular à direção da tensão principal máxima.

A fratura frágil é caracterizada pela libertação, num pequeno intervalo de tempo, de uma elevada quantidade de energia de deformação, que faz progredir a grande velocidade uma fenda no material. Na fratura frágil, a deformação plástica é bastante reduzida, o que não permite, por exemplo que, numa estrutura, certos elementos suportem um certo grau de plastificação antes da rutura. Portanto, a fratura frágil é, de um modo geral, catastrófica, visto que a resistência residual existente numa estrutura em processo de fratura frágil é bastante baixa [20].



Figura 5.5 Micrografia de um anel *I-Shaped* fissurado na lateral, após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle componentes de Motores S.A.).

Na micrografia representada na Figura 5.5, encontra-se um anel *I-Shaped* que após nitruração, e ao contrário do habitual, fissurou na sua face lateral. A distorção do anel após nitruração, poderá ser provocada pela forma do perfil da secção do anel, que com extremidades muito salientes poderá provocar tensões residuais internas devido à irregular camada nitrurada formada.

Os mecanismos de fratura estão relacionados com os planos cristalográficos, e designam-se por corte e clivagem. O mecanismo de corte é provocado pelo escorregamento de certos planos cristalográficos (em especial naqueles em que a tensão de corte é máxima) e corresponde a uma quantidade apreciável de deformação plástica local como acontece na fratura dúctil. A clivagem verifica-se em planos cristalográficos diferentes e é provocada por uma tensão normal de tração, envolvendo muito pouca deformação plástica localizada levando à fratura frágil [20].

Materiais com pouca capacidade para suportar deformações plásticas apresentam um comportamento frágil, como é o caso da camada nitrurada formada nos anéis de pistão *I-Shaped*.

Segundo W. Callister, a resistência à fratura de um material sólido é em função das forças de coesão que existem entre átomos [13].

De acordo com o mesmo autor, a discrepância existente entre a resistência à fratura de materiais frágeis real e teórica, é explicada pela existência de pequenas falhas ou enfraquecimentos por concentradores de tensão, tais como entalhes, buracos, rasgos, pontas ou cantos afiados e variações bruscas da secção reta das peças, que são capazes de amplificar a ação da tração aplicada nas suas proximidades, tendo como consequência a formação de fissuras. A amplificação da tensão é maior em peças com falhas ou enfraquecimentos de maiores dimensões com pontas ou cantos com menores raios de curvatura. A fratura é alcançada quando a resistência de coesão teórica é excedida na ponta de uma das falhas acima referidas [13].

Como descrito anteriormente a fissuração do anel *I-Shaped* também pode ocorrer nos *lands* externos da peça junto à face de contacto da mesma, no entanto este fenómeno é mais raro. Na micrografia da Figura 5.6, encontra-se um exemplo do anel *I-Shaped* fissurado junto à face de contacto, no *land* externo.

Segundo os autores G. Totten *et al.* [21] e B. Schwarz *et al.* [22], as principais causas para o aparecimento de tensões residuais são:

- Mudanças na composição química na zona de difusão
- Mudança de fase na zona de difusão e a ocorrência de precipitação
- Alterações no volume da peça provocadas pela mudança de fase e pelo crescimento de precipitados.

- Efeitos térmicos devido aos diferentes coeficientes de expansão durante a formação da camada.
- O aumento das tensões internas devido à formação de azoto molecular ao longo de porosidades resultantes do processo de nitruração.



Figura 5.6 Micrografia de um anel *I-Shaped* fissurado no *land* externo, após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle componentes de Motores S.A.).

As tensões residuais relacionadas com a formação da camada branca têm um efeito significativo principalmente na tensão limite de fadiga de peças com espessuras muito baixas, nas quais a sua espessura total é comparável com a espessura da nova camada composta, como no caso da camada nitrurada [21]. Nos *lands* internos dos anéis de pistão *I-Shaped* a camada nitrurada ocupa nessa zona do perfil do anel uma área superior à área do material de base, podendo esse facto ser significativo no aumento das tensões residuais internas, levando à fissuração da camada.

6. INVESTIGAÇÃO SOBRE AS POSSÍVEIS CAUSAS DE FISSURAÇÃO

Ao longo do estágio várias hipóteses sobre a causa da fissuração do anel *I-Shaped* foram lançadas, sendo as indicadas neste capítulo as que mais importância obtiveram.

O processo que indica se um lote de anéis se encontra ou não reprovado após nitruração gasosa é o seguinte:

1. Das 3 zonas em que o forno é subdividido, são retirados 3 anéis, um de cada zona, aleatoriamente, para avaliação metalográfica.
2. Os anéis são cortados, em três zonas distintas ao longo do diâmetro do anel.
3. O corpo de prova feito em resina epóxida é confeccionado num dispositivo especial para o efeito, com dimensões padrão. No meio da resina são colocados os pedaços de anéis cortados, por ordem de anel na vertical e por ordem de posição do anel na horizontal.
4. O corpo de prova é polido com uma lixa de grão mais grosso para eliminar todas as imperfeições criadas durante o endurecimento da resina.
5. O corpo de prova é novamente polido num tapete de polimento de abrasivo, com tamanho de grão mais fino, até se atingir uma superfície do perfil da secção dos anéis o mais lisa possível, e sem riscos na superfície.
6. O corpo de prova é atacado com o reagente adequado para observação do tipo de estrutura metalográfica que se deseje.
7. Na análise da camada nitrurada é medida a espessura da camada nitrurada e a espessura da camada branca, nos três anéis, em apenas uma secção cortada de cada anel. A medição da espessura é realizada na face de contato (*lands* externos), nas faces laterais, e no diâmetro, no canal interno do anel.

8. A dureza da camada nitrurada é medida num anel, dos três à escolha, pelo operador de laboratório, e nesse anel é medida a dureza a partir da face de contato em três pontos, numa linha horizontal, paralela à superfície, à profundidade de 25 μm e 65 μm . Outro anel, ou o mesmo, é escolhido pelo operador para realizar uma análise de dureza numa das faces laterais de um anel. Esta medição é feita à profundidade de 35 μm .
9. Após observação se dois dos três anéis apresentarem fissuração o lote é reprovado, se apenas um anel dos três observados apresentar fissuração, é realizada uma contra-prova, e nessa contra-prova nenhum dos três anéis poderá apresentar fissuração. Doutro modo, se não cumprirem as especificações de dureza na camada nitrurada lote também será reprovado.

6.1. Análise dos Parâmetros da Operação de Nitruração

Inicialmente procurou-se um padrão nas curvas dos principais parâmetros do forno de nitruração, na tentativa de encontrar uma diferença crítica entre lotes aprovados e reprovados. No entanto, essa tarefa levou à conclusão de que cada lote apresenta as suas variáveis, que são demasiadas, e muitas vezes independentes dos parâmetros do forno de nitruração. Deste modo, tentou-se complementar a investigação sobre os principais parâmetros do forno com uma análise mais completa da microestrutura do material (nos subcapítulos seguintes), após nitruração.

Neste subcapítulo fez-se a análise dos parâmetros do forno de nitruração de maior importância no processo, para isso são considerados os 4 parâmetros que mais influenciam o controlo do processo de nitruração. Os 4 parâmetros em estudo são: A temperatura principal do forno, o potencial de nitruração, Kn, os fluxos de amoníaco e de azoto (no arrefecimento), e a pressão no interior do forno.

Cada lote de nitruração terá as suas curvas de temperatura, potencial de nitruração, fluxo de gás e pressão. O tempo de nitruração é ajustado pelo software do forno, de modo a que os valores dos parâmetros indicados sejam cumpridos.

O foco deste subcapítulo será sobre dois lotes com semelhante número de peças/anéis nitrurados, tempos de nitruração semelhantes e com todos os parâmetros do forno aqui analisados, também semelhantes.

Tabela 6.1. Características do processo dos dois lotes em estudo.

Número de lote	Tempo do processo [min]	Número aproximado de peças	Ocorrência de fissuração
3617	■	■	sim
3622	■	■	não

6.1.1. Temperatura

O controlo da temperatura principal do forno de nitruração é de extrema importância na formação da camada nitrurada.

Assim, como descrito anteriormente, o parâmetro da temperatura é controlado três termopares distribuídos por várias zonas do forno, de modo a atingir a melhor precisão. No gráfico da Figura 6.1 estão representadas as linhas de medição da temperatura de dois lotes de anéis do AN 72106, com quantidades semelhantes de anéis colocados no interior do forno de nitruração e com tempos de operação também semelhantes. Neste gráfico, as duas curvas de temperatura em relação ao tempo do processo, apresentam valores semelhantes nas principais fases de nitruração, no entanto, o início de cada fase é diferente de lote para lote. O número de peças que entram no forno é calculado aproximadamente, uma vez que, o número de anéis que entram no processo de nitruração é o somatório dos anéis resultantes das operações anteriores à nitruração. No entanto, o número de peças deverá ser semelhante.

As fases de nitruração consideradas no gráfico da Figura 6.1 definem no programa de nitruração as ações que devem ser seguidas pelo sistema do forno. O parâmetro mais importante do forno é a temperatura. Este parâmetro governa todos os outros parâmetros, uma vez que o programa de nitruração é baseado nos níveis de temperatura que se pretende atingir.

De acordo com gráfico da Figura 6.1, as principais fases do processo de nitruração nos dois lotes podem não ser exatamente iguais, no entanto as diferenças temporais existentes entre os inícios de fase de cada lote, não serão representativas, visto que, em todas as fases de importância na nitruração se obtêm os mesmos valores de temperatura nos dois lotes. O principal motivo para a diferença de tempo entre os lotes poderá ter que ver com a atmosfera inicial do forno, como se pode observar, mais à frente, no gráfico da Figura 6.6.

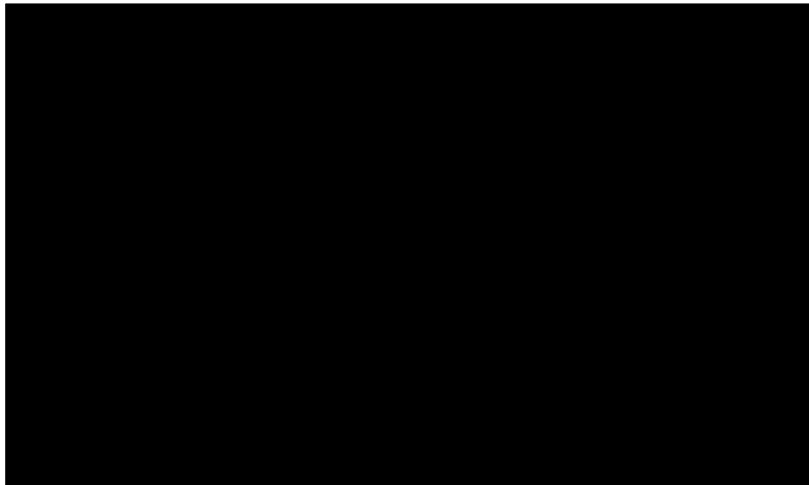


Figura 6.1 Gráfico da temperatura do forno de nitruração em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.

O tempo de cada fase de nitruração no programa 28 foi definido, empiricamente, de modo a formar uma determinada espessura da camada de difusão e uma determinada espessura de camada branca. O tempo médio da primeira fase de nitruração é de [REDACTED] e o tempo médio da segunda fase de nitruração é de aproximadamente [REDACTED]. A temperatura média da primeira fase de nitruração é de aproximadamente [REDACTED], e da segunda fase de nitruração é de, aproximadamente, [REDACTED].

Como descrito anteriormente no capítulo 2.1, a gama de temperaturas mais usual que o processo de nitruração deverá atingir varia entre os [REDACTED] e os [REDACTED] [6-7]. No processo de nitruração em estudo após várias tentativas para a resolução do problema de fissuração no anel I-Shaped, aumentou-se a temperatura da fase final de nitruração em [REDACTED], passando a temperatura definida da segunda fase de nitruração de [REDACTED]. Tal resolução não permitiu eliminar por completo o problema de fissuração, no entanto, devido ao amaciamento do material provocado pelo aumento da temperatura, a ocorrência do problema diminuiu. A redução da fragilidade da superfície refletiu-se numa pequena diminuição da dureza à superfície dos anéis.

As duas fases de nitruração, baseadas método de nitruração de Carl Floe [15], possibilitam, na primeira, a formação de uma camada composta à superfície, principalmente composta por nitretos de ferro (ϵ -Fe₃N_{1-z} e γ' -Fe₄N_{1-x}) e nitretos do elemento de liga mais abundante, o cromo (CrN). Na segunda fase, o aumento da formação de uma camada de difusão, principalmente constituída por nitretos de cromo (CrN), carbonetos de ferro (cementite – Fe₃C), nitretos de ferro, da difusão do azoto na camada de difusão [23].

As velocidades de aquecimento e arrefecimento obtidas nas fases de aquecimento e arrefecimento do programa 28, comparadas com a aconselhada para o processo de nitruração, de cerca de 55°C por hora [23], representam valores muito elevados, como se pode verificar no gráfico da Figura 6.2.

Na fase de arrefecimento, devido à abrupta descida da temperatura relativamente à espessura do anel, pode ocorrer a formação de um grande número de precipitados nos *lands* internos e externos, concentrados num único local. Assim, devido ao efeito de canto provocado pela ponta do *land*, que este leva a que direção da difusão se concentre numa pequena área do anel, provocando o aumento das tensões residuais internas após arrefecimento. Estas estruturas são também designadas por rede de nitretos, devido à formação de uma rede composta, essencialmente, por nitretos formados pela difusão de azoto abaixo da camada branca, ao longo das fronteiras de grão [7]

A taxa máxima de aquecimento obtida ao longo do processo de nitruração é alcançada na primeira fase de aquecimento, antes da estabilização da fase de despassivação. Na fase de arrefecimento, a velocidade de arrefecimento é superior à das fases de aquecimento. Os valores obtidos nas taxas de aquecimento e arrefecimento no processo de nitruração, não têm um comportamento constante, atingindo máximos no início destas fases, que depois descessem ao longo do tempo. No gráfico da Figura 6.2, estão representadas as curvas da taxa de temperatura ao longo do processo dos dois lotes em estudo, em valor absoluto. Como se pode constatar neste gráfico a taxa de aquecimento/arrefecimento na fase de aquecimento é superior na primeira fase de aquecimento e na fase de arrefecimento atinge o valor máximo nos dois lotes.



Figura 6.2 Gráfico das taxas de aquecimento/arrefecimento, em valor absoluto, do forno de nitruração em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.

Deste modo, vários fatores poderão influenciar na criação de gradientes térmicos formados ao longo do aquecimento/arrefecimento dos componentes em estudo. No arrefecimento, a agitação do meio da têmpera tem uma grande influência na intensidade de arrefecimento e, desta forma este fator afeta a dureza e a profundidade a que o componente é endurecido, influenciando a distorção do componente durante esta fase. Também a uniformidade da circulação, neste caso concreto do gás de arrefecimento (N_2), tem um papel importante na uniformidade do arrefecimento do componente, podendo as várias faces do componente ficar não uniformemente arrefecidas, levando à distorção do mesmo [21]. Assim, devido à sua forma da secção bastante angulosa e, também, devido à sua reduzida espessura, principalmente nos seus *lands* internos e externos, os fatores acima descritos poderão ter maior influência no aparecimento de fissuras. As diferenças são ainda mais acentuadas devido à contração térmica dos diferentes tipos de camadas formados durante a nitruração.

A variação da medição da temperatura nas duas zonas da câmara de nitruração, na fase de injeção do gás de arrefecimento, poderá influenciar o aparecimento de gradientes térmicos nas zonas mais frágeis dos anéis. A não uniformidade no arrefecimento, ao longo de toda a carga do forno, poderá significar uma diferença na dureza e na fragilidade dos anéis da zona da câmara de nitruração junto a zona de entrada do gás de arrefecimento, na parte inferior da camara de nitruração, da zona junto a parte superior da câmara de nitruração,

junto da turbina de circulação do gás. No gráfico da Figura 6.3 estão representadas as diferenças entre as duas zonas de medição da temperatura no forno de nitruração, a zona 1 na metade superior e a zona 2 na metade inferior da câmara de nitruração. A diferença de temperatura é calculada pela subtração da temperatura da zona 1 do forno pela temperatura da zona 2. Nas duas curvas apresentadas, a diferença entre o lote aprovado e o reprovado não é significativa, podendo este facto, em conjunto com a elevada taxa de arrefecimento, significar uma pequena diferença na probabilidade entre o aparecimento de um lote com fissuração ou sem fissuração, no AN72106.

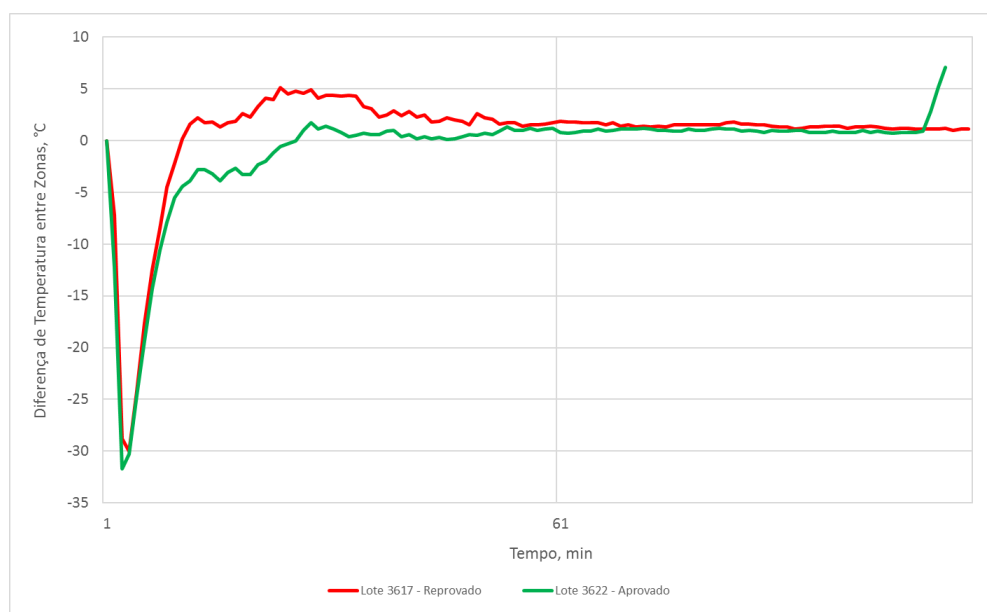


Figura 6.3 Gráfico das diferenças de temperatura no arrefecimento, entre a zona 1, metade superior do forno, e a zona 2, na metade inferior do forno.

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam um comportamento mais sensível relativamente aos tratamentos térmicos do que um aço carbono de baixa liga. A condutividade térmica dos aços inoxidáveis é caracteristicamente pequena e, desta forma, grande gradientes térmicos e elevadas tensões durante o rápido aquecimento poderão causar a fissuração de alguns componentes, principalmente se estes apresentarem secções com partes finas e com partes espessas, pontas afiadas e ângulos de reentrância e, também, se tiverem sido deformados a frio [23].

Os tratamentos por aquecimento e consequente arrefecimento provocam no material mudanças dimensionais e determinados padrões na formação de tensões residuais que em certos casos poderão levar o material a ceder e como consequência a fissurar. As

alterações dimensionais e as tensões internas residuais provocadas pelo aumento da temperatura e consequente redução são bastante sensíveis a especificidades geométricas e ao processo. Além do aumento da resistência dos materiais, o tratamento térmico pode resultar no desenvolvimento de tensões residuais (de tração e de compressão), alterações dimensionais, e numa situação extrema, levar o componente a fissurar [24].

Deformações térmicas são desenvolvidas num componente quando a expansão por diferenciais térmicos ocorre. A magnitude da deformação é diretamente proporcional ao coeficiente de expansão térmica do material (α) e a diferença de temperatura entre dois pontos no material (ΔT). A deformação criada traduz-se numa tensão térmica σ_T :

$$\sigma_T = \alpha * \Delta T * E \quad (6.1)$$

Em que E é o módulo de elasticidade do material. Se a tensão térmica induzida for maior que o fluxo de endurecimento tanto no material mais quente como no material menos quente a deformação plástica permanente ocorre. O fluxo da deformação plástica causa uma mudança permanente na forma do componente (ou distorção), com impacto na magnitude e distribuição das tensões residuais internas. Sem deformação plástica o componente regressará à sua forma original assim que esteja termicamente equilibrado [24]. Como se sucede na nitruração, as novas fases que se formam em função da temperatura, tem diferentes volumes e diferentes coeficientes de expansão, assim como diferentes comportamentos mecânicos.

A assimetria da forma da secção anel *I-Shaped* poderá provocar nas partes mais finas do anel um arrefecimento mais rápido do que no resto do anel e, deste modo deveria ser evitada a assimetria da peça, para que a probabilidade de ocorrência de fissuração diminua após nitruração. Também a velocidade de arrefecimento e a não uniformidade da temperatura durante o início da fase de arrefecimento, devem ser evitadas. Assim, é proposto o aumento do tempo de arrefecimento, pela uniformização da temperatura do forno ao longo do processo de arrefecimento, ou seja, pela introdução de degraus de temperatura, imediatamente após a primeira injeção de azoto, podendo este processo repetir-se mais vezes ao longo da curva de arrefecimento, ou pela redução da taxa de arrefecimento, principalmente após início da fase de arrefecimento. Deste modo, a severidade da fase de arrefecimento é reduzida e a probabilidade do aumento de fissuração poderá, também, ser

reduzida. No entanto, não foi possível medir os gradientes de térmicos existentes nos anéis nesta fase. Ainda assim, acredita-se que poderá ser uma das principais causas de fissuração.

6.1.2. Potencial de Nitruração, Kn

Segundo autor E.J. Mittemeijer [6], a imposição de um potencial químico de azoto na superfície de componente implica que a composição dos gás no forno não deve variar relativamente à entrada e saída do mesmo. Assim, no processo de nitruração, qualquer dissociação térmica de amoníaco no forno deve ser evitada ou será necessário um controlo muito preciso do potencial de nitruração, ao longo do processo. Ainda segundo o mesmo autor, se a atmosfera de equilíbrio se encontra a 1 atmosfera e à temperatura aproximadamente acima dos 350°C, o amoníaco será quase dissociado por completo. Deste modo, deve-se evitar a estagnação da atmosfera do forno. Apesar da dissociação que ocorre acima dos 350°C ser um processo bastante lento, o poder catalítico do ferro nos anéis e nas paredes do forno favorecem o aumento da taxa de dissociação do amoníaco. Este problema pode ser contornado aumentando o fluxo de amoníaco para uma atmosfera quase composta apenas por amoníaco (NH₃) numa atmosfera de amoníaco e hidrogénio (NH₃ – H₂) [6].

O gráfico da Figura 6.4, representa as curvas do potencial de nitruração relativamente aos lotes abordados anteriormente. As diferenças nas curvas do potencial de nitruração, Kn, em relação ao tempo de processo, são maiores do que as representadas no gráfico da temperatura.

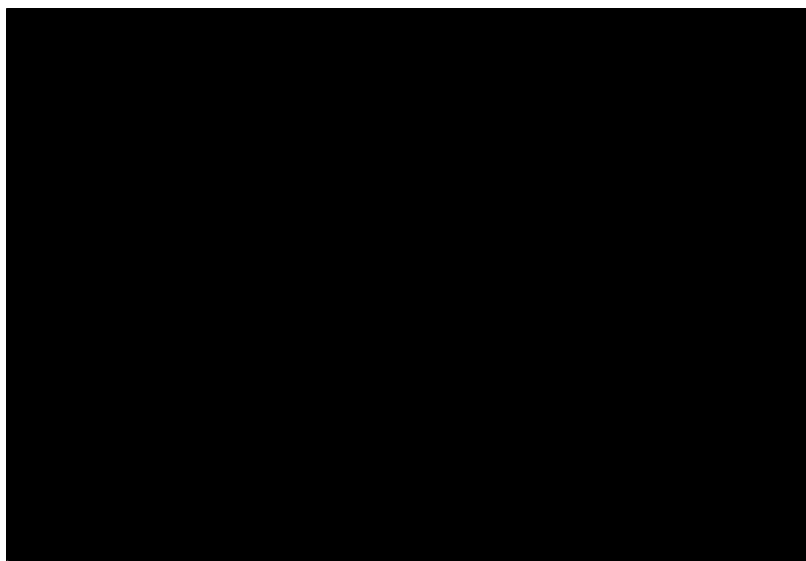


Figura 6.4 Gráfico do potencial de nitruração em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.

No entanto, o valor inicial dos potenciais de nitruração, para o início da primeira fase de nitruração em cada lote, pouco diferem. No início de cada processo de nitruração é injetado no interior do forno um grande fluxo de amoníaco em sobrepressão, de modo, a que a atmosfera existente no seu interior, após fecho da tampa do forno, seja eliminada, como se pode verificar nas Figura 6.5 e Figura 6.6 (no subcapítulo seguinte), nos gráficos do fluxo de gás e pressão relativa no interior do forno. Esta atmosfera, inadequada para o processo de nitruração, provavelmente, composta por uma grande quantidade de oxigénio e outros constituintes, que prejudicam a nitruração, é eliminada, primeiro através da bomba de vácuo e depois pela injeção de amoníaco. Portanto, a incerteza e a diferença em relação ao potencial de nitruração no início de cada processo de nitruração, poderá ter que ver com a medição de forma errada do sensor de fluxo mássico de hidrogénio, uma vez que, no programa 28, em estudo, não existe nenhuma linha de controlo do parâmetro do potencial de nitruração, até à primeira fase de nitruração. Na primeira fase de nitruração o potencial de nitruração é mais elevado do que na segunda fase de nitruração devido intenção de formar uma camada de nitretos, designada por camada branca [15].

Como descrito anteriormente, na primeira fase de nitruração são formados essencialmente nitretos de ferro e nitretos de crómio, devido à elevada concentração de azoto na superfície dos anéis e devido à baixa solubilidade de azoto na estrutura da ferrite α , como se demonstra no diagrama de fase ferro-azoto da Figura 2.2. O papel dos elementos de liga no processo de nitruração é caracterizado pela distinção entre elementos de liga de interação forte a intermédia e elementos de liga com fraca interação com o azoto. Na nitruração são considerados elementos de liga fortes o crómio, o vanádio e o titânio. Por outro lado, os elementos alumínio, molibdénio e silício são considerados elementos de fraca interação [6]. No programa de nitruração em estudo, apesar da linha de controlo do potencial de nitruração, no programa do forno, ter um valor elevado, o valor máximo do potencial de nitruração medido nunca é alcançado durante o processo de nitruração, durante a primeira fase de nitruração. No entanto, ainda assim, a elevada concentração na superfície dos anéis leva à formação da camada composta de nitretos de ferro, ϵ , como se verifica no diagrama de Lehrer na Figura 2.2, para o potencial de nitruração entre [REDACTED] e à temperatura de aproximadamente [REDACTED], caso a superfície já se encontre despassivada.

A dissociação do amoníaco, quando este entra em contato com as peças de aço é maior a partir da temperatura de 495°C, onde o poder catalítico do ferro é maior e a desintegração das moléculas de amoníaco em azoto e hidrogénio é mais eficaz. A esta temperatura a adsorção, à superfície, de azoto é elevada e inicia-se a formação da camada composta de nitretos de ferro, através da absorção de azoto à superfície [23]. No gráfico da Figura 2.3 onde é apresentado o diagrama de Lehrer para o sistema Fe-N no equilíbrio, em função do potencial de nitruração, K_n , e a temperatura, é traçada a variação do potencial de nitruração dos 360°C aos 600°C. As fronteiras de fases no diagrama de Lehrer indicam o equilíbrio entre as correspondentes fases solidas e a mistura de gases NH_3-H_2 . O valor do potencial de nitruração do programa 28 tem como limite de controlo o valor de $12 \text{ atm}^{-1/2}$, assim, e tendo em conta o gráfico da Figura 2.3, o potencial de nitruração usado no programa do forno está de acordo com o valor da concentração necessária de azoto à superfície dos anéis na formação da camada branca, na fase $\epsilon - Fe_3N_{1-z}$.

O excesso de azoto, na atmosfera do forno, permite a rápida formação da camada branca, tendo em conta a reação gás-sólido na superfície dos anéis e descrita na equação(2.7), no entanto, após a saturação da camada, o excesso de azoto atómico à superfície pode dar origem ao aparecimento de azoto molecular. Assim o azoto adsorvido poderá voltar a formar moléculas de azoto (N_2) à superfície, tornando o gás que circunda à superfície dos anéis inerte. Este facto é habitual na atmosfera do forno, uma vez que durante a formação da camada branca, na primeira fase, devido ao curto tempo de vida do azoto atómico, grande parte do gás inserido no forno é desperdiçado. Assim, da parte que é dissociada, apenas uma pequena fração é absorvida à superfície da peça [15].

Na segunda fase, se o fluxo de azoto não for suficiente, devido à maior percentagem de dissociação, e o tempo e a temperatura o permitirem, a camada branca poderá ser eliminada por completo por difusão para o interior da peça. Tal fenómeno não será desejado devido à diminuição da dureza à superfície. Este fenómeno é, também, preocupante se a elevada percentagem de dissociação do amoníaco atingir o ponto em que o processo contrário à nitruração, através da equação (2.9), seja iniciado de forma exagerada. Se tal ocorrer poderão desenvolver-se fissuras na superfície da camada branca[15].

Portanto, o controlo da dissociação é de extrema importância na obtenção do tipo de camada desejada e nas características que se pretendem para esta.

No programa 28, a primeira fase de nitruração, com potencial de nitruração elevado e uma percentagem baixa de dissociação do amoníaco é essencial para a formação da camada branca. Na segunda fase de nitruração, o potencial de nitruração é baixo. Deste modo, a percentagem de dissociação do amoníaco muito elevada permite a difusão do azoto presente na camada branca, para que esta seja reduzida e a camada nitrurada se difunda para maiores profundidades [15].

6.1.3. Fluxo de Gás e Pressão

Como se pode observar no gráfico da Figura 6.5, o fluxo de gás à entrada do forno no início do processo de nitruração é aumentado e apesar das curvas de fluxo de gás à entrada do forno serem iguais tanto no processo do lote aprovado, como no processo do lote reprovado, as curvas do potencial de nitruração para cada lote diferem. Tal fenómeno poderá ter que ver com as variações da carga de anéis no forno. Uma vez que, se a carga variar, para mais ou para menos, o fluxo de amoníaco e de azoto mantém-se igual para todas as cargas.

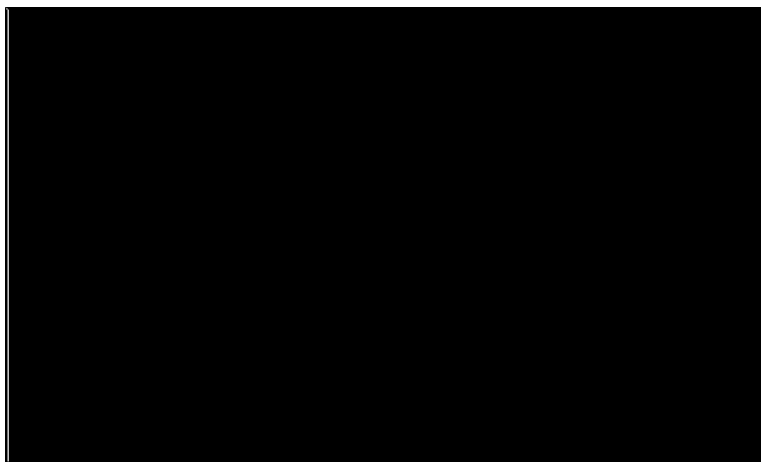


Figura 6.5 Gráfico do fluxo de gás em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.

No final da segunda fase de nitruração o fluxo de amoníaco é trocado pelo fluxo de azoto (N_2), para se proceder ao arrefecimento. O seu elevado fluxo poderá aumentar a fragilidade da camada nitrurada, devido à indução de seu rápido arrefecimento.

Após o início da primeira fase de nitruração, os potenciais de nitruração dos dois lotes atingem aproximadamente o mesmo mínimo, aumentando de seguida devido à iniciação do controlo do potencial de nitruração presente no programa 28.

Como descrito anteriormente, a pressão no interior do forno de nitruração necessita de ser sempre superior à pressão nas redondezas do forno de nitruração, de modo

a evitar a entrada de contaminantes para o interior do forno. Este método é necessário para que o lote não seja reprovado por corrosão do aço inoxidável, principalmente quando a sua superfície se encontra despassivada.

No gráfico da Figura 6.6 que representa o comportamento da pressão ao longo do processo de nitruração, pode-se constatar que as curvas de pressão dos dois lotes em questão apresentam comportamentos bastante semelhantes. Este facto demonstra que a variação da pressão ao longo dos dois processos, um aprovado e outro reprovado, não deverá influenciar o aparecimento de defeitos, como a fissuração. No mesmo gráfico, também se verifica que a pressão relativa, ao longo do processo, nos dois lotes, sempre assumiu valores positivos, exceto no início do processo, no lote reprovado. No entanto, a pressão foi corrigida pela introdução de amoníaco no início do processo, em sobrepressão.

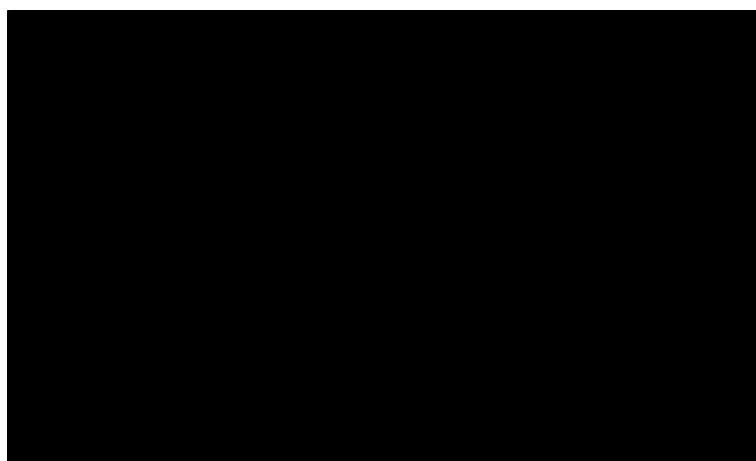


Figura 6.6 Gráfico da pressão relativa no interior do forno em relação ao tempo de processo de nitruração para os lotes em estudo.

6.2. Microestrutura da Zona de Fissuração

Para analisar a microestrutura do aço inoxidável martensítico após nitruração recorreu-se a várias técnicas de análise, tais como: Difração por Raios-X, Microscópio Ótico, Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) e Microscópio Eletrónico de Varrimento.

6.2.1. Análise por Difração por Raios-X

A análise do difratograma de Raios-X permitiu avaliar a estrutura da superfície dos anéis após nitruração gasosa. A análise estrutural por difração de Raios-X foi realizada

utilizando a geometria de Bragg-Brentano. Esta técnica permite a análise não destrutiva do material, possibilitando a identificação das fases na estrutura cristalina.

Neste estudo, o ensaio de difração de raios X foi efetuado num difractómetro Philips, modelo X'Pert, com um goniómetro PW3020/00, sob uma tensão de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA, equipado por um arco circular de 120° com uma resolução de 0,01° e utilizando geometria Bragg- Brentano. A ampola de raios X possui um anticátodo de cobalto, com λ de valores: $\alpha_1 = 0,178896$ nm e $\alpha_2 = 0,179285$ nm. O ensaio foi realizado em modo rasante, num intervalo de difração $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ com um ângulo de incidência de 2° , com um passo de $0,025^\circ$ e tempo de aquisição de 1s por canal.

No gráfico da Figura 6.7 é apresentado o difractograma de Raios-X da amostra da lateral dos anéis I-Shaped.

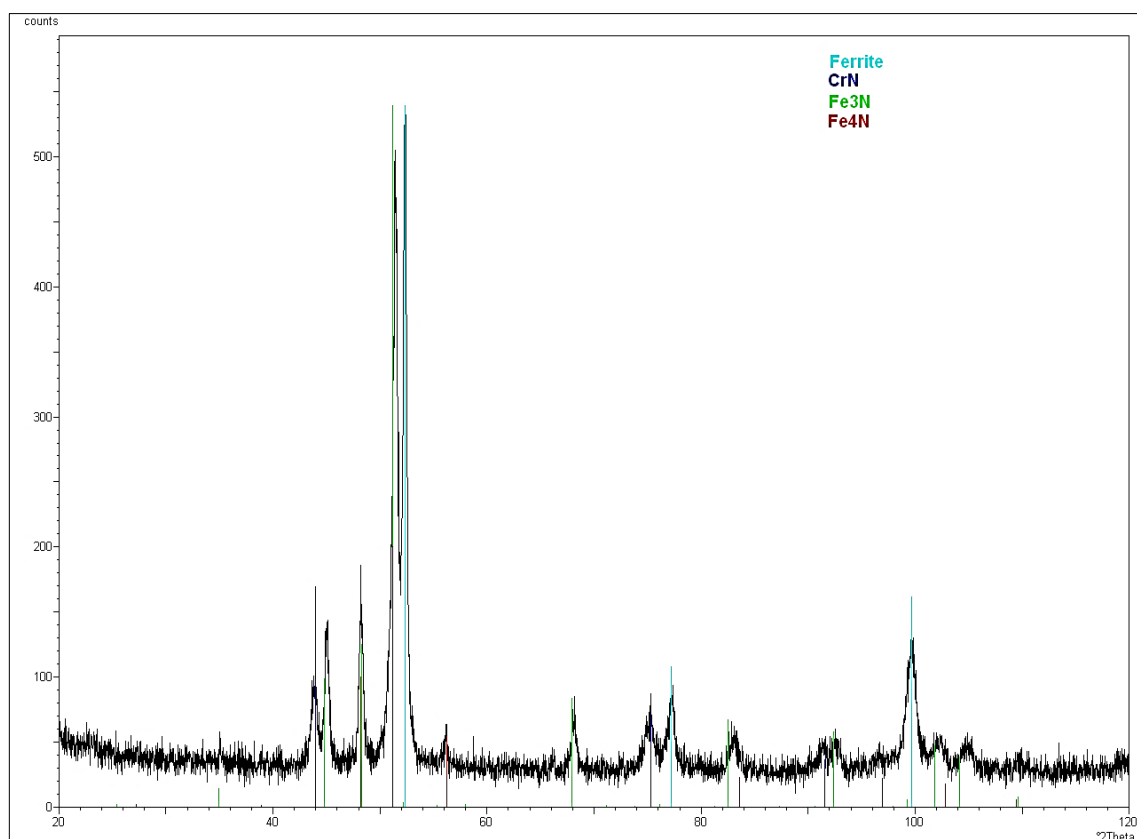


Figura 6.7. Difractograma da amostra de anéis *I-Shaped* obtido em radiação de cobalto, no intervalo 2θ compreendido entre 20 e 120°, com um passo de $0,025^\circ$ e 1 segundo de tempo de aquisição por passo.

Devido ao reduzido tamanho da peça, não foi possível analisar através da difração de raio-X o perfil da secção do anel. A elevada área de incidência dos Raios-X não permitiu a análise das zonas mais críticas do anel, os seus *lands* internos. Deste modo, foi

construído um corpo de prova, unicamente para incidência de Raios-X, com a superfície de contato superior à área de incidência dos Raios-X. Para isso, no novo corpo de prova foram colocadas varias secções do mesmo anel, cortadas com as mesmas dimensões. e, posteriormente encaixadas umas nas outras no seu diâmetro interno, com a superfície lateral dos mesmos virada para cima. (superfícies representadas na Figura 1.6 (3)). Portanto, apenas a superfície lateral do anel *I-Shaped* foi analisada, o que inviabilizou a observação da microestrutura da peça com mais interesse para este estudo, nomeadamente junto à zona de fissuração (*lands* internos). No difractograma de Raios-X da Figura 6.7, encontram-se os resultados da difração de Raios-X. As principais estruturas identificadas foram, de acordo com a Tabela 6.2, com maior intensidade, a ferrite, $\alpha - \text{Fe}$, o nitreto de crómio, CrN, e os nitretos de ferro mais comuns na camada composta formada na nitruração, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

Tabela 6.2. Fases Cristalinas identificadas através da base de dados do *The International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Fase	Formula Química	Ficha ICDD
Ferro	Fe	87-0721
Nitreto de crómio	CrN	76-2494
Nitreto de ferro	Fe ₃ N	86-0232
Nitreto de ferro	Fe ₄ N	77-2006

Na Tabela 6.3 apresenta-se a lista de picos da amostra submetida à difração de Raios-X, em que d_{hkl} é o espaçamento entre planos nos cristais da rede cristalina à superfície, 2θ é o ângulo de difração definido pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6.2)$$

Nesta equação n é um número inteiro designado pela ordem de difração, λ é o comprimento de onda de um feixe incidente monocromático de Raios-X, d_{hkl} é a distancia interplanar dos planos de Miller ($h k l$) e θ o ângulo de difração. Qualquer alteração no espaçamento da rede cristalina, d_{hkl} , resulta numa mudança no angulo de difração 2θ [12], [25].

Na análise por difração de Raios-X, não foram analisadas as tensões internas criadas pela penetração dos átomos de azoto, nos interstícios da estrutura cristalina do material. Ainda assim, essa análise poderia ter sido realizada utilizando o método $\sin^2 \psi$ [25]. A análise das tensões internas provocadas poderia permitir uma melhor compreensão

acerca da distorção provocada na rede cristalina do aço inoxidável martensítico. No entanto, a análise realizada por difração de Raios-X permitiu perceber qual a estrutura do material, à superfície, após nitruração gasosa. Assim, o tipo de camada detetada após difração de Raios-X está de acordo com o expectável para a camada nitrurada [4], [26].

Tabela 6.3. Lista de picos da amostra da face lateral dos anéis *I-Shaped*

d [Å]	2 θ [°]	Intensidade relativa [%]	Fases Cristalinas identificadas (ICDD)
2,39	43,86	10,90	CrN
2,34	45,03	21,31	ϵ -Fe ₃ N
2,19	48,2	26,93	ϵ -Fe ₃ N; γ' -Fe ₄ N
2,06	51,42	84,96	CrN; ϵ -Fe ₃ N
2,03	52,35	100,00	α -Fe
1,9	56,17	4,86	γ' -Fe ₄ N
1,6	68,12	6,65	ϵ -Fe ₃ N
1,47	75,19	6,53	CrN
1,43	77,29	10,72	α -Fe
1,35	83,1	5,24	ϵ -Fe ₃ N
1,25	91,39	3,36	CrN
1,24	92,66	3,79	ϵ -Fe ₃ N
1,17	99,68	17,67	α -Fe
1,15	102,26	3,19	ϵ -Fe ₃ N
1,13	104,86	3,52	ϵ -Fe ₃ N

6.2.2. Análise no Microscópio Ótico e no Microscópio Eletrónico de Varrimento

Como descrito anteriormente no início do capítulo, após nitruração gasosa procede-se à preparação de um corpo de prova, com várias secções dos 3 anéis retirados para análise. A análise padrão realizada pelo laboratório metalográfico, na Mahle, utilizando o Microscópio Ótico, é da seguinte forma:

- A superfície do corpo de prova onde estão inseridas a secções dos anéis cortados é polida, utilizando como meio de polimento, abrasivo de diamante policristalino, com granulometria mediana de 1 micrones.
- Após polimento superficial é aplicado o ataque químico com o reagente Nital 2%, contendo 2% de ácido Nítrico (HNO₃) e 98% de álcool etílico, por imersão. Este reagente permite visualizar ao Microscópio Ótico toda a camada nitrurada, permitindo distinguir as duas camadas formadas

durante o processo de nitruração, a camada composta, neste trabalho designada por camada branca, e a camada de difusão.

- De seguida são analisadas as camadas, através da medição das espessuras das camadas evidenciadas e se ocorreu o aparecimento de fissuração.

No tipo de anel de pistão em estudo, o AN72106, há uma especificação para a profundidade máxima que a camada nitrurada poderá atingir, 90 micrones. Empiricamente, definiu-se que a camada nitrurada deveria ter como limite máximo a profundidade de 90 micrones. Uma vez que, nas operações seguintes, as faces de contacto são maquinadas para a forma do perfil do anel desejada. Deste modo, concluiu-se que a dureza especificada era obtida.

Na análise realizada são medidas as profundidades dos dois tipos de camadas, nos 3 anéis, em 5 posições diferentes. As primeiras medições são feitas à camada nitrurada (camada branca e zona de difusão). Estas são realizadas, nos dois *lands* externos ou nas duas faces de contacto, de modo a detetar variações nesta face (ver Figura 1.6, ponto 1). De seguida são medidas as profundidades da camada nitrurada nas duas faces laterais de cada perfil do anel (ver Figura 1.6, ponto 3) e no canal interno de cada perfil do anel (ver Figura 1.6, ponto 5). As medições da profundidade da camada branca são realizadas nos mesmos pontos onde a profundidade da camada nitrurada foi medida.

Nos gráficos da Figura 6.8 e da Figura 6.9 são apresentadas as médias das medições das espessuras da camada nitrurada e da camada branca realizadas nas diferentes faces, para os lotes aprovados e reprovados. No anel AN72106, *I-Shaped*, são analisadas as espessuras para as seguintes faces do anel: os dois *lands* externos, ou faces de contacto (ver Figura 1.6, ponto (1)), as duas faces laterais (ver Figura 1.6, ponto (3)) e uma medição no canal interno do anel (ver Figura 1.6, ponto (5)). Foi calculado o desvio padrão com base na amostra de valores medidos, por faces.

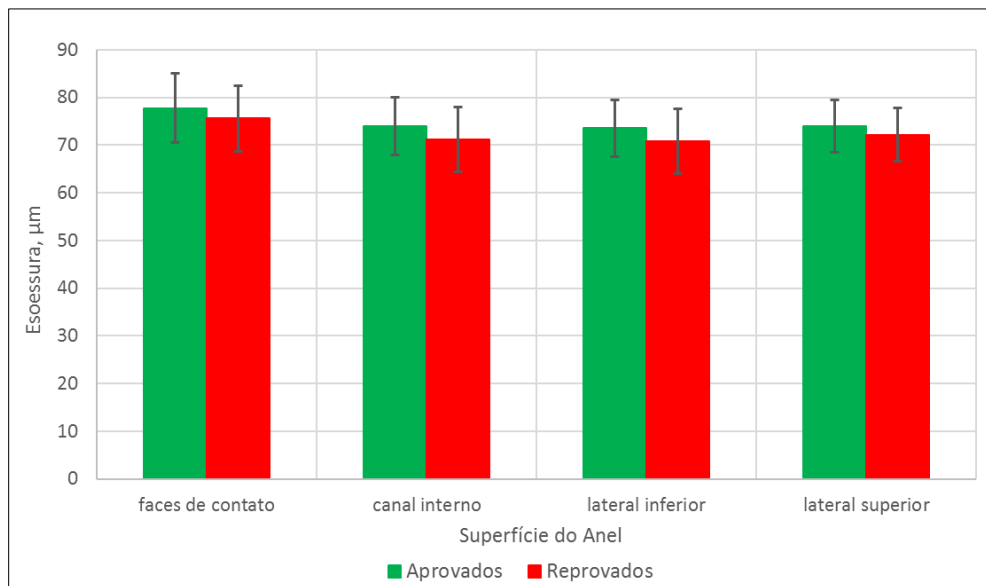


Figura 6.8. Espessura média da camada nitrurada de anéis do AN72106.

A média dos valores da espessura, em todas as faces medidas, nos lotes aprovados, apresentam um valor da espessura de camada superior aos lotes reprovados. Na face de contato a espessura da camada nitrurada é sempre superior à espessura da camada nitrurada nas outras faces medidas. Tal facto é expectável, uma vez que, estas faces se localizam nas duas pontas externas do anel.

No gráfico da Figura 6.9, também de acordo com que foi acima descrito, a espessura média da camada branca na face de contato é superior às restantes faces medidas. A espessura inferior obtida na medição do canal interno poderá ser provocada pela dispersão na difusão de azoto, ao contrário do que acontece nas pontas do anel, nos *lands* internos e externos. Os valores médios da espessura da camada branca nos lotes com aprovação não diferem muito de face para face, exceto na face do canal interno. Ao contrário, nos lotes de anéis reprovados, a variação entre os valores médios nas diferentes faces é mais significativa. Este facto poderá estar relacionado com o aumento da distorção dos anéis no final do processo de nitruração.

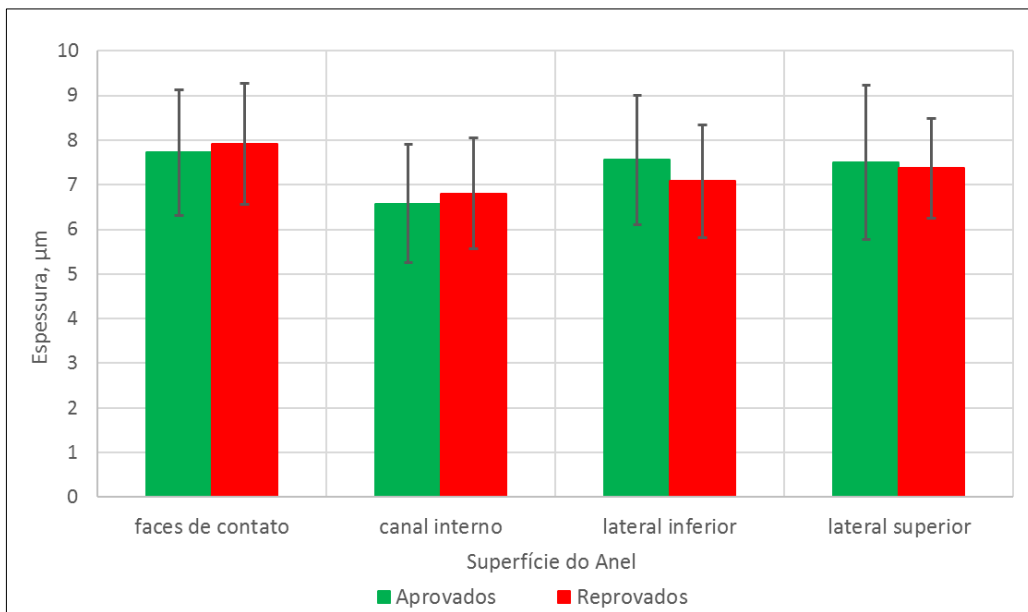


Figura 6.9. Espessura média da camada branca de anéis do AN72106.

Analisando as micrografias da Figura 6.11 é possível detetar junto das pontas dos *lands* internos fissurados a formação de um aglomerado de precipitados. A maior concentração de precipitados na camada nitrurada, abaixo da camada branca, deve-se à concentração da difusão, numa pequena área do anel, na ponta do *land*. Esta microestrutura é mais evidente nos *lands* internos do que nos externos, devido à menor área da secção a nitrurar. Ainda na mesma figura, a formação de uma microestrutura designada por efeito de canto e se situa, normalmente, junto a uma ponta mais afiada na peça, imediatamente a baixo da camada branca, ao longo das fronteiras de grão, como se pode verificar na Figura 6.10.

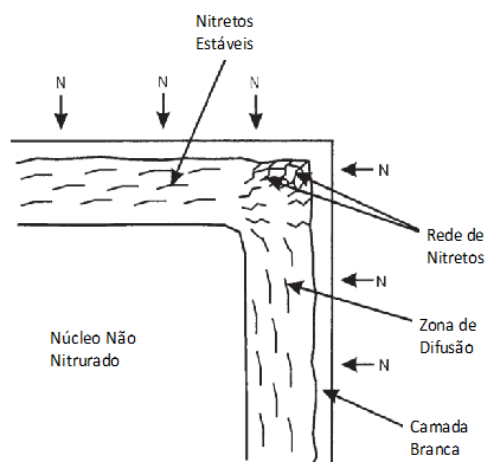


Figura 6.10. Efeito de canto resultante da formação de uma rede de nitretos formada pela difusão de azoto na camada nitrurada, num canto da peça afiado. Adaptado[7].

A nitruração resulta na geração de tensões internas residuais na zona de difusão. A origem das tensões internas residuais tem como causas a variação da composição, efeitos térmicos, defeitos na rede cristalina e a formação de precipitados [4].

No entanto, nos chanfros do *lands* externos, através da reação do reagente nital 2%, também é possível verificar a presença de uma maior concentração de precipitados, orientados pelos chanfros existentes nesta parte do anel.

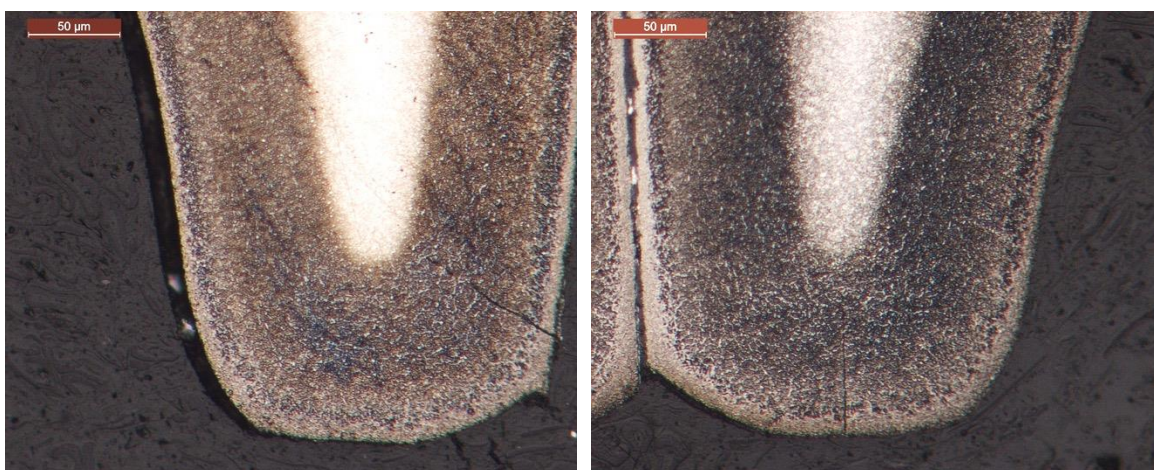


Figura 6.11. Micrografias dos *lands* internos de anéis *I-Shaped* fissurados após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle Componentes de Motores S.A.).

A concentração de precipitados, e conseqüente alteração da microestrutura ao longo da profundidade, nas pontas do anel, poderá alterar o tipo de tensões residuais ao longo da profundidade, criando variações no tipo de tensões existentes, isto é, a diferença entre tensões internas de compressão e de tração em função da profundidade da camada nitrurada [27]. Existe a tendência para a precipitação de carbonetos, nas fronteiras de grão paralelas à superfície [28]. Deste modo, ocorre a formação e acumulação de cementite ao longo da camada de difusão, na frente da difusão de azoto, com estruturas paralelas à superfície nitrurada. Esta é responsável pela introdução de tensões residuais de compressão, uma vez que a orientação destes precipitados compadece com a formação de tensões residuais de compressão [27-28]. A formação de nitretos na camada de difusão resultante da transformação de carbonetos em nitretos, pela dissociação de carbono, poderá ser, também, responsável pelo aumento das tensões residuais de compressão devido ao aumento de volume, concentrado na ponta do *land* [27].

Também o aumento da formação de nitretos de cromo ao longo da zona de difusão e, também na camada branca, favorecem o aumento do volume, assim como o

aumento de defeitos na rede cristalina, devido à difusão de vários elementos ao longo da profundidade do anel. A formação de nitretos de cromo é acelerada durante a formação da camada nitrurada devido à forte afinidade do cromo com o azoto [11], [29]. E. J. Mittemeijer *et al.* [30] concluíram que, em ligas de Fe-Cr, as variações de volume, devido à precipitação dos nitretos CrN e Cr₂N, aumentam. Estes analisaram a variação do volume relativo, devido à formação dos precipitados CrN e Cr₂N, em função da percentagem atômica de cromo na liga Fe-Cr e, também, a variação de volume relativo, devido à formação de precipitados de nitretos de ferro, em função da percentagem atômica de azoto, no ferro. Assim, chegaram à conclusão que a variação de volume, na nitruração, de uma liga Fe-Cr é muito maior que na nitruração do ferro.

No gráfico da Figura 6.12, apresentam-se duas micrografias de dois anéis com os seus *lands* externos não fissurados, mas com os *lands* internos fissurados.

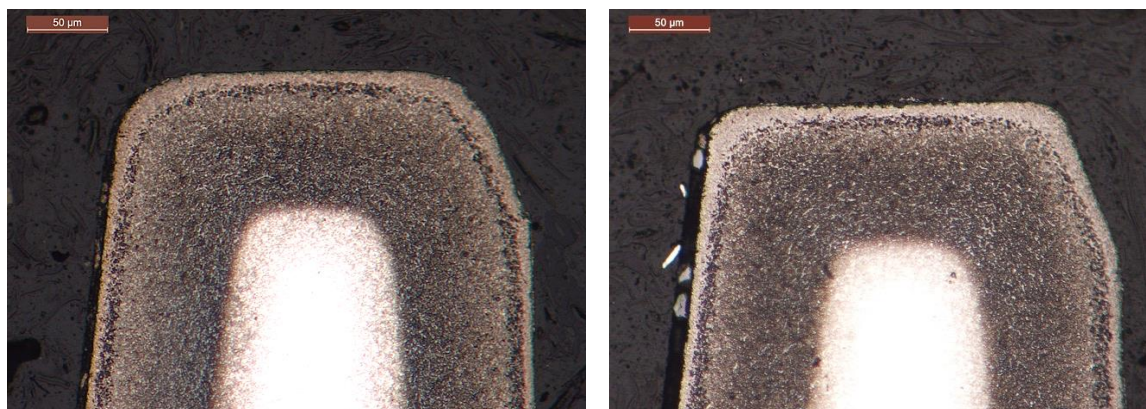


Figura 6.12. Micrografias dos *lands* externos de anéis *I-Shaped* após nitruração gasosa. Corpo de prova atacado com o reagente nital 2% (Mahle Componentes de Motores S.A.).

Devido às diferentes características dos *lands* externos e à sua maior espessura, os fenómenos descritos anteriormente não são tão acentuados. A forma dos *lands* externos, com ângulos agudos e faces não circulares (ver Figura 1.6, ponto (2)) como as existentes nos *lands* internos, não induzem de forma tão concentrada a difusão de azoto e de outros elementos de liga como o carbono e o cromo. A existência da rede de nitretos nos cantos mais afiados do anel é maior se a temperatura na câmara de nitruração for demasiado elevada [7]. Na Figura 6.12 (b), também se detetou a presença da rede de nitretos abaixo do canto mais afiado do *land* externo, onde a espessura da camada branca é, também, maior.

Deste modo, apesar do aparecimento de fissuração em várias zonas do anel *I-Shaped*, detetou-se uma maior ocorrência de fissuração nos *lands* internos relativamente a

outras zonas do anel. Pode ainda acrescentar-se o facto de que, nas pontas dos *lands* internos, na fase de arrefecimento, esta zona de concentração de tensões é das primeiras zonas do anel a arrefecer.

Na análise ao microscópio eletrónico de varrimento detetou-se a presença de uma estrutura com um aspecto poroso imediatamente abaixo da camada branca. Esta camada poderá ser ainda pertencente à camada branca, visto que na formação desta o nitreto γ' , por baixo da camada de nitretos ϵ , sem contato com a atmosfera gasosa à superfície, tem a tendência para se decompor e formar porosidade. Este fenómeno também poderá ocorrer na ferrite, α , saturada com azoto [6]. Na micrografia da Figura 6.11, é representada a microestrutura anteriormente descrita. Esta é, também, visível a menor ampliação, nas micrografias observadas no microscópio ótico, na Figura 6.11, na zona imediatamente abaixo da camada branca, a partir da superfície do anel.

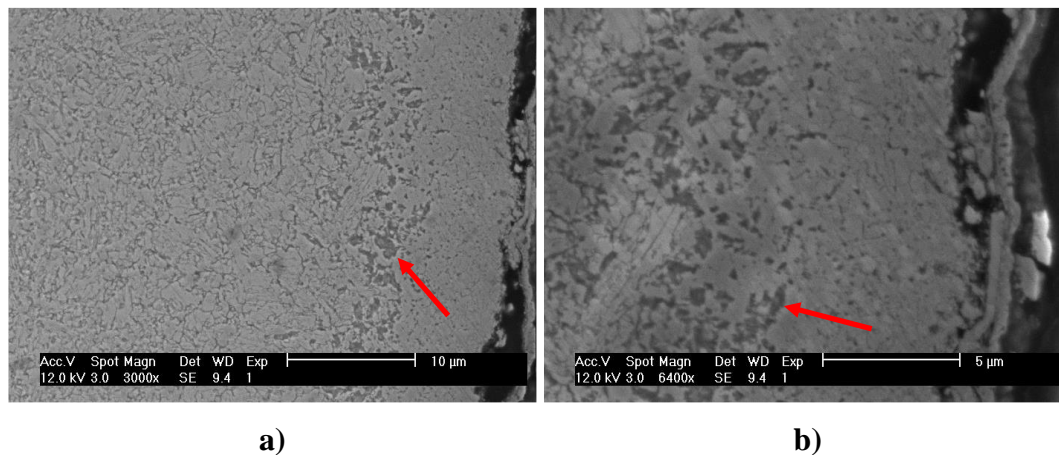


Figura 6.13. Micrografias obtidas no microscópio ótico de varrimento no land interno do anel I-Shaped. Estrutura com aspeto poroso detetada abaixo da camada branca. a) ampliação de 3000x; b) ampliação de 6400x. Corpo de prova não atacado.

No entanto, tendo em conta a microestrutura visível ao microscópio eletrónico de varrimento, na Figura 6.13, esta mostra-se similar com a estrutura ilustrada por E. J. Mittemeijer [6], representada na Figura 6.14. Este diferencia a formação das duas camadas de nitretos ao longo de um processo de carbo-nitruração, onde apesar da existência de uma atmosfera rica em carbono à superfície da peça, após continuação do processo, este é completamente difundido, não estando presente na camada branca. Dai ressalta a similaridade com o caso em estudo.

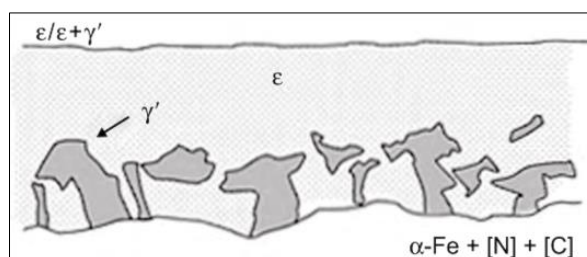


Figura 6.14. Ilustração relativa à formação da camada de nitretos γ' e ϵ , durante o processo de carbonitração [6].

6.2.3. Análise da Microdureza

As medições de dureza foram realizadas utilizando o método de penetração Vickers. Todas foram realizadas utilizando o microdurómetro Leica VMHT Auto, aplicando as cargas de 50 e 100 gramas, ao longo de 30 segundos. A medição da dureza da camada nitrurada é realizada no perfil dos anéis presentes no corpo de prova. Esta é realizada na face de contacto de um anel escolhido aleatoriamente às profundidades de 25 e 65 micrones. A dureza dos anéis também é medida nas faces laterais, no entanto, esta medição apenas se realiza numa das faces laterais do anel, a 35 micrones de profundidade, a partir da superfície do anel. Em todas as zonas onde a dureza é medida são realizadas 3 indentações, sendo o valor final a média das 3 indentações. No gráfico da Figura 6.15 são apresentadas as médias das medições de dureza efetuadas na Mahle, nos lotes de anéis do AN72106.

Não ocorre variação na dureza entre lotes aprovados e reprovados, na face de contacto, nas duas profundidades medidas, assim como nas faces laterais. É importante salientar que, uma das especificações do anel *I-Shaped* do AN72016, é que a 65 micrones de profundidade, na face de contato, a dureza não deverá ser inferior a 900 Vickers. Deste modo, é possível afirmar que a média dos valores de dureza tanto de lotes aprovados como reprovados não é inferior ao valor acima referido. No entanto, o desvio padrão das amostras de lotes reprovados é superior ao dos lotes aprovados. Esta variação na dureza nos lotes reprovados poderá indicar uma maior variação da microestrutura, na zona de difusão na camada nitrurada. A dureza média nos lotes reprovados, é superior relativamente aos lotes aprovados, exceto na face de contato, a 65 micrones de profundidade.

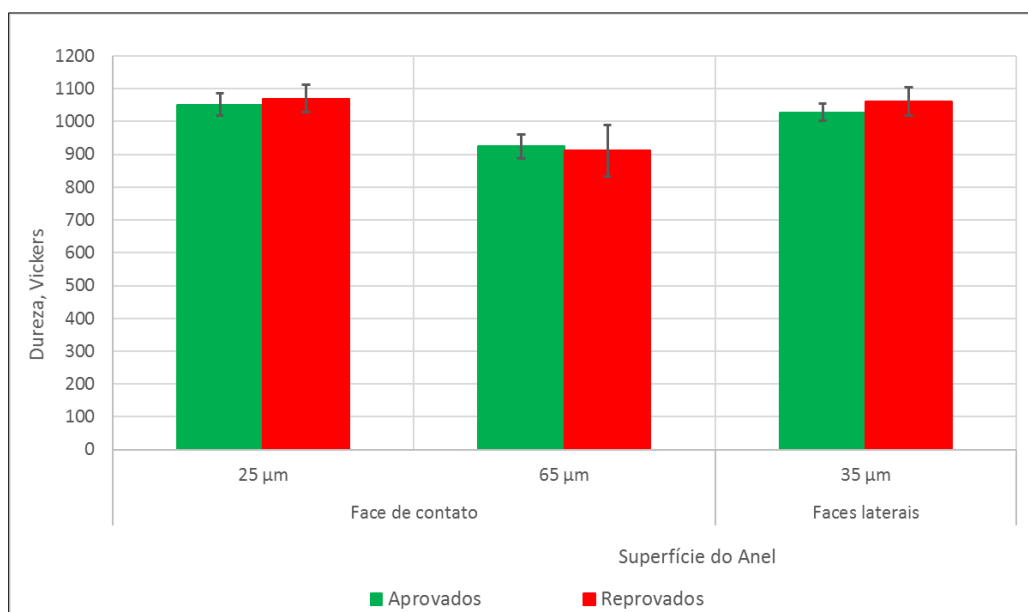


Figura 6.15. Média das medições de dureza de lotes aprovados e reprovados, ao longo do tempo, nos anéis do AN72016.

Como descrito anteriormente no capítulo 6.1.1, de modo a tentar reduzir o número de lotes com fissuração, aumentou-se a temperatura da segunda fase de nitruração em 5°C. Esta alteração permitiu reduzir o número de lotes reprovados, tendo tido a variação da temperatura final de nitruração, efeito na micro dureza dos anéis. Deste modo, à maior velocidade de difusão a micro dureza foi reduzida, visto que, no local de medição de dureza, a concentração de azoto tem tendência a diminuir. No entanto, tendo em conta a ocorrência do mesmo efeito tanto para lotes aprovados e reprovados, a mesma análise foi realizada para todos os lotes em estudo. No gráfico da Figura 6.15 apenas se comparou a diferença de micro-dureza entre lotes aprovados e reprovados.

Na micrografia da Figura 6.16 estão representadas as indentações efetuadas para medir a dureza no *land* interno de um anel *I-Shaped* fissurado. Foram realizadas medições ao longo da profundidade do *land*, à esquerda e à direita da fissura e, ao longo da superfície à profundidade de 10 micrões e à distância entre indentações de 20 micrões. Para controlo foi realizada a medição de dureza do *land* interno oposto, na mesma posição, mas não fissurado. No gráfico da Figura 6.17, estão representadas as curvas de dureza das medições acima descritas. Esta medição foi realizada num dos lotes em estudo em capítulos anteriores, o lote 3617.

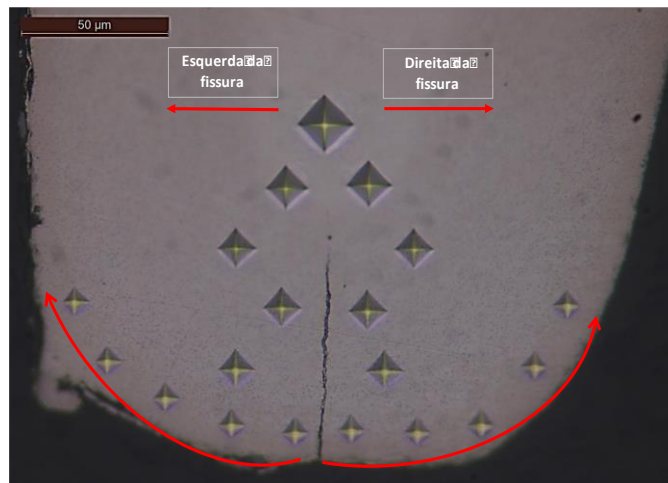


Figura 6.16. Locais de medição da dureza ao longo de um *land* interno fissurado, após nitração (Mahle Componentes de Motores S.A.).

De acordo com o representado no gráfico da Figura 6.17, existe uma variação mínima entre os dois lados da fissura. No entanto, na curva que representa o *land* interno não fissurado, observa-se uma ligeira diferença a aproximadamente 50 micrómetros da superfície do anel. A partir dos 70 micrómetros de profundidade o valor da dureza em todas as medições realizadas decresce, representando a transição entre a camada de difusão e o núcleo da peça não nitrurada.

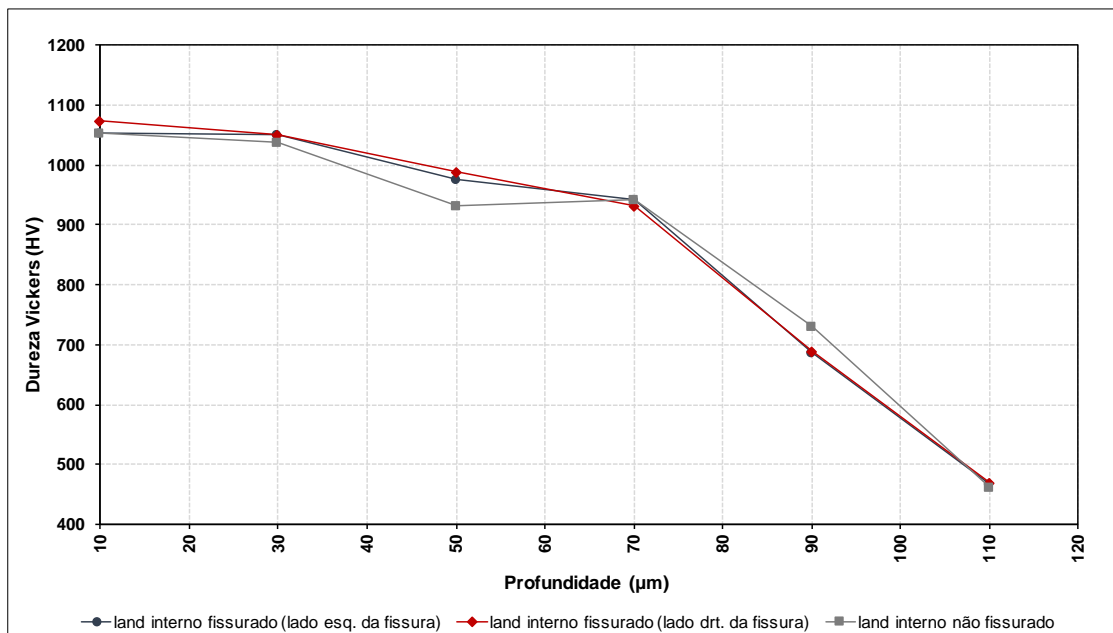


Figura 6.17. Curvas de dureza de medições realizadas ao longo da fissura na camada nitrurada até ao núcleo da peça não fissurada.

Para comparação da dureza na ponta de um *land* interno, ao longo de uma fissura, e num local próximo da desta, testou-se a dureza, perpendicularmente à superfície, do canal interno do anel, como se pode observar na micrografia da Figura 6.18.

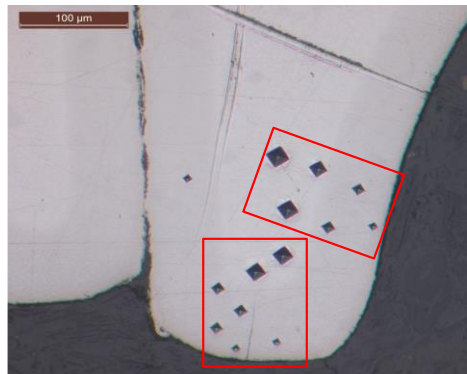


Figura 6.18. Locais de medição da dureza num *land* interno fissurado, após nitruração (Mahle Componentes de Motores S.A.).

Observando o gráfico representado na Figura 6.19 é possível verificar que a dureza junto à ponta do *land* interno, à superfície, é superior à dureza no canal interno, à mesma distância da superfície. Este facto poderá estar relacionado com a menor espessura da camada branca na superfície do *land* interno, devido à menor concentração na difusão de azoto, durante o processo de nitruração.

É, também, possível observar uma maior diferença na medição a 70 micrões da superfície nas duas posições medidas. Como abordado anteriormente, a menor concentração no processo de difusão ao longo do canal interno do anel, resulta na menor espessura da camada nitrurada, como representado no gráfico da Figura 6.9.

De acordo com N. Díaz *et al.*[4], durante o processo de nitruração, são inicialmente desenvolvidos precipitados coerentes e sub-microscópicos de nitretos de crómio, CrN, associados com a ocorrência de uma dureza relativamente alta. Esta elevada dureza é uma consequência dos campos de deformação que rodeiam os precipitados, e que são induzidos pelo desajuste entre as partículas de CrN e a matriz ferrítica, impedindo o movimento das deslocações. Esta interpretação poderá ter maior significado nas zonas de maior concentração, devido ao maior número de micro deformações induzidas pela precipitação de nitretos, nas pontas dos *lands* dos anéis *I-Shaped*, relativamente às superfícies mais amplas dos anéis,

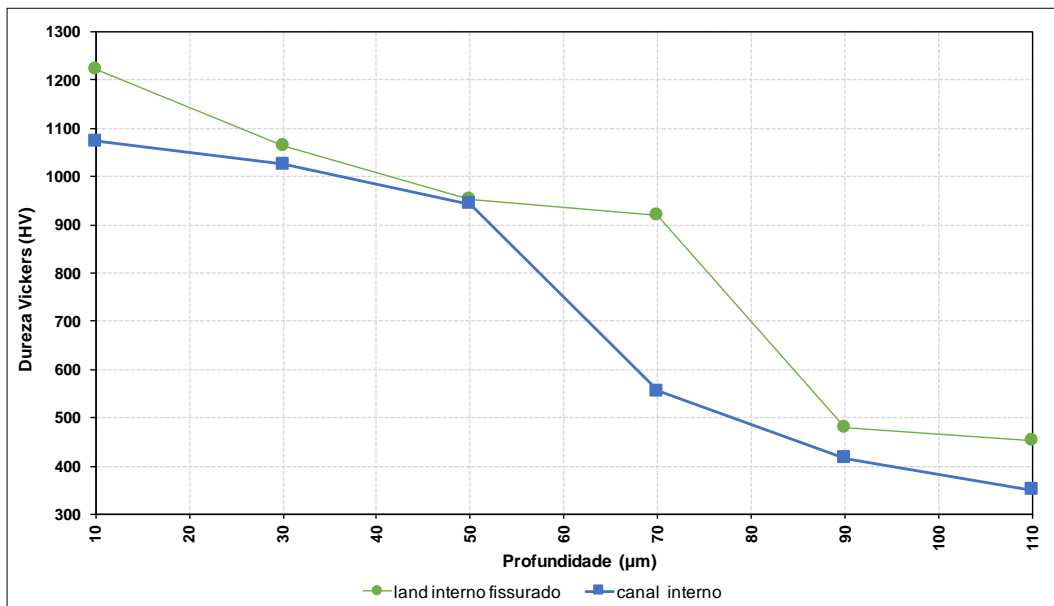


Figura 6.19. Comparação da dureza ao longo de uma fissura, na ponta e no canal interno do *land* interno, perpendicularmente à superfície. Representação das indentações do microdurómetro na Figura 6.18.

Foi, ainda, analisada a micro-dureza de dois anéis fissurados com indentações a 10 micrómetros da superfície, no *lands* internos. Um exemplo da medição está representado na Figura 6.16, com indentações ao longo da ponta do *land* interno.

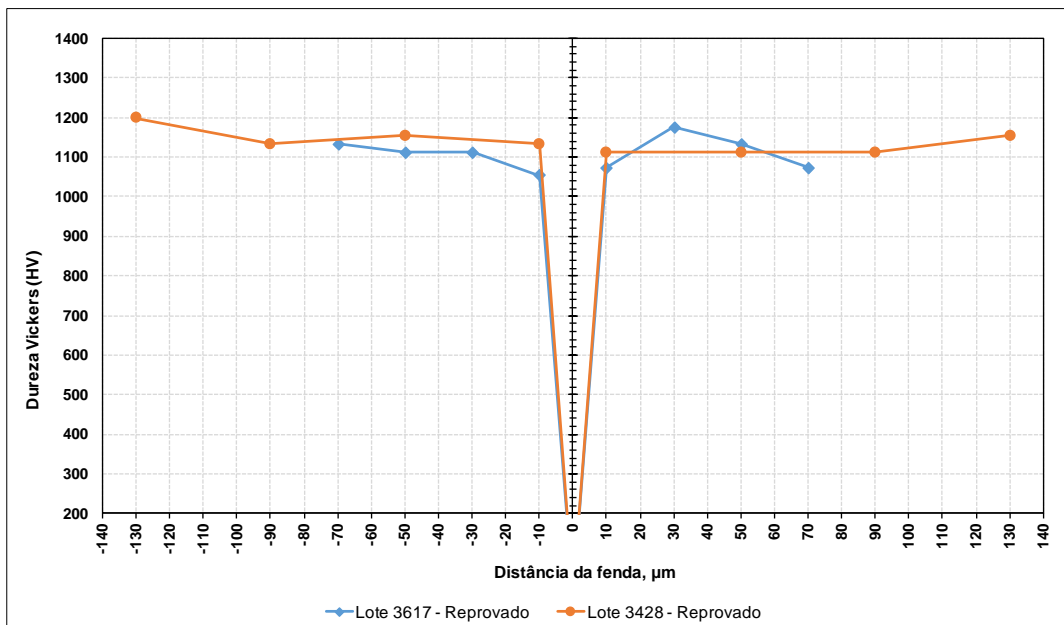


Figura 6.20. Comparação da dureza ao longo de uma fissura, na ponta e no canal interno do *land* interno, perpendicularmente à superfície.

Os valores da dureza ao longo da superfície dos dois *lands* internos não apresentaram grandes dispersões, sendo que, no anel do lote 3428, as distâncias entre indentações foram maiores, de modo a obter os valores da dureza o mais longe possível da fissura. No entanto, o aumento da distância à fissura não revelou nenhuma variação relativamente às medições junto à fissura.

6.2.4. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

Foram realizadas várias análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDD) em corpos de prova polidos e sem nenhum ataque químico. Devidos aos limites de deteção do EDD, que diminuem com a diminuição do raio atómico, elementos leves como carbono ou o azoto, são de difícil análise devido à sua menor fluorescência [31].

Após medição, não foi possível calcular, com precisão, a percentagem atómica de azoto na estrutura da peça, como avançado por N. Díaz *et al.* [4] ou H. Rozendaal [32]. No entanto, devido à diminuição da percentagem de azoto, desde a superfície da peça até ao seu núcleo, optou-se por calcular o rácio de azoto com o elemento ferro e, também o rácio de azoto com o elemento crómio.

Duas medições foram realizadas num anel fissurado, com uma medição no *land* externo, não fissurado e, outra medição realizada no *land* interno fissurado.

No gráfico da Figura 6.21 encontra-se o rácio dos elementos ferro/azoto, medidos no *land* interno fissurado e no *land* externo não fissurado.

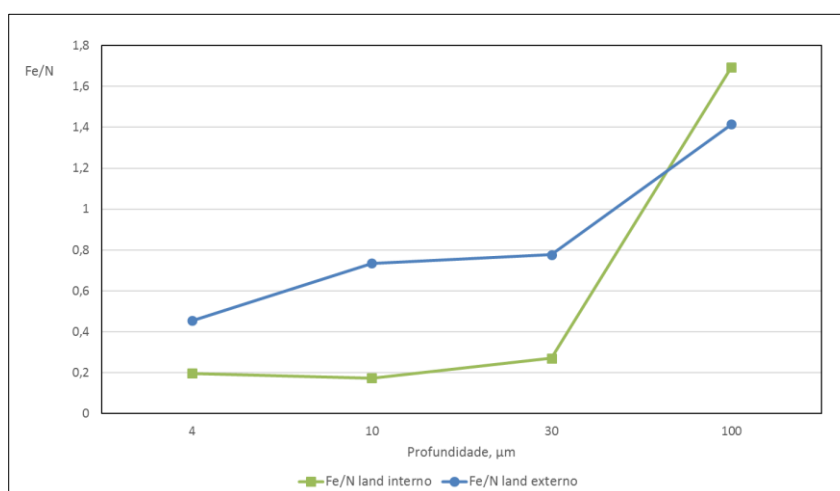


Figura 6.21. Relação entre os elementos ferro e azoto, nos *lands* interno e externo, ao longo da profundidade do anel *I-Shaped*.

É possível verificar que, tanto no *lands* interno como externo, a percentagem atómica de azoto em relação ao ferro vai diminuindo com a profundidade, atingindo valores mínimos no núcleo do material, não nitrurado. Esta evolução é expectável devido à menor concentração de azoto à medida que profundidade no anel aumenta.

Doutro modo, a relação entre o elemento crómio e o azoto, representada no gráfico da Figura 6.22, para os *lands* interno e externo, demonstra que a variação de crómio ao longo da profundidade do anel permanece aproximadamente constante.

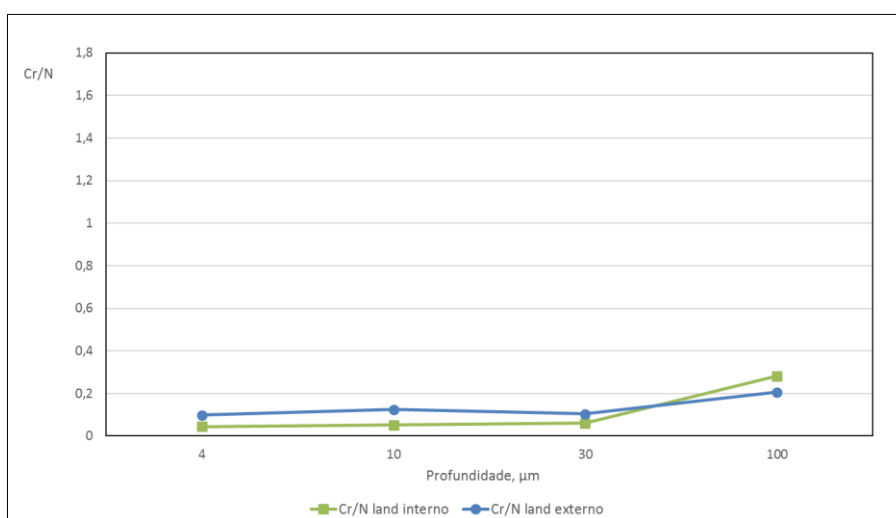


Figura 6.22. Rácio entre os elementos crómio e azoto, nos *lands* interno e externo, ao longo da profundidade do anel *I-Shaped*.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho analisou-se o aparecimento de fissuras num tipo de anel pistão de controlo de óleo com a forma da secção bastante angulosa, em “I”, designado comercialmente, pela empresa Mahle, como anel *I-Shaped*. A principal causa da sua fissuração reside no processo de nitruração gasosa, a que este componente está sujeito durante o seu processo de fabricação. Deste modo, várias análises foram realizadas com o objetivo de perceber o fenómeno, que leva ao aparecimento da fissuração destes componentes. Foi realizada uma análise ao forno de nitruração e ao programa de nitruração para o anel em estudo. Estudaram-se as operações que antecedem à operação de nitruração gasosa, de modo a entender quais poderão ser os seus efeitos no aparecimento de fissuração após nitruração. Analisou-se o material de base, o aço inoxidável martensítico 13% Peso de cromo, na sua composição e morfologia iniciais e, também, nos locais onde o aparecimento da fissuração é mais recorrente. Foi elaborada uma investigação sobre as possíveis causas de fissuração com ênfase nos principais parâmetros do forno de nitruração, como a temperatura, o potencial de nitruração e a pressão relativa e fluxo de gás; também, a observação da microestrutura utilizando vários métodos de análise como a difração por raios-X, a espectroscopia de energia dispersiva (EDD), a microdureza e a análise ao microscópio ótico e ao microscópio eletrónico de varrimento.

Durante este estudo a elevada quantidade de variáveis do processo produtivo e a impossibilidade de parar a produção de anéis para a realização de testes revelaram-se uma dificuldade na compreensão do fenómeno causador de fissuração. Também a pouca informação sobre o processo de nitruração em geometrias especiais, como a do anel em estudo, contribuiu para o aumento da dificuldade do problema. As limitações das técnicas experimentais utilizadas não permitiram concluir, com precisão, sobre a razão desta fissuração.

Dos resultados obtidos pode concluir-se que:

1. Através da análise realizada aos parâmetros do forno de nitruração, a variação da temperatura entre as principais fases de nitruração e na fase de arrefecimento poderá estar a variar com taxas demasiado elevadas

para o tipo de componente em análise. Devido à forma da secção do anel, com várias extremidades finas e pontiagudas, poderão ter-se formado gradientes térmicos que levaram à distorção do mesmo, com correspondente fissuração.

2. A não uniformidade da atmosfera do forno no início da fase de arrefecimento poderá estar na origem de um gradiente de temperatura o núcleo dos mesmos, aumentando assim, a distorção do anel, que se demasiado elevada poderá levar à fissuração
3. A análise realizada por difração de raios-X na superfície lateral dos anéis revelou que o tipo de camada coincide com as descritas na bibliografia. No entanto, se fosse possível limitar a área de análise nas várias camadas do perfil da secção do anel, os resultados poderiam ter sido mais conclusivos.
4. Nas análises no microscópio ótico e no microscópio eletrónico de varrimento um grande aglomerado de precipitados, nas pontas dos anéis foi evidente, no entanto, não foi possível averiguar a composição desta zona do anel, ao pormenor
5. Apesar dos resultados da composição química junto às zonas críticas do perfil do anel indicarem um erro bastante elevado, a variação das relações Fe/N e Cr/N ao longo da camada nitrurada estão de acordo com o reportado na bibliografia.
6. A geometria da peça com a forma da secção bastante angulosa, com partes pontiagudas e variações de espessura, poderá levar o anel a deformar mais facilmente.

Apesar de nenhuma conclusão definitiva ter sido alcançada uma melhor compreensão sobre o fenómeno em estudo foi conseguida.

7.1. Propostas Futuras

Assim, para a obtenção da resolução final do problema em estudo proponho alteração dos ciclos térmicos do forno e do programa de nitruração, com o aumento do tempo das fases de aquecimento e arrefecimento e consequente redução das velocidades de

aquecimento e arrefecimento. Tal procedimento poderá reduzir a não uniformidade de temperaturas na câmara de nitruração e conseqüente redução dos gradientes térmicos entre a superfície e o núcleo dos anéis. Outro método para a uniformização da temperatura de arrefecimento é, nesta fase, a criação de degraus de temperatura, para melhor uniformização da temperatura do forno. Outra análise que proponho é a investigação mais profunda sobre a microestrutura existente na zona de fissuração e a influência da geometria da peça na formação de diferentes microestruturas ao longo da mesma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MS Motorservice International GmbH, «Piston Rings - Sealing under extreme conditions». p. 5, 2012.
- [2] MS Motorservice International GmbH, «Piston Rings for Combustion Engines». p. 80, 2010.
- [3] Mahle GmbH, «AN72106#00». Mahle GmbH, p. 1, 2008.
- [4] N. E. V. Díaz, R. E. Schacherl, L. F. Zagonel, e E. J. Mittemeijer, «Influence of the microstructure on the residual stresses of nitrided iron-chromium alloys», *Acta Mater.*, vol. 56, n. 6, pp. 1196–1208, 2008.
- [5] ASM International, «Heat Treating, Vol. 4», *ASM Int. Mater. Park. OH*, p. 860, 1991.
- [6] E. J. Mittemeijer, «Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing», *ASM Handbook, Vol. Steel Heat Treat. Fundam. Process.*, vol. 4A, pp. 619–646, 2013.
- [7] D. Pye, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, 1st Edition. ASM International, 2003.
- [8] E. J. Mittemeijer e M. A. J. Somers, «Thermodynamics, Kinetics and Process Control of Nitriding», *Surf. Eng.*, vol. 13, n. 6, pp. 483–497, 1997.
- [9] B. Schwarz, «Gas Nitriding of Iron-Based Alloys», University of Stuttgart, 2014.
- [10] J. Michalski, J. Tacikowski, P. Wach, E. Lunarska, e H. Baum, «Formation of single-phase layer of γ' -nitride in controlled gas nitriding», *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 47, n. 11–12, pp. 516–519, 2005.
- [11] M. a. J. Somers e T. Christiansen, «Kinetics of Microstructure Evolution during Gaseous Thermochemical Surface Treatment», *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 26, n. 5, pp. 520–528, 2005.
- [12] W. F. Smith, *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, 3ª Edição. Lisboa, Portugal: McGraw-Hill, 1998.
- [13] W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [14] J. W. Martin, *Materials for Engineering, 3rd Edition*. 2006.
- [15] C. F. Floe, «Method of Nitriding», US2437249 A, 1948.

- [16] L. C. Casteletti, A. L. Neto, e G. E. Totten, «Nitriding of Stainless Steels», *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 3, n. 6, pp. 477–508, 2014.
- [17] D. R. H. J. Michael F. Ashby, *Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures, Processing and Design*. 2006.
- [18] Mahle Gmbh, «MS065-2 Stainless Steel Wire 13% Cr for Piston Ring Material». Mahle Gmbh, p. 3, 2010.
- [19] Mahle Gmbh, «MS065-N3 Nitrided Stainless Steel 13%Cr for I-shaped Piston Ring», n. 3. Mahle Gmbh, p. 4, 2012.
- [20] C. A. G. D. M. Branco, *Mecânica Dos Materiais*, 5ª edição. Lisboa: Gulbenkian, Fundação Calouste, 2011.
- [21] G. Totten, M. Howes, e T. Inoue, *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*. ASM International, 2002.
- [22] B. Schwarz, H. Göhring, S. R. Meka, R. E. Schacherl, e E. J. Mittemeijer, «Pore Formation Upon Nitriding Iron and Iron-Based Alloys: The Role of Alloying Elements and Grain Boundaries», *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, n. 13, pp. 6173–6186, 2014.
- [23] ASM International, *ASM Handbook Heat Treatment*, vol. 4. ASM International, 2001.
- [24] A. I. H. Committee, *ASM Handbook - Materials Selection and Design*, 1st Edition., vol. 20. USA: ASM International, 1997.
- [25] P. S. Prevéy, «X-ray diffraction residual stress techniques», *Met. Handbook. 10. Met. Park*, n. 513, pp. 380–392, 1986.
- [26] P. C. Van Wiggeren, H. C. F. Rozendaal, e E. J. Mittemeijer, «The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys», *J. Mater. Sci.*, vol. 20, n. 12, pp. 4561–4582, 1985.
- [27] S. Jegou, L. Barrallier, R. Kubler, e M. A. J. Somers, «Evolution of residual stress in the diffusion zone of a model Fe-Cr-C alloy during nitriding», *HTM J. Heat Treatm. Mat.*, vol. 66, n. 3, pp. 135–142, 2011.
- [28] P. C. Van Wiggeren, H. C. F. Rozendaal, e E. J. Mittemeijer, «The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys», *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 4561–4582, 1985.
- [29] M. A. J. Somers, «Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution of the compound layer; A comparison of the states of knowledge of nitriding and nitrocarburising», *Heat Treat. Met.*, vol. 27, n. 4, pp. 92–102, 2000.
- [30] E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, e P. J. Van Der Schaaf, «Morphology and lattice

- distortions of nitrided iron and iron-chromium alloys and steels», *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n. 12, pp. 3129–3140, 1980.
- [31] H. Mehrer, *Diffusion in Solids - Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, vol. 155 Solid-. Springer-Verlag, 2007.
- [32] H. C. F. Rozendaal, «The Influence of Nitriding on the Microstructure and Stress State of Iron and Steel», Delft Institute of Technology, 1985.