

FREDDY ALEJANDRO PORTILLO MORALES

**NITRETAÇÃO POR DESCARGAS ELÉTRICAS (EDM)
DO DURALUMÍNIO AA 2011**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2019

FREDDY ALEJANDRO PORTILLO MORALES

**NITRETAÇÃO POR DESCARGAS ELÉTRICAS (EDM) DO
DURALUMÍNIO AA 2011**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.**

Área de concentração: Materiais e processos de fabricação

Orientador: Prof. Dr. Wisley Falco Sales

Co-orientador: Prof. Dr. Alberto Arnaldo Raslan

UBERLÂNDIA – MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P852n Portillo Morales, Freddy Alejandro, 1993
2019 Nitretação por descargas elétricas (EDM) do duralumínio AA 2011
[recurso eletrônico] / Freddy Alejandro Portillo Morales. - 2019.

Orientador: Wisley Falco Sales.
Coorientador: Alberto Arnaldo Raslan.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.1270>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia mecânica. 2. Descargas elétricas. 3. Nitruração. 4. Ligas de alumínio. I. Sales, Wisley Falco, 1965, (Orient.). II. Raslan, Alberto Arnaldo, 1954, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 621

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
 Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4282 - www.posgrad.mecanica.ufu.br - secposmec@mecanica.ufu.br



ATA

Ata da defesa de Dissertação junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

Defesa de Dissertação, nº 539, COPEM

Data: 26 de fevereiro de 2019 Hora início: 09:00 Hora encerramento: 11:30

Discente: Freddy Alejandro Portillo Morales - 11712EMC003

Título do Trabalho: "Nitretação por Descargas Elétricas (EDM) do Duralumínio AA2011"

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Linha de pesquisa: Processos de Fabricação (Usinagem e Soldagem)

Reuniu-se na Sala de Reuniões da PROPP, sala 300, Bloco 3P, Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Prof. Dr. Alberto Arnaldo Raslan - FEMEC/UFU; Ruham Pablo Reis - FEMEC/UFU e Wisley Falco Sales - FEMEC/UFU orientador do candidato. Ressalta-se que o Prof. Dr. Fred Lacerda Amorim - PUC/PR participou da defesa por meio de Skype desde a cidade de Curitiba – PR e os demais membros da banca e o aluno participaram *in loco*.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa Dr. Wisley Falco Sales apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores(as), que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais.

Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou o candidato:

() Aprovado

() Aprovado com modificações a serem submetidas para a aprovação do orientador.

() Aprovado com modificações a serem submetidas para a aprovação da banca.

() Reprovado

Esta defesa de Dissertação de Mestrado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Assinaturas dos membros da banca via SEI



Documento assinado eletronicamente por **Ruham Pablo Reisr, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/03/2019, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wisley Falco Sales, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/03/2019, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fred Lacerda Amorim, Usuário Externo**, em 07/03/2019, às 13:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alberto Arnaldo Raslan, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/03/2019, às 08:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1061762** e o código CRC **A8CAF9F9**.

AGRADECIMENTOS

São muitas as pessoas que ajudaram e estiveram envolvidas neste projeto. Quero agradecer primeiramente aos meus pais, Esperanza e Fredy, quem não duvidaram em brindar todo o apoio para que isto fosse possível, a eles toda minha admiração e respeito. Quero agradecer também a todos os envolvidos neste projeto, começando pelos professores Dr. Wisley Falco Sales e Dr. Alberto Arnaldo Raslan, quem me acompanharam, orientaram e motivaram durante estes dois anos. Agradeço aos estudantes de iniciação científica, Cecília Ponte e Marco Santos, quem foram incondicionais e acompanharam os testes realizados, eles desempenharam um papel importante para o bom andamento do projeto.

Meus sinceros agradecimentos ao Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem (LEPU) quem me acolheu, à pós-graduação em engenharia mecânica, à Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC-UFU), à Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UFU) pela ajuda nos testes de MEV-EDS, ao Instituto de Química (IQ-UFU) pela colaboração para a realização dos testes de MEV-EDS e DRX através do uso do laboratório multiusuário da Finep, ao Laboratório de tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) pela ajuda nos testes de microdureza, ao Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM) pelo acesso à máquina de EDM e pelo acesso aos equipamentos de microscopia óptica e microdureza e por último agradeço à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) por tantas experiências que tem me deixado, sem dúvida me orgulha ter vivido esta linda fase da minha vida nesta faculdade.

PORRILLO, F. A. Nitretação por descargas elétricas (EDM) do duralumínio AA 2011. 2019. 75 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, Brasil.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de implantar nitrogênio em amostras de uma liga de alumínio AA 2011 (Al-Cu) por meio de descargas elétricas geradas pelo processo de EDM (*Electrical Discharge Machining*). Foram realizados testes com uma máquina de EDM por penetração e usando uma solução de água desionizada com ureia como fluido dielétrico e fonte de nitrogênio. O eletrodo utilizado foi de grafite de grão ultrafino com polaridade negativa. Realizou-se experimentos de nitretação por descargas elétricas (NDE) em diferentes condições da liga: solubilizada, recozida, envelhecida e encruada. Após NDE foram utilizadas técnicas de caracterização da superfície e sub-superfície como análise micrográfica, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e microdureza Vickers. Os resultados obtidos mostraram que o tratamento térmico de envelhecimento promove a incorporação de nitrogênio no material, criando uma camada rica em nitretos com uma espessura da ordem de 68 µm e uma microdureza de aproximadamente 117 HV, isto devido à geração de distorções na rede cristalina do material causada pela formação de precipitados coerentes no envelhecimento. Os resultados também mostraram que o encruamento do material promoveu a criação de uma camada de óxido (Al_2O_3) com uma dureza de aproximadamente 1600 HV e uma espessura da zona refundida (ZR) de 479 µm. Assim, pode-se concluir que é possível a implantação de nitrogênio no duralumínio AA 2011 na condição como envelhecido por meio de descargas elétricas usando uma máquina de EDM por penetração.

Palavras-chave: Nitretação, EDM, Ligas de Alumínio, Usinagem por Descargas Elétricas.

PORILLO, F. A. **Nitriding of duralumin AA 2011 by electrical discharge machining (EDM).** 2018. 75 p. Masters dissertation. Federal University of Uberlandia. Uberlandia, MG, Brasil.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the possibility of implanting nitrogen in samples of an aluminum alloy AA 2011 (Al-Cu) through electric discharges generated by the EDM process. Tests were performed with a sink-EDM machine using a solution of deionized water with urea as the dielectric fluid and source of nitrogen. The electrode used was of ultrafine grain graphite with negative polarity. Nitriding by electrical discharge - NDE was carried out under different alloy conditions: solubilized, annealed, aged and work hardened. After NDE, characterization techniques such as micrographic analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectrometry (EDS) and Vickers microhardness were used. The results showed that the thermal treatment of aging promotes the incorporation of nitrogen in the material, creating a layer rich in nitrides with a thickness of the order of 68 µm and a microhardness of approximately 117 HV, due to the generation of distortions in the crystalline lattice of the material caused by the formation of coherent precipitates in aging. The results also showed that the hardening of the material promoted the creation of an oxide layer (Al_2O_3) with a hardness of approximately 1600 HV and a recrystallized zone (ZR) thickness of 479 µm. Thus, it can be concluded that it is possible to implant nitrogen in the duralumin AA 2011 in the condition as aged through electric discharges using an EDM machine.

Keywords: Nitriding, EDM, Aluminum Alloy, Electrical Discharge Machining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de equilíbrio Al-Cu.....	4
Figura 2.2 – Representação esquemática do processo EDM (BLEYS, 2006)	9
Figura 2.3 – Fases de uma descarga elétrica no processo de EDM. a) Ignição e formação do canal de plasma; b) Sublimação dos materiais da peça e o eletrodo; c) Colapso do canal de plasma e limpeza dos resíduos produzidos no processo (AMORIM, 2004).....	11
Figura 2.4 – Camadas superficiais após usinagem por descargas elétricas.....	13
Figura 2.5 – Variação da microdureza na seção transversal à superfície usinada por EDM com diferentes fluidos dielétricos. (YAN et al., 2005)	14
Figura 2.6 – Microdureza Vickers (10 gf), com desvio padrão, das amostras de aço AISI 4140 usinadas por EDM com água deionizada e ureia nas concentrações de 1 e 5 g/l. (SANTOS, 2013).....	16
Figura 2.7 – Composição DRX da amostra de Al 2011 envelhecida e usinada com 30 A. (SOUZA, 2016).....	17
Figura 2.8 – Imagem aumentada em 600 vezes da secção transversal do corpo de prova envelhecido a 30 A usinados por EDM. Apresenta a espessura da camada de nitreto criada de 104 μm . (SOUZA, 2016).....	17
Figura 2.9 – Tipos de defeitos pontuais dos cristais (KOPELIOVICH, 2012)	19
Figura 2.10 – Representação esquemática dos estágios de formação do precipitado de equilíbrio (θ). (a) Solução sólida α supersaturada. (b) Fase de transição θ'' . (c) Fase de equilíbrio θ (CALLISTER, 2007)	20
Figura 2.11 – Curvas de envelhecimento para liga de alumínio-cobre e aparecimentos dos precipitados GP, θ'' e θ' (VERHOEVEN apud SILOCK et al., 1975)	21
Figura 3.1 – Esquema metodológico com parâmetros que influenciam no processo de NDE e técnicas utilizadas para a análise do processo	23
Figura 3.2 – Esquema da máquina EDM por penetração. (SANTOS, 2013).....	25
Figura 3.3 – Esquema térmico de solubilizado para o duraluminio AA 2011	28

Figura 3.4 – Esquema térmico de envelhecimento para o duraluminio AA 2011.....	28
Figura 3.5 – Esquema térmico de recozimento para o duraluminio AA 2011	29
Figura 3.6 – Máquina universal de ensaios Losenhausen UHP40	30
Figura 3.7 – Esquema do processo de encruamento realizado	30
Figura 3.8 – Máquina de difração de raios X LabX XRD-6000	32
Figura 4.1 – Micrografias das amostras em cada condição da liga de alumínio AA 2011.	
Reagente Keller	35
Figura 4.2 – Imagens de microscopia óptica da seção transversal para cada condição da liga do duralumínio AA 2011 submetida ao processo de NDE. Ataque químico com reagente Keller para revelação de microestrutura. a). Solubilizada (ampliação 10x); b). Recozida (10x); c). Envelhecida (ampliação 50x); d). Encruada (ampliação 5x).....	36
Figura 4.3 – Imagens adquiridas do MEV da amostra WH-1 na condição de liga como encruada 40 %. a). Elétron secundário; b). Elétron retroespalhado. Reagente Keller	38
Figura 4.4 – Imagem adquirida pelo MEV interconectado com EDS usando BSE de uma amostra encruada submetida ao processo de NDE.....	39
Figura 4.5 – Espectrograma 24 de EDS da ZR de amostra encruada submetida ao processo de NDE.....	40
Figura 4.6 – Espectrograma 27 de EDS do substrato de amostra encruada submetida ao processo de NDE	40
Figura 4.7 – Espectrograma 29 de EDS do embutimento de amostra encruada submetida ao processo de NDE	41
Figura 4.8 – Resultado de composição química (linescan) usando EDS para a amostra AA 2011 na condição como encruada	42
Figura 4.9 – Resultados de composição química (linescan) dos componentes mais importantes da liga de AA 2011 encruada	43
Figura 4.10 – Imagem do MEV da interface entre camadas criadas no processo de NDE	44

Figura 4.11 – Perfil de microdureza Vickers da camada superficial da amostra na condição como encruada. Carga: 50 gf, 30 s	45
Figura 4.12 – Perfil de microdureza Vickers da amostra de AA 2011 solubilizada (S) em função da profundidade com respeito à borda superior. 10gf, 30s	46
Figura 4.13 – Perfil de microdureza Vickers da amostra de AA 2011 recozida (R) em função da profundidade com respeito à borda superior. 10gf, 30s	46
Figura 4.14 – Perfil de microdureza Vickers da amostra de AA 2011 envelhecida (E) em função da profundidade com respeito à borda superior. 10gf, 30s	47
Figura 4.15 – Perfil de microdureza Vickers na ZR da amostra de AA 2011 encruada (WH) em função da profundidade com respeito à borda superior. 40gf, 30s.....	47
Figura 4.16 – Difratograma de raio X para a amostra AA2011 envelhecida (E) após processo de NDE com presença de α -AlN e Al ₂ O ₃	49
Figura 4.17 – Difratograma de raio X para a amostra AA2011 encruada (WH) após processo de NDE	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características de criação camadas de AlN com diferentes processos.....	7
Tabela 2.2 – Médias e desvios padrões das espessuras da ZAC e ZR (μm) (SANTOS, 2013)	15
Tabela 2.3 – Resultados dos perfis de microdureza Knoop (25 gf, 15 s, 5 resultados) (SANTOS, 2013).....	15
Tabela 2.4 – Médias e desvios padrões dos valores da Nanodureza e módulo de elasticidade (GPa, 3 resultados) de aço AISI 4140	15
Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) do duralumínio AA 2011 (DAVIS, 2010)	24
Tabela 3.2 – Quadro comparativo de parâmetros de usinagem usados por outros autores para a implantação por descargas elétricas	26
Tabela 3.3 – Parâmetros de usinagem usados no processo de nitretação do duralumínio AA 2011	27
Tabela 3.4 – Composição do reagente Keller para ataque químico (microestrutura) de ligas de alumínio.....	31
Tabela 3.5 – Especificações técnicas e parâmetros usados na DRX θ -2θ.....	33
Tabela 4.1 – Durezas Vickers para cada condição	34
Tabela 4.2 – Resultado da medição das espessuras e seus desvios padrões geradas no processo para cada condição. 95 % de confiabilidade	37
Tabela 4.3 – Composição do espectro 24 (ZR) da amostra de alumínio AA2011 na condição como encruada (40 %). Detector: X-act Oxford Instruments. EDS	41
Tabela 4.4 – Resultado dos perfis de microdureza Vickers (50 g, 30 s) para cada condição da liga	48

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Unidade de corrente ampere
Å	Anstrong (0,1 nm)
Al	Alumínio
at	átomo
°C	Grau centígrado
Cu	Cobre
%CW	Grau de encruamento
d	Espaçamento interplanar de um determinado plano (h,k,l)
DP	Desvio padrão
g	gramas
gf	gramas-força
HK	Dureza Knoop
HV	Dureza Vickers
I _e	Corrente elétrica
ksi	10 ³ psi (libra-força por polegada quadrada)
l	Litro
θ	Ângulo de difração de Bragg
λ	Longitude de onda
γ	densidade
1XXX	Designação ASM alumínio puro
2XXX	Designação ASM para ligas Al-Cu
3XXX	Designação ASM para ligas Al-Mn
4XXX	Designação ASM para ligas Al-Si
5XXX	Designação ASM para ligas Al-Mg
6XXX	Designação ASM para ligas Al-Mg-Si
7XXX	Designação ASM para ligas Al-Zn

LISTA ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AlN	Nitreto de alumínio
ASM	American Society for Metals (Sociedade Americana de Metais)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Elétron retroespalhado
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CNC	Controle numérico computadorizado
CVD	Deposição química de vapor
DT	Duty time (tempo de trabalho - relaciona o tempo de duração do pulso com o tempo do ciclo entre duas descargas consecutivas) [%]
DRX	Difração de raios X
EDM	Electrical Discharge Machining (Usinagem por Descargas Elétricas)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NDE	Nitretação por descargas elétricas
PIII	Implantação de íons por imersão plasmática
PN	Nitretação a plasma
PVD	Deposição física de vapor
TiN	Nitreto de titânio
TRM	Taxa de remoção de material
ZAC	Zona afetada pelo calor
ZMA	Zona de metal alterado
ZR	Zona refundida

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Duralumínio (liga Al-Cu)	3
2.2. Nitretação	5
2.3. Propriedades do AlN	8
2.4. Processo EDM	8
2.5. Nitretação por EDM	12
2.6. Princípios de metalurgia física	18
2.7. Encruamento	21
CAPÍTULO III	23
3. METODOLOGIA	23
3.1. Materiais dos eletrodos peça e ferramenta	23
3.2. Equipamento de EDM	24
3.3. Parâmetros da EDM	25
3.4. Tratamentos térmicos	27
3.5. Encruamento	29
3.6. Metalografia	31
3.7. Microdureza	32
3.8. Difração de raio x	32
3.9. Microscopia eletrónica de varredura (MEV)	33
CAPÍTULO IV	34
4. Resultados e discussões	34
4.1. Preparação das amostras	34
4.2. Caracterização microestrutural de camada	35

4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	37
4.4. Ensaios de microdureza Vickers	44
4.5. Difração de raio X (DRX)	48
CAPÍTULO V	51
5.1. Conclusões	51
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	52
CAPÍTULO VI	53
REFERÊNCIAS	53
APÊNDICE I	58
ANEXO I	59

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Conforme a engenharia vem avançando ao longo dos anos, é evidente que a importância da diminuição do peso de componentes nos projetos mecânicos veio crescendo também. Isto cria a necessidade de produzir novos materiais compósitos ou tratamentos para a melhoria da resistência superficial de algum material mantendo o peso e composição da sua matriz. Desde o surgimento da indústria aeronáutica, o desenvolvimento na área de materiais tem avançado rapidamente, com o fim de encontrar materiais cada vez mais leves com durezas semelhantes ou superiores aos convencionais, de tal forma que atualmente os aviões estão compostos 50% de materiais plásticos e compósitos e 20% de ligas de alumínio. Na primeira metade do século XX, a relação Força/Peso (força específica) foi o principal fator para a seleção de materiais. Durante os primeiros 25 anos daquele século a fuselagem dos aviões era uma estrutura de madeira reforçada por arame e coberta com tecido, geralmente de algodão retorcido (STARKE; STALEY T., 1996). Com exceção do motor, o avião inicial tinha muito pouco metal em sua estrutura. Os irmãos Wright usaram uma liga de alumínio-cobre para o cárter de seu motor de combustão interna projetado devido à resistência da liga e às exigências de peso reduzido da aeronave. No entanto, o alumínio não foi usado na fuselagem até alguns anos depois, quando o endurecimento por precipitação foi descoberto por Alfred Wilm (GAYLE, 1994. Apud. STARKE, 1996)

Diversos tratamentos superficiais têm sido utilizados para melhorar o desempenho dos materiais para diferentes aplicações e o endurecimento superficial, por exemplo, diminui o desgaste superficial e aumenta a vida do material tratado. Outros fatores como a redução do coeficiente de atrito, resistência a fadiga, entre outros são influenciados pelos tratamentos superficiais. A Nitretação é um tratamento físico químico que promove a criação de nitretos, neste caso superficialmente em forma de camada, mantendo o substrato com as suas propriedades normais e a superfície endurecida. No processo de nitretação do alumínio, tem-se utilizado diversas técnicas

como Gás Plasma, Barril Plasma e Implantação iônica, obtendo-se camadas finas de até 20 µm, como é no caso da pesquisa de Okumiya et al. (2009).

O processo de eletroerosão ou EDM utiliza descargas elétricas entre dois eletrodos (peça e ferramenta) submersos em um fluido dielétrico para a remoção de material por fusão e posterior sublimação (ALBINSKI, 1996). Tem-se demonstrado que o canal de plasma gerado no processo promove o intercâmbio iônico tanto entre os eletrodos como das partículas suspensas no fluido dielétrico. O uso de fluidos dielétricos alternativos e de misturas com material em pó tem apresentado deposição iônica. Neste caso, foi usada uma mistura de água desionizada com ureia 5 g/l, sendo a ureia a fonte de nitrogênio.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para nitretar a superfície da liga de duralumínio AA 2011 por meio de descargas elétricas geradas pelo processo de EDM.

Os objetivos específicos pesquisados neste trabalho foram:

- Avaliar a espessura das camadas criadas no processo de NDE;
- Avaliar o efeito do processo de NDE na dureza superficial do material;
- Identificar a condição da liga que melhor promove a nitretação através do processo de NDE;
- Caracterizar as superfícies submetidas ao processo de NDE através de DRX;

A atual dissertação consta de 7 capítulos. No segundo capítulo é feita uma revisão bibliográfica que aborda tópicos como a física do processo, caracterização do material submetido ao processo, componentes da máquina de EDM, metalurgia física e trabalhos anteriores são apresentados e brevemente discutidos. O terceiro capítulo apresenta a metodologia e ferramentas utilizadas para a realização dos testes experimentais, e mostra cada passo deste projeto e os processos envolvidos, explicando como este foi realizado. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos no processo de NDE e a caracterização após as amostras serem submetidas a EDM. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho e são propostos trabalhos futuros com enfoque acadêmico. No sexto capítulo são mostradas as referências bibliográficas deste trabalho e por fim no sétimo capítulo são apresentados os apêndices e anexos com informações complementares envolvendo o processo.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Duralumínio (liga Al-Cu)

Para começar a falar sobre o duralumínio, é necessário saber que o Alumínio é um material relativamente novo, descoberto em mediados do século XIX, quando comparando com o Bronze que foi descoberto nos anos 2500 A.C. e o Aço nos anos 1500 A.C. Isto demonstra o grande impacto produzido com a sua descoberta, já que conseguiu reduzir o peso de componentes em projetos mecânicos e desempenhou um papel importante no desenvolvimento de tecnologias aéreas e armamentistas. O Duralumínio surgiu em 1909 na cidade alemã de Düren, cidade que dá nome à liga de alumínio-cobre (Al-Cu) (HARDOUIN, 2004). Segundo a ASM (American Society for Metals), a nomenclatura que identifica este tipo de liga é 2XXX, porém chamado também com o nome de série 2000, nome designado pelo Sistema Internacional de Designação de Ligas (IADS). (DWIGHT, 1998)

A presença de cobre, como liga de alumínio, promove o aumento da resistência mecânica da liga, formando precipitados endurecedores, quando adicionado em porcentagens ao redor de 5 % o habilitando para inúmeras aplicações nas indústrias aeroespacial e automobilística, entre outras. Além disso, em solução sólida contribui para o refino de outros precipitados endurecedores, como o Mg₂Si, realçando seus efeitos. (ABAL, 2011)

Entre as características e aplicações mais importantes do duralumínio encontra-se que é um material tratável termicamente, tem alta resistência a temperatura ambiente e sob altas temperaturas, é utilizado comumente na fabricação de fuselagens de aeronaves e a sua faixa de resistência à tração máxima é de 27 ksi a 62 ksi (185 MPa a 425 MPa), entre outras (DAVIS, 2010).

O Duralumínio é uma liga mecanicamente resistente, leve ($\gamma = 2,83 \text{ g/cm}^3$) e dura (107 HV – T4). Também é reflexivo e impermeável. É um metal maleável, e pode ser facilmente moldado e conformado. É um bom condutor de calor ($k = 152 \text{ W/m-K}$). É inodoro e reage com o oxigênio

que forma óxido de alumínio. É resistente à oxidação. Possui uma superfície fina, composta por uma camada de alumínio puro, resistente à oxidação e que cobre o núcleo de duralumínio forte. Geralmente, as ligas de Duralumínio são macias e dúcteis quando estão em estado normal (CURL, 2006).

As fases que se formam nas ligas alumínio-cobre podem ser analisadas por meio do diagrama de equilíbrio Al-Cu mostrado na Figura 2.1.

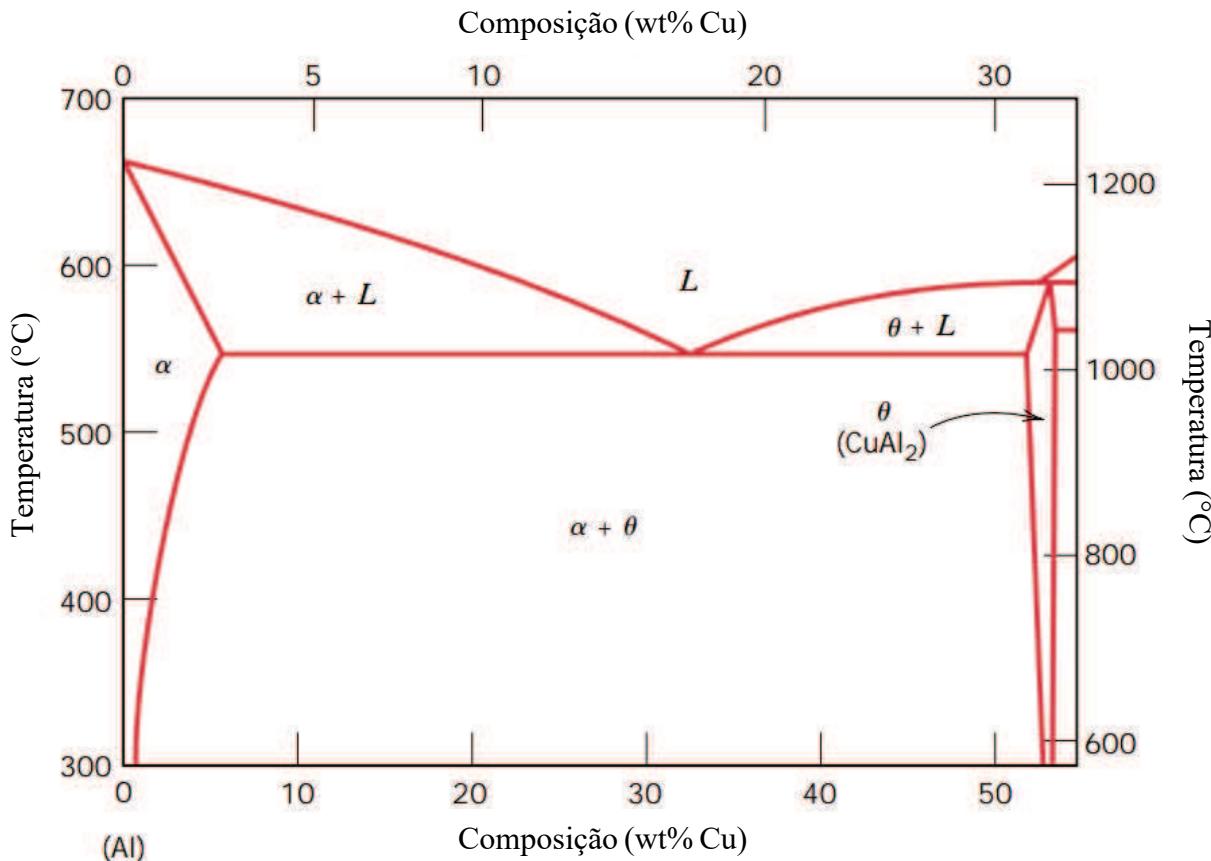


Figura 2.1 – Diagrama de equilíbrio Al-Cu (CALLISTER, 2009)

Do lado esquerdo do diagrama, está o campo de solução sólida Al-Cu (α alumínio). Existe uma fronteira desse campo à direita, o limite de solubilidade sólida, que define a quantidade máxima de cobre que pode ser mantida em solução sólida a uma dada temperatura. Adicionando-se mais cobre à solução sólida que o estabelecido pelo diagrama de equilíbrio, esta se descompõe, com formação do precipitado CuAl_2 (ABAL, 2011).

Se uma liga com 4 % de cobre for aquecida acima de 500 °C, esse elemento entrará em solução sólida e, com resfriamento lento haverá tempo suficiente para que o elemento de liga em excesso precipite na forma de CuAl₂ (ABAL, 2011).

2.2. Nitretação

A Nitretação é um tratamento termoquímico de superfície em que se promove enriquecimento superficial com nitrogênio usando um ambiente nitrogenoso a determinada temperatura. Este tratamento busca o aumento da dureza, da resistência ao desgaste, da fadiga e da corrosão, melhorando-se assim o desempenho dos materiais metálicos até certa profundidade (INFOMET).

A melhoria das propriedades tribológicas dos metais e suas ligas, pode ser conseguida através de tratamentos como a nitretação, oxidação, carbonatação, entre outros. Foi demonstrado que as propriedades superficiais do alumínio podem ser melhoradas pela formação de uma camada superficial de nitreto, sendo que o nitreto de alumínio apresenta alta dureza e resistência ao desgaste, bem como resistência à corrosão significativamente melhorada e alta estabilidade térmica e química (FITZ, 2002). No entanto, atualmente, não se tem achado uma aplicação industrial em grande escala, devido a problemas na formação de camadas de nitreto com boa qualidade.

As primeiras tentativas de nitretação de alumínio com gás e líquido falharam devido à existência de um óxido nativo, que atua como barreira contra a nitretação. Uma característica dos métodos de deposição é que eles requerem uma alta temperatura do substrato, que no caso do alumínio a temperatura máxima é limitada, porém as camadas de nitreto de alumínio formadas por deposição geralmente apresentam uma fraca adesão ao substrato.

A carência de adesão da camada de nitreto com o substrato produz um fenômeno conhecido como efeito “Casca de ovo” ou “Egg-shell effect”. Para evitar este efeito é recomendado combinar os processos de nitretação por implantação iônica e subsequentemente por deposição, já que a deposição iônica permite a criação de uma camada intermediária que melhora a interação entre a camada de revestimento rígido e a matriz de alumínio macio (FITZ, 2002).

As técnicas que são utilizadas para a formação de camadas de AlN podem ser subdivididas em dois grupos principais: métodos por deposição e implantação. Os métodos de deposição apresentam baixa adesão da camada de AlN com o substrato (FITZ, 2002). Os métodos de deposição podem ser classificados como deposição química de vapor (CVD) ou deposição física de vapor (PVD). Hoje em dia a técnica de CVD é quase exclusivamente utilizada em ambientes de laboratório e praticamente não é aplicável para fins industriais. O PVD consiste na produção de espécies atômicas, moleculares ou iônicas necessárias para a deposição por evaporação ou pulverização a partir de um alvo sólido. Essas espécies são transportadas para o substrato, onde ocorre uma montagem atômica (FITZ, 2002).

No segundo grupo pertencem todos os métodos em que os íons de nitrogênio energéticos, por meio de um canal de plasma, são implantados no substrato de alumínio ou liga de alumínio. Neste caso, pode ser usado equipamento mais simples, diminuindo custos e fazendo este método mais atrativo para diversas aplicações. Alguns destas técnicas são a nitretação a plasma (PN), Implantação de íons por imersão de plasma e implantação de íons de feixe largo (FITZ, 2002).

Segundo Fitz (2002), quando os átomos de um elemento estranho são adicionados a um sistema de estado sólido, eles causam um aumento na energia livre. Uma vez que cada sistema tende a atingir seu estado de equilíbrio com a energia mínima, pode ocorrer uma transformação e uma nova fase pode ser formada. Um dos processos mais fundamentais pelo qual um sistema tenta alcançar uma disposição estável de seus átomos é a difusão. Estes dois fenômenos, a formação de fases e a difusão, são de importância significativa para a formação e crescimento da camada de nitreto durante a nitretação por íons no alumínio.

Uma profundidade de nitretação normal vai de 0,01 até 0,7 mm, para o qual o tempo de nitretação pode ser de até 10 h, feita por métodos convencionais. Em diferentes pesquisas tem sido feita a nitretação de alumínio com diferentes técnicas, como nitretação a gás, evaporação, moagem de bolas (ou *ball milling*), implantação de íons por imersão plasmática (PIII) e nitretação a plasma. Na Tabela 2.1 se apresentam alguns dados relevantes do processo de criação de camadas de AlN para diferentes processos de nitretação.

Tabela 2.1 – Características de criação camadas de AlN com diferentes processos

Método	Autores	Espessura da camada de AlN	Temperatura e processo	Limitações
Nitretação a plasma	H. Chen et al. (1994)	3 µm	>723 K, >8 h	Longo tempo de processamento.
PIII	T. Czerwiec et al. (2000)	10 – 15 µm	723 – 823 K, >5 h	Alto consumo de energia.
Nitretação a plasma	S. Gredelj et al. (2002)	2 – 3 µm	575 °C, 180 min.	
Nitretação por íons	T. Fitz (2002)	Até 1 µm	Limpeza prévia por pulverizado com argônio (Ar). 400 °C por 2 h	Alto consumo de energia, tempo de nitretação de entre 1 e 2 h.
Nitretação a plasma	P. Visuttipitukul et al. (2006)	3 µm	Refinação da microestrutura por Bulk Mechanical Alloying (BMA)	Longo tempo de processamento.
Nitretação a plasma/barril	M. Okumiya et al. (2009)	20 µm	Processo combinado de nitretação de barril por 5 h a 903K e nitretação plasmática por 2 h a 853 K.	Longo tempo de processamento e alto consumo de energia.
EDM	D. M. Souza (2016)	104 µm	Tratamento de Envelhecimento a 524 °C	Ainda em estudo.

Na Tabela 2.1 evidencia-se uma baixa incorporação do nitrogênio no alumínio quando comparados os diversos processos. Embora os resultados obtidos por Souza (2016) tenham sido

bastantes satisfatórios em comparação com os outros métodos de nitretação utilizados, é um processo que está na fase de estudo.

2.3. Propriedades do AlN

Em estado de equilíbrio, o nitreto de alumínio (AlN) possui uma estrutura cristalina hexagonal fechada de wurtzite. O AlN tem uma densidade de massa de $2,36 \text{ g/cm}^3$ e uma alta densidade atômica de $9,58 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$. A sua dureza de 1200 HV é alta, resultando em um desgaste baixo. A temperatura de fusão do AlN é de 2800°C . Esta alta estabilidade térmica é acompanhada por boa estabilidade química e resistência à corrosão. Além das propriedades tribológicas, o AlN tem propriedades térmicas, elétricas, ópticas e acústicas que o habilitam a diversas aplicações em componentes. Por exemplo, tem um pequeno coeficiente de expansão térmica de $4,84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de 25°C a 600°C , e uma alta condutividade térmica de $30,1 \text{ W/mK}$ e $20,06 \text{ W/mK}$ a 25°C e 600°C respectivamente. Além disso, o AlN tem uma elevada resistividade elétrica específica de cerca de $10^{11} \Omega\text{m}$, uma constante dielétrica estática de 8,5 e baixa perda dielétrica. O AlN puro é altamente transparente em um largo intervalo de onda, de 200 nm a aproximadamente $12,5 \mu\text{m}$. Devido a estas propriedades, o AlN é um material de preferência em muitas áreas diferentes. A formação de uma camada de AlN na superfície do alumínio pode ser utilizada para melhorar a sua dureza, desgaste e resistência à erosão. (FITZ, 2002)

2.4. Processo EDM

A usinagem por descargas elétricas ou *Electrical Discharge Machining* (EDM) consiste em um processo onde uma descarga elétrica em um meio dielétrico líquido causa desgaste dos eletrodos de descarga e, em geral, a erosão de um deles é muito mais significativa. É um mecanismo de remoção de material, aonde a energia térmica gera um canal de plasma entre o catodo e o anodo com temperaturas que variam de 8000 a 10000 K, para diferentes pulsos de corrente, o que acaba

no aquecimento e a fusão da superfície (ALBINSKI, 1996). Uma descarga de faísca quebra a rigidez do fluido dielétrico no tempo em que um servo controle do eixo vertical da máquina mantém um espaço constante entre a ferramenta e a peça de trabalho enquanto o eletrodo ferramenta avança. O fluido dielétrico arrefece e evaca o material vaporizado e condensado enquanto estabelece o isolamento no espaço (REBELO et al. 1998). Na Figura 2.2. Se mostra a representação esquemática do processo EDM.

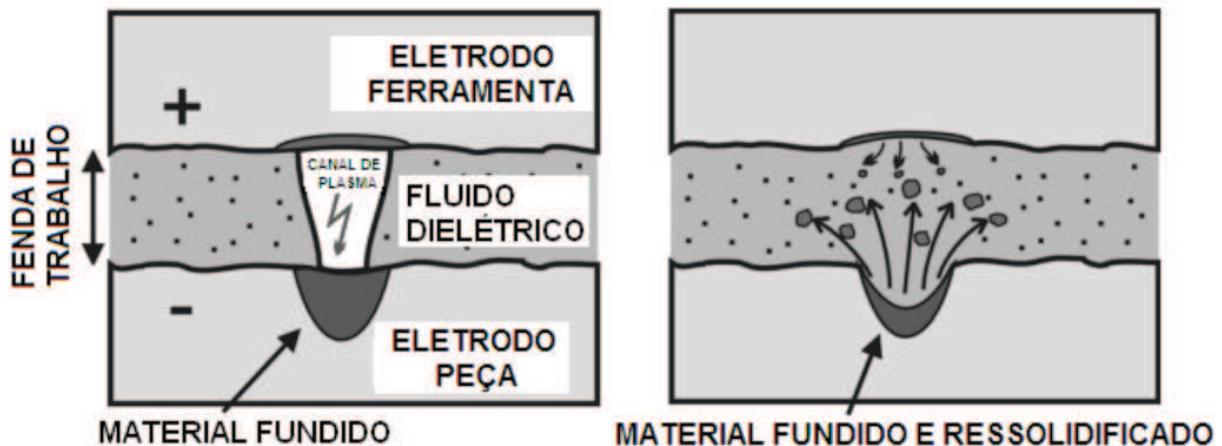


Figura 2.2 – Representação esquemática do processo EDM (BLEYS, 2006)

Para compreender o fenômeno que ocorre na usinagem por EDM apresentam-se, na Figura 2.3, as fases de uma descarga elétrica no processo do EDM.

A primeira é a fase de ignição e a segunda a criação do canal de plasma que representa o lapso correspondente à quebra da alta tensão de circuito aberto. A formação do canal de plasma é devida à energia provocada pela colisão dos elétrons em alta velocidade. Segundo Stevens (1988) com a criação do canal de plasma inicia-se a ionização por impacto, gerando um superaquecimento seguido de evaporação de uma pequena quantidade do dielétrico. Na segunda fase, a fase de descarga, que ocorre instantaneamente após a primeira, nesta é provocado um aumento na corrente elétrica e um decréscimo da resistência do dielétrico. Podem ser observadas nesse instante a formação e a intensificação de túneis transportadores de energia elétrica (*streamers*), tanto para o ânodo quanto para o cátodo, resultando na queda da tensão em aberto (U_i) para a tensão de ruptura do dielétrico, havendo na sequência, um grande aumento da corrente elétrica (I_e), até atingir o nível especificado pelo operador. A formação do canal de plasma também é conhecida como colapso da

tensão em aberto (U_i) e é nesse instante em que a tensão (U_i) decai rapidamente para tensão de ruptura do dielétrico, a qual depende da combinação do material utilizado no eletrodo e na peça. O intervalo de tempo entre a aplicação da tensão (U_i) e a formação do canal de plasma é conhecido como tempo de retardo (t_d) o qual pode ser usado para análise da abertura do gap. Conforme Amorim e Weingaertner (2002), terceira e última fase, é o colapso do canal de plasma causado pela desligação da energia elétrica (denominado por t_{off}), o que faz com que o material fundido seja ejetado violentamente. Neste momento, conhecido como intervalo de tempo t_{off} [μs], uma parte do material fundido e vaporizado é lavada pelo fluxo do fluido dielétrico por meio do espaço e o resto é solidificado na cratera e arredores recentemente formados.

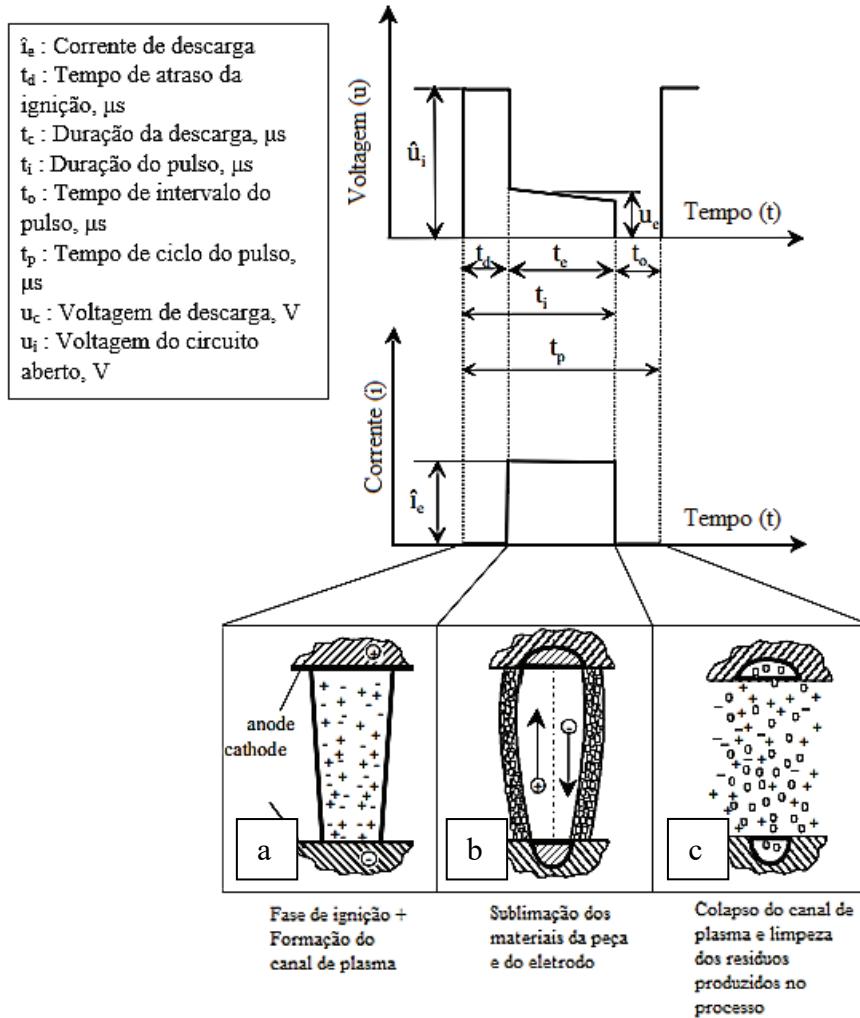


Figura 2.3 – Fases de uma descarga elétrica no processo de EDM. a) Ignição e formação do canal de plasma; b) Sublimação dos materiais da peça e o eletrodo; c) Colapso do canal de plasma e limpeza dos resíduos produzidos no processo (AMORIM, 2004)

2.4.1. Fluido dielétrico

Segundo o McGeough (1988), as principais características de um fluido dielétrico são as seguintes:

- Possuem uma força dielétrica suficientemente alta para permanecer eletricamente não condutor até que a tensão de ruptura seja atingida.
- Ser rapidamente deionizado após descarga elétrica.

As principais funções do dielétrico são no controle da potência de abertura do arco, provocado pela descarga elétrica, remoção das partículas sublimadas da peça, refrigeração da peça e do eletrodo e proteção contra oxidação e contaminação durante e após o processo. As limitações em relação ao emprego da água deionizada devem-se à sua baixa resistividade elétrica, quando comparada aos óleos minerais. Isso produz baixas taxas de remoção de material (TRM). Mas tem, como vantagem, uma alta fluidez. (SANTOS, 2013).

Yan et al. (2004) modificou a superfície de titânio com EDM usando dielétrico de solução de ureia em água. O elemento de nitrogênio decomposto do dielétrico que continha ureia, migrou para a peça de trabalho formando uma camada rígida de nitrato de titânio (TiN), resultando em boa resistência ao desgaste da superfície usinada.

2.4.2. Material do eletrodo ferramenta

Os critérios empregados na seleção de materiais a serem utilizados como eletrodo ferramenta na EDM são, principalmente, uma alta condutividade elétrica, alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, custo, disponibilidade do material e facilidade de fabricação. O cobre e a grafita têm sido os materiais mais amplamente empregados (SANTOS, 2013).

Variações na composição do material e na geometria da eletrodo-ferramenta fabricado pode proporcionar diferenças nas taxas de remoção de material (TRM) e na relação de desgaste. Ao se utilizar uma ferramenta que se desgasta demasiadamente, a geometria da superfície da cavidade não terá a exatidão desejada, quando se exigem ótima precisão dimensional.

Na prática, qualquer operação de EDM pode ser executada tanto com ferramenta de grafite quanto de Cobre, gerando o mesmo resultado final da peça usinada. A escolha do material do eletrodo dependerá principalmente das dimensões da ferramenta, dos requisitos da peça e dos métodos de fabricação da ferramenta (SOUZA, 2016).

2.5. Nitretação por EDM

Embora o EDM seja essencialmente um processo de remoção de material, esforços foram feitos para usá-lo como um método de tratamento de superfície e/ou um processo aditivo. Às altas

temperaturas pontuais de usinagem fundem e re-solidificam rapidamente o material, criando assim, a zona resolidificada (ZR) e a zona afetada pelo calor (ZAC), como se mostra na Figura 2.4.

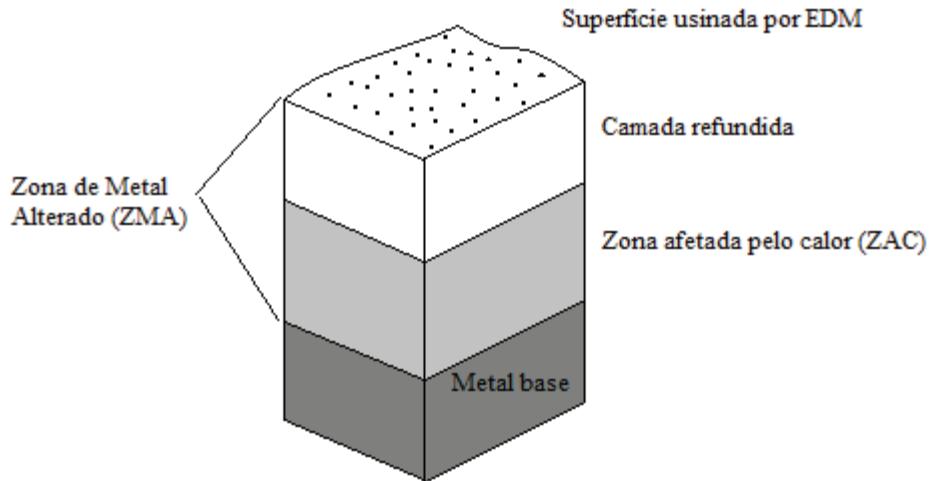


Figura 2.4 – Camadas superficiais após usinagem por descargas elétricas

O processo de usinagem por descargas elétricas permite a deposição de íons através do canal de plasma criado no processo, gerando assim um endurecimento superficial no caso da implantação de nitrogênio (nitretação). Segundo Kumar et al. (2009), este tema tem sido estudado primeiramente por Kruth et al. (1995), que usinou aço por EDM e usou hidrocarbonetos como fluido dielétrico, obtendo como resultado uma camada branca superficial com teor de carbono maior do que o material de base, porém, uma camada mais resistente à corrosão e à abrasão.

Posteriormente, Yan et al. (2005) observou que é possível implantar íons de nitrogênio em uma matriz de titânio por EDM. Utilizou-se água deionizada com ureia como fluido dielétrico, sendo a ureia a fonte de nitrogênio. Foi criada uma camada de TiN, obtendo assim, aumento na microdureza e melhoria da resistência ao desgaste.

Na Figura 2.5, Yan et al. (2005) mostra uma análise comparativa de microdureza superficial do titânio usinado por EDM utilizando água convencional e solução de ureia como fluidos dielétricos. Nos ensaios feitos com solução de ureia como fluido dielétrico, apresenta-se uma melhora na microdureza superficial devido à nitretação provocada pela presença de nitrogênio no fluido dielétrico. A dureza superficial é afetada também pela usinagem por EDM, sendo que, a

fusão e re-solidificação do material causam a criação de uma camada mais dura, chamada zona refundida (ZR).

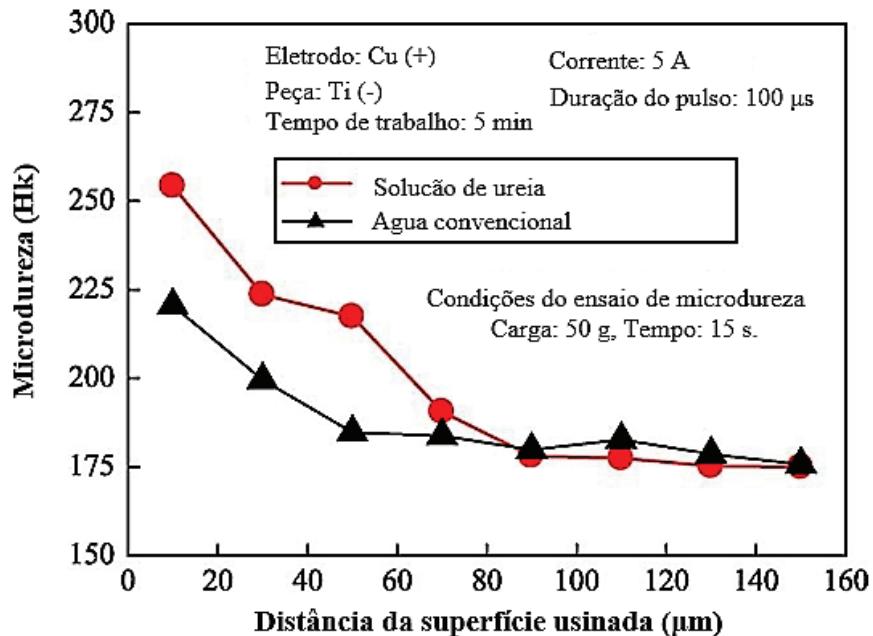


Figura 2.5 – Variação da microdureza na seção transversal à superfície usinada por EDM com diferentes fluidos dielétricos. (YAN et al., 2005)

Santos (2013), conseguiu promover a criação de uma camada de nitreto com espessura de entre 20 e 25 μm na superfície de um aço AISI 4140, como é apresentado na Tabela 2.2. Além da espessura da camada, as amostras também apresentaram um ganho na dureza superficial do aço tratado, como é apresentado nas Tabelas 2.3 e 2.4, de micro e nanodureza respectivamente, que apresenta um ganho relativo de 121 % da nanodureza na zona refundida.

Na pesquisa realizada por Santos (2013) foram avaliadas às propriedades mecânicas através de ensaios de micro e nanodureza, composição após a nitretação, espessura de camada de nitretos criada, modificações topográficas e influência da variação de concentração de ureia em água desionizada como fluido dielétrico.

Tabela 2.2 – Médias e desvios padrões das espessuras da ZAC e ZR (μm) (SANTOS, 2013)

Amostra	ZAC	ZR	Espessura total
1	$11,4 \pm 1,2$	$9,1 \pm 0,9$	$20,5 \pm 1,5$
2	$11,9 \pm 1,3$	$9,5 \pm 1,1$	$21,4 \pm 1,7$
3	$12,6 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,5$	$22,6 \pm 0,8$
4	$11,5 \pm 2,1$	$9,2 \pm 1,7$	$20,7 \pm 2,7$
5	$11,8 \pm 1,5$	$9,4 \pm 1,2$	$21,2 \pm 1,9$

Tabela 2.3 – Resultados dos perfis de microdureza Knoop (25 gf, 15 s, 5 resultados) (SANTOS, 2013)

Região	Média ± DP (GPa)
Zona resolidificada	$15,4 \pm 1,4$
ZAC	$12,8 \pm 0,8$
Matriz	$8,2 \pm 1,9$
Matriz	$6,4 \pm 0,6$
Matriz	$5,6 \pm 0,2$

Tabela 2.4 – Médias e desvios padrões dos valores da nanodureza e módulo de elasticidade (GPa, 3 resultados) de aço AISI 4140

		Média	Ganho relativo
Zona Resolidificada	Dureza	$10,6 \pm 1$	121 %
	Módulo de elasticidade	196 ± 5	- -
ZAC	Dureza	$6,7 \pm 1,1$	40 %
	Módulo de elasticidade	$191 \pm 4,4$	- -
Matriz	Dureza	$4,8 \pm 0,1$	-X-
	Módulo de elasticidade	179 ± 10	- -

Na pesquisa realizada por Santos et al. (2016), demonstrou-se que a concentração de ureia na água deionizada, não influencia de forma relevante nos resultados de microdureza na camada nitretada e na zona afetada pelo calor. Os testes foram feitos com 1 g/l e 5 g/l, e nas duas condições apresentaram criação de camada de nitreto em um aço AISI 4140, com valores de microdureza semelhantes. Na Figura 2.6 apresentam-se os resultados obtidos por Santos et al. (2016).

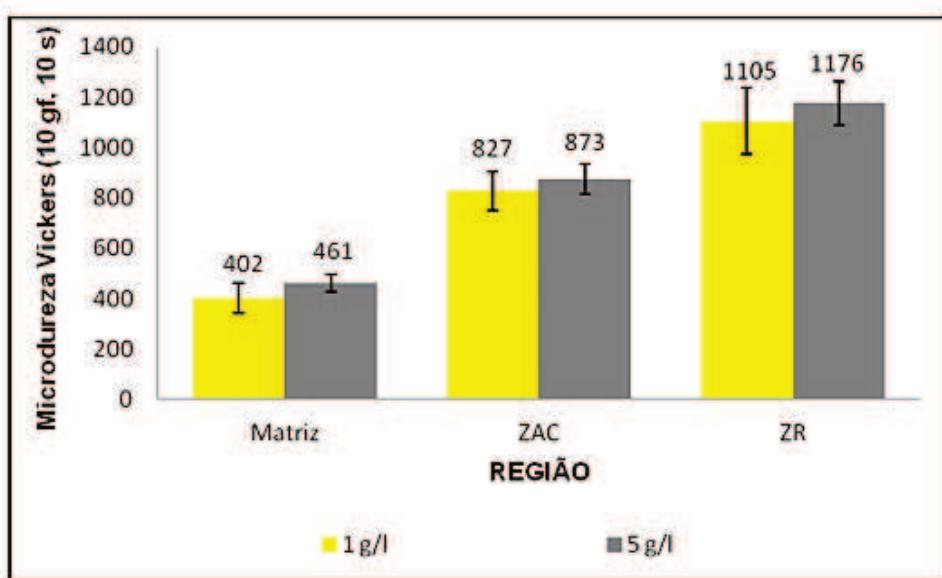


Figura 2.6 – Microdureza Vickers (10 gf), com desvio padrão, das amostras de aço AISI 4140 usinadas por EDM com água deionizada e ureia nas concentrações de 1 e 5 g/l. (SANTOS, 2013)

Souza (2016) demonstrou ser possível obter uma camada nitretada e endurecida na superfície da liga de Al 2011 (Al-Cu), ao que parece apenas na condição da liga envelhecida, potencializando assim o melhor desempenho de ligas de Al em situações sujeitas a desgaste.

Na pesquisa realizada por Souza (2016) foram avaliadas propriedades como dureza Vickers, composição química e condutividade elétrica. Com três tipos de tratamentos térmicos antes da usinagem: Recozimento, Solubilização e Envelhecimento.

Nos ensaios realizados foram avaliados a presença de nitretos na superfície e a espessura da camada criada. Foi utilizada uma corrente de 6 e 30 A e ureia como fluido dielétrico. O difratograma mostrado na Figura 2.7 apresenta os resultados da composição química superficial

por DRX obtidos por Souza (2016), onde só as amostras envelhecidas e usinadas com uma corrente de 30 A apresentaram uma camada de AlN, com uma espessura significativamente alta de aproximadamente 104 μm , como se mostra na Figura 2.8.

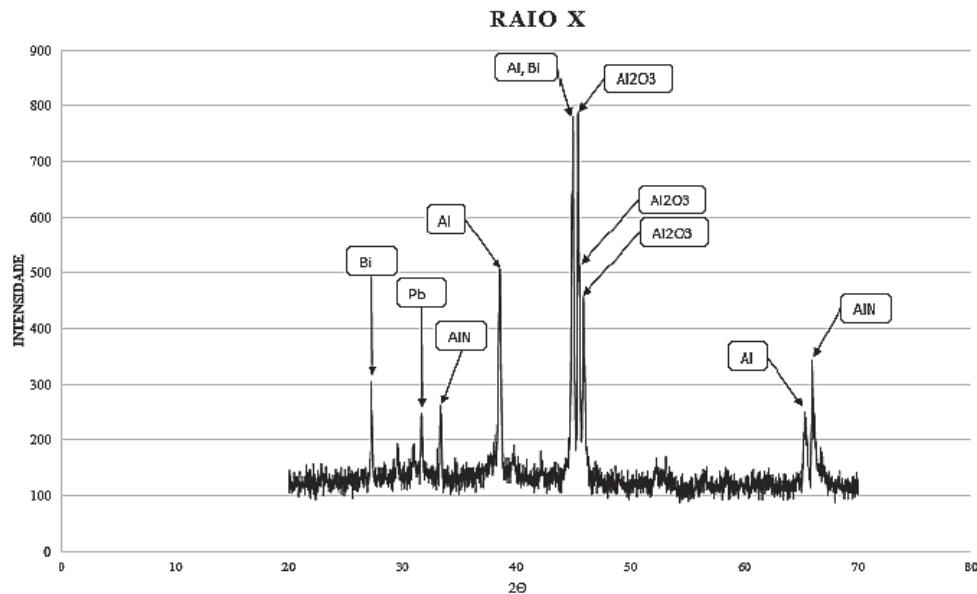


Figura 2.7 – Composição DRX da amostra de Al 2011 envelhecida e usinada com 30 A. (SOUZA, 2016)

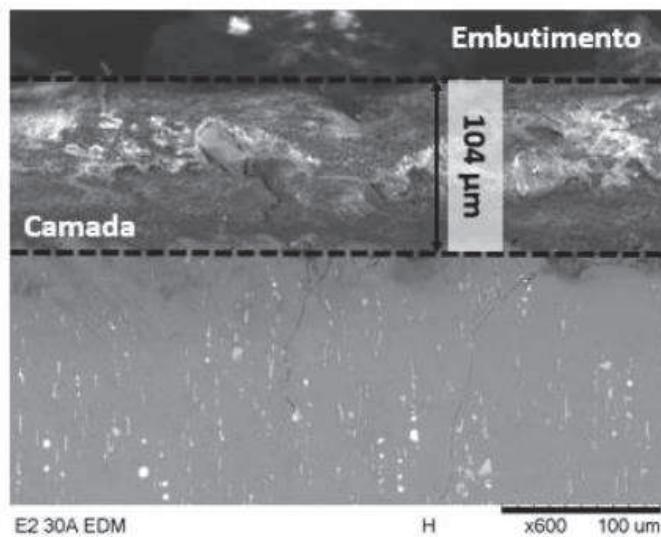


Figura 2.8 – Imagem aumentada em 600 vezes da seção transversal do corpo de prova envelhecido usinados por EDM com corrente de 30 A. Apresenta a espessura da camada de nitreto criada de 104 μm . (SOUZA, 2016)

2.6. Princípios de metalurgia física

Os mecanismos envolvidos no processo de nitretação ainda precisam ser elucidados. Eles estão relacionados com a estrutura cristalina e a energia armazenada na estrutura do material, daí a necessidade de aprofundar a análise no âmbito da metalurgia física.

O estado da liga influencia diretamente no arranjo atômico do material, no tamanho de grão e na geração de defeitos e discordâncias e estes efeitos produzem distorções na rede cristalina deste.

A seguir são apresentados alguns conceitos de metalurgia física com a finalidade de compreender os fenômenos físicos de nível atômico que acontecem na superfície dos metais e como estes têm relação com o processo de NDE.

2.6.1. Defeitos pontuais

O mais simples dos defeitos pontuais é a lacuna, que é a posição de um reticulado cristalino que não está ocupada por um átomo em seu local esperado da estrutura cristalina. Esse defeito cristalino tem função primordial na difusão, já que ajuda na troca de posição de átomos devido à existência de vazios que possam ser ocupados.

As lacunas são introduzidas em metais e ligas metálicas durante a solidificação (em altas temperaturas) ou por radiação e desempenham um papel importante na taxa com que átomos ou íons podem se mover ou se difundir em um material sólido, especialmente em metais puros. A densidade de defeitos pontuais (lacunas) pode ser calculada em função entropia vibracional do material, a constante do Boltzmann (k) e a temperatura do processo (VERHOEVEN, 1975). Os tratamentos térmicos definem o nível de geração de discordâncias, devido a que o aquecimento da liga gera as lacunas e um subsequente esfriamento rápido (têmpera) permite que estas lacunas permaneçam na rede cristalina do material. Este efeito não acontece no envelhecido, devido a que a temperatura do processo está abaixo da linha solvus e o processo exige um resfriamento lento da peça (dentro do forno) promovendo a conformação de precipitados coerentes e semi-coerentes, os quais distorcem a rede cristalina.

Na Figura 2.9 se apresenta uma representação bidimensional dos tipos de defeitos pontuais dos cristais.

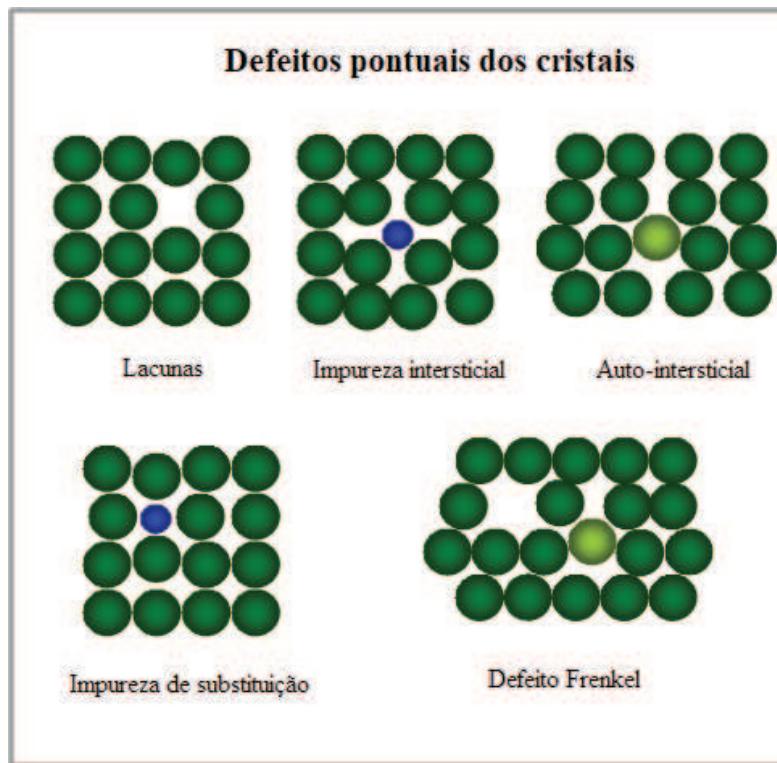


Figura 2.9 – Tipos de defeitos pontuais dos cristais (KOPELIOVICH, 2012)

2.6.2. Endurecimento por precipitação

Este princípio explica o endurecimento sofrido por materiais metálicos submetidos ao envelhecimento, promovendo a formação de precipitados coerentes e semi-coerentes, que por sua vez provocam uma distorção na rede cristalina do material aumentando assim a sua dureza. O aumento da resistência de uma liga endurecida por envelhecimento deve-se à interação da fase precipitada dispersa com as discordâncias presentes na rede cristalina (VERHOEVEN, 1975).

Por exemplo para a liga de alumínio AA 2011, segundo o diagrama de fase alumínio-cobre (Al-Cu) com um teor de cobre de 4,5 %, é necessária uma temperatura de 550 °C, que quando esfriado a temperatura ambiente, é possível identificar a sequência de transformação de precipitados. Estes precipitados são formados seguindo a seguinte sequência: Zonas GP, θ'' , θ' e θ . Três precipitados diferentes são formados antes da formação do precipitado de equilíbrio θ . Cada um destes precipitados têm as suas características específicas e a sua influência na rede cristalina do material. As zonas GP (Guinier-Preston) são precipitados formados rapidamente após esfriamento e tem forma de discos, estes tem a mesma estrutura cristalina que o substrato e são

completamente coerentes. O precipitado θ'' é um precipitado coerente, isto é um precipitado cujo cristal tem uma contínua relação com a rede cristalina do substrato onde foi formado, e este tipo de interface produz uma alta tensão na rede cristalina causando a distorção desta, produzindo assim o endurecimento superficial. O precipitado θ' é um precipitado semi-coerente, a maioria do endurecimento por precipitação ocorre antes da formação deste precipitado, o aparecimento deste tipo de precipitado vem com o aparecimento do efeito de superenvelhecimento significando uma queda na dureza do material. Por fim, o precipitado θ , chamado também de precipitado de equilíbrio, este é um precipitado incoerente com a rede cristalina do material que não causa distorções nesta. Na Figura 2.10 é mostrado um esquema que mostra as fases de formação de Átomo solvante (Al) uma liga de alumínio-cobre.

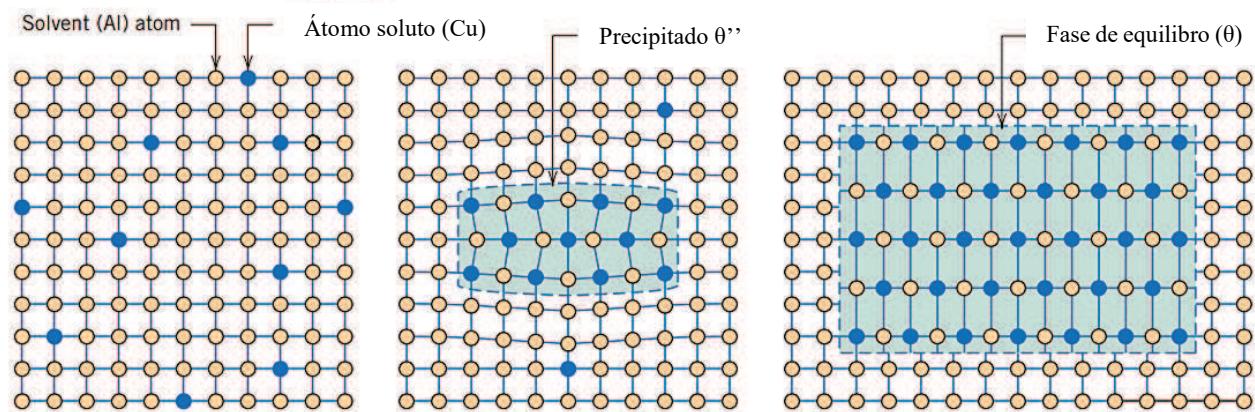


Figura 2.10 – Representação esquemática dos estágios de formação do precipitado de equilíbrio (θ). (a) Solução sólida α supersaturada. (b) Fase de transição θ'' . (c) Fase de equilíbrio θ (CALLISTER, 2007)

Na figura 2.11 é mostrada a variação da dureza Vickers e processo de transformação dos precipitados supracitados para ligas de alumínio-cobre submetidas ao envelhecimento.

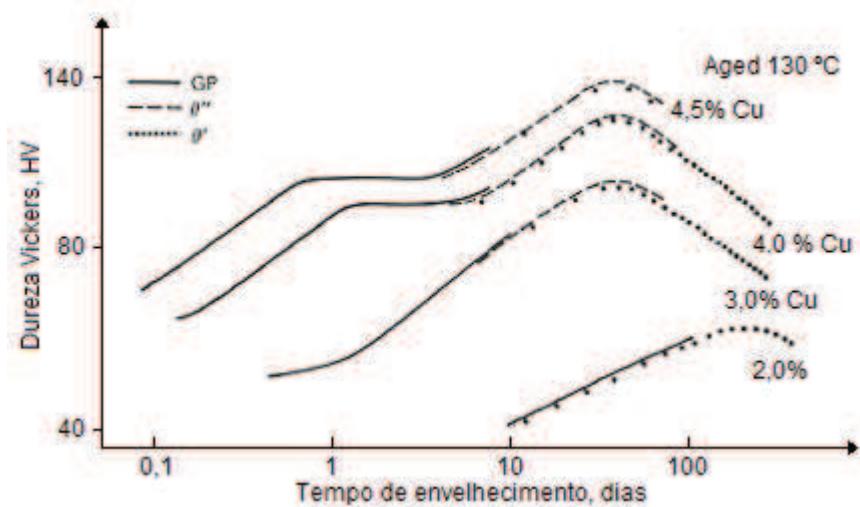


Figura 2.11 – Curvas de envelhecimento para liga de alumínio-cobre e aparecimentos dos precipitados GP, θ'' e θ' (VERHOEVEN, 1975)

2.7. Encruamento

A capacidade de um metal se deformar plasticamente depende da capacidade das deslocações (ou discordâncias) para se mover. Como a dureza e a resistência (rendimento e tração) estão relacionadas à facilidade com a qual a deformação plástica pode ocorrer, ao reduzir a mobilidade das deslocações, a resistência mecânica pode ser aumentada; isto é, maiores forças mecânicas serão necessárias para iniciar a deformação plástica (CALLISTER, 2009).

Uma das técnicas utilizadas para o endurecimento dos metais é o *strain hardening* ou *work hardening*, em português encruamento por deformação, que permite endurecer e fortalecer um material dúctil usando a deformação plástica. O nível de encruamento efetuado em um material é expressado pelo grau de deformação plástica e é chamado de *percent cold work* (%CW), e este é definido pela Eq. 2.1 mostrada a seguir.

$$\%CW = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

Quando se trata do processo de encuramento em materiais CFC (cúbico de face centrada) e HC (hexagonal compacto), é possível identificar a aparição do efeito de falha de empilhamento. Diversos efeitos têm sido atribuídos à presença destas falhas, tais como mudanças na resistividade elétrica, endurecimento por deformação, recristalização, fluênciа, textura de deformação, cristalografia de transformações de fase, corrosão, entre outros (CAHN, 1977). Estes efeitos são atribuídos à geração de distorções na rede cristalina do material devido aos defeitos lineares produzidos pela compressão do material.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGIA

A metodologia deste projeto é resumida na Figura 3.1 e detalhada neste capítulo descrevendo os parâmetros de entrada da máquina, as condições do material e as técnicas de avaliação das amostras submetidas a nitretação por descargas elétricas (NDE).

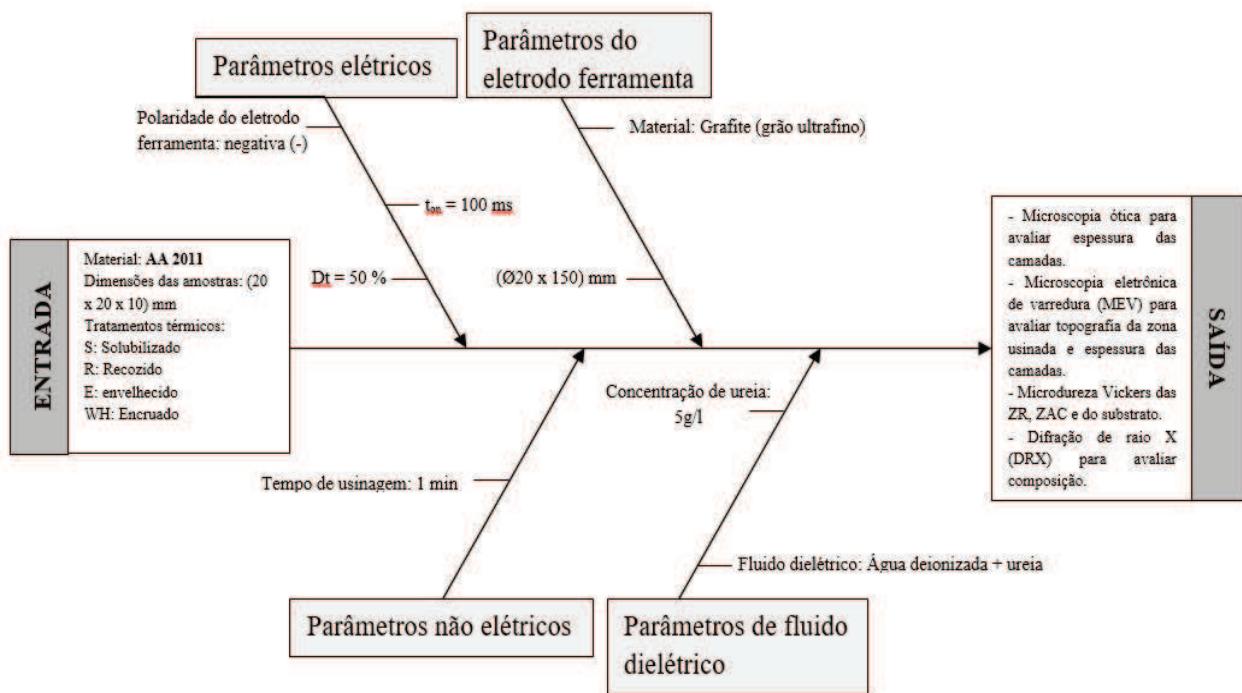


Figura 3.1 – Esquema metodológico com parâmetros que influenciam no processo de NDE e técnicas utilizadas para a análise do processo

3.1. Materiais dos eletrodos peça e ferramenta

Como eletrodo peça, foi utilizado o duralumínio AA 2011, cuja composição é apresentada na Tabela 3.1. Este material foi testado em diferentes condições antes da nitretação por descargas elétricas (NDE), realizando alguns tratamentos térmicos e trabalho a frio. Os tratamentos térmicos

realizados foram: solubilizado, recozimento e envelhecimento, além de uma última condição de trabalho a frio com nível de encruamento de 40 %.

Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) do duralumínio AA 2011 (DAVIS, 2010)

Elemento	Si	Fe	Cu	Zn	Bi	Pb	Al
% em peso	0,4	0,7	5,0 – 6,0	0,30	0,2 – 0,6	0,2 – 0,6	Restante

As amostras foram fabricadas por usinagem convencional com dimensões de 20 mm x 10 mm x 20 mm. Foram retiradas de uma barra de alumínio AA 2011 um total de cinco amostras para cada condição, dando um total de 20 amostras. Como eletrodo ferramenta foi utilizado um tarugo de grafite de grão ultrafino de 20 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento.

3.2. Equipamento de EDM

Os testes foram executados em uma máquina de EDM por penetração ENGEMAC modelo 440NC, mostrada esquematicamente na Figura 3.2. Ela possui cabeçote porta eletrodo ferramenta, com movimento no eixo Z, através de guias lineares e fuso de esferas recirculantes, acionado por motor de passo e capacidade para eletrodos ferramenta de até 60 kg. A bandeja de trabalho, também denominada cuba principal, tem abertura lateral e frontal, com capacidade de 180 litros. A potência total, descrita no manual da máquina, é de 6,5 KVA.

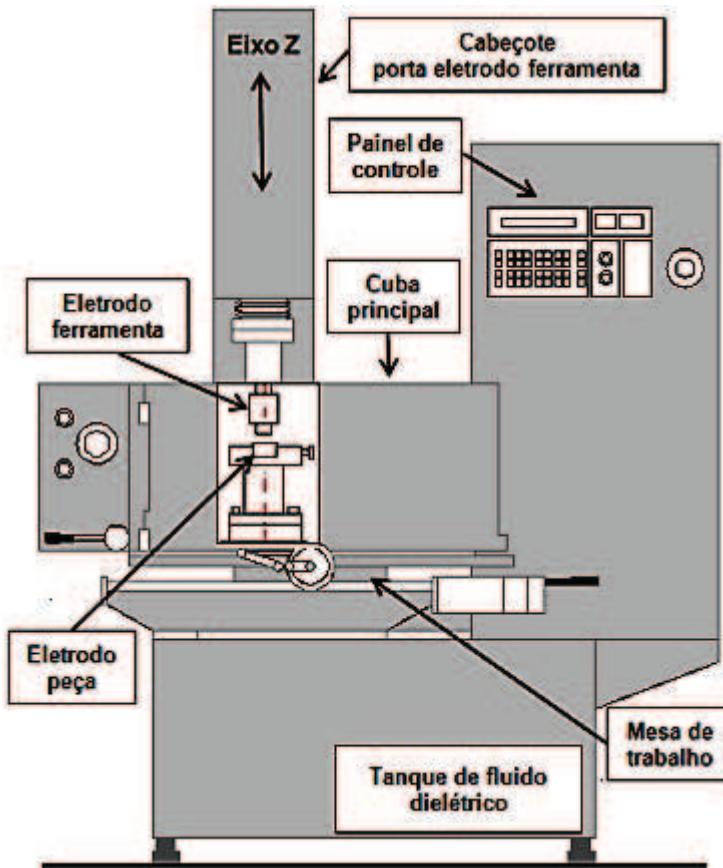


Figura 3.2 – Esquema da máquina EDM por penetração. (SANTOS, 2013)

Os parâmetros operacionais para o uso e ajustados na máquina EDM são: polaridade do eletrodo ferramenta, tensão, corrente, tempo de pulso (t_{on}), relação entre o tempo de pulso e o tempo total do ciclo (Dt), fenda (*gap*), sensibilidade, tempo de erosão, afastamento periódico do eletrodo ferramenta, intervalo entre afastamento e erosão.

3.3. Parâmetros da EDM

Estes parâmetros do processo foram selecionados com base em outros processos de implantação iônica feitos por diversos autores, na Tabela 3.2 faz-se uma análise comparativa de diversos trabalhos de deposição por electroerosão realizados.

Tabela 3.2 – Quadro comparativo de parâmetros de usinagem usados por outros autores para a implantação por descargas elétricas

Parâmetros de entrada	Furutani et al. (2001)	Yan et al. (2005)	Santos. (2013)	Oliveira et al. (2016)
Material do eletrodo peça	Aço carbono AISI 1049	Ti puro	Aço carbono AISI 4140	Ti6Al4V
Material do eletrodo ferramenta	Cobre eletrolítico	Cobre eletrolítico	Cobre eletrolítico e grafite	Grafite
Polaridade do eletrodo ferramenta	Negativa (-)	Negativa (-)	Negativa (-)	Positiva (+)
Corrente (A)	3	5	6 e 30	30
Tempo do pulso, t_{on} (μs)	2	25, 50, 100, 150, 200 e 300	100	100
Relação entre t_{on} e t_{off}, Dt	0,2 %	50 %	50 %	50 %
Fluido dielétrico	Óleo + Ti (<36 μm)	Água deionizada + ureia	Água deionizada + ureia	Água deionizada + CaCl ₂
Concentração do fluido	50 g/l	10 g/l	10 g/l	0,1 mol/l
Tempo de trabalho	2 min	5 min	5 s	5 s

Com base nos parâmetros apresentados na Tabela 3.2. foram selecionados os seguintes parâmetros para este processo, apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros de usinagem usados no processo de nitretação do duralumínio AA 2011

Parâmetros de entrada	
Material do eletrodo peça	Grafite de grão ultrafino (\varnothing 20 mm, 150 mm)
Material do eletrodo ferramenta	Duralumínio AA 2011
Polaridade do eletrodo ferramenta	Negativa (-)
Corrente (A)	30 A
Tempo do pulso, t_{on} (μs)	100
Relação entre t_{on} e t_{off}, Dt	50
Fluido dielétrico	Água deionizada + ureia
Concentração do fluido	5 g/l
Tempo de trabalho	1 min

A concentração de uréia foi escolhida em base à Figura 2.6 na qual Santos (2016) explica que a variação na concentração de ureia não influencia no resultado do processo.

3.4. Tratamentos térmicos

Os testes de NDE foram realizados em diferentes condições do material, submetendo as amostras a alguns tratamentos térmicos antes do processo de NDE. Para a realização dos tratamentos térmicos foi utilizado um forno tipo mufla fabricado pela Jung, modelo 2513, com controlador de temperatura possibilitando o esfriamento controlado, como é preciso no caso do recozimento. As amostras foram submetidas aos tratamentos de solubilizado, recozido e envelhecido, cujos esquemas térmicos são apresentados nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5 respectivamente.

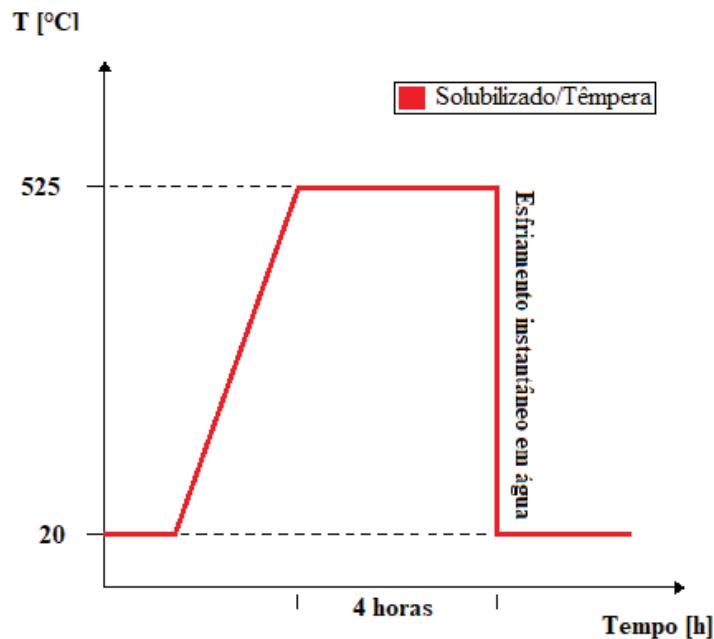


Figura 3.3 – Esquema térmico de solubilizado para o duraluminio AA 2011

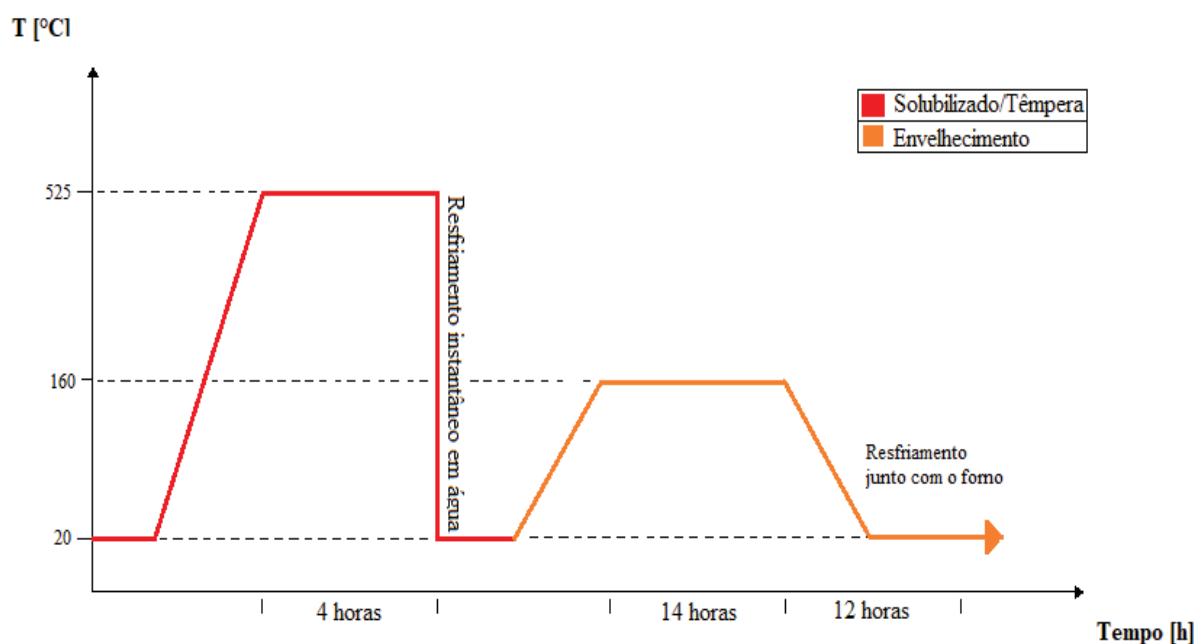


Figura 3.4 – Esquema térmico de envelhecimento para o duraluminio AA 2011

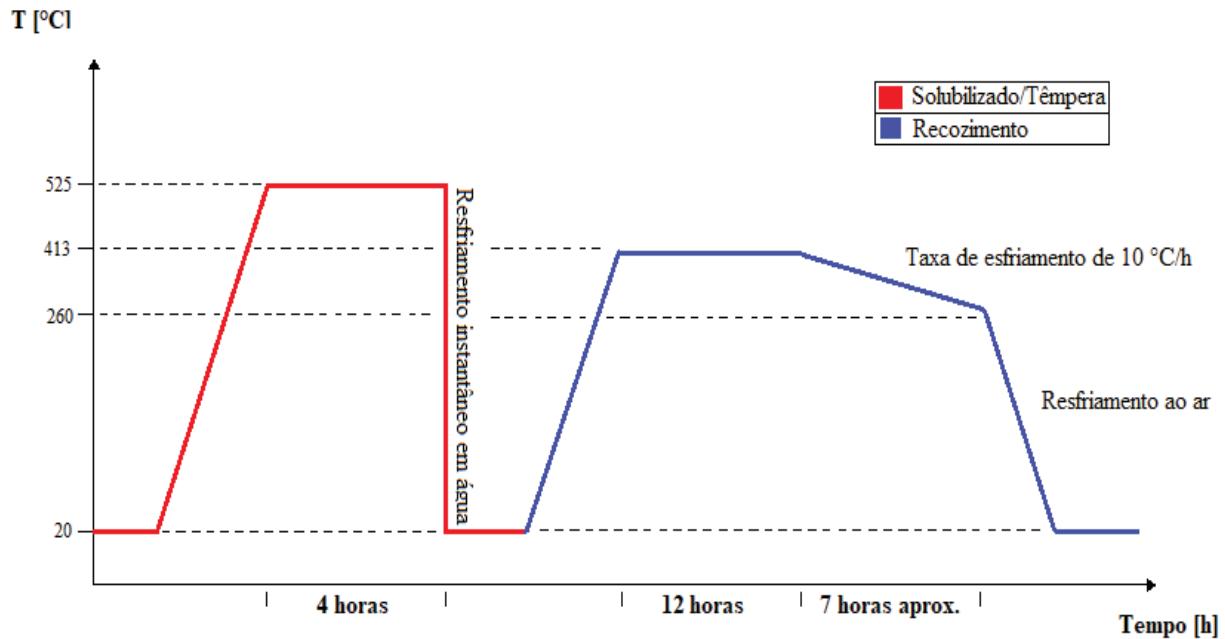


Figura 3.5 – Esquema térmico de recozimento para o duraluminio AA 2011

3.5. Encruamento

Uma das condições testadas no processo foi a de encruado, para a realização deste processo foram fabricadas amostras segundo os padrões da norma ASTM E9-89a para testes de compressão de materiais metálicos. As dimensões das amostras foram de 30,0 mm de diâmetro e 25,0 mm de comprimento, dimensões para amostras curtas segundo a norma supracitada com uma relação comprimento-diâmetro de $l_0/d = 0,8$. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios Losenhausen UHP40 mostrada na Figura 3.6. As amostras foram primeiramente submetidas ao tratamento térmico de recozimento e depois levadas à máquina universal de ensaios para realizar os ensaios de compressão com uma carga transversal de 40.000 kgf atingindo um nível de encruamento de 40 %. Na Figura 3.7 apresenta-se um esquema do processo de encruamento.



Figura 3.6 – Máquina universal de ensaios Losenhausen UHP40

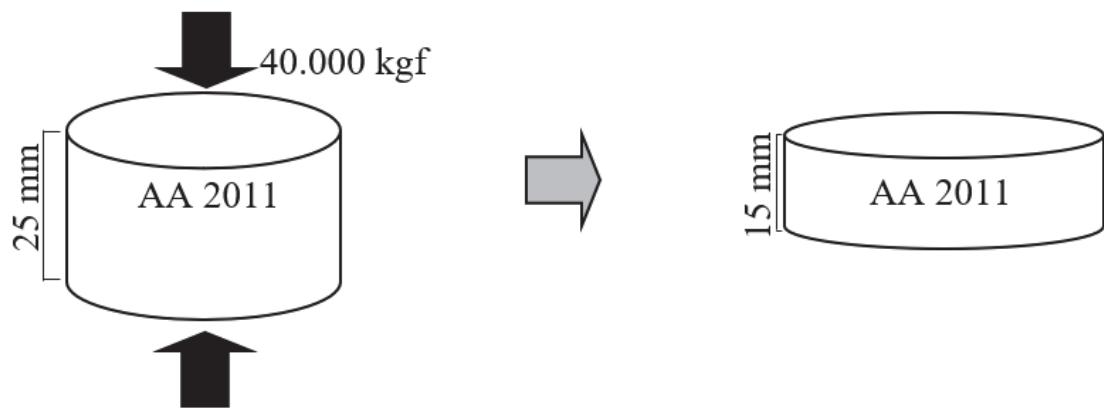


Figura 3.7 – Esquema do processo de encruamento realizado

3.6. Metalografia

As amostras foram preparadas por técnicas metalográficas depois do processo de NDE. Nesta etapa, foi utilizada uma cortadora metalográfica para realizar um corte transversal à zona submetida ao processo de NDE, usando um disco de corte abrasivo para metais não ferrosos com refrigeração constante, isto com a finalidade de avaliar a espessura da camada produto da electroerosão. Depois do corte, as amostras foram embutidas com baquelite na embutidora metalográfica e levadas posteriormente para lixamento manual. O lixamento foi feito com lixas de carboneto de silício com granulometria na seguinte sequência: 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200 mesh. Após lixamento manual as amostras foram para o polimento, o qual foi feito em politriz automática em duas etapas. A primeira com óxido de cromo durante um minuto e a segunda usando óxido de alumina (Al_2O_3) de 0,3 μm como abrasivo durante mais um minuto. Após polimento e preparação da superfície a ser avaliada, foi realizado o ataque químico, para revelar a microestrutura do material, o reagente utilizado foi o Keller cuja composição é apresentada na Tabela 3.4. O método de aplicação do ataque químico foi por imersão durante 1 min. Em seguida a amostra foi limpada a mostra atacada para remover os resíduos do processo por meio de lavagem em água e posteriormente seca através de jato de ar quente.

Tabela 3.4 – Composição do reagente Keller para ataque químico (microestrutura) de ligas de alumínio

Composição do reagente Keller	Concentração
Ácido Fluorídrico (HF)	2 ml
Ácido Clorídrico (HCl)	3 ml
Ácido Nitroso (HNO₃)	5 ml
Água (H₂O)	190 ml

3.7. Microdureza

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers em um microdurômetro Shimadzu HMV-2, foi utilizada uma carga padrão de 490,332 mN (50 gf) e realizou-se indentações em forma de perfil com o fim de conhecer a variação da microdureza em função da distância à superfície submetida ao processo de NDE. As amostras na condição como encruadas tiveram como resultado do processo de NDE uma ZR com zonas endurecidas e embaixo destas uma camada muito porosa o que impediu obter um perfil contínuo pois essa porosidade impossibilitou a medição da microdureza nessa zona intermediária.

3.8. Difração de raio x

Nesta pesquisa foi utilizado o processo de difração de raio X Bragg-Brentano para a verificação da presença de nitretos incorporados pelo processo de NDE. A máquina utilizada foi uma LabX XRD-6000 fabricada pela Shimadzu e disponibilizada no laboratório multiusuário FINEP na Universidade Federal de Uberlândia, a máquina é mostrada na Figura 3.8. Os parâmetros do processo são apresentados na Tabela 3.5.



Figura 3.8 – Máquina de difração de raios X LabX XRD-6000

Tabela 3.5 – Especificações técnicas e parâmetros usados na DRX θ-2θ

Parâmetro	
Radiação	CuK α
Tensão do tubo	40,0 kV
Corrente	30,0 mA
Modo de varredura	Contínuo
Espaçamento	0,02 °
Velocidade de varredura	1,0 grau/min
Ângulo inicial (2θ)	20 °
Ângulo final (2θ)	80 °

3.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi usado para a avaliação da espessura e o aspecto da camada gerada pelo processo e junto com o EDS para conhecer a composição química da zona de interesse. Neste trabalho foram usados dois microscópios eletrônicos de varredura, o primeiro da marca Tescan série Vegas 3, este pertencente ao laboratório multiusuário do instituto de química (IQ-UFU) e o segundo da marca Zeiss série EVO, pertencente à faculdade de engenharia química (FEQ-UFU). Esses equipamentos são multiusuários e atendem à toda a comunidade da UFU, mediante agendamento.

CAPÍTULO IV

4. Resultados e discussões

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos em cada fase do processo de nitretação por descargas elétricas do duralumínio AA 2011.

4.1. Preparação das amostras

Como é supradito no capítulo anterior, foram cortadas um total de 12 amostras, 9 amostras tratadas termicamente, 3 amostras para cada tratamento (solubilizado, envelhecido e recozido) e 3 amostras encruadas. Para verificar o estado de cada amostra foram tomadas durezas Vickers e micrografias depois dos tratamentos realizados. Na Tabela 4.1 são apresentadas as durezas médias para cada tratamento. Na Figura 4.1 são mostradas as micrografias adquiridas por microscopia óptica com ataque químico usando o reagente Keller para ligas de alumínio.

Tabela 4.1 – Durezas Vickers para cada condição

Tratamento térmico	Nomenclatura	Dureza (HV10)
Solubilizado	S-#	$70,7 \pm 2,0$
Recozido	R-#	$42,0 \pm 1,0$
Envelhecido	E-#	$114,9 \pm 1,0$
Encruado	WH-#	$137,1 \pm 1,0$

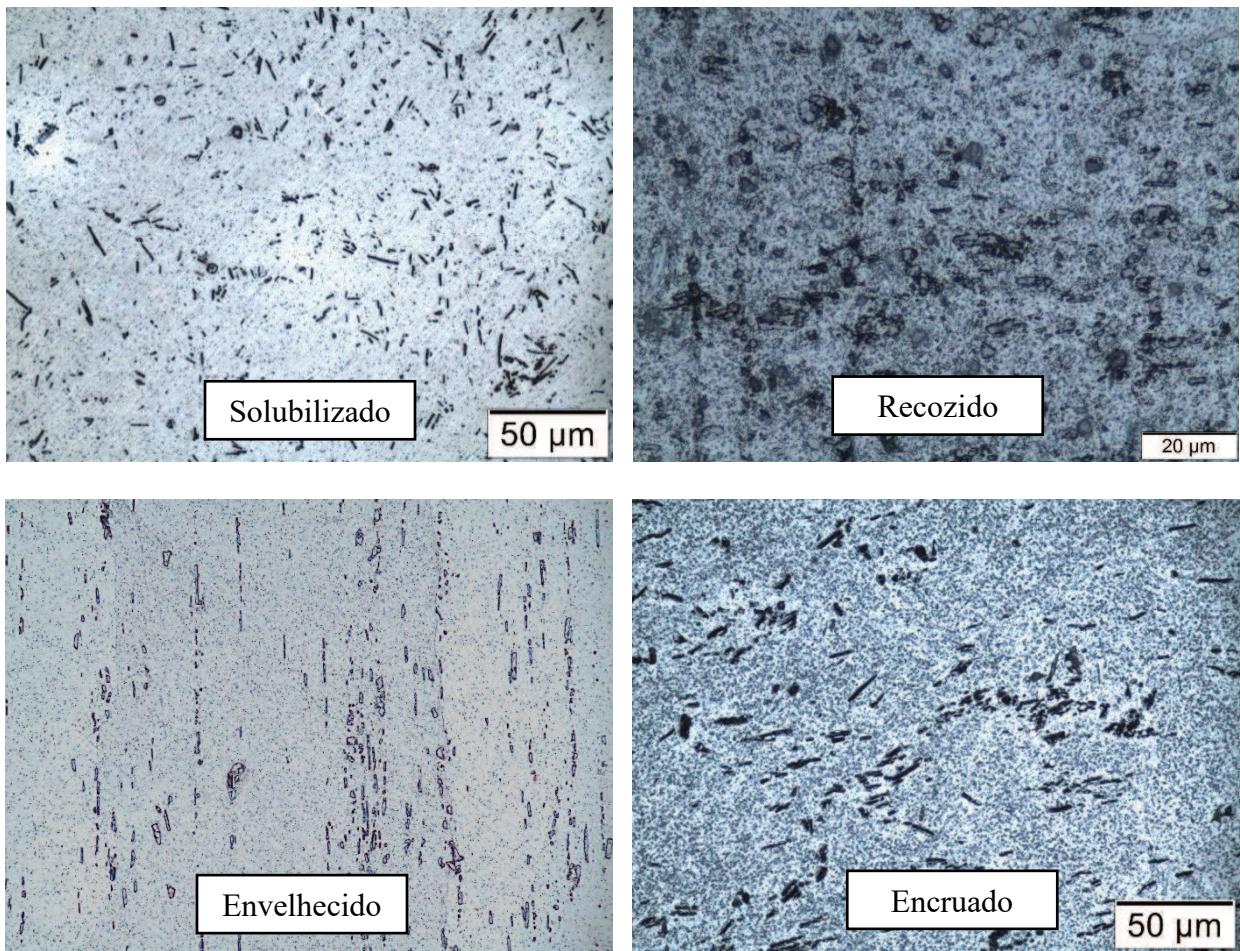


Figura 4.1 – Micrografias das amostras em cada condição da liga de alumínio AA 2011. Reagente Keller

4.2. Caracterização microestrutural de camada

Foram realizadas descargas elétricas na superfície do duralumínio 2011 através do processo de EDM usando como fluido dielétrico uma solução de água deionizada + ureia (5 g/l). Usou-se o canal de plasma gerado no processo como meio para promover troca iônica entre ferramentas e fluido dielétrico e, assim, promover o enriquecimento superficial. Foram utilizadas técnicas de preparação metalográficas para revelar as diferentes fases criadas no processo (ZAC e ZR). Na Figura 4.2 mostra-se as imagens obtidas por microscopia óptica da secção transversal à face submetida a NDE para cada condição.

Nota-se que o processo gera uma ZR bastante porosa que poderia significar baixa aderência

da camada ao substrato. Também se evidenciou que o estado da liga influência nos resultados do processo e aspectos como as ZR e ZAC variam para cada condição testada.

A imagem da secção transversal da amostra encruada (Figura 4.2 (d)) mostra uma camada superior relativamente contínua quando comparada com as amostras nos outros estados da liga. Esta camada superficial têm uma aparência cerâmica que poderia indicar a presença de nitretos nessa zona. As amostras nas outras condições apresentaram pequenas zonas com o mesmo aspecto, mas que não conseguem ser contínuas.

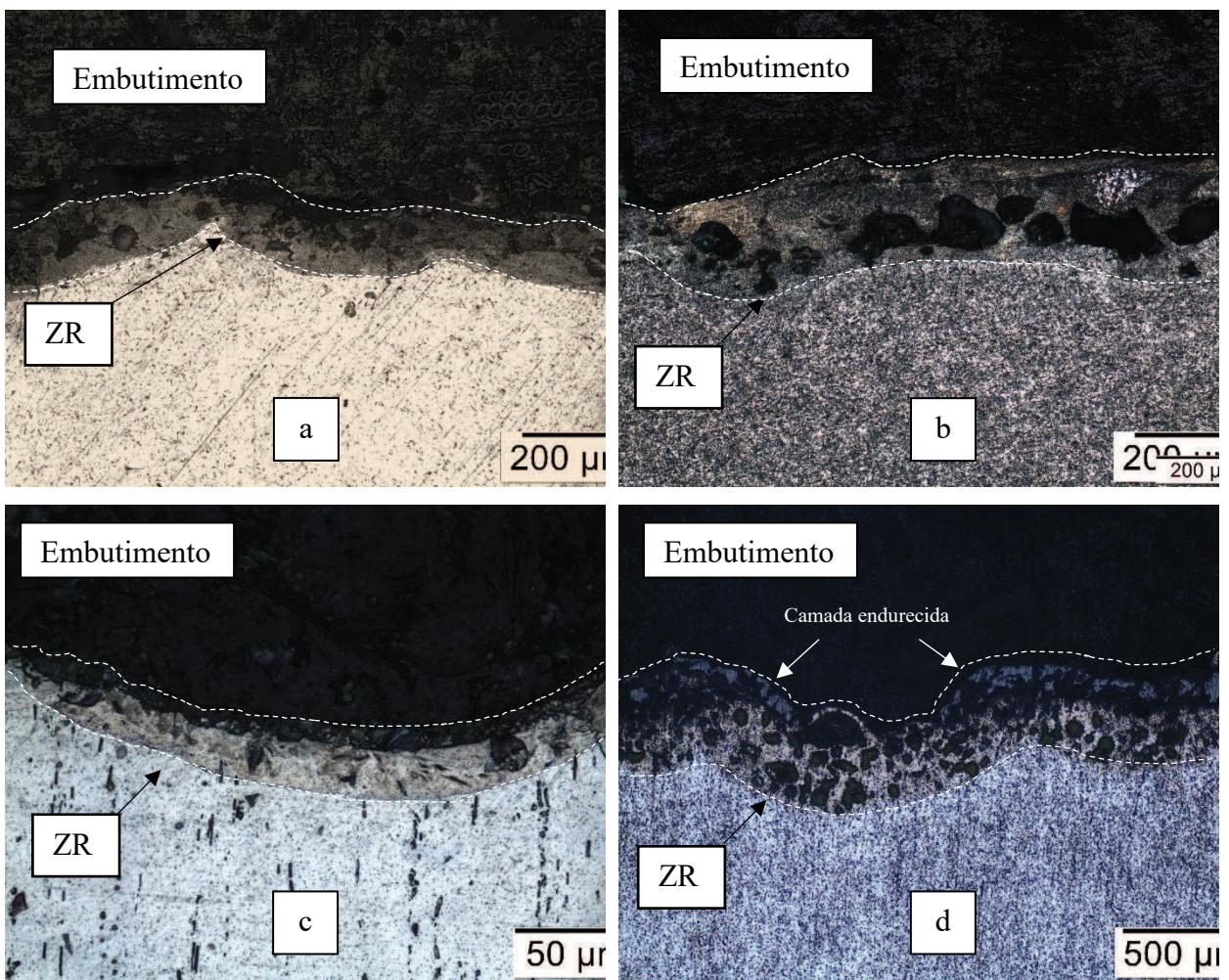


Figura 4.2 – Imagens de microscopia óptica da seção transversal para cada condição da liga do duralumínio AA 2011 submetida ao processo de NDE. Ataque químico com reagente Keller para revelação de microestrutura. a). Solubilizada (ampliação 10x); b). Recozida (10x); c). Envelhecida (ampliação 50x); d). Encruada (ampliação 5x)

Com o objetivo de avaliar os resultados das médias e desvios padrões da ZR obtidos no processo de NDE para cada condição da liga são apresentados na Tabela 4.2, 15 medições foram realizadas ao longo da borda analisada para uma amostra selecionada aleatoriamente de cada condição, com um intervalo de confiança de 95 %.

Tabela 4.2 – Resultado da medição das espessuras e seus desvios padrões geradas no processo para cada condição. 95 % de confiabilidade

Espessura da ZR	
	(μm)
Solubilizado	151 ± 20
Recozimento	192 ± 38
Envelhecido	68 ± 12
Encruamento	479 ± 57

4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Utilizando as técnicas de MEV e EDS interconectadas foi possível avaliar regiões específicas das amostras analisadas, este procedimento ajudou na avaliação da composição química das zonas envolvidas para sua devida comparação. Na Figura 4.3 é apresentada uma amostra após encruamento e submissão ao processo de NDE. O MEV permite a visualização topográfica das regiões a serem analisadas por meio do uso do elétron secundário (SE – Secondary Electron) e da composição química desta por meio do uso do elétron retroespalhado (BSE – Backscattering Electron). Este processo de avaliação da composição química por EDS tem algumas limitações e restrições de identificação de certos materiais, entre estes o nitrogênio, mas permite ter uma noção quanto à composição da ZR.

Na Figura 4.3 (a) evidencia-se a topografia resultante do processo e mostra uma alta porosidade da ZR. A Figura 4.3 (b) evidencia a diferença de fases criadas no processo, conseguindo

revelar uma camada superficial de cor mais escura, indicando que esta está constituída por elementos mais pesados que a liga e também revela uma zona subsuperficial porosa afetada pelo calor sem grandes alterações de composição quando comparada com o substrato.

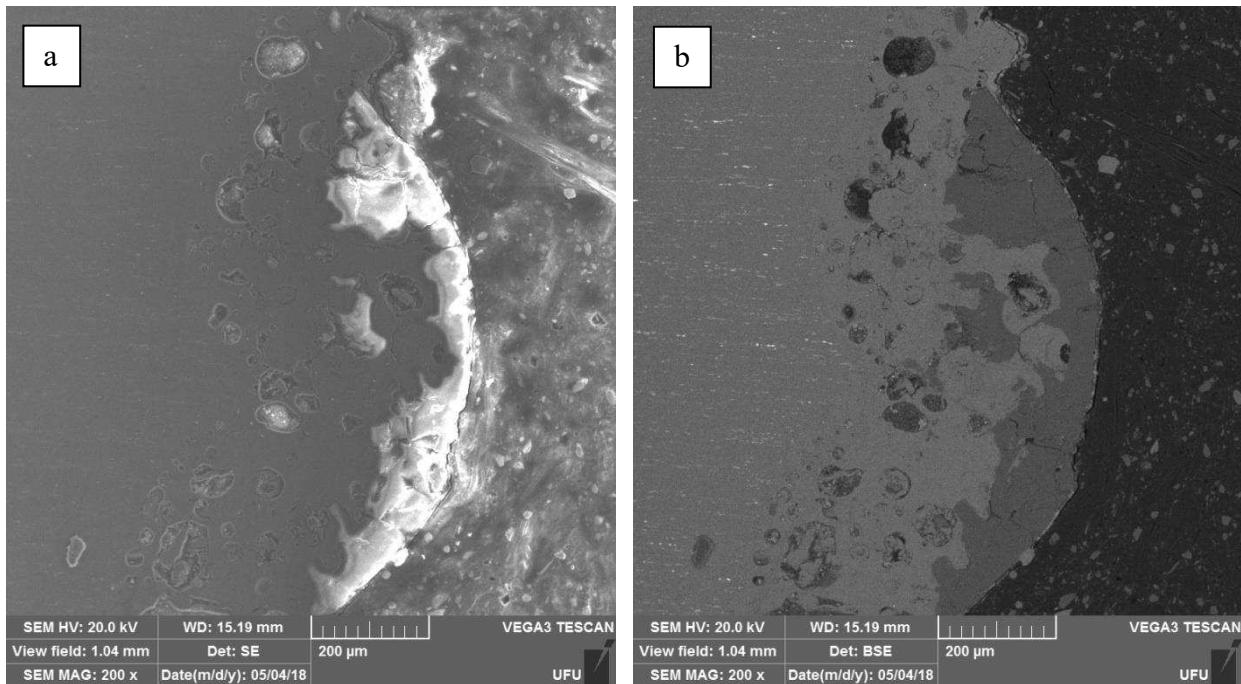


Figura 4.3 – Imagens adquiridas do MEV da amostra WH-1 na condição de liga como encruada 40 %. a). Elétron secundário; b). Elétron retroespalhado. Reagente Keller

Usou-se um detector X-Act fabricado pela Oxford Instruments para a análise de composição com BSE e, foram realizadas medições na ZR, substrato e embutimento para a sua devida comparação. Na Figura 4.4 apresentam-se as regiões onde foram realizadas as análises e nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam-se os espectrogramas adquiridos pelo detector para cada região analisada, sendo que o espectro 24 refere-se à camada superficial (ZR), o espectro 27 ao substrato e o espectro 29 ao embutimento respectivamente. As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 evidenciam a diferença na composição de cada região analisada. Foi realizada a análise do embutimento para descartar a presença de outros elementos que não foram parte do processo devido a que a região analisada no espectro 24 (ZR) está próxima a este.

Na Figura 4.5 é possível perceber a presença de oxigênio na ZR indicando a formação de uma camada de óxido de alumina (Al_2O_3). O nitrogênio não é identificado por meio desta técnica devido a ser um elemento leve, o que dificulta a sua identificação por EDS. A a presença deste é comprovada através da análise de DRX da superfície usinada.

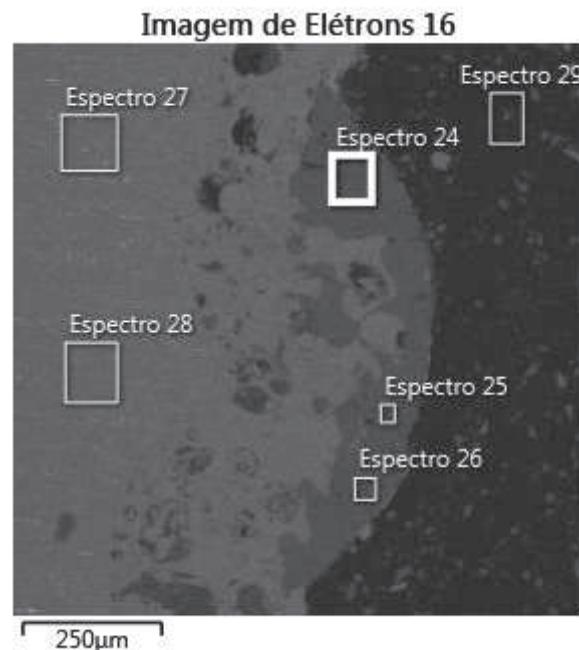


Figura 4.4 – Imagem adquirida pelo MEV interconectado com EDS usando BSE de uma amostra encruada submetida ao processo de NDE

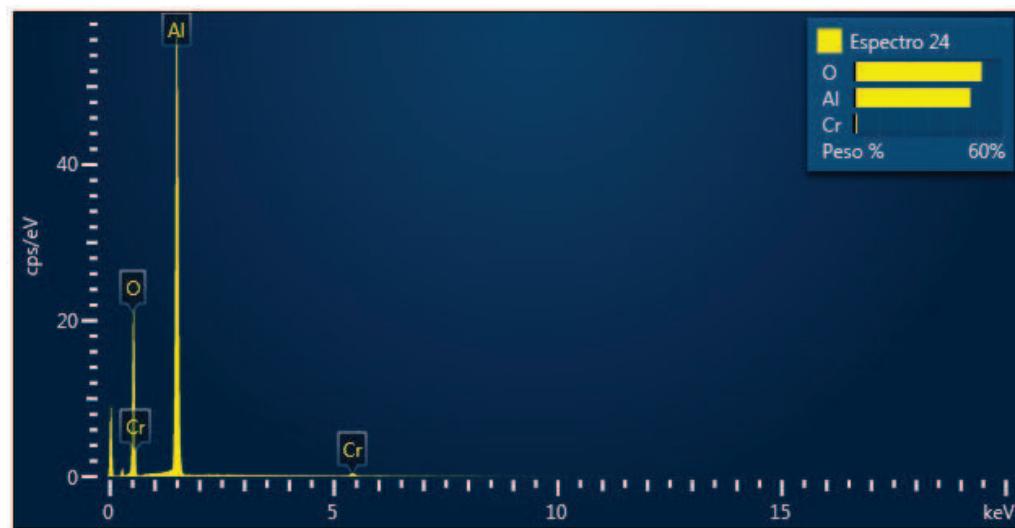


Figura 4.5 – Espectrograma 24 de EDS da ZR de amostra encruada submetida ao processo de NDE

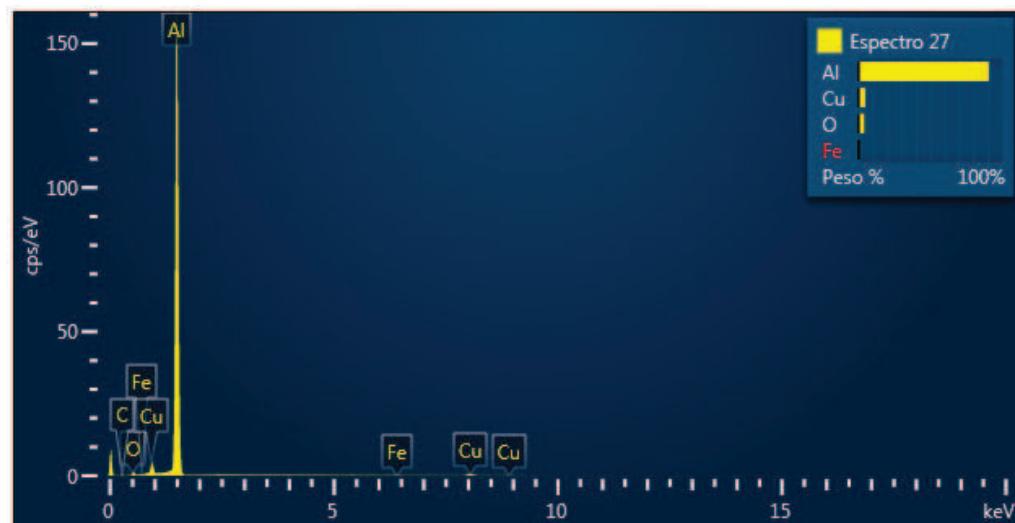


Figura 4.6 – Espectrograma 27 de EDS do substrato de amostra encruada submetida ao processo de NDE

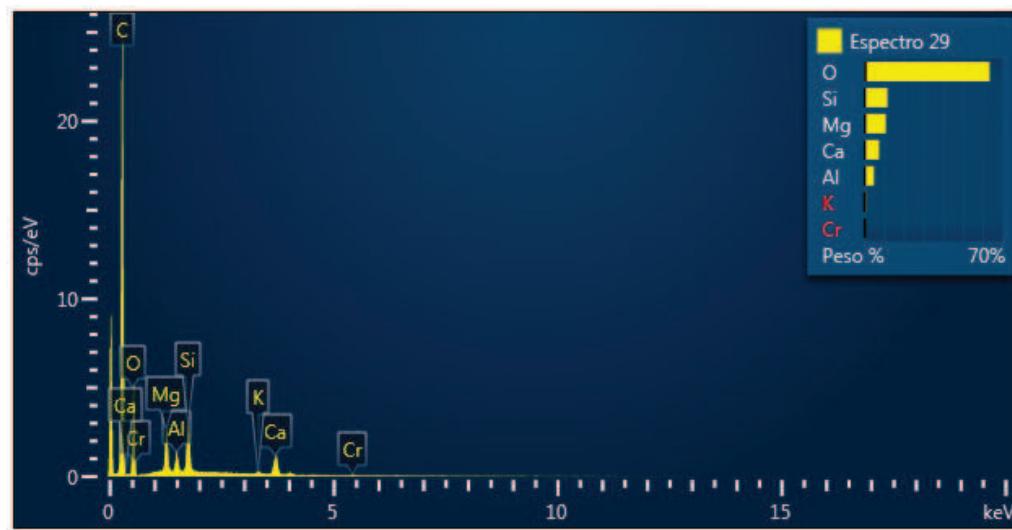


Figura 4.7 – Espectrogra de EDS do embutimento de amostra encruada submetida ao processo de NDE

Na Tabela 4.3 é apresentado o resultado da análise de composição do espectro 24, onde é mostrada a quantidade em peso (Wt %) de cada elemento que compõe esta região.

Tabela 4.3 – Composição do espectro 24 (ZR) da amostra de alumínio AA 2011 na condição como encruada (40 %). Detector: X-act Oxford Instruments. EDS

Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão
O	Série K	81.53	0.27437	51.72	0.23	SiO ₂
Al	Série K	59.38	0.42649	47.13	0.23	Al ₂ O ₃
Cr	Série K	1.26	0.01258	1.15	0.07	Cr
Total:				100.00		

Com a finalidade de conhecer a variação da composição química entre a ZR, ZAC e o substrato foi usada a ferramenta de linescan provida pelo sistema de EDS e, na Figura 4.8 apresenta-se os resultados para a amostra encruada submetida ao processo de NDE.

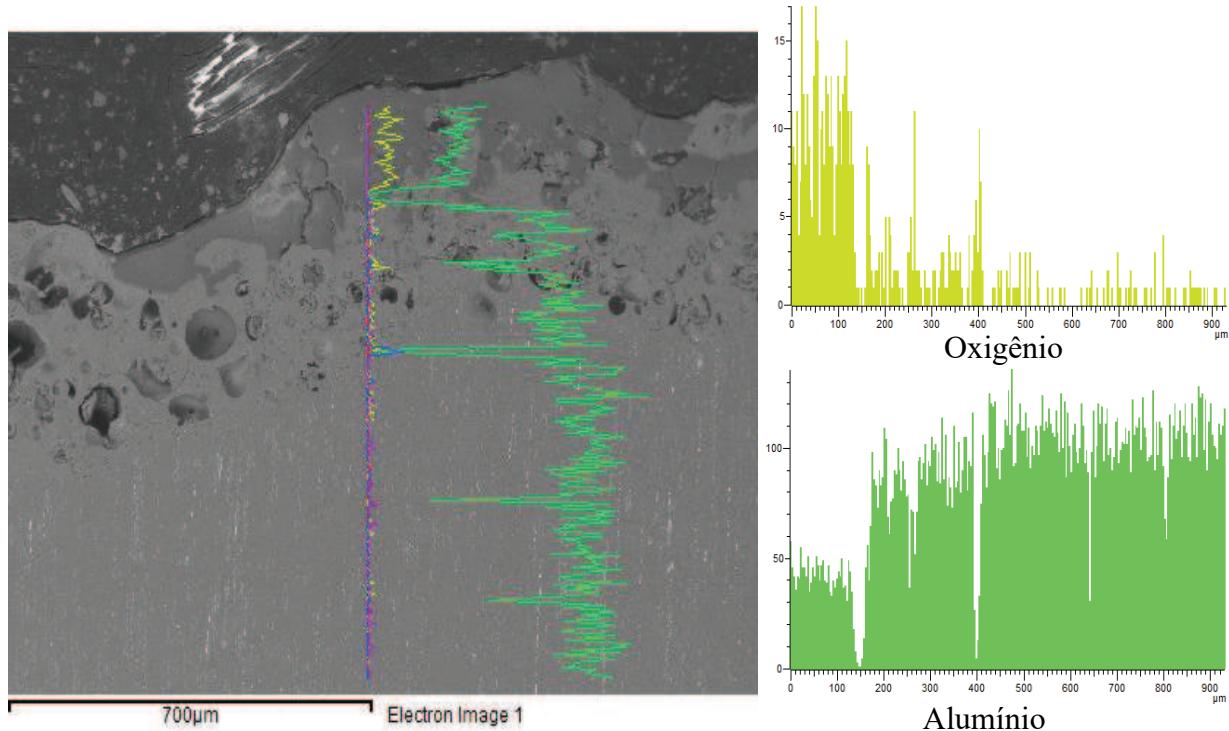


Figura 4.8 – Resultado de composição química (*linescan*) usando EDS para a amostra AA 2011 na condição como encruada

Na Figura 4.9 apresenta-se o resultado obtido por *linescan* por meio do equipamento de EDS e nesta é possível ver a variação de concentração de oxigênio (linha amarela) com relação à distância da borda submetida a NDE, por natureza do material. O alumínio possui uma camada protetora de óxido, por isso a existência deste no substrato, mas em baixa concentração. Por isso pode-se deduzir que a alta concentração deste na ZR é devida a criação de uma nova fase na superfície do material composta de pelo menos alumínio e oxigênio. A composição da camada superficial será elucidada mais adiante junto com a análise de DRX, pois este processo identifica componentes que o EDS não permite como é no caso do nitrogênio.

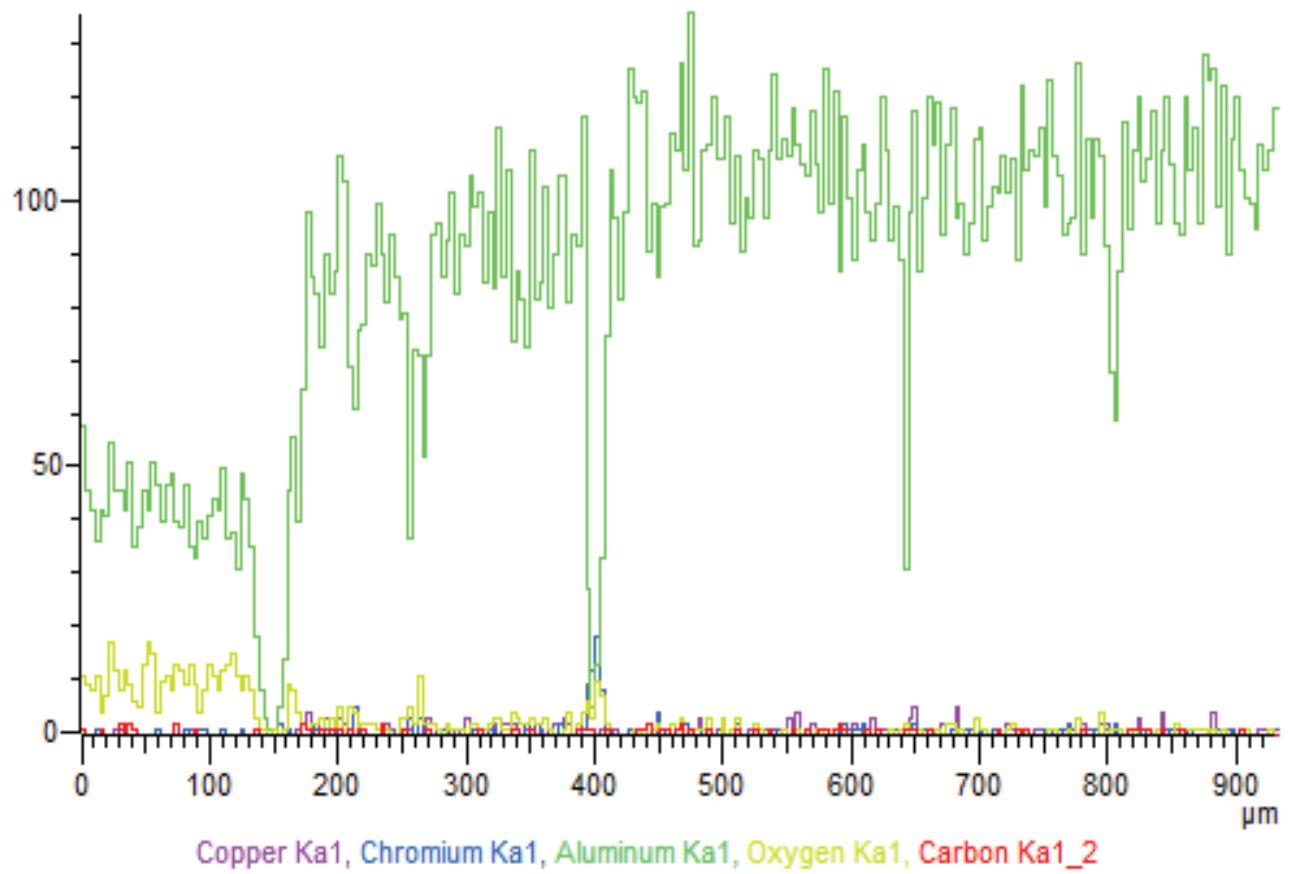


Figura 4.9 – Resultados de composição química (linescan) dos componentes mais importantes da liga de AA 2011 encruada

Na Figura 4.10 é apresentada a interface entre as duas zonas formadas na ZR, uma endurecida e a outra altamente porosa da amostra encruada (WH) submetida ao processo de NDE. Observa-se a existência de uma região de transição, com a presença de inúmeras microtrincas o que pode comprometer a resistência do material à fadiga do componente quando em uso. A condição ideal é a de que esta transição ocorra de forma suave e que essas microtrincas não existam.

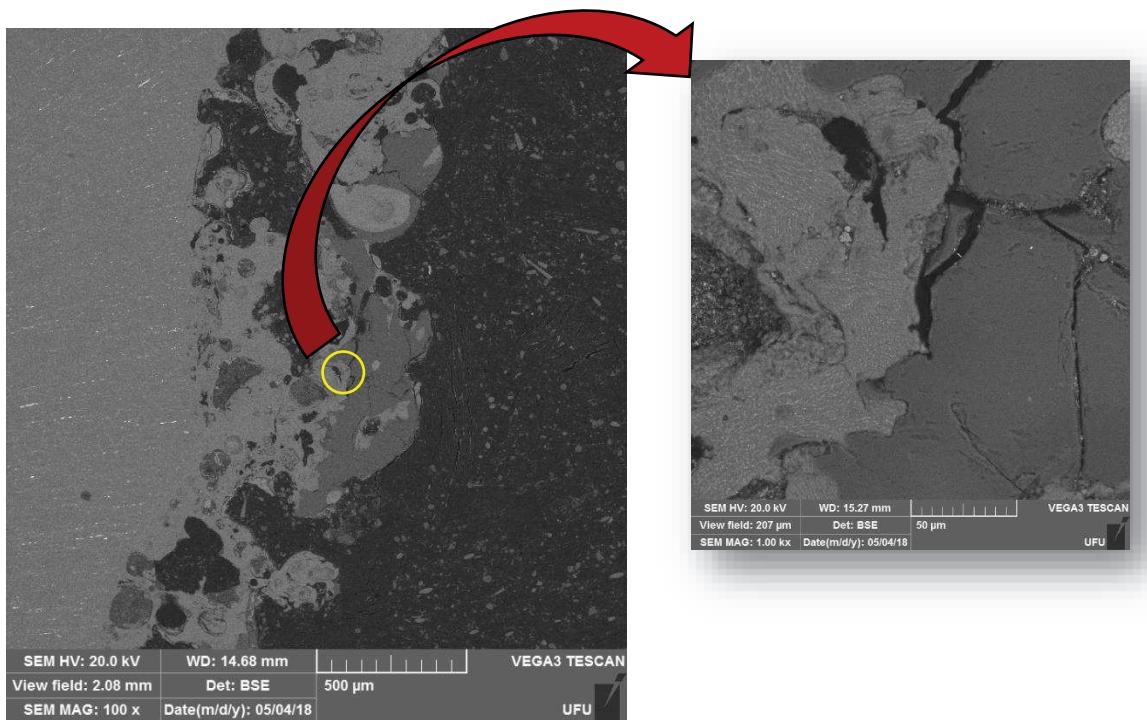


Figura 4.10 – Imagem do MEV da interface entre camadas criadas no processo de NDE

4.4. Ensaios de microdureza Vickers

Foram realizadas medições de microdureza em cada condição da liga depois de serem submetidas ao processo de NDE. Na Figura 4.11 apresentam-se as imagens do perfil de dureza Vickers adquiridas por meio de microscopia óptica da liga de duralumínio AA 2011 na condição como encruada.

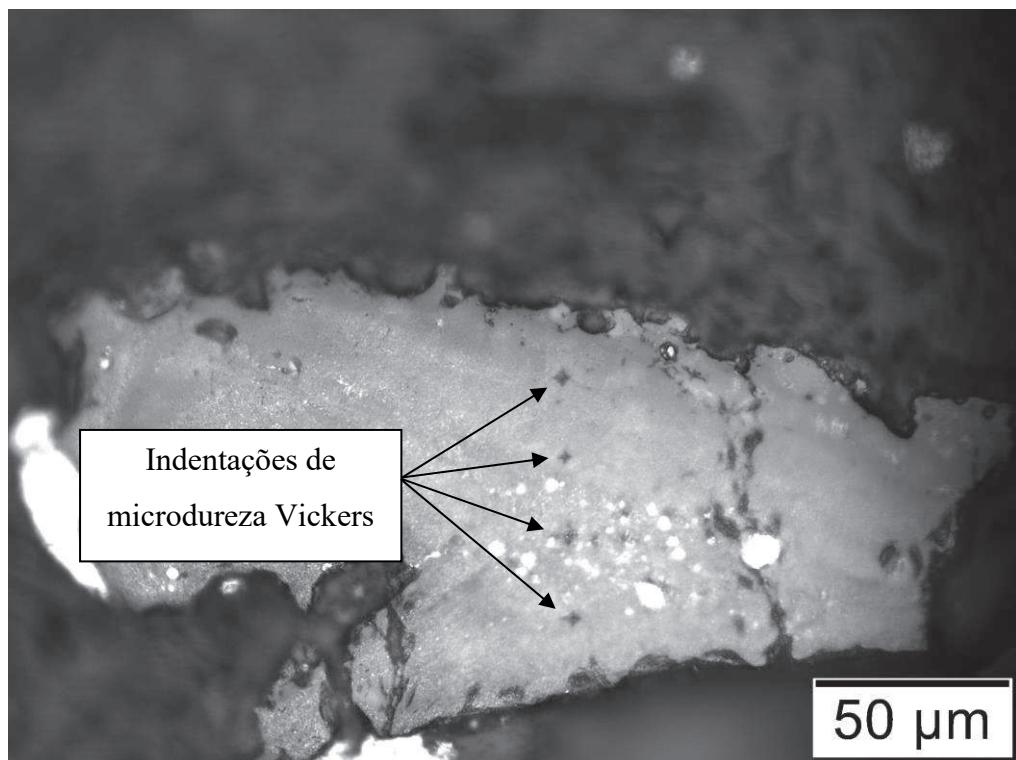


Figura 4.11 – Perfil de microdureza Vickers da camada superficial da amostra na condição como encruada. Carga: 50 gf, 30 s

Foram efetuadas medições em 3 zonas diferentes da ZR da amostra tomando como parâmetro a distância de cada indentação com respeito à borda superior. Nas Figura 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 são apresentados os gráficos de dureza média junto com os seus desvios padrões em função da profundidade da medição para cada amostra.

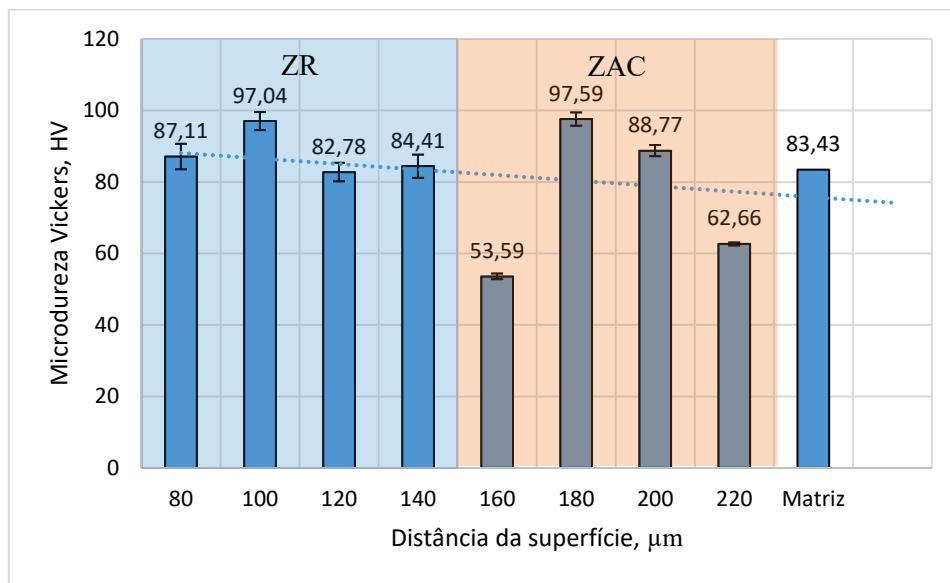


Figura 4.12 – Perfil de microdureza Vickers da amostra de AA 2011 solubilizada (S) em função da profundidade com respeito à borda superior. 10gf, 30s

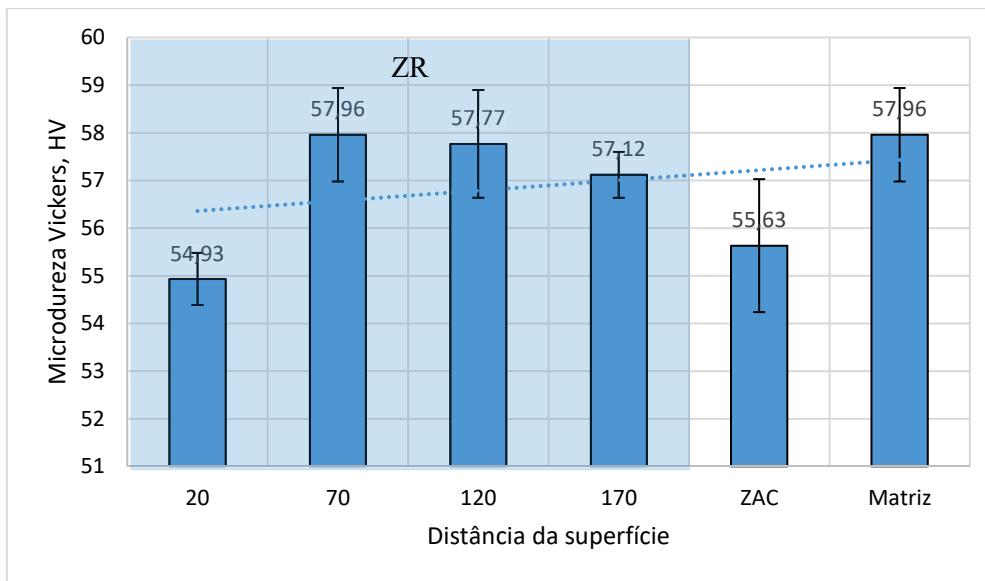


Figura 4.13 – Perfil de microdureza Vickers da amostra de AA 2011 recozida (R) em função da profundidade com respeito à borda superior. 10gf, 30s

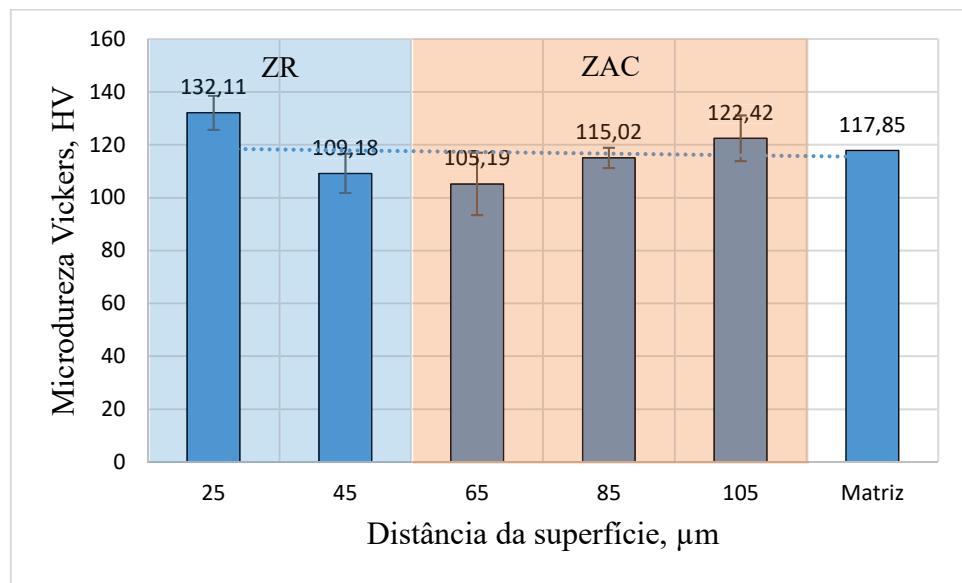


Figura 4.14 – Perfil de microdureza Vickers da amostra de AA 2011 envelhecida (E) em função da profundidade com respeito à borda superior. 10gf, 30s

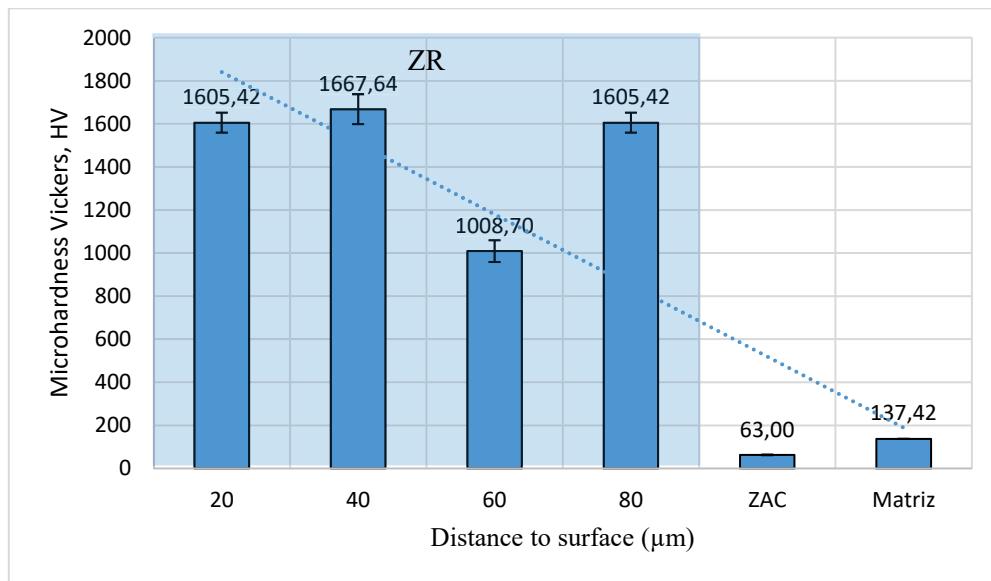


Figura 4.15 – Perfil de microdureza Vickers na ZR da amostra de AA 2011 encruada (WH) em função da profundidade com respeito à borda superior. 40gf, 30s

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados das médias e desvios padrões para os testes de microdureza Vickers com carga de 50 gf e tempo de indentação de 30 s com um intervalo de confiabilidade de 95 %.

Tabela 4.4 – Resultado dos perfis de microdureza Vickers (50 g, 30 s) para cada condição da liga

	ZR	ZAC	Matriz
Solubilizada	$87,8 \pm 2,3$	$83,1 \pm 1,2$	$83,4 \pm 0,2$
Recozida	$56,9 \pm 1,4$	$55,6 \pm 1,5$	$58,0 \pm 1,0$
Envelhecida	$117,8 \pm 6,2$	$106,5 \pm 5,0$	$117,8 \pm 0,3$
	Camada de Encruada Al ₂ O ₃ $1633,3 \pm 31$	Camada porosa -X-	
			$63,0 \pm 1,7$ $137,4 \pm 0,5$

4.5. Difração de raio X (DRX)

A seguir são apresentados os difratogramas obtidos da análise por DRX das superfícies submetidas a NDE nas condições como envelhecido e encruado, fazendo análises comparativas de cada caso com respeito a amostras padrão previamente analisadas.

Na Figura 4.16, apresenta-se o difratograma de raio X para a amostra envelhecida e neste é possível identificar alguns picos de baixa intensidade de α -AlN com sistema cristalino hexagonal nos seguintes ângulos 2θ (da lei de Bragg): $33,21^\circ [0\ 0\ 2]$, $37,91^\circ [1\ 0\ 1]$, $49,81^\circ [1\ 0\ 2]$ e $66,05^\circ [1\ 0\ 3]$. Os dados foram correlacionados com fichas técnicas extraídas diretamente do banco de dados PCPDFWIN que a máquina possui, as quais estão apresentadas no ANEXO 1.

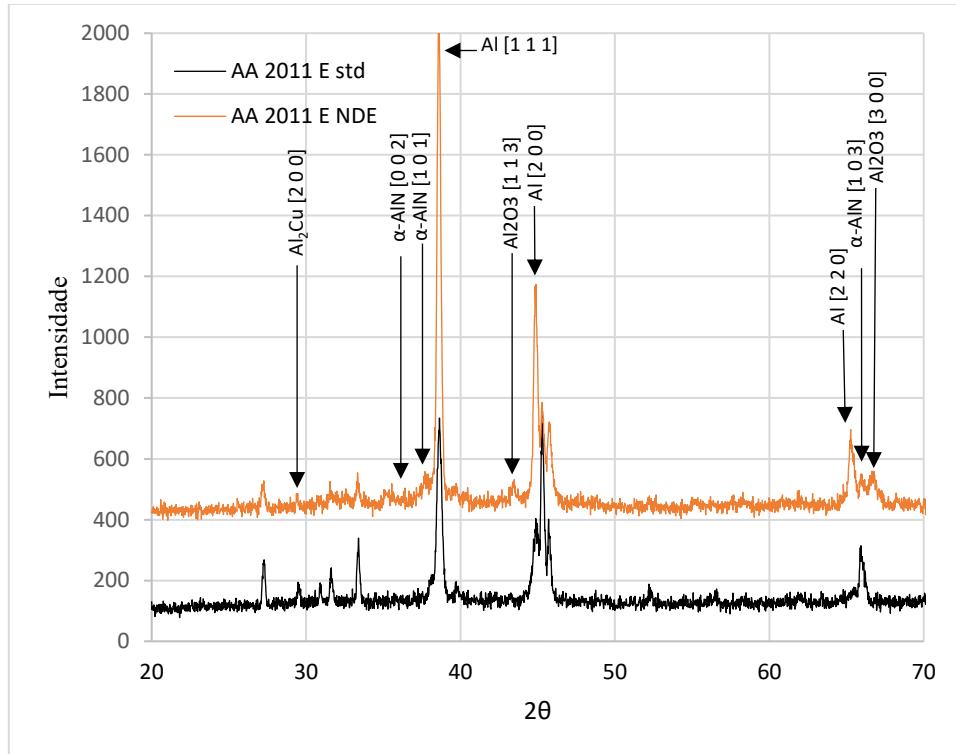


Figura 4.16 – Difratograma de raio X para a amostra AA2011 envelhecida (E) após processo de NDE com presença de α -AlN e Al₂O₃

Na Figura 4.17, apresenta-se o difratograma para a amostra encruada, evidenciando que a peça nesse estado não sofreu efeito de nitretação, mas sim a criação de uma camada de óxido de alumínio (Al₂O₃) gerada pelo processo de NDE, o que explicaria o endurecimento superficial da amostra, mostrada na Tabela 4.4, e a presença de oxigênio nos resultados de EDS (linescan) mostrados na Figura 4.9.

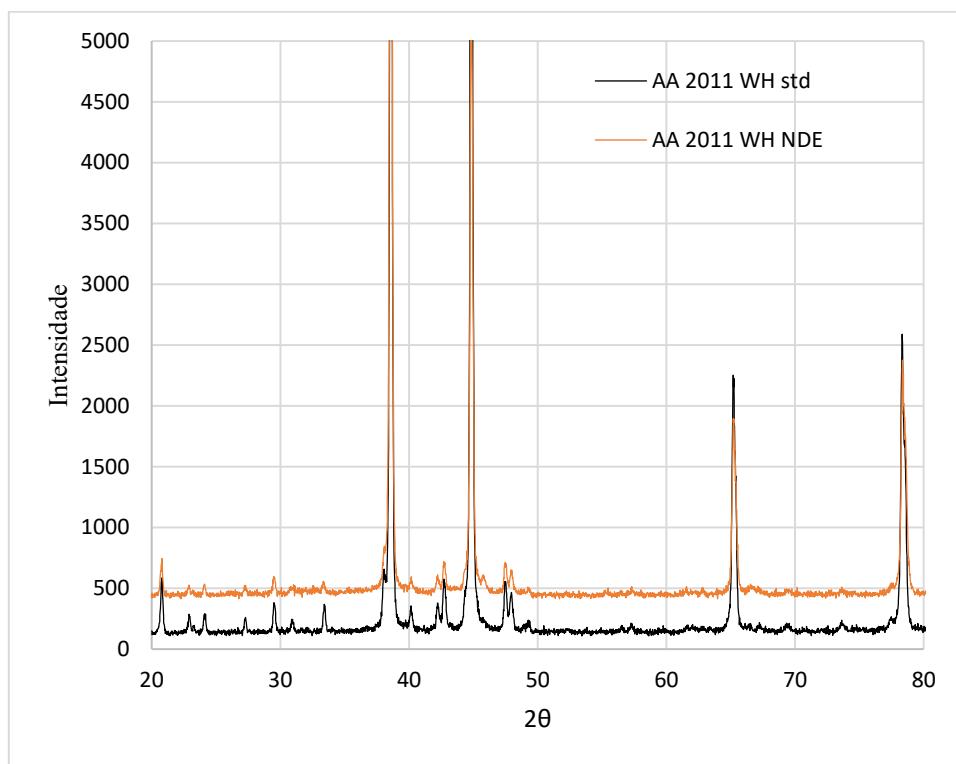


Figura 4.17 – Difratograma de raio X para a amostra AA2011 encruada (WH) após processo de NDE

Os difratogramas para os estados solubilizado e recozido da liga após NDE estão apresentando no APÊNDICE I. Estas amostras não sofreram efeito de nitretaci o nem de endurecimento superficial, como mostrado na Tabela 4.4, portanto conclui-se que estes estados da liga não promovem a nitretaci o por descargas elétricas.

CAPÍTULO V

5.1. Conclusões

A metodologia utilizada neste trabalho com a finalidade de nitretar o duralumínio AA 2011 por meio de descargas elétricas demonstrou que é possível criar uma camada de nitreto neste material após envelhecimento com o uso da máquina de EDM.

O uso de uma solução de água deionizada com uréia como fluido dielétrico foi efetivo como fonte de nitrogênio para o processo. O canal de plasma gerado entre os eletrodos (peça (+) e ferramenta (-)) energiza os íons de N₂ suspensos no fluido dielétrico, os quais são acelerados contra a superfície do material e introduzidos através da rede cristalina do material.

O estado da liga do material, produto dos tratamentos térmicos analisados, influencia na efetividade do processo de NDE. A distorção da rede cristalina provocada pela criação de precipitados coerentes e semi-coerentes devido ao processo de envelhecimento promoveu a incorporação do nitrogênio na camada superficial gerada pelo processo. A ZR criada pelo processo tem uma espessura de 68 ± 12 µm para este estado da liga, e esta varia segundo o tratamento térmico analisado.

A amostra encruada não apresentou presença de nitretos na superfície, mas endurecimento superficial devido à criação de uma camada de Al₂O₃ a qual faz parte da ZR produzida pelo processo. A ZR criada tem uma espessura de 479 ± 57 µm e esta é dividida em uma camada endurecida e uma camada altamente porosa. A camada endurecida tem uma dureza Vickers de 1633,3 ± 31 HV com 95 % de confiabilidade o que se traduz em um ganho relativo de aproximadamente 1100 % na dureza superficial do material após NDE. A alta porosidade da sub-camada da ZR impediu a medição da sua dureza com a confiabilidade previamente estabelecida.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Devido ao surgimento de novas teorias a serem avaliadas que não eram foco deste trabalho, mas que podem expandir mais ainda o potencial do processo de NDE em ligas de alumínio, são propostos a seguir, alguns possíveis trabalhos que ajudem a elucidar os conceitos aqui tratados em busca da melhora do processo e avanço nesta área:

- Avaliar as propriedades tribológicas para as amostras de AA 2011 NDE nas condições como envelhecida e encruada;
- Avaliar as propriedades térmicas da amostra AA 2011 encruada (WH), já que a presença de uma camada de Al_2O_3 poderia diminuir a taxa de transferência de calor entre a superfície e o substrato do material atuando como barreira térmica;
- Identificar a diferença entre os nitretos formados pelo processo de NDE e a plasma;
- Avaliar a resistência a corrosão das amostras de AA 2011 envelhecidas e encruadas;
- Realizar testes de NDE com outras ligas de alumínio;

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

- ABAL. **Guia técnico do alumínio: tratamento térmico do alumínio e suas ligas.** 2011. vol. 6. 2^a. ed. São Paulo. 152 p.
- ALBINSKI, K.; MUSIOL, K.; MIERNIKIEWICZ, A.; LABUZ, S.; MALOTA, M. The temperature of a plasma used in electrical discharge machining. 1996. **Plasma Sources Sci. Technol.** v. 5, p. 736 – 742.
- ALVES, C. Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações. Natal: EDUFRN, 2001. p. 1–108.
- AMORIM, F. L.; WEINGAERTNER, W. L. Influence of duty factor on the die-sinking Electrical Discharge Machining of high-strength aluminum alloy under rough machining. **J. Braz. Soc. Mech. Sci.**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 3, p. 194-199, 2002.
- AROOJ, S.; SHAH, M.; SADIQ, S.; IMRAN, S. H.; KHUSHNOOD, S. Effect of Current in the EDM Machining of Aluminum 6061 T6 and its Effect on the Surface Morphology. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2014. v. 39, n. 5, p. 4187–4199.
- ASKELAND, D.; PRADEEP, P. **The science and engineering of materials.** Stamford, CT: Cengage Learning, 2008.
- ASTM-E9-89A. **Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature.** Annual Book of ASTM Standards, v. 03.01, n. Reapproved, 1996.
- BLEYS, B. P.; KRUTH, J.; LAUWERS, B.; SCHACHT, B.; BALASUBRAMANIAN, V.; FROYEN, L.; HUMBEECK, J. Surface and Sub-Surface Quality of Steel After EDM. **Advanced Engineering Materials.** 2006. n. 1, p. 15–25.
- CÂMARA, R. Análise Comportamental dos Coeficientes de Atito e Desgaste de Sistemas Revestidos Submetidos a Desgaste Micro-Abrasivo. 2010. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 6, n. 4, p. 237-244
- CAHN, R. W. **Physical metallurgy.** Amsterdam: North-Holland, 1977.
- CALLISTER, WILLIAM D.; DAVID, G. **Materials science and engineering.** Hoboken, NJ: John Wiley, 2009.
- CHEN, H.; STOCK, H.; MAYR, P. Plasma-assisted nitriding of aluminium. **Surface and Coatings Technology**

- Technology**, 1994. V. 64, p. 139 – 147.
- CURL, JAMES STEVENS. **A dictionary of architecture and landscape architecture**. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales. **Upv.es**. Disponível em: <https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm06/Problema6_2.html>. Acesso em: 23 de outubro. 2017.
- CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-Temperature Plasma-Assisted Nitriding. **Surface and Coatings Technology**, 2000. V. 131, p. 267 – 277.
- DAVIS, J. R. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, OH: ASM International, 2010.
- DEDAVID, B; GOMES, C; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- DEWAN, P. Latest Trends in Electro Discharge Machining. **European Journal of Advances in Engineering and Technology**, 2015. v. 2, n. 5, p. 66–71.
- DOWLING, NORMAN E. **Mechanical behavior of materials**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2007.
- DWIGHT, J. **Aluminium Design And Construction**. 1998. CRC Press. 320 p.
- FITZ, T. **Ion Nitriding of Aluminium**. 2002. Forschungszentrum Rossendorf. 107 p.
- GAYLE, F.W.; GOODWAY, M. **Precipitation Hardening In The Aluminum Alloy: The Wright Flyer Crankcase**. 1994. Science, 266, p. 1015 – 1017.
- GOLDSTEIN, JOSEPH I. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1984.
- GREDELJ, S. et al. Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium. **Applied Surface Science**, 2002. v. 199, n. 1–4, p. 234–247.
- GREDELJ, S. et al. Inductively coupled plasma nitriding of aluminium. **Applied Surface Science**, 2002. v. 199, p. 183–194.
- HARDOUIN, O. Alfred Wilm And The Beginnings Of Duralumin. **Zeitschrift für metallkunde**, 2004. n. 96, p. 398 – 404.
- INFOMET. **Tratamentos Térmicos de ligas de alumínio**. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php?codAssunto=57>>. Acessado

em 10/07/2017.

JENKINS, R.; SNYDER, R. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. New York, NY: Wiley, 2012.

KÖNIG, W.; KLOCKE, F. **Fertigungsverfahren - 3: abtragen und generieren**. Berlin: Springer, 1997. 3 v.

KUMAR, S.; SINGH, R.; SINGH, T. P.; SETHI, B. L. Surface Modification By Electrical Discharge Machining: a Review. **Journal of Materials Processing Technology**. V. 209, p. 3675-3687. 2009

KUMAR, S.; SINGH, R.; SINGH, T. P.; SETHI, B. L. Surface Modification By Electrical Discharge Machining: a Review. **Journal of Materials Processing Technology**. V. 209, p. 3675-3687. 2009

KOPELIOVICH, DMITRI. **Imperfections of crystal structure** [SubsTech]. Substech.com. Disponível em:
[<http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=imperfections_of_crystal_structure>](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=imperfections_of_crystal_structure).

Acesso em: 13 nov. 2018.

KRUTH, I. P.; STEVENS, L.; FROYEN, L.; LAUWERS, B. Study of the White Layer of a Surface Machined by Die-Sinking Electro-Discharge Machining. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, 1995. v. 44, n. 1, p. 169–172.

LACERDA AMORIM, FRED. **Tecnologia De Eletroerosão Por Penetração Da Liga De Alumínio Amp 8000 E Da Liga De Cobre Cube Para Ferramentas De Moldagem De Materiais Plásticos**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MCGEOUGH, J. A. **Advanced Methods of Machining**. London: Chapman and Hall, 1988. p. 128-152.

OKUMIYA, M.; TSUNEKAWA, Y; SUGIYAMA, H. Surface modification of aluminum using ion nitriding and barrel nitriding. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p. 35–39, 2005.

PRAMANIK, A.; BASAK, K.; ISLAM, M.; LITTLEFAIR, G. Electrical discharge machining of 6061 aluminium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2015. v. 25, n. 9, p. 2866–2874.

RASLAN, A., SILVA, E. SANTOS, R. CARVALHO, V. **Influência da granulometria do abrasivo SiC no processo híbrido AJEDM**. 2011. 6º Congresso Brasileiro De Engenharia De

Fabricação.

REBELO, J.C., DIAS MORAO, A., KREMER, D., LEBRUN, J.L. Influence of EDM pulse energy on the surface integrity of martensitic steel. 1998. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 84, p. 90-96.

RODIGUES DA SILVA, ERNANE. **Otimização E Avaliação dos Parâmetros De Influência Do Processo Ajedm.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

SANTOS, R. **Nitretação por EDM do Aço AISI 4140.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

SANTOS, R.; SILVA, E.; SALES, W.; RASLAN, A. Influence of urea content blended with deionized water in the process of nitriding using electrical discharge machining on AISI 4140 steel. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2016.

SANTOS, R.; SILVA, E.; SALES, W.; RASLAN, A. Influence of the Electrode Material on the Nitriding of Medium Carbon Steel Using Sink Electrical Discharge Machining. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2016. p. 2–8.

SANTOS, R.; SILVA, E.; SALES, W.; RASLAN, A. Analysis of the surface integrity when nitriding AISI 4140 steel by the sink electrical discharge machining (EDM) process. **Procedia CIRP**, 2016. v. 45, p. 303–306. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.01.197>>.

SOUZA, D. M. **Nitretação De Alumínio 2011 Utilizando Usinagem Por Descargas Elétricas.** 2016. 62 f. Projeto de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia Aeronáutica, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil.

STARKE, E. A.; STALEY, J. T. **Application of Modern Aluminum Alloys To Aircraft.** 1996. v. 32, n. 95, p. 131–172.

STEVENS, L. **Improvement of Surface Quality in Die Sinking EDM.** Tese de Doutorado – Department of Mechanical Engineering, K. U. Leuven, Belgium, 1988.

THE ALUMINUM ASSOCIATION INC. **International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys.** The Aluminum Association, Arlington, Virginia, 2006. n. April 2006, p. 28. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:International+Alloy+Designations+and+Chemical+Composition+Limits+for+Wrought+Aluminum+and+Wrought+Alu>>.

minum+Alloys#0%5Cnwww.aluminum.org%5Cnhttp://www.alueurope.eu/wp-content/uploads/2012/03/Teal_Sh>.

VERHOEVEN, JOHN D. **Fundamentals of physical metallurgy**. Tainan: Xie cheng, 1975.

VISUTTIPITUKUL, P.; AIZAWA, T. Plasma nitriding design for aluminium and aluminium alloys. **Surface Engineering**, 2006. v. 22, n. 3, p. 187–195.

YAN, B. H.; TSAI, H. C.; HUANG, F. Y. The Effect in EDM of a Dielectric of a Urea Solution in Water on Modifying the Surface of Titanium. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**. N. 45, p. 194-200. 2005.

APÊNDICE I

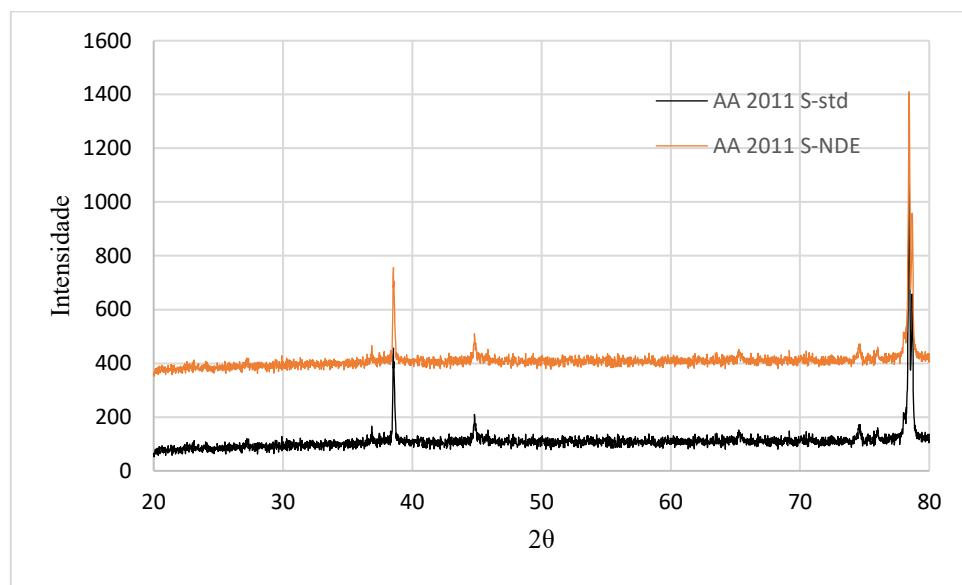


Figura I - Difratograma de raio X para a amostra AA2011 solubilizada (S) apó... processo de NDE

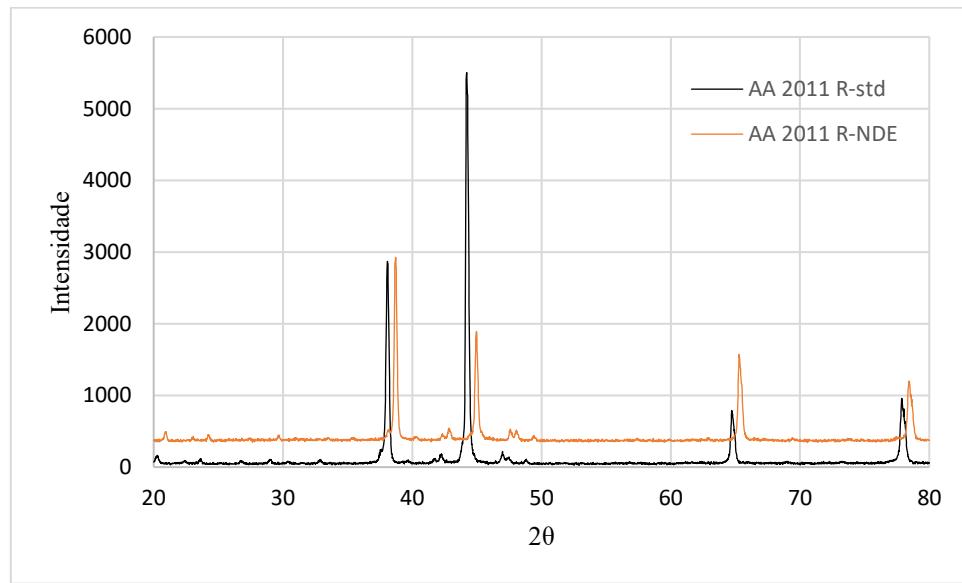


Figura II – Difratograma de raio X para a amostra AA2011 recozida (R) apó... processo de NDE

ANEXO I

Nitreto de alumínio (α -AlN) – hexagonal

25-1133			Wavelength= 1.540598 *			
		2θ	Int	h	k	l
AlN						
Aluminum Nitride		33.216	100	1	0	0
		36.041	60	0	0	2
		37.917	80	1	0	1
		49.816	25	1	0	2
Rad.: CuKa1	λ : 1.540598	Filter: Mono	d-sp:	59.350	40	1 1 0
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:	1.60	66.054	30	1 0 3
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 12, 5 (1975)				69.731	5	2 0 0
Sys.: Hexagonal		S.G.: P6 ₃ mc (186)		71.440	25	1 1 2
a: 3.1114	b:	c: 4.9792	A:	C: 1.6003	72.629	10
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:	76.445	2 0 1
Ref: Ibid.					81.089	1 0 0 4
Dx: 3.261	Dm:	SS/FOM: F ₂₆ = 80(.0117 , 28)			85.941	2 0 2
$\varepsilon\alpha$: 2.13	$\eta\omega\beta$: 2.20	$\varepsilon\gamma$	Sign: + 2V:		94.843	1 1 0 4
Ref: Kohn et al., Am. Mineral., 41, 355 (1956)					98.293	9 2 0 3
Color: Light gray					101.067	3 2 1 0
Pattern taken at 25 C. Sample from Cerac/Pure, Inc. Menominee Falls, Wisconsin, USA. CAS #: 24304-00-5. A small amount of metallic aluminum was sieved out. Major impurities: 0.01–0.1% each Fe, Mg, Si, 0.003–0.03% each Co, Cr, Cu, Sr, Ti, 0.001–0.01% each Ca, Ni. Merck Index, 8th Ed., p. 45. S Zn type. Tungsten used as an internal stand. PSC: hP4. To replace 8-262. Mwt: 40.99. Volume[CD]: 41.74.					104.837	7 2 1 1
					109.630	2 1 1 2
					111.123	6 1 0 5
					114.830	<1 2 0 4
					118.097	4 3 0 0
					125.107	10 2 1 3
					131.514	5 3 0 2
					136.341	1 0 0 6
					148.271	5 2 0 5
					152.456	1 1 0 6
					155.531	<1 2 1 4

Nitreto de alumínio (β -AlN) – cúbico

46-1200			Wavelength= 1.5418 *			
		2θ	Int	h	k	l
AlN						
Aluminum Nitride		38.563	30	1	1	1
		44.809	100	2	0	0
		65.244	55	2	2	0
		78.417	10	3	1	1
Rad.: CuKa	λ : 1.5418	Filter: d-sp: Diff.		82.620	11	2 2 2
Cut off: 3.2	Int.: Diffract.	I/Icor.:		99.332	6	4 0 0
Ref: Vollstadt, H et al., Proc. Jpn. Acad., Ser. B, 66, 7 (1990)				112.344	4	3 3 1
Sys.: Cubic		S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)		116.924	17	4 2 0
a: 4.0450(1)	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 4.113	Dm:	SS/FOM: F ₈ = 155(.0064 , 8)				

Óxido de alumínio (Al_2O_3)

88-0826								Wavelength= 1.54060							
α -Al2O3				2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l		C
Aluminum Oxide				25.567	741	0	1	2	86.464	17	1	2	8		
				35.137	999*	1	0	4	86.956	39	0	2	10		
				37.763	454	1	1	0							
				41.661	5	0	0	6							
				43.337	938	1	1	3							
				46.161	13	2	0	2							
Rad.: CuKa1	λ : 1.54060	Filter:		d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.:	0.87												
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++															
Ref: Liu, RS et al., Mod. Phys. Lett. B, 11, 1169 (1997)															
Sys.: Rhombohedral		S.G.: R $\bar{3}$ c (167)													
a: 4.7607(7)	b:	c: 12.997(2)	A:	C: 2.7301											
α :	β :	γ :	Z: 6	mp:											
Ref: Ibid.															
Dx: 3.982	Dm:														
Peak height intensity. R-factor: 0.083. PSC: hR10. See PDF 81-1667. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 255.10.															
				80.664	39	2	2	0							
				83.180	3	0	3	6							
				84.318	31	2	2	3							
				85.102	2	1	3	1							
				86.313	23	3	1	2							

ICDD® © 2002 JCPDS—International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
JCPDSCWIN, v. 2.3

Oxinitrato de alumínio (Al₂ON)

80-2173		Wavelength = 1.54060					C
Al2.7803.65N0.35		2θ	Int	h	k	l	
Aluminum Oxide Nitride		19.353	120	1	1	1	
		31.862	335	2	2	0	
		37.551	999*	3	1	1	
		39.288	30	2	2	2	
		45.682	485	4	0	0	
Rad.: CuKa1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated	50.049	1	3	3
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.: 1.66		56.773	92	4	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)				60.564	298	5	1
Ref: Willems, H.X et al., J. Mater. Sci. Lett., 12, 1470 (1993)				66.592	563	4	0
				70.076	8	5	3
				71.220	1	4	4
Sys.: Cubic		S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)		75.725	29	6	2
a: 7.9376(6)	b:	c:	A:	79.043	68	5	3
α:	β:	γ:	Z: 8	80.139	1	6	2
			mp:	84.497	44	4	4
Ref: Ibid.				87.741	5	5	1
Dx: 3.674	Dm:						

Peak height intensity. R-factor: 0.092. Al2 Mg O4 type. PSC: cF54.24. See PDF 80-2172. At least one TF missing. Mwt: 138.31. Volume[CD]: 500.11.

 © 2002 JCPDS—International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PACIFIC RIM 2002

Fonte: International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDEWIN. V.2.03 (2002).