

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Murillo Palma Nunes Cruz

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, DA ATMOSFERA
CEMENTANTE E DOS CICLOS TERMOQUÍMICOS NA
MICROESTRUTURA E DUREZA DE AÇOS BAIXO CARBONO
CEMENTADOS E TEMPERADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. DSc. Carlos Augusto Silva de Oliveira.

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cruz, Murillo Palma Nunes

Efeito da composição química, da atmosfera cementante e dos ciclos termoquímicos na microestrutura e dureza de aços baixo carbono cementados e temperados / Murillo Palma Nunes Cruz ; orientador, Carlos Augusto Silva de Oliveira – Florianópolis, SC, 2014.
146 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Aço. 3. Cementação. 4. Microestrutura. I. Oliveira, Carlos Augusto Silva de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Murillo Palma Nunes Cruz

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, DA ATMOSFERA
CEMENTANTE E DOS CICLOS TERMOQUÍMICOS NA
MICROESTRUTURA E DUREZA DE AÇOS BAIXO CARBONO
CEMENTADOS E TEMPERADOS**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 31 de março de 2014.

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. DSc. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Orientador/EMC/UFSC

Prof.^a Dr.^a Ana Maria Maliska
EMC/UFSC

Prof. Dr. Carlos Enrique Niño Bohórquez
EMC/UFSC

Prof. DSc. Sergio Souto Maior Tavares
UFF

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Augusto Silva de Oliveira pela orientação prestada durante o trabalho.

À empresa Zen S.A. pela realização dos tratamentos termoquímicos e apoio para a realização do trabalho.

Aos colegas da Zen S.A.: Edesio Peirão, Pierre Pereira, Cleber Gripa, Osni Lopes, José Francisco Pavesi e Cristiano Foppa.

Ao Professor Denis Boing, da Unifebe, pelo suporte na realização de algumas análises preliminares.

À empresa Electro Aço Altona pelo suporte e disponibilização de equipamentos para a finalização do trabalho.

Ao Flávio Antunes e Misleine Kreppel do Laboratório de Materiais da UFSC.

Ao Rogério do Pgmtat.

A minha esposa Vanderléia pelo apoio e ajuda.

Ao meu irmão Matheus pelo suporte na Universidade quando não pude me deslocar até Florianópolis.

A minha família pelo apoio.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da composição química e dos tratamentos termoquímicos na microestrutura e dureza de três aços submetidos a diferentes processos de cementação gasosa. Este tipo de cementação é largamente utilizado na indústria para aumentar a dureza superficial de pinhões, eixos e componentes mecânicos sujeitos ao desgaste e à fadiga. Amostras dos aços SAE 10B22, DIN 16MnCr5 e SAE 1020 foram tratadas em três diferentes ciclos de cementação, variando o tempo, tipo de atmosfera e temperaturas de revenimento. Análises microestruturais, microdurezas, teor de carbono ao longo da camada cementada, e métodos de medição do potencial de carbono da atmosfera foram os principais assuntos abordados no trabalho. Para os tratamentos termoquímicos realizados com 90 minutos, o aço DIN 16MnCr5 foi aquele que apresentou os maiores valores iniciais de microdureza. Para o tratamento realizado com 250 minutos, o maior valor inicial de microdureza na condição sem revenimento e revenido a 160°C foi obtido para o aço SAE 1020. Não foram observadas diferenças nas microestruturas dos aços estudados nas condições sem revenimento e revenido a 160°C, porém com o revenido a 300°C por uma hora foi possível notar alterações microestruturais. O aço SAE 10B22 apresentou microestruturas não-martensíticas na camada cementada para as condições sem revenimento e revenido a 160°C por uma hora. Isto pode ter sido causado pela formação de borocarbonetos devido à extrapolação da concentração ótima do boro nestas áreas, ocasionada pela difusão dos átomos de carbono. Para os dois primeiros tratamentos, o aço SAE 1020 apresentou os maiores teores superficiais de carbono. Não foi observada diferença significativa entre as atmosferas endotérmica e à base de nitrogênio comercial (mistura de nitrogênio e metanol). Os métodos usados para verificação do potencial de carbono da atmosfera não apresentaram resultados confiáveis quando comparados entre si.

Palavras-chave: Aço, cementação, microestrutura.

ABSTRACT

This work aimed to study the effect of chemical composition and thermochemical treatments on the microstructure and hardness of three steels submitted to different gas carburizing process. Carburizing process is widely used at the industry to enhance the superficial hardness of pinions, shafts and mechanical components subjects to wear and fatigue. Samples of steels SAE 10B22, DIN 16MnCr5 and SAE 1020 were thermo chemically treated with three different carburizing cycles, varying time, furnace atmospheres and tempering temperatures. Microstructures analysis, microhardness, carbon content along the case and methods of measuring carbon potential were the main subjects studied in the present work. For thermochemical treatments performed with 90 minutes, steel DIN 16MnCr5 presented the highest initial microhardness values. For treatment performed with 250 minutes, under the conditions without tempering and tempering at 160 °C, the highest microhardness values were obtained by steel SAE 1020. No microstructural differences were observed for the studied steels at the conditions without tempering and tempering at 160 °C, but after tempering at 300 °C for one hour it was observed a difference at the microstructure. Steel SAE 10B22 presented non-martensitic microstructures at the case for conditions without tempering and tempering at 160 °C for one hour. This could have been caused by the formation of boron carbides due to an excess of boron optimums concentration at specific areas, caused by carbon diffusion. For the first and second treatment, steel SAE 1020 presented the highest carbon content at the surface. No significative difference was observed between endothermic and commercial nitrogen based atmospheres (nitrogen and methanol). Methods used to verify carbon potential at the atmosphere did not show trustable results when compared.

Keywords: Steel, carburizing, microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Exemplo de componente	24
Figura 2: Camada cementada.....	24
Figura 3: Ilustração do processo de cementação [04].....	26
Figura 4: Difusão substitucional. Fonte [06].....	28
Figura 5: Difusão intersticial. Fonte [06].	29
Figura 6: Simples troca de posição de átomos e mecanismo do anel. Fonte [07].....	29
Figura 7: Difusão ao longo dos defeitos cristalinos e contornos de grão. Fonte [07].	30
Figura 8: Fluxo de carbono em função do tempo de processo em uma atmosfera com 20% de CO e potencial de carbono de 0,80%. (Adaptado [04]).	31
Figura 9: Variação da concentração do carbono em regime não- estacionário. Adaptado de [10].	33
Figura 10: Gerador de gás endotérmico.	35
Figura 11: Relação entre força eletromotriz, temperatura e potencial de carbono.	43
Figura 12: Expansão linear do aço em função da transformação microestrutural. A partir de Ms ocorre uma expansão provocada pela transformação martensítica. Fonte [11].	45
Figura 13: Variação da velocidade de resfriamento superficial para barras de aço de diferentes diâmetros e submetidas a diferentes meios de têmpera. Fonte [11].	46
Figura 14: Dureza da martensita de aço de baixo e médio carbono, revenida durante uma hora entre 100 e 700 °C [20]. ..	48
Figura 15: Efeito da temperatura de revenido na dureza de três aços com teores de carbono diferentes [22].....	49
Figura 16: Potencial de oxidação de elementos de liga em aços tratados em atmosferas à base de endogás. Fonte [18] Adaptado.	51
Figura 17: Microestrutura não martensítica resultante de oxidação interna. Fonte [31].....	52
Figura 18: Variação da temperabilidade em função do percentual de carbono para aços com e sem boro. Adaptado de [38].....	54
Figura 19: Célula unitária Tetragonal de Corpo Centrado (TCC). Fonte [41] Adaptado.....	58
Figura 20: Microestrutura de martensita em ripas mostrando pacotes, blocos e ripas de martensita. Fonte [21].	59

Figura 21: Formação da martensita em ripas observada por microscópio ótico [44].	59
Figura 22: Sequência de fotos após polimentos consecutivos (a,b,c) e modelo tridimensional das ripas de martensita (d). [43].	61
Figura 23: Martensita em placas encontrada em uma liga Fe-13.9 Mn. Aumento: 1000x. Fonte [44].	62
Figura 24: Nucleação da martensita em placas. Fonte [44].	63
Figura 25: Deformação ocasionada pela formação da martensita em placas. Fonte [44].	64
Figura 26: Temperatura de início da transformação martensítica e morfologia da martensita em função do teor de carbono para ligas Ferro-Carbono. Fonte [43].	64
Figura 27: Variação da dureza da martensita em função do teor de carbono. Fonte [43].	66
Figura 28: Martensita em placas com microtrincas. Aumento 500x. Fonte [44].	67
Figura 29: Principais variáveis que influenciam na resistência à fadiga. Adaptado de [45].	68
Figura 30: Variação do limite de escoamento em função do tamanho de grão ASTM para uma liga ferro-carbono (0,2%C). Fonte [43].	69
Figura 31: Dimensões finais das amostras.	72
Figura 32: a) Forno de tratamento termoquímico utilizado no estudo. b) Esquema mostrando as câmaras de cementação e têmpera (adaptado de [04]).	73
Figura 33: Esquema mostrando em vermelho e azul, respectivamente, os equipamentos utilizados para formação de atmosfera à base nitrogênio e metanol e à base de gás endotérmico.	74
Figura 34: Fluxograma dos tratamentos propostos.	75
Figura 35: Equipamentos utilizados na análise da atmosfera: Medidor de ponto de orvalho, analisador de gases e sonda de carbono.	79
Figura 36: a) Microdurômetro Emcotest utilizado para medição de microdurezas, b) Pontos de medição a partir da superfície da amostra.	81
Figura 37: Amostras cortadas e embutidas para análise metalográfica.	82

Figura 38: Microestrutura da camada cementada do aço SAE 1020. Presença de martensita, perlita e ferrita de Widmanstätten. Amostra 1-SR-20.....	84
Figura 39: Microestrutura do núcleo do aço SAE 1020. Presença de perlita e ferrita. Amostra 1-SR-20.	84
Figura 40: Ampliação da região martensítica encontrada na camada cementada do aço SAE 1020. Amostra 1-SR-20.	85
Figura 41: Núcleo da amostra 1-SR-20. Presença de ferrita e perlita.	85
Figura 42: Microestrutura da camada cementada da amostra 1-SR-5. Presença de martensita e uma pequena quantidade de austenita retida.	86
Figura 43: Microestrutura martensítica do núcleo do amostra 1-SR-5.....	87
Figura 44: Camada cementada da amostra 1-SR-22, aço 10B22 sem revenimento. Microestrutura formada por martensita e regiões não martensíticas, circulares em laranja.....	88
Figura 45: Microestrutura martensítica do núcleo da amostra do aço SAE 10B22 sem revenimento. Amostra 1-SR-22.	89
Figura 46: Microestrutura da camada cementada da amostra 1-SR-22. Presença de martensita.	89
Figura 47: Microestrutura do núcleo da amostra 1-SR-22. Presença de martensita.	90
Figura 48: Microestrutura de martensita não revenida com possíveis carbonetos precipitados durante o auto-revenimento. Amostra 1-SR-22.....	90
Figura 49: Camada e núcleo do aço 10B22 sem revenimento. Amostra 1-SR-22.....	91
Figura 50: Camada e núcleo do aço 10B22 com revenimento de 160°C por 1 hora. Amostra 1-160-22.	92
Figura 51: Amostra 1-300-22. Microestrutura com martensita refinada.....	93
Figura 52: Camada e núcleo do aço 10B22 sem revenimento. Amostra 1-300-22. Presença de martensita refinada.	93
Figura 53: Camada cementada da amostra 2-SR-20. Presença de martensita e perlita.....	95
Figura 54: Morfologia da martensita camada cementada da amostra 2-SR-20.	95
Figura 55: Camada cementada da amostra 2-160-20. Presença de martensita e perlita.....	96

Figura 56: Camada cementada da amostra 2-SR-20. Presença de martensita e perlita na camada.....	97
Figura 57: Camada cementada da amostra 2-300-20. Presença de martensita refinada.	97
Figura 58: Núcleo da amostra 2-SR-20, sem revenimento. Presença de perlita, ferrita e ferrita de Widmanstätten no núcleo.	98
Figura 59: Núcleo da amostra 2-300-20, com revenimento a 300 °C por uma hora. Presença de perlita, ferrita e ferrita de Widmanstätten no núcleo.....	98
Figura 60: Núcleo da amostra 2-SR-20. Presença de perlita e ferrita.	99
Figura 61: Camada cementada da amostra DIN 2-SR-5 na condição sem revenimento.	100
Figura 62: Camada cementada da amostra 2-160-5 revenida a 160 °C por 1 hora.....	100
Figura 63: Camada cementada da amostra 2-300-5 revenida a 300 °C por 1 hora.....	101
Figura 64: Camada cementada da amostra 2-SR-5 na condição sem revenimento.....	101
Figura 65: Camada cementada da amostra 2-160-5 revenida a 160 °C.....	102
Figura 66: Camada cementada da amostra 2-300-5 revenida a 300 °C.....	102
Figura 67: Núcleo de amostra 2-SR-5 na condição sem revenimento.....	103
Figura 68: Núcleo de amostra 2-160-5 revenida a 160 °C.....	103
Figura 69: Núcleo de amostra 2-300-5 revenida a 300 °C.....	103
Figura 70: Camada cementada da amostra 2-SR-22. Microestrutura formada por martensita, microestruturas não martensíticas (regiões escuras circuladas) e aproximadamente 5% de austenita retida.	105
Figura 71: Microestruturas não martensíticas da camada cementada da amostra 2-SR-22 na condição sem revenimento.	105
Figura 72: a) Microestrutura do núcleo da amostra 2-SR-22 submetida ao tratamento 2 na condição sem revenimento. Presença de martensita grosseira. b) Microestrutura do núcleo da amostra 1-SR-22 submetida ao tratamento 1 na condição sem revenimento. Presença de martensita.	107

Figura 73: Camada cementada da amostra 2-300-22 revenida a 300 °C por uma hora. Presença de martensita revenida.	108
Figura 74: Camada cementada da amostra 3-SR-20. Presença de martensita e perlita na camada.....	109
Figura 75: Camada cementada da amostra 3-160-20. Presença de martensita e perlita na camada.....	109
Figura 76: Camada cementada da amostra 3-300-20. Presença de martensita revenida.....	110
Figura 77: Amostra 3-SR-5. Camada com presença de martensita.....	110
Figura 78: Amostra 3-SR-5. Núcleo com presença de martensita.	111
Figura 79: Camada cementada da amostra 3-SR-22. Presença de martensita e regiões não martensíticas.....	112
Figura 80: Regiões não martensíticas da amostra 3-SR-22. ..	112
Figura 81: Aço SAE 10B22 com revenimento a 300 °C. Camada cementada com martensita refinada. Amostra 3-300-22.	113
Figura 82: Variação da microdureza e do percentual de carbono com a profundidade da camada cementada para as amostras submetidas ao tratamento 1.....	116
Figura 83: Variação da microdureza e do percentual de carbono com a profundidade de camada cementada para as amostras submetidas ao tratamento 2.....	119
Figura 84: Variação da microdureza e microestruturas ao longo da camada cementada.....	121
Figura 85: Variação da microdureza e do percentual de carbono para as amostras submetidas ao tratamento 3.	124
Figura 86: Variação da microdureza em função da profundidade para as amostras de aço SAE 1020 submetidas a diferentes condições de revenimento.	126
Figura 87: Variação da microdureza em função da profundidade para as amostras de aço DIN 16MnCr5 submetidas a diferentes condições de revenimento.	128
Figura 88: Variação da microdureza em função da profundidade para as amostras do aço SAE 10B22 submetidas a diferentes condições de revenimento.	130
Figura 89: Provável comportamento do boro na camada cementada da amostra 2-SR-22.	131
Figura 90: Variação da microdureza com a profundidade para o aço SAE 10B22 em diferentes condições de revenimento. Em a, b e c, amostras sem revenimento, revenidas a 160 °C e 300 °C	

por uma hora. Em azul, amostras do tratamento 1 e em amarelo,
amostras do tratamento 3. 133

Figura 91: Curvas de cementação reais e teórica..... 138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação do Ponto de Orvalho (representado pela cor cinza) em função da Temperatura e Potencial de Carbono (para atmosferas com 20%CO e 40% H ₂). Adaptado de fonte [15]....	41
Tabela 2: Composição química dos aços estudados:.....	71
Tabela 3: Identificação das amostras para análise de microestrutura e microdureza	78
Tabela 4: Profundidades utilizadas para medição do teor de carbono nas camadas cementadas:	80
Tabela 5: Identificação das amostras do tratamento 1 (T1) para análise de microestrutura e microdureza.....	83
Tabela 6: Identificação das amostras do tratamento 2 (T2) para análise de microestrutura e microdureza.....	94
Tabela 7: Identificação das amostras do tratamento 3 (T3) para análise da microestrutura e microdureza.....	108
Tabela 8: Potencial de carbono obtido através de diferentes técnicas de medição para o tratamento T1.....	135
Tabela 9: Potencial de carbono obtido através de diferentes técnicas de medição para o tratamento T2.....	136
Tabela 10: Potencial de carbono obtido através de diferentes técnicas de medição para o tratamento T3.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B	Boro;
CCC	Cúbico de Corpo Centrado;
CFC	Cúbico de Face Centrada;
CH₃OH	Metanol;
CH₄	Metano;
CO	Monóxido de carbono;
CO₂	Dióxido de carbono;
Cr	Cromo;
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> ;
Fe	Ferro;
H₂	Gás hidrogênio;
H₂S	Gás sulfídrico;
mV	milivolt;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
Mn	Manganês;
N	Nitrogênio;
O₂	Gás oxigênio;
ppm	partes por milhão;
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> ;
TCC	Tetragonal de corpo centrado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	CEMENTAÇÃO	23
2.1.1	Cementação gasosa	24
2.1.2	Mecanismos de cementação	25
2.2.1	Equações de difusão	30
2.3	CLASSIFICAÇÃO DAS ATMOSFERAS CEMENTANTES	33
2.4	CONTROLE DAS ATMOSFERAS CEMENTANTES	38
2.4.1	Análise dos gases por infravermelho	39
2.4.2	Análise da pressão parcial de H₂O através do ponto de orvalho	40
2.4.3	Análise da pressão parcial de O₂ por sonda de oxigênio	42
2.5	TÊMPERA DO AÇO.....	44
2.5.1	Revenimento	47
2.6	CAMADA CEMENTADA	50
2.6.1	Composição Química da Camada Cementada	50
2.6.2	Propriedades da Camada Cementada	55
2.6.3	Austenita retida	55
2.6.4	Morfologia da martensita em Ligas Fe-C	57
2.6.4.1	Martensita em ripas.....	57
2.6.4.2	Martensita em placas	61
2.6.4.3	Transição da martensita em ripas para placas.....	64
2.6.5	Propriedades da martensita	65
3	METODOLOGIA	71
3.1	MATERIAL UTILIZADO	71
3.2	PREPARAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS.....	72
3.3	CICLOS DE TRATAMENTO.....	72
3.4	ANÁLISE DA ATMOSFERA DE CEMENTAÇÃO.....	78

3.5	ANÁLISE DO TEOR DE CARBONO DA CAMADA CEMENTADA.....	79
3.6	ANÁLISE DE MICRODUREZA.....	80
3.7	ANÁLISES MICROESTRUTURAIS.....	81
4	RESULTADOS	83
4.1	MICROESTRUTURAS.....	83
4.1.1	Tratamento Termoquímico 1	83
4.1.2	Tratamento Termoquímico 2	93
4.1.3	Tratamento Termoquímico 3	108
4.2	MICRODUREZA E PERCENTUAL DE CARBONO DA CAMADA CEMENTADA.....	113
4.2.1	Diferença entre os materiais submetidos aos mesmos ciclos de tratamento termoquímico e processos de revenimento	114
4.2.2	Efeito do revenimento na microdureza	124
4.2.3	Comparação entre as atmosferas à base de gás endotérmico e à base de nitrogênio e metanol	132
4.2.4	Comparação dos teores de carbono obtidos através de diferentes métodos.....	134
5	CONCLUSÕES.....	139
	REFERÊNCIAS	141

1 INTRODUÇÃO

A busca por componentes de aço mais resistentes ao desgaste levou ao desenvolvimento de diferentes métodos de processamento que permitem melhorar as características dos materiais.

Um dos métodos industriais mais utilizados atualmente para o endurecimento superficial dos aços é o processo de cementação. Este processo consiste no enriquecimento superficial dos aços por carbono através da difusão de átomos provenientes da atmosfera do forno seguido das operações de têmpera e revenimento que conferirão aos componentes as características de dureza desejadas. Este método é amplamente usado na indústria automotiva para pinhões, eixos e engrenagens, por exemplo, que são componentes que requerem alta resistência ao desgaste e à fadiga.

No processo de cementação inúmeras são as variáveis que podem ser alteradas para modificar o resultado final do processo que visa à obtenção de uma camada cementada de alta dureza. Dentre estas variáveis pode-se citar: Os tipos de atmosferas cementantes, tempo, temperatura, composição química do material, condição inicial do componente, geometria, condições do meio de têmpera, tempo e temperatura de revenimento, além de outras variáveis.

No presente trabalho três diferentes aços foram submetidos ao processo de cementação e têmpera: SAE 10B22, DIN 16MnCr5 e SAE 1020. Os dois primeiros foram selecionados, pois são materiais comumente utilizados no processo de cementação e têmpera, enquanto que o último foi utilizado para efeito comparativo com os demais aços, já que apresenta teor de carbono similar aos anteriores e menores teores de elementos de liga.

Tipos de atmosferas cementantes, tempos de processo e temperaturas de revenimento foram algumas das variáveis estudadas no decorrer do trabalho. Estas variáveis foram escolhidas já que podem ser facilmente modificadas pelo tratador térmico e seus resultados podem ser rapidamente avaliados. A utilização de aços com diferentes composições químicas também será objeto de estudo já que alguns componentes podem ser produzidos com os aços SAE 10B22 e DIN 16MnCr5 e alocados

na mesma carga de tratamento termoquímico, resultando em microdurezas e microestruturas diferentes dependendo do tratamento termoquímico realizado. Neste caso, se o tratador térmico não dispuser de equipamentos como espectrômetros, para identificar corretamente o aço em tratamento, o processo pode ser ajustado e beneficiar apenas um dos materiais, prejudicando o resultado do outro material que também está sendo processado.

Buscou-se também manter constantes as demais variáveis presentes no processo de cementação e têmpera. Dentre estas, pode-se citar: o forno de cementação e têmpera que foi sempre o mesmo utilizado, o óleo de têmpera, a temperatura inicial do óleo de têmpera e sua velocidade de agitação, a condição inicial de limpeza das amostras, a geometria das amostras e seu acabamento superficial, dentre outras variáveis.

Como resultado, estudou-se a influência das variáveis modificadas na microestrutura e microdureza destes três aços. Também foram comparados os métodos de análise e controle das atmosferas cementantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica será apresentada uma visão geral sobre o processo de cementação para que se possa compreender a influência de algumas das variáveis no comportamento da camada cementada. Será abordado com maior profundidade o processo de cementação gasosa, já que este foi o processo utilizado nos testes realizados. Os tipos de atmosfera de cementação gasosa, os métodos de controle, as propriedades da camada cementada e os tipos de microestruturas comumente encontrados também serão explanados durante a revisão bibliográfica.

2.1 CEMENTAÇÃO

Segundo a NBR NM [01], cementação é o tratamento termoquímico de difusão que tem por objetivo aumentar o teor de carbono na superfície da peça. Pode ser efetuado em meio sólido, pastoso, líquido, gasoso ou plasma.

Como os testes e tratamentos foram realizados nas dependências da empresa Zen S.A. e por esta empresa possuir apenas o processo de cementação gasosa, este será o único tipo de cementação abordado no trabalho. A figura 1 mostra um exemplo de componente (coroa) cementado e na figura 2, indicado pela seta, é mostrada a camada cementada difundida nos dentes da engrenagem. A camada cementada aparece com uma coloração mais escura em relação ao restante da peça devido ao ataque químico realizado e à diferença no teor de carbono.



Figura 1 Exemplo de componente cementado.

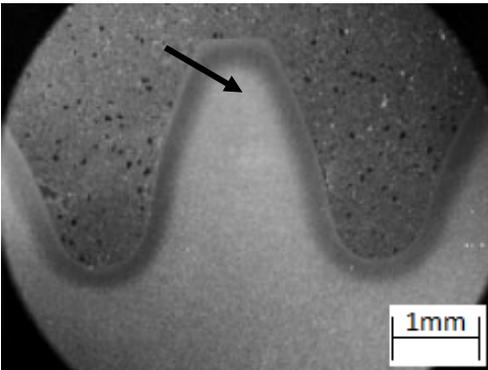


Figura 2: Camada cementada.

2.1.1 Cementação gasosa

Entre os diversos métodos de cementação, a cementação gasosa é um dos processos mais utilizados industrialmente. Neste processo o carbono é fornecido por uma atmosfera gasosa formada através das reações químicas de alguns gases. A cementação gasosa permite um bom controle do processo, tem um custo inferior ao da cementação à plasma, por exemplo, e é menos nociva ao meio ambiente e aos operadores do que a

realizada em meio líquido (comumente denominada como cementação em banho de sal).

O processo de cementação gasosa geralmente ocorre em fornos de tratamento termoquímico onde os gases que formarão a atmosfera ficam em contato direto com os componentes que estão sendo tratados. O tempo, a temperatura, o potencial (percentual) de carbono da atmosfera e alguns outros parâmetros de processo são pré-definidos e geralmente controlados por CLP (controlador lógico programável) de acordo com o resultado desejado. Após a cementação geralmente é realizada a têmpera e o revenimento dos componentes.

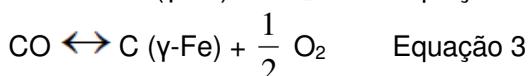
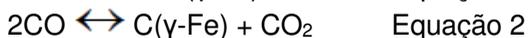
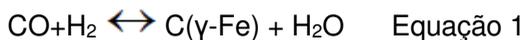
Existem diversas maneiras de produzir atmosferas cementantes. Neste trabalho serão abordados dois métodos: Geração de atmosfera à base de gás endotérmico e à base de nitrogênio e metanol. Estes assuntos serão apresentados em item específico e antes serão mostrados os principais mecanismos de difusão do carbono no aço.

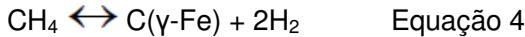
2.1.2 Mecanismos de cementação

Durante o processo de cementação, dois mecanismos devem ocorrer para a efetivação do processo. O primeiro está relacionado com a dissociação e transferência do carbono da atmosfera cementante para a superfície do aço e o segundo com a difusão do carbono no aço [02].

Dissociação e transferência de carbono da atmosfera

Estima-se que existam aproximadamente 180 reações químicas que ocorrem durante o processo de cementação [03]. Dentre estas, aquelas de maior importância e capazes de promover a transferência de carbono da atmosfera para a superfície do material e iniciar o processo de cementação são as seguintes [04]:





A reação que ocorre com maior rapidez e determina a velocidade da cementação é a número 1. A reação mais lenta é a que envolve o metano (reação 4), já que sua velocidade é de aproximadamente 1% da velocidade da reação 1 [04].

Uma ilustração da reação 1 é mostrada na figura 3, onde o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H₂) gerados (a partir da reação endotérmica ou da reação da catálise do metanol) reagem com a superfície do aço transferindo um átomo de carbono para o material e formando uma molécula de água (H₂O).

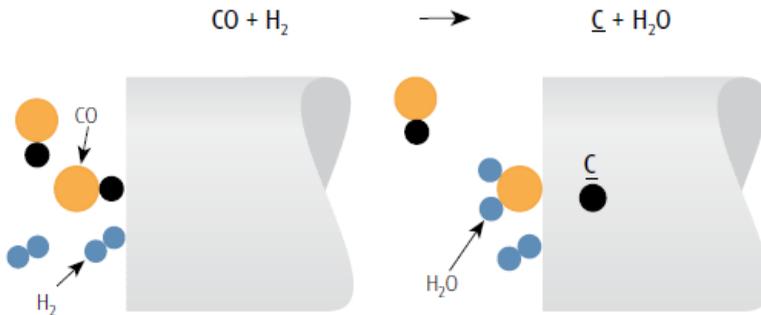


Figura 3: Ilustração do processo de cementação [04].

A atmosfera deve conter CO e H₂ suficientes para permitir um processo de cementação estável. Isto ocorre com um constante suprimento de gases ao sistema [04].

Com base nas reações 1 a 4, os principais gases que promoverão a cementação destes tipos atmosferas são o CO e o CH₄ (metano), chamados comumente de agentes cementantes. Já os agentes descarbonetantes são aqueles que tendem a remover o carbono superficial quando a reação é invertida, neste caso CO₂ (dióxido de carbono) e H₂O [03]. A descarbonetação por hidrogênio H₂ é geralmente insignificante para temperaturas típicas de processos de cementação [05].

Para que ocorram as reações de transferência do carbono da atmosfera gasosa para a superfície do aço é necessário que haja uma força motriz capaz de promover o processo. Esta força motriz está relacionada com o gradiente entre o potencial de

carbono da atmosfera e o teor de carbono da superfície do aço [03]. O potencial de carbono pode ser entendido como a porcentagem de massa de carbono da atmosfera que pode estar em equilíbrio com a porcentagem de carbono da superfície da peça.

Este gradiente que atua como força motriz para a transferência é mostrado na equação 5 que relaciona o fluxo de carbono, com a atividade do carbono através de uma constante dependente da composição química do gás:

$$dm/dt = K (a^g_c - a^s_c) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

dm/dt é o fluxo de carbono dado em $kg/cm^2.s$ ou $mol/m^2.s$;

K é a constante de reação e depende da temperatura e da composição do gás;

a^g_c é a atividade do carbono na atmosfera;

a^s_c é a atividade do carbono na superfície.

Pela equação existem duas formas de aumentar a transferência de carbono:

Uma delas é aumentando a constante K que é dependente da temperatura e da composição do gás. Esta constante terá seu maior valor em uma atmosfera contendo as mesmas quantidades de monóxido de carbono e hidrogênio.

A segunda delas é a de aumentar a diferença entre a^g_c e a^s_c . Isto significa aumentar a^g_c , o que gerará uma maior força motriz para a transferência de carbono.

Vale lembrar que o maior valor de a^g_c é 1, que é o limite para a formação de carbono livre (fuligem). Há também um limite ligeiramente abaixo do limite da formação de fuligem que é o limite para a formação de carbonetos no aço. Portanto, para evitar à formação de cementita em contornos de grão a atividade do carbono não deve exceder o limite de formação de carbonetos [04].

Tradicionalmente, além dos gases necessários para a reação de cementação, costuma-se utilizar também gases de enriquecimento para elevar o potencial de carbono da atmosfera e assim diminuir o tempo total de processo. Neste estudo foi utilizado como gás de enriquecimento o gás natural (CH_4 – metano). Após a reação em alta temperatura (equações 19 e 20),

gera-se a partir do metano mais monóxido de carbono para a atmosfera e conseqüentemente mais rica fica a mistura gasosa.

2.2 DIFUSÃO DO CARBONO NO FERRO

Difusão é o transporte de material através da movimentação dos átomos. Para que estes átomos mudem suas posições, é necessário que exista um sítio adjacente vazio e que o átomo possua energia vibracional suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos átomos vizinhos e assim conseguir distorcer a rede cristalina durante o seu deslocamento [06]. A difusão aumenta com o aumento da temperatura e existem dois modelos de difusão dominantes nos metais: difusão por lacuna e difusão intersticial.

O primeiro, também chamado de difusão substitucional consiste no deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para uma lacuna. Já a difusão intersticial, é o mecanismo encontrado para a difusão do carbono no ferro gama, por exemplo. Outros átomos pequenos, como o boro, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio também se difundem por este mecanismo que consiste na migração de átomos pequenos para outras posições intersticiais. As figuras 4 e 5 mostram esquemas de difusão substitucional e intersticial, respectivamente.

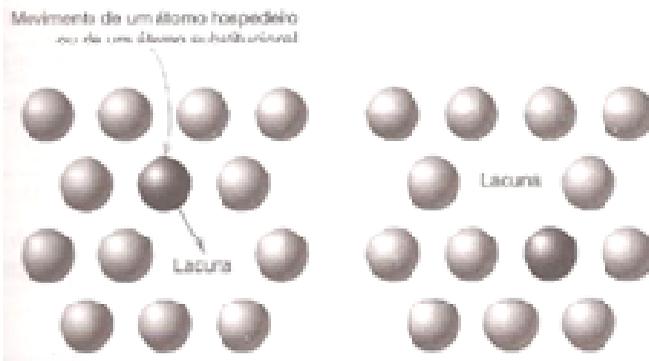


Figura 4: Difusão substitucional. Fonte [06].

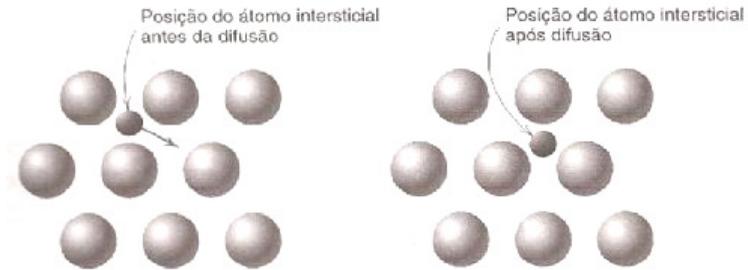


Figura 5: Difusão intersticial. Fonte [06].

Outras formas de difusão também são encontradas na literatura, tais como a simples troca de posição entre dois átomos ou três átomos vizinhos (neste caso chamado de mecanismo do anel), mostrado na figura 6, e também a difusão ao longo dos defeitos cristalinos como superfície externa dos cristais e contornos de grão, figura 7. [07].

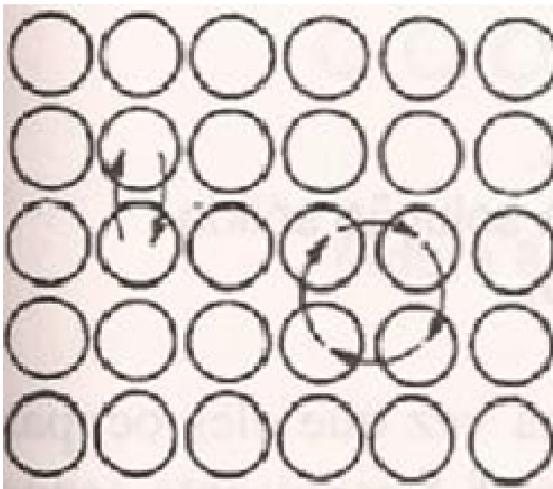


Figura 6: Simples troca de posição de átomos e mecanismo do anel. Fonte [07].

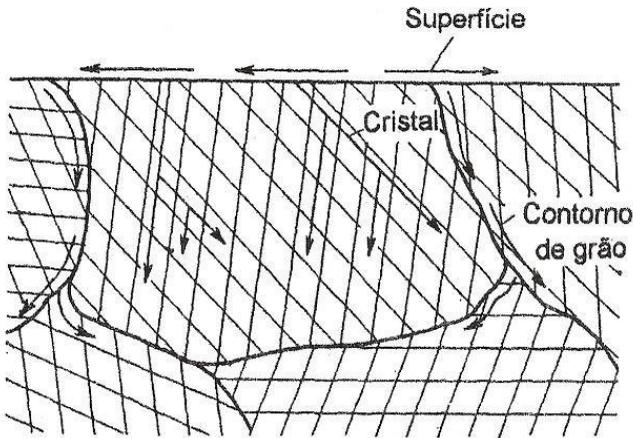


Figura 7: Difusão ao longo dos defeitos cristalinos e contornos de grão. Fonte [07].

2.2.1 Equações de difusão

Os efeitos do tempo, temperatura e concentração do carbono no ferro \square podem ser expressos pelas leis de difusão de Fick. A primeira lei de Fick relaciona o gradiente de concentração dC/dx ($\text{kg/m}^3/\text{m}$) com o coeficiente de difusão D (m^2/s), onde o produto entre ambos resultará no fluxo da difusão J ($\text{kg/m}^2.\text{s}$) [06].

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equação 6

O coeficiente de difusão (D) indica a taxa segundo a qual os átomos se difundem. Ele depende da natureza do átomo, do tipo de estrutura cristalina e da temperatura [08]. O sinal de negativo na expressão serve para indicar uma diminuição da concentração. O coeficiente de difusão pode ser expresso pela equação 7 onde; E_A é a energia de ativação (KJ/mol), R é constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T a temperatura absoluta (K) e D_0 é a constante pré-exponencial (mm^2/s).

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Equação 7

Da mesma maneira como ocorre no processo de transferência de carbono (da atmosfera para a superfície da peça), a força motriz para a difusão do carbono no aço é o gradiente de concentração de carbono no material.

Ao longo do processo, a concentração de carbono na superfície do aço aumenta, desta maneira diminui a força motriz para a transferência de carbono da atmosfera para a superfície da peça. Conseqüentemente, com a continuação do ciclo de cementação o gradiente de concentração de carbono dentro do material também diminui em função da difusão, o que faz com que o processo seja mais lento a medida que o carbono se difunde no aço.

O fluxo de carbono da atmosfera para a superfície do material tem seu valor máximo no início do processo e diminui com o tempo. Após aproximadamente 50 minutos (com atmosfera de 20%CO e temperatura de 930 °C) a velocidade do processo passa a depender da difusão do carbono para o interior do material, conforme figura 8:

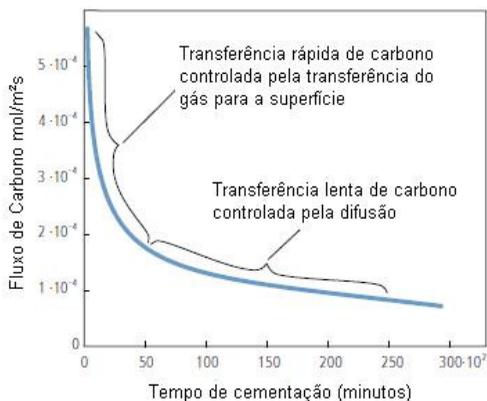


Figura 8: Fluxo de carbono em função do tempo de processo em uma atmosfera com 20% de CO e potencial de carbono de 0,80%. (Adaptado [04]).

Já a Segunda Lei de Fick, envolve a difusão em condições de estado não-estacionário, quando o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um determinado ponto variam ao longo do tempo. Para difusão unidirecional ela é representada pela equação a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Equação 8

Se o coeficiente de difusão for independente da composição química do material a equação torna-se:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equação 9

Um dos principais objetivos em solucionar esta equação está em estimar o teor de carbono a uma determinada profundidade. Entretanto, para solucioná-la, algumas condições de contorno devem ser empregadas:

- O teor de carbono da superfície (C_s) e o coeficiente de difusão (D) devem ser constantes: $C(0,t) = C_s = \text{Constante}$. Isto é, na distância $x=0$ a concentração da superfície (C_s) será constante;
- A uma distância considerada infinita ($x=\text{infinito}$) a concentração inicial (C_o) do material será constante: $C(\text{infinito},t) = C_o = \text{Constante}$.

A figura 9 exemplifica as condições de contorno utilizadas para a resolução da equação 9. Percebe-se que para as três curvas com diferentes tempos de cementação (t_1 , t_2 e t_3) quando $x=\text{infinito}$ o teor de carbono é igual à C_o e que para o tempo=0 a concentração é igual à da superfície.

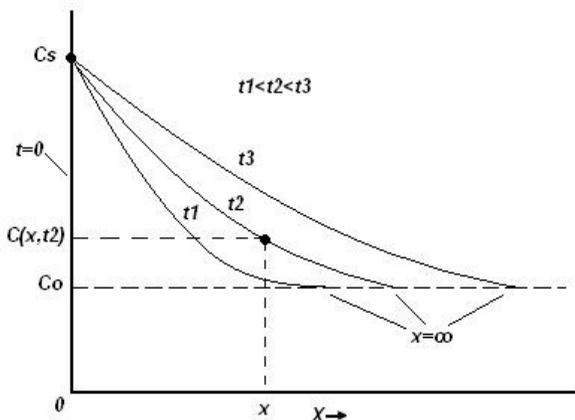


Figura 9: Variação da concentração do carbono em regime não-estacionário. Adaptado de [10].

Com as condições de contorno estabelecidas, a solução da equação passa a ser:

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Equação 10

Onde:

C_s é a concentração de carbono da superfície, C_0 é a concentração inicial de carbono, $C_{(x,t)}$ é a concentração de carbono a uma distância x a partir da superfície após um período de tempo t , erf é a função erro de Gauss para a função descrita e D é o coeficiente de difusão [06].

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ATMOSFERAS CEMENTANTES

A Associação Americana de Gases classifica em seis grandes grupos ou classes os principais tipos de atmosferas. As classes 300 e 400 referem-se a atmosferas de base endotérmica e à base de carvão vegetal, respectivamente. Além destas, há um outro tipo que não se enquadra nas seis principais classes e é denominada atmosfera à base de nitrogênio comercial [11],

tradicionalmente denominada de atmosfera de nitrogênio e metanol, ou em alguns casos, atmosfera sintética.

As atmosferas de base endotérmica e à base de nitrogênio e metanol foram aquelas utilizadas para a realização do trabalho e serão apresentadas com mais detalhes. A atmosfera à base de carvão vegetal será comentada rapidamente já que não foi utilizada nos experimentos.

2.3.1 Atmosfera à base de carvão vegetal

A atmosfera formada à base de geradores de carvão vegetal está em desuso devido ao custo elevado e dificuldade para controlar automaticamente o processo. Esta atmosfera é formada mediante a introdução de ar que em contato com o carvão vegetal promove a geração de gases cementantes, formados principalmente por monóxido de carbono.

A reação básica da atmosfera formada à base de carvão vegetal é descrita na equação 11.



Em termos práticos o teor de monóxido de carbono (CO) gerado a partir da reação fica em torno de 30%.

2.3.2 Atmosfera de base endotérmica

Esta atmosfera é obtida através de um gerador endotérmico pela decomposição catalítica de um hidrocarboneto na presença de ar. O gás endotérmico resultante (endogás) é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio (além de pequenas quantidades de dióxido de carbono, vapor de água e metano) produzidos no interior do gerador de gás [12]. A figura 10 mostra um gerador de gás endotérmico.

Para uma completa reação do gás, a temperatura no interior da câmara do gerador deve estar entre 980 e 1050°C. Após a reação química em alta temperatura, o gás resultante é rapidamente resfriado até aproximadamente 300°C para evitar a transformação do monóxido de carbono resultante em dióxido de carbono e fuligem. Para acelerar a reação é utilizado um catalisador que consiste em refratários porosos impregnados

com óxido de níquel, os quais devem estar limpos para garantir o bom controle do potencial de carbono.

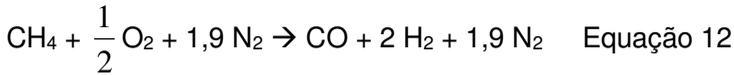


Figura 10: Gerador de gás endotérmico.

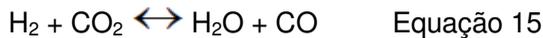
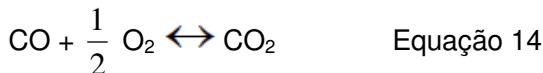
Entre os gases ricos em carbono geralmente utilizados para a produção do endogás pode-se citar o gás natural (composto principalmente por metano), o propano ou o butano, por exemplo. A principal diferença entre eles está na quantidade de átomos de carbono (e hidrogênio) da cadeia, o que influencia diretamente o percentual de monóxido de carbono (CO) obtido. Utilizando-se gás natural, por exemplo, o percentual de CO gerado está em torno de 20%, enquanto que com utilização de propano este valor é de 23% [11]. Em contrapartida, quanto maior a quantidade de carbono nestes hidrocarbonetos, maior é a tendência de contaminação por fuligem do gerador e demais equipamentos utilizados no processo, o que leva grande parte dos tratadores térmicos a optar pelo uso do gás natural / metano (CH₄). Um dos inconvenientes do uso do gás natural é a presença de ácido sulfídrico (H₂S) que afeta o funcionamento do

gerador endotérmico elevando os potenciais de CO₂, CH₄ e vapor de água, dificultando o controle do gerador mesmo alterando-se a proporção de gás e ar.

Neste trabalho, o hidrocarboneto utilizado no processo de geração de gás endotérmico foi o metano, proveniente da rede de gás natural de abastecimento da empresa onde foram realizados os testes. De acordo com a equação 12, a mistura do metano com o ar atmosférico (constituído por aproximadamente 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio) resulta em monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo este último, um gás inerte que ajuda a diluir e homogeneizar a atmosfera:



Além da reação 2.13, outras reações ocorrerão produzindo vapor d'água e dióxido de carbono conforme mostrado abaixo:



Essas atmosferas possuem uma composição química “fixa” que depende da relação Ar-Gás e das condições do equipamento de processo. A composição resultante do gás produzido pode ser encontrada dividindo-se o número de moles de cada composto ou substância pela soma total do número de moles após a reação:

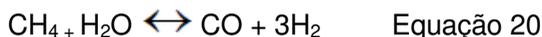
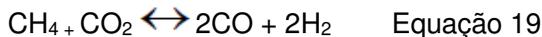
$$\text{CO} \rightarrow [1(\text{CO})/4,9] \times 100 = 20,4\% \quad \text{Equação 16}$$

$$\text{H}_2 \rightarrow [2(\text{H}_2)/4,9] \times 100\% = 40,8\% \quad \text{Equação 17}$$

$$\text{N}_2 \rightarrow [1,9(\text{N}_2)/4,9] \times 100\% = 38,7\% \quad \text{Equação 18}$$

A cementação utilizando apenas gás endotérmico é ineficiente, desta maneira adiciona-se na atmosfera um

gás/hidrocarboneto com o propósito de enriquecê-la. Este gás passa a reagir com CO_2 e H_2O , produzidos conforme mostrado nas equações 19 e 20, e reduz as concentrações destes compostos, produzindo mais CO e H_2 como produtos da reação [05]:



Além dos processos de cementação, as atmosferas endotérmicas também podem ser utilizadas em processos de carbonitreção, sinterização e para restabelecer o percentual de carbono em peças forjadas, por exemplo.

2.3.3 Atmosfera à base de nitrogênio comercial

Atmosferas à base de nitrogênio comercial têm como principal constituinte o nitrogênio que geralmente é fornecido ao forno de tratamento por um sistema conectado a um tanque de armazenamento. A combinação do nitrogênio com outros gases ou até combustíveis faz com que este tipo de atmosfera possa ser classificada em três subcategorias [11]:

- **Atmosferas protetivas**

São utilizadas para evitar a oxidação e descarbonetação da superfície dos metais. Podem ser preparadas com nitrogênio puro ou com pequenas quantidades de hidrocarbonetos para reduzir os óxidos da superfície dos materiais. A principal aplicação é na prevenção de oxidação de superfícies metálicas limpas.

- **Atmosferas reativas**

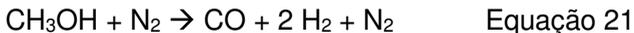
Tem como principal objetivo evitar a oxidação metálica e podem em alguns casos transferir um pouco de carbono para a superfície do material. Também podem utilizar hidrocarbonetos ou outros combustíveis em quantidade acima daqueles utilizados na atmosfera protetora e são utilizados normalmente para brazagem, sinterização e redução de pós-metálicos.

• Atmosferas com controle do carbono

A atmosfera com controle do carbono foi o segundo tipo de atmosfera utilizado neste estudo. Algumas vezes também é denominada de atmosfera sintética e atmosfera de nitrogênio e metanol. Ela é formada por altas concentrações de gases reativos e nitrogênio. Sua principal função é reagir com a superfície do material e alterar sua composição química. As aplicações mais comuns para estas atmosferas incluem cementação, carbonitreção, sinterização, restauração de carbono em peças forjadas à quente e outros processos.

Uma das principais vantagens deste tipo de atmosfera em relação à atmosfera de gás endotérmico é o baixo nível de impurezas e maior flexibilidade do processo, pois pode-se facilmente alterar as vazões e proporções dos gases de entrada.

Um exemplo de atmosfera comumente empregado neste tipo de processo é constituído por uma mistura de nitrogênio e metanol nas proporções 40% e 60%, respectivamente, como mostrado na equação 21 [12].



O produto desta reação será similar àquele obtido na equação 12, resultando em aproximadamente 20% de CO (monóxido de carbono).

De maneira geral, essa atmosfera possui um custo maior do que a obtida em um gerador de gás endotérmico, porém é considerada mais limpa e mais fácil de ser controlada. Também utiliza-se um gás de enriquecimento para atingir potenciais de carbono mais altos.

2.4 CONTROLE DAS ATMOSFERAS CEMENTANTES

O controle das atmosferas cementantes é geralmente realizado por uma das seguintes técnicas: análise de gases por infravermelho, análise do ponto de orvalho e análise por sonda de oxigênio.

Mais de uma destas técnicas pode ser empregada simultaneamente para aumentar o controle da atmosfera. Em alguns casos os controles são automatizados, já em outros dependem dos operadores do processo. Uma boa prática é

comparar os resultados obtidos através das diferentes técnicas e estabelecer os limites mínimos e máximos para as principais variáveis do processo. Isso ajuda a garantir a uniformidade do tratamento e reproduzir cargas com camadas cimentadas homogêneas.

Os três métodos citados foram utilizados no controle das atmosferas cimentantes deste trabalho e serão descritos a seguir.

2.4.1 Análise dos gases por infravermelho

Analisadores de gases por infravermelho são utilizados para medir o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e o metano [13]. Os gases O_2 e H_2 não absorvem energia infravermelha, e por isso não podem ser analisados por esta técnica [14]. Os gases CO , CO_2 e CH_4 absorvem radiação infravermelha em ondas muito específicas e a quantidade de ondas absorvida é proporcional à concentração do gás.

Para o funcionamento do analisador de gases, a amostra do gás em análise passa por uma célula que contém um fio aquecido que emite energia infravermelha de uma onda de comprimento conhecido. Um sensor converte a energia infravermelha em um sinal elétrico que é comparado com os valores obtidos de um gás de referência [13]. A análise do CO_2 por infravermelho é considerada a técnica de mais elevada precisão para avaliar os teores deste composto em uma mistura [14];

A relação entre os valores da análise da atmosfera (teor em CO e CO_2), o percentual de carbono (%C) e a temperatura absoluta (T) é dada por:

$$\log pCO_2 = \frac{6552}{T} - 6,841 - 0,15\%C + \log \left[\frac{p^2 CO}{\%C} \cdot (0,785\%C + 21,5) \right] \quad \text{Equação 22 [14]}$$

O teor de CO é suposto constante durante o tratamento e próximo de 20%; logo, pCO não é uma incógnita. Na expressão, as variáveis são pCO_2 (pressão parcial de CO_2) e $C\%$ (potencial de carbono).

A precisão da determinação do potencial de carbono por este procedimento é melhor que 0,01% [14].

Analísadores por infravermelho fornecem um resultado rápido, porém suas principais desvantagens estão na necessidade de pessoal especializado para operá-lo, recalibração diária e elevado custo do equipamento [13]. Ocasionalmente, esta técnica pode fornecer resultados errados, pois seus desvios não são facilmente detectáveis [14].

2.4.2 Análise da pressão parcial de H₂O através do ponto de orvalho

O ponto de orvalho é definido como a temperatura na qual o vapor d'água começa a se condensar. O que se mede é a quantidade de vapor d'água presente na atmosfera de um forno [13]. Para uma determinada composição química da atmosfera o valor do ponto de orvalho corresponde a um potencial de carbono de acordo com a temperatura do processo, conforme mostrado na tabela 1:

Tabela 1: Variação do Ponto de Orvalho (representado pela cor cinza) em função da Temperatura e Potencial de Carbono (para atmosferas com 20%CO e 40% H₂). Adaptado de fonte [15].

		Temperatura										
Potencial de Carbono	%C	850 °C	860 °C	870 °C	880 °C	890 °C	900 °C	910 °C	920 °C	930 °C	940 °C	950 °C
	0,20	24,3	23,1	21,9	20,7	19,6	18,4	17,3	16,3	15,1	14,1	13,0
	0,25	20,9	19,7	18,5	17,3	16,2	15,0	13,9	12,8	11,7	10,7	9,6
	0,30	18,1	16,9	15,7	14,5	13,4	12,2	11,1	10,0	9,0	7,9	6,9
	0,35	15,7	14,5	13,3	12,1	11,0	9,8	8,7	7,7	6,6	5,5	4,5
	0,40	13,6	12,4	11,2	10,0	8,9	7,8	6,7	5,6	4,5	3,5	2,5
	0,45	11,7	10,5	9,3	8,2	7,0	5,9	4,8	3,8	2,7	1,7	0,7
	0,50	10,0	8,8	7,7	6,5	5,4	4,3	3,2	2,1	1,1	0,0	-0,8
	0,55	8,5	7,3	6,1	5,0	3,8	2,7	1,7	0,6	-0,4	-1,3	-2,1
	0,60	7,1	5,9	4,7	3,6	2,4	1,4	0,3	-0,7	-1,6	-2,5	-3,3
	0,65	5,7	4,6	3,4	2,3	1,2	0,1	-0,9	-1,8	-2,7	-3,6	-4,4
	0,70	4,5	3,3	2,2	1,1	0,0	-1,0	-1,9	-2,8	-3,7	-4,6	-5,5
	0,75	3,4	2,2	1,0	-0,1	-1,0	-2,0	-2,9	-3,8	-4,7	-5,6	-6,4
	0,80	2,3	1,1	0,0	-1,0	-2,0	-2,9	-3,8	-4,8	-5,6	-6,5	-7,3
	0,85	1,2	0,1	-0,9	-1,9	-2,9	-3,8	-4,7	-5,6	-6,5	-7,4	-8,2
	0,90	0,3	-0,8	-1,8	-2,8	-3,7	-4,6	-5,6	-6,5	-7,3	-8,2	-9,0
0,95	-0,6	-1,6	-2,6	-3,6	-4,5	-5,4	-6,4	-7,2	-8,1	-9,0	-9,8	
1,00	-1,4	-2,4	-3,4	-4,3	-5,3	-6,2	-7,1	-8,0	-8,9	9,7	-10,6	
1,05			-4,1	-5,1	-6,0	-7,0	-7,9	-8,7	-9,6	-10,4	-11,3	
1,10				-5,8	-6,7	-7,6	-8,5	-9,4	-10,3	-11,1	-12,6	
1,15						-8,3	-9,2	-10,1	-10,9	-11,8	-13,3	
1,20							-9,9	-10,7	-11,6	-12,4	-13,9	
1,25									-12,2	-13,0	-14,5	
1,30										-13,6	-15,1	

O analisador de ponto de orvalho é um sistema simples para medição de atmosferas e indica as condições da atmosfera

de geradores e fornos de tratamento térmico. Pela variação do ponto de orvalho, pode-se avaliar a estabilidade das reações ao longo do tempo, se o catalisador do gerador endotérmico está começando a ficar com fuligem e se há vazamento ou entrada de ar na atmosfera do forno de tratamento térmico.

Entretanto, uma das principais limitações dessa análise é a baixa precisão dos resultados, já que um erro de alguns graus na determinação do ponto de orvalho pode significar um erro de aproximadamente 0,2% no potencial de carbono de uma atmosfera. Uma faixa de ponto de orvalho utilizada na formação de atmosferas endotérmicas para aços contendo 0,2 a 1,5% C fica entre -12 e 16 °C.

2.4.3 Análise da pressão parcial de O₂ por sonda de oxigênio

A sonda de oxigênio, ou comumente denominada sonda de carbono, é um sistema de medição que se parece com um termopar utilizado na medição das temperaturas de fornos. Geralmente fica no interior dos fornos, dentro dos geradores ou em um local em que a atmosfera do forno possa ser coletada e enviada até a sonda [13].

Em qualquer localização, a sonda de oxigênio mede as variações da atmosfera do forno ou gerador.

A diferença entre a pressão parcial de oxigênio da atmosfera do forno e do ar induz uma força eletromotriz (E) de acordo com a equação 23 [14]:

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{O_{2int}}}{p_{O_{2ext}}} \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

R e F são respectivamente: a constante dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e de Faraday ($F = 96,5727 \text{ J} \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta; $p_{O_{2int}}$ é a pressão parcial do oxigênio no interior do forno, e $p_{O_{2ext}}$ é a pressão parcial do oxigênio no ar atmosférico, conhecida e igual a 0,21.

Desta maneira pode-se reescrever a equação 23, como mostrado na equação 24 [14]:

$$E = 0,0216.T. \ln \frac{P_{O_2int}}{0,21} \quad \text{Equação 24}$$

Para qualquer temperatura, há uma relação conhecida entre a força eletromotriz (tensão da sonda) e o potencial de carbono da atmosfera. Essa relação é mostrada na figura 11. Como exemplo, para uma temperatura de 900°C e uma tensão de 1140mV, o potencial de carbono será de 1,00%. Este cálculo geralmente é feito automaticamente pela sonda de oxigênio, entretanto quando o limite de saturação do carbono é excedido ($a_c > 1$) ocorre a formação de fuligem que também pode prejudicar o correto funcionamento da sonda.

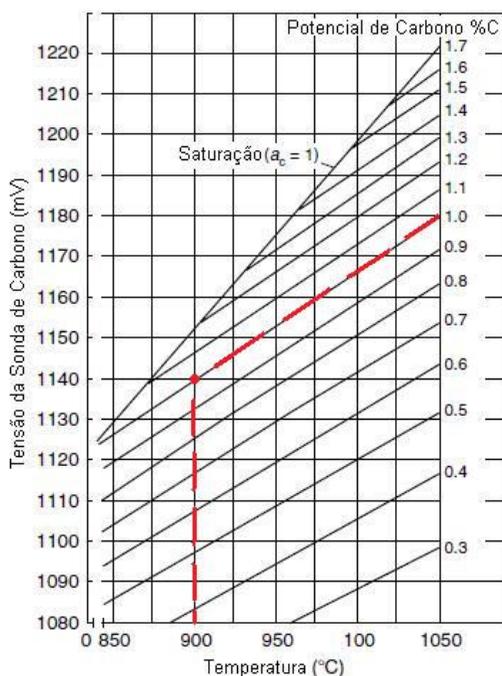


Figura 11: Relação entre força eletromotriz, temperatura e potencial de carbono.

A precisão estimada para os sistemas de controle de atmosfera baseado na determinação do potencial de carbono através da sonda de oxigênio é de $\pm 0,06\%C$ [16]. Devido ao

controle automatizado que este equipamento permite realizar, este é o método geralmente utilizado industrialmente para controlar o potencial de carbono de atmosferas cementantes.

2.5 TÊMPERA DO AÇO

Neste estudo, após os processos de cementação gasosa as amostras foram submetidas ao processo de têmpera em óleo. O resultado desejado pela têmpera é o aumento da dureza e da resistência mecânica do aço através da modificação microestrutural e obtenção de martensita. Entretanto, em função das condições de processamento, resfriamento, espessura da peça e composição química do aço, outros microconstituintes além da martensita podem se formar.

Além do aumento da dureza e resistência mecânica, a transformação martensítica pode ocasionar uma distorção dimensional dos componentes, pois esta microestrutura possui volume superior ao da ferrita + perlita. A figura 12 mostra um exemplo de aço cuja temperatura M_s (início da transformação martensítica) é de aproximadamente 220°C . A linha pontilhada representa o aquecimento do material até a temperatura de austenitização e a linha cheia indica o resfriamento do material. Durante o resfriamento, ao atingir a temperatura de 220°C , a microestrutura do aço começa a se transformar em martensita e então apresenta uma expansão linear em torno de 0,3% (ao atingir a temperatura ambiente). Em certos casos, a distorção dimensional ocasionada por esta transformação deve ser corrigida por uma nova operação de usinagem.

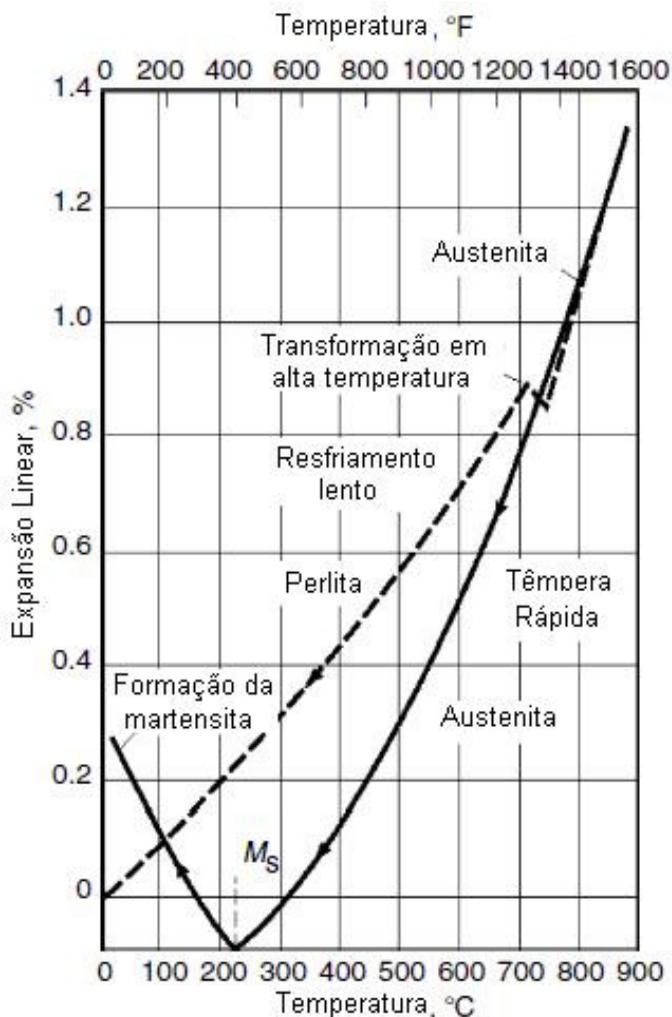


Figura 12: Expansão linear do aço em função da transformação microestrutural. A partir de M_s ocorre uma expansão provocada pela transformação martensítica. Fonte [11].

O processo de têmpera pode ser realizado em água, salmoura, soluções de polímeros, ar e óleo, sendo este último o mais comum após os processos de cementação gasosa. As taxas de resfriamento devem ser consideradas na definição do processo. A figura 13 mostra as diferentes velocidades de

resfriamento para a água, óleo e ar. Percebe-se que entre os três meios, a água é o que apresenta maior velocidade de resfriamento. Por exemplo; uma barra com 100mm de diâmetro resfriará no óleo cerca de 10 vezes mais rápido do que se resfriar no ar (10.000 °C/h contra 1.000 °C/h). Na água este resfriamento é ainda mais rápido, ficando próximo a 50.000 °C/h. Em muitos casos a água é substituída por óleo para evitar distorção dimensional excessiva e trincas nos componentes temperados. Em fornos de cementação a utilização de água é evitada devido à formação de vapor d'água que pode levar à oxidação das peças.

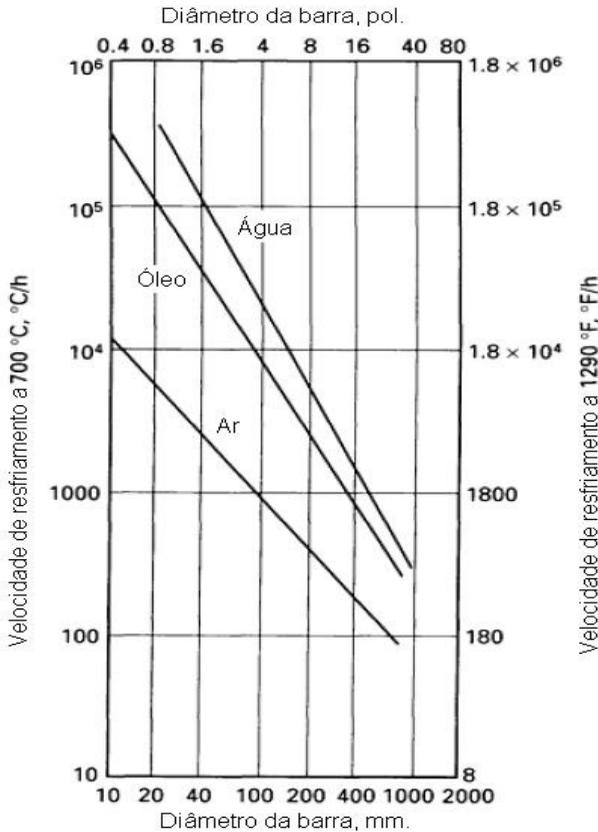


Figura 13: Variação da velocidade de resfriamento superficial para barras de aço de diferentes diâmetros e submetidas a diferentes meios de tempera. Fonte [11].

2.5.1 Revenimento

Segundo a NBR NM 136, [01] revenimento é o tratamento térmico efetuado em um produto temperado, com a finalidade de obter modificações que lhe confirmam as características de emprego desejadas. Este tratamento forma uma estrutura mais próxima ao estado de equilíbrio físico-químico que a obtida mediante a têmpera e é geralmente utilizado para aliviar as tensões da martensita provenientes da têmpera, adequar a dureza e aumentar a tenacidade do material [17].

Tipicamente, para aços cementados e temperados, as temperaturas de revenimento raramente ultrapassam os 300 °C, ficando na maioria das vezes entre 140 e 250 °C. Os tempos de revenimento podem variar de uma hora a até dez horas. Acima dos 300 °C muitas das propriedades e características obtidas pelo processo de cementação e têmpera são perdidas e por isso temperaturas acima deste valor são apenas aplicadas quando é necessária uma redução de dureza do material para facilitar alguma operação de usinagem pós tratamento termoquímico [18].

Além de promover o alívio das tensões ocasionadas pela transformação martensítica, o revenimento promove:

- *Segregação de carbono e precipitação de carbonetos;*
- *Decomposição da austenita retida;*
- *Recuperação e recristalização da martensita, e precipitação de carbonetos ligados para temperaturas mais altas [19].*

- Segregação de carbono e precipitação de carbonetos:

As figuras 14 e 15 mostram o efeito da temperatura de revenimento na dureza de aços com diferentes teores de carbono. Para temperaturas de até 200 °C ocorre a segregação de carbono para aços com teores de carbono menores que 0,2%, e a precipitação de carbonetos metaestáveis ϵ para teores maiores que 0,2% [20].

Esta precipitação de carbonetos metaestáveis também pode ocorrer antes ou depois do início da transformação martensítica. Quando ocorre antes é devido à queda de solubilidade de elementos intersticiais na austenita, tais como o

carbono, o nitrogênio e outros elementos. Este caso geralmente acontece no núcleo de peças de grandes seções onde o resfriamento é lento. Já a precipitação de carbonetos após o início da transformação martensítica ocorre devido principalmente à grande redução de solubilidade do carbono na martensita. A precipitação antes mesmo do processo de revenimento é denominada auto-revenido [21].

A influência da precipitação de carbonetos ϵ , por exemplo, pode ser observada no incremento da dureza para um aço com 1,4%C, mostrado na figura 15. Neste caso a temperatura de revenimento em torno de 100°C foi o suficiente para precipitar estes carbonetos e modificar a dureza. O mesmo não aconteceu para os demais aços de carbono mais baixo, devido a menor quantidade de carbonetos precipitados.

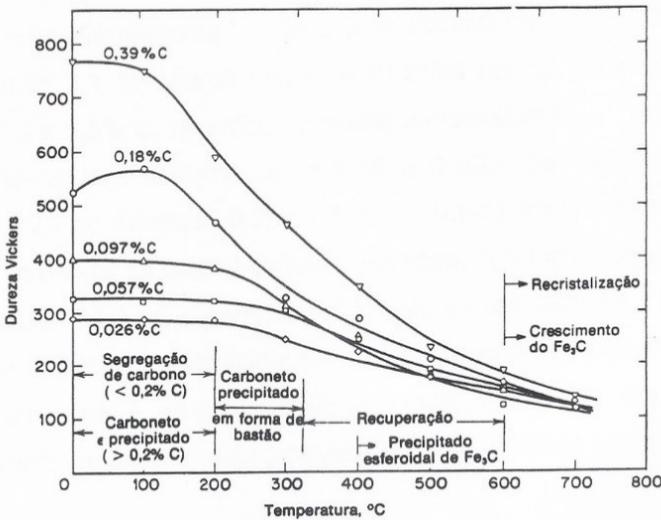


Figura 14: Dureza da martensita de aço de baixo e médio carbono, revenida durante uma hora entre 100 e 700 °C [20].

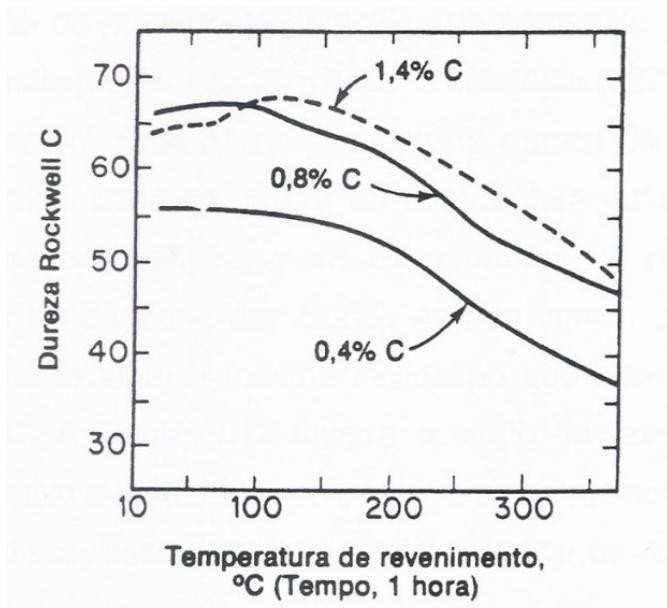


Figura 15: Efeito da temperatura de revenido na dureza de três aços com teores de carbono diferentes [22].

➤ Decomposição da austenita retida:

A dureza do aço cementado passa a apresentar maior redução a partir temperaturas de revenimento superiores a 200 °C. É também geralmente entre 200 °C e 300 °C que ocorre a decomposição da austenita retida [23]. Nesta etapa também ocorre a dissolução de parte dos carbonetos e em torno de 300 °C a perda da tetragonalidade da martensita [18].

➤ Recuperação e recristalização da martensita, e precipitação de carbonetos ligados para temperaturas mais altas:

Para temperaturas entre 200 e 700 °C ocorre a precipitação da cementita. Estas são temperaturas aproximadas, pois a precipitação da cementita depende da composição química do aço, do tratamento térmico anterior, da taxa de resfriamento e dos tempos de revenimento empregados [24]. Em torno de

400°C, a cementita inicia sua globulização nos contornos de ripa e grãos de austenita prévia [25].

Parte da energia interna armazenada durante a transformação martensítica é liberada ao redor dos 400°C e liberada devido ao aniquilamento e rearranjo de discordâncias [26].

Para temperaturas de revenimento entre 500 e 600°C pode ocorrer a precipitação de carbonetos ligados, principalmente para aços cuja composição química apresente elementos como Ti (titânio), Cr (cromo), Mo (molibdênio), V (vanádio), Nb (nióbio) ou W (tungstênio). O aumento da dureza ocasionado pela precipitação destes carbonetos é chamado de endurecimento secundário [23] e depende principalmente da concentração destes elementos no material [27]. A partir de 600°C costuma ocorrer a recristalização, que tende a ser mais lenta a medida que o teor de carbono aumenta na composição química do aço.

2.6 CAMADA CEMENTADA

Nas figuras 1 e 2 foi mostrado um exemplo de componente submetido ao processo de cementação e a camada cementada difundida neste componente, respectivamente.

Um dos métodos mais empregados para análise do tamanho da camada cementada é descrito na norma ISO 2639, que define o fim da camada cementada como a distância a partir da superfície na qual uma dureza de 550HV é atingida [28].

Existem basicamente dois tipos de camada cementada: a hipereutetóide, que é utilizada quando o objetivo principal é a resistência ao desgaste e a eutetóide ou ligeiramente hipoeutetóide, quando o requisito importante da superfície endurecida for tenacidade.

2.6.1 Composição Química da Camada Cementada

Aços utilizados no processo de cementação possuem em sua composição química teores de carbono próximos a 0,20% e elementos de liga para aumentar a temperabilidade [18].

Elementos tais como manganês e cromo são comuns na composição química destes aços e aumentam consideravelmente a temperabilidade dos componentes. O

romo também aumenta a resistência ao desgaste da camada cementada e estabiliza a dureza do aço durante o revenimento.

Níquel e silício tendem a estabilizar a austenita e acelerar a difusão de carbono na matriz, porém dificultam a transferência de carbono a partir da atmosfera. Ao mesmo tempo, elementos formadores de carbonetos como cromo e molibdênio, por exemplo, afetam negativamente a difusão, mas propiciam uma maior taxa de transferência de carbono da atmosfera para a superfície do aço [29].

Em atmosferas endotérmicas, alguns elementos presentes nos aços tais como titânio, silício, manganês e cromo, por exemplo, tendem a oxidar a camada cementada, como mostrado na figura 16. Outros elementos como o ferro, tungstênio, molibdênio, níquel e cobre não oxidam em atmosferas endotérmicas.

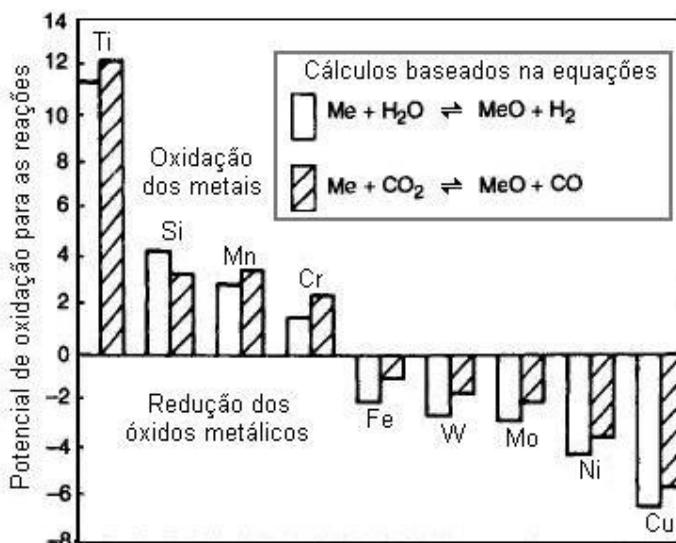


Figura 16: Potencial de oxidação de elementos de liga em aços tratados em atmosferas à base de endogás. Fonte [18] Adaptado.

Estes elementos que se oxidam com mais facilidade podem inibir a formação da martensita (devido à ligação com o oxigênio) [30], e com isso, microestruturas não martensíticas podem se formar (figura 17), resultando em valores de

microdureza mais baixos e diminuindo a resistência ao desgaste dos componentes. Além do desgaste prematuro, a presença de oxidação na camada cementada pode influenciar diretamente na resistência à fadiga. Isto ocorre pela ausência de tensões compressivas devido à formação de microestruturas não martensíticas na camada e também pela formação de óxidos nos contornos de grão. Os contornos de grão são normalmente os sítios onde se iniciam as falhas por fadiga em componentes oxidados [31]. Em tratamentos térmicos comerciais, a profundidade na qual a camada oxidada pode ser detectada por microscopia ótica fica em torno de 25 μm [30].

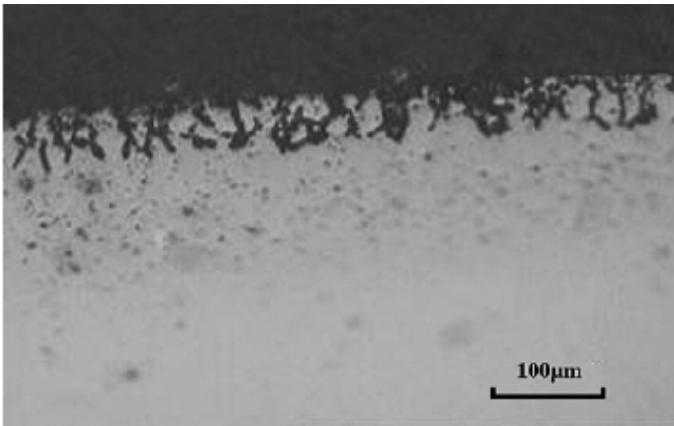


Figura 17: Microestrutura não martensítica resultante de oxidação interna. Fonte [31].

Outro elemento que também tem forte influência nas características dos aços é o boro. Quando adicionado à composição química dos aços em teores entre 0,001% e 0,003%, o boro aumenta consideravelmente a temperabilidade destes aços. Isto é ocasionado devido à segregação do boro para o contorno de grão austenítico [32] (em razão de sua baixa solubilidade na austenita), o que retarda a nucleação da ferrita neste local [33, 34].

Há dois tipos de segregação que podem ocorrer nos aços: a segregação de equilíbrio e a segregação de não-equilíbrio. A primeira, ocorre quando o aço é mantido a uma temperatura suficientemente alta para permitir a difusão de átomos de soluto.

A energia livre interfacial é então reduzida por adsorção de átomos de soluto pelo contorno de grão austenítico, portanto, os átomos segregados ficam nas camadas atômicas dos contornos de grão [35].

O segundo tipo de segregação está relacionado com o resfriamento a partir de temperaturas mais elevadas, e neste processo, as lacunas criadas pela temperatura elevada são ocupadas por átomos de boro durante o rápido resfriamento. Esta zona enriquecida por átomos de boro poderá alterar sua largura dependendo do tratamento térmico [34]. Desta forma, quanto maior a taxa de resfriamento de um aço contendo boro maior tende a ser a segregação deste elemento para o contorno de grão e conseqüentemente menor é a tendência à transformação ferrítica.

Entretanto, a efetividade do boro na temperabilidade diminui quando a temperatura de austenitização é aumentada de 900 para 1200 °C. Neste caso, a concentração ótima do boro no contorno de grão austenítico é excedida devido à alta concentração de sítios disponíveis para o boro.

A alta concentração de boro pode ocorrer também quando este é adicionado em mais do que 30ppm (0,003%) na composição química do aço, resultando na diminuição da temperabilidade do aço [37]. Neste caso, ocorre a precipitação de borocarbonetos $Fe_{23}(C,B)_6$ que favorecem a transformação da austenita para ferrita nos contornos de grão austeníticos [36].

O tamanho de grão austenítico também pode afetar a concentração do boro no contorno de grão. Com o aumento do tamanho de grão, a concentração ótima do boro é ultrapassada mais rapidamente, resultando na precipitação dos borocarbonetos que diminuem a temperabilidade da região [36].

Além destes fatores que influenciam na temperabilidade dos aços ao boro, o aumento do teor de carbono ou de outros elementos que segregam para o contorno de grão austenítico também tende a diminuir a efetividade do boro na temperabilidade [19]. Isto ocorre devido ao decréscimo da concentração de boro no contorno pela saturação dos sítios do contorno pelo carbono ou por outro elemento [34].

A figura 18 mostra o efeito do teor de carbono na temperabilidade de dois aços, um com boro e outro sem. Nota-se que o boro aumentou a temperabilidade para aços com até 0,8% de carbono, manteve a temperabilidade igual à do aço sem boro

para teor de carbono de 0,8%, e reduziu a temperabilidade para aços com teor de carbono maior que 0,8% [38], ainda que entre 0,8% e 1,0% esta redução tenha sido pequena.

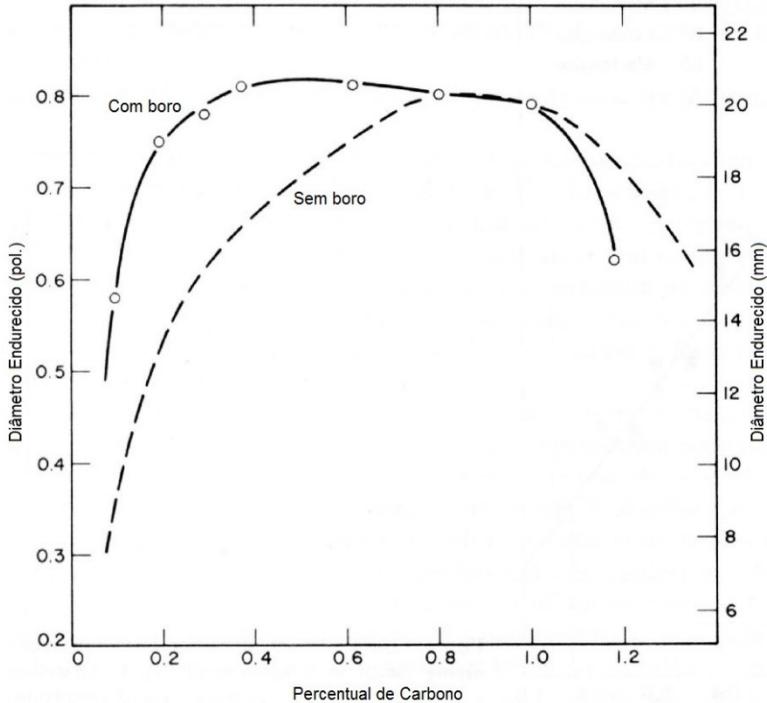


Figura 18: Variação da temperabilidade em função do percentual de carbono para aços com e sem boro. Adaptado de [38].

Para aços com 0,2% de carbono, o boro pode em alguns casos substituir, a um menor custo, elementos como cromo, níquel, cobalto, tungstênio e manganês [32]. Ele também auxilia na formação de uma zona de transição mais gradual e resistente na interface entre a camada cementada e o núcleo de aços cementados e temperados.

2.6.2 Propriedades da Camada Cementada

A tenacidade da camada cementada tende a diminuir para camadas com teores de carbono acima de 0,7%. Além disso, ela também é influenciada pela presença de elementos de liga, tensão residual e austenita retida. Esta última, quando presente na microestrutura resulta em uma camada com maior tenacidade, porém com menor dureza e resistência ao desgaste [18].

O manganês, cromo e níquel têm um efeito negativo na tenacidade, enquanto que o molibdênio tem um pequeno efeito positivo, isto é, aumenta um pouco a tenacidade. Quando combinados níquel e molibdênio aumentam a tenacidade consideravelmente. Uma das melhores combinações para incremento da tenacidade na camada é obtida com aços que possuem em sua composição a soma dos teores de cromo, níquel e molibdênio em torno de 3% [18].

2.6.3 Austenita retida

Para aços baixo carbono e baixa liga a transformação martensítica costuma ocorrer entre 450 e 200°C durante a têmpera. Já para a camada cementada, onde os teores de carbono são mais altos, a transformação martensítica geralmente ocorre entre 200°C e -100°C [18]. Quando a faixa de transformação da martensita fica abaixo da temperatura do meio de têmpera a transformação da austenita em martensita não é completa e austenita retida é encontrada na microestrutura temperada.

Além do aumento do teor de carbono da camada contribuir na redução da temperatura M_s (temperatura de início da transformação martensítica) a presença de elementos de liga também afeta o início da transformação. Molibdênio e níquel, por exemplo, tendem a aumentar a quantidade de austenita retida em aços cementados [39].

Diversas equações empíricas foram propostas para prever a temperatura de início da transformação martensítica nos aços. Uma comumente empregada é a equação de Andrews [40], 25. Nela percebe-se a forte influência do carbono na temperatura de transformação martensítica. Um incremento de 0,6% de carbono

na composição química de um aço, por exemplo, promove uma redução de 254 °C na temperatura Ms.

$$\begin{aligned} Ms(^{\circ}C) = & 539 - 423 (\%C) - 30,4(\%Mn) \\ & - 17,7(\%Ni) - 12,1(\%Cr) - 7,5(\%Mo) \end{aligned}$$

Equação 25

O volume de austenita retida (V_{γ}) pode ser estimado pela equação 26 [40]:

$$V_{\gamma} = 1 - \exp [-0,011(Ms-T)] \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

Ms (C°): Temperatura de início de transformação martensítica

T (C°): Temperatura do meio de têmpera

De maneira geral, muitos aços para cementação podem apresentar austenita retida em sua camada cementada, principalmente quando possuem alto teor de carbono na camada e teor mais elevado de elementos de liga em sua composição química.

Bainita

A bainita é um produto de transformação formado em uma faixa de temperatura intermediária à da formação da perlita e da martensita. É constituída de agregados de ferrita e cementita [49] e classicamente é subdividida em bainita superior e inferior.

A bainita superior é constituída por grupos de ripas de ferrita paralelos, com partículas de cementita descontínuas entre as ripas [51]. Na microscopia ótica, a bainita superior geralmente apresenta-se com uma coloração escura.

Na bainita inferior, a ferrita tem morfologia do tipo placas, não paralelas, longas e similares à martensita em placas, com carbonetos finos alinhados em seu interior [50].

Outros tipos de bainita também são citados na literatura, geralmente eles são formados durante um resfriamento contínuo e resultantes do crescimento de uma fase de ferrita acicular associada com um segundo constituinte que pode ser carbonetos, martensita e/ou austenita [19]. A bainita granular, por exemplo, é formada por uma mistura de microestruturas variando desde acicular e isenta de carbonetos até não acicular,

consistindo de uma matriz ferrítica com ilhas de martensita/austenita. A morfologia possui um aspecto granular e pode ocorrer em aços de baixo carbono, sendo que sua visualização por microscopia ótica é difícil [51].

2.6.4 Morfologia da martensita em Ligas Fe-C

A transformação martensítica é caracterizada pela ausência de difusão e pode ser obtida pelo resfriamento a partir do campo austenítico até temperaturas abaixo de M_s . A austenita que é cúbica de face centrada (CFC) acomoda os átomos de carbono nos interstícios octaédricos. Durante a têmpera do aço, o reticulado passa a ser cúbico de corpo centrado (CCC), mas não consegue acomodar os átomos de carbono sem que haja uma distorção. Esta distorção do reticulado dá origem a uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), com uma solução sólida supersaturada de carbono. A região transformada sofre então mudança de forma e microestrutura, originando a martensita [34].

Nas ligas ferro-carbono a morfologia da martensita depende da porcentagem de carbono dos aços. Existem basicamente duas morfologias: martensita em ripas e em placas.

2.6.4.1 Martensita em ripas

A microestrutura da martensita em ripas é típica de aços baixo carbono e geralmente é CCC para aços com menos de 0,2% de carbono. Já para aços com teores de carbono maiores que 0,2% a martensita em ripa adquire a estrutura TCC, conforme mostrado na figura 19 [41].

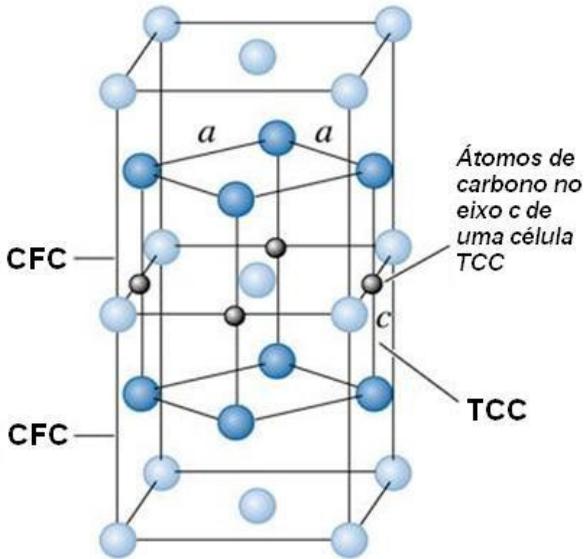


Figura 19: Célula unitária Tetragonal de Corpo Centrado (TCC). Fonte [41] Adaptado.

A chamada tetragonalidade da martensita está associada com a distorção do reticulado. Ela aumenta com o aumento do teor de carbono e pode ser obtida pela relação entre os eixos **c** e **a** de acordo com a equação 27 [42].

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,45. (\%C \text{ em peso})$$

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,45. (\%C \text{ em peso}) \text{ Equação 27}$$

Na martensita em ripas observa-se a presença de pacotes, blocos e ripas, conforme mostrado na figura 20. Em um mesmo grão austenítico prévio podem existir vários pacotes, cada um contendo blocos paralelos. As ripas são geralmente paralelas e encontradas no interior destes pacotes. Elas podem ser separadas por contornos de baixo ou alto ângulo ou por austenita retida [41].

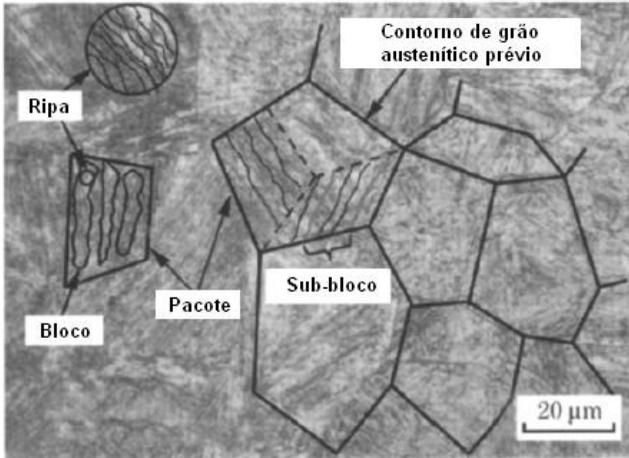


Figura 20: Microestrutura de martensita em ripas mostrando pacotes, blocos e ripas de martensita. Fonte [21].

A martensita em ripas possui alta densidade de discordâncias (de $0,3$ a $0,9 \times 10^{12}$ cm/cm³), largura média de 250nm e interfaces planas e alongadas em uma direção. Ela geralmente é formada pela nucleação sucessiva de ripas paralelas e adjacentes entre si. O surgimento das várias ripas originará um pacote. A figura 21 mostra um exemplo de formação das ripas observadas ao microscópio ótico.

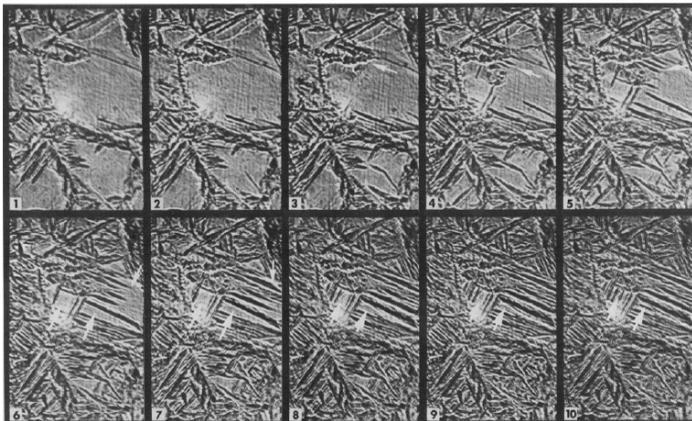
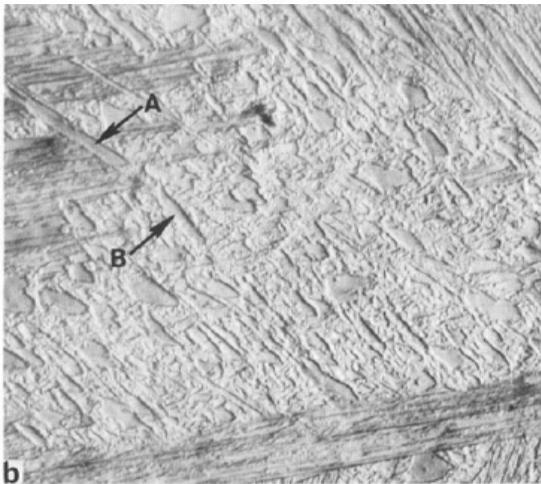


Figura 21: Formação da martensita em ripas observada por microscópio ótico [44].

Um modelo tridimensional da geometria das ripas de martensita foi criado baseado em uma sequência de fotos após polimentos consecutivos. Esta sequência de polimentos é mostrada nas figuras 22 a-c, onde as setas indicadas por A e B são as ripas de martensita após os polimentos. Na figura 22d é mostrado o modelo tridimensional da martensita em ripas [43].



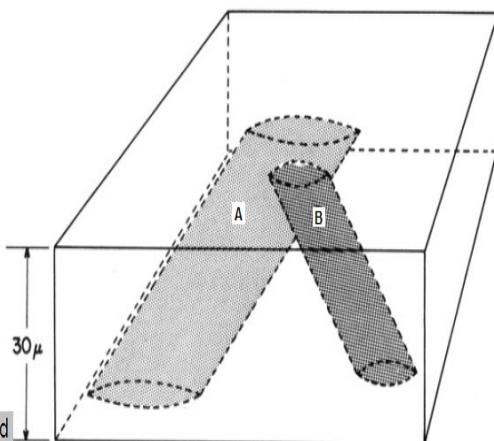
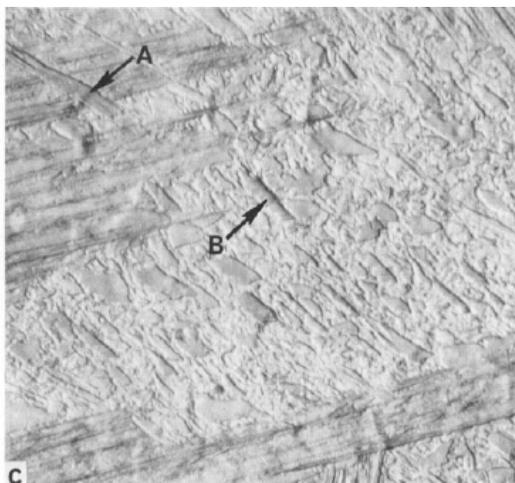


Figura 22: Sequência de fotos após polimentos consecutivos (a,b,c) e modelo tridimensional das ripas de martensita (d). [43].

2.6.4.2 Martensita em placas

A martensita em placas é observada principalmente em aços com alto teor de carbono. Elementos tais como níquel, nitrogênio, platina e manganês também favorecem a formação deste tipo de martensita. Por estar associada a elementos estabilizadores de austenita, que aumentam a tensão de cisalhamento para formação da martensita, geralmente é observada nesta microestrutura a presença de austenita retida.

Um exemplo da martensita em placas é mostrado na figura 23a. Sua geometria possui pontas afinadas, similar ao formato de uma agulha. Ao longo da seção transversal a martensita em placas pode apresentar muitas descontinuidades, conforme pode ser visto na figura 23b.

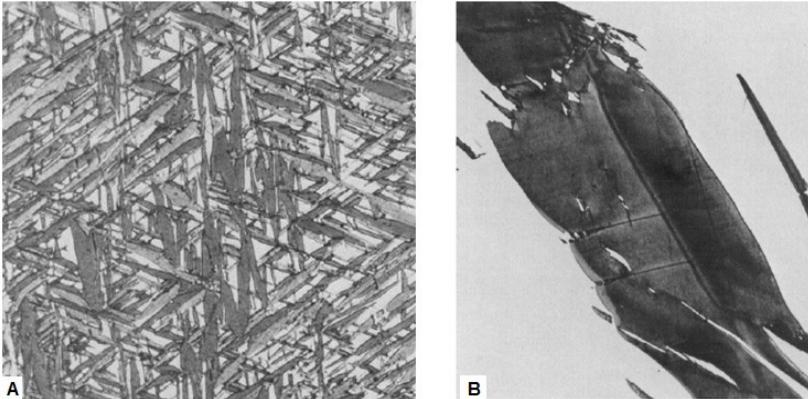


Figura 23: Martensita em placas encontrada em uma liga Fe-13.9 Mn. Aumento: 1000x. Fonte [44].

Foi observado em aços de alto carbono que as placas de martensita nucleiam a partir dos contornos de grão austeníticos e também nas próprias placas [44]. Isto é mostrado na sequência da figura 24 onde diversas placas de martensita nuclearam a partir da placa circulada na figura. Esta formação das placas de diferentes tamanhos e direções é uma das principais características da martensita em placas e ocorre devido aos impedimentos e nucleações impostas pelas primeiras placas formadas.

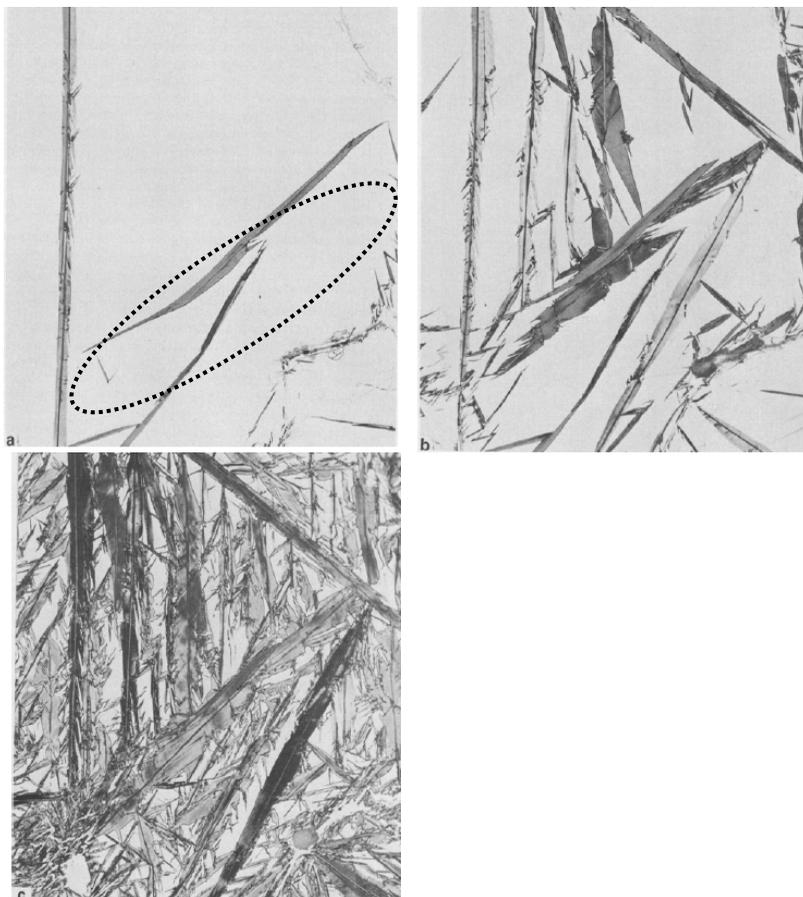


Figura 24: Nucleação da martensita em placas. Fonte [44].

As placas formadas neste tipo de martensita induzem deformações microestruturais decorrentes de tensões criadas no interior das placas. Isto pode ser observado nas figuras 25 a e b, onde a transformação martensítica ocasionou o abaulamento da austenita adjacente à placa formada, resultando em uma deformação superficial. Na figura 25 c é mostrado um esquema deste tipo de martensita e sua deformação superficial.

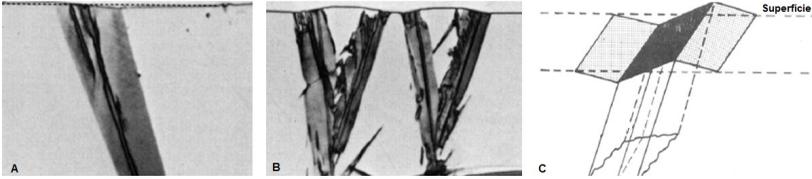


Figura 25: Deformação ocasionada pela formação da martensita em placas. Fonte [44].

2.6.4.3 Transição da martensita em ripas para placas

O teor de carbono afeta fortemente a morfologia das microestruturas martensíticas. A figura 26 relaciona os tipos de martensita com os teores de carbono para ligas ferro-carbono [43]. Este gráfico mostra que a martensita em ripas é formada em aços de baixo carbono e a martensita em placas é formada em aços de alto carbono. Nota-se que entre as extremidades do gráfico há uma região mista em que ambas as martensitas podem coexistir.

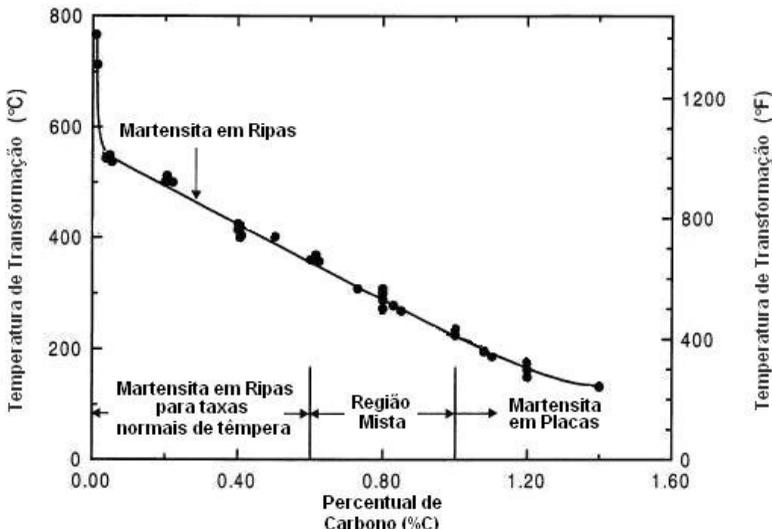


Figura 26: Temperatura de início da transformação martensítica e morfologia da martensita em função do teor de carbono para ligas Ferro-Carbono. Fonte [43].

2.6.5 Propriedades da martensita

Existe grande dificuldade em realizar uma análise quantitativa dos fatores que influenciam a resistência da martensita. Isto é devido principalmente ao fato de que ela não pode ser descrita por um único efeito, mas por uma combinação de vários fatores principais associados com um número adicional de efeitos menores [19].

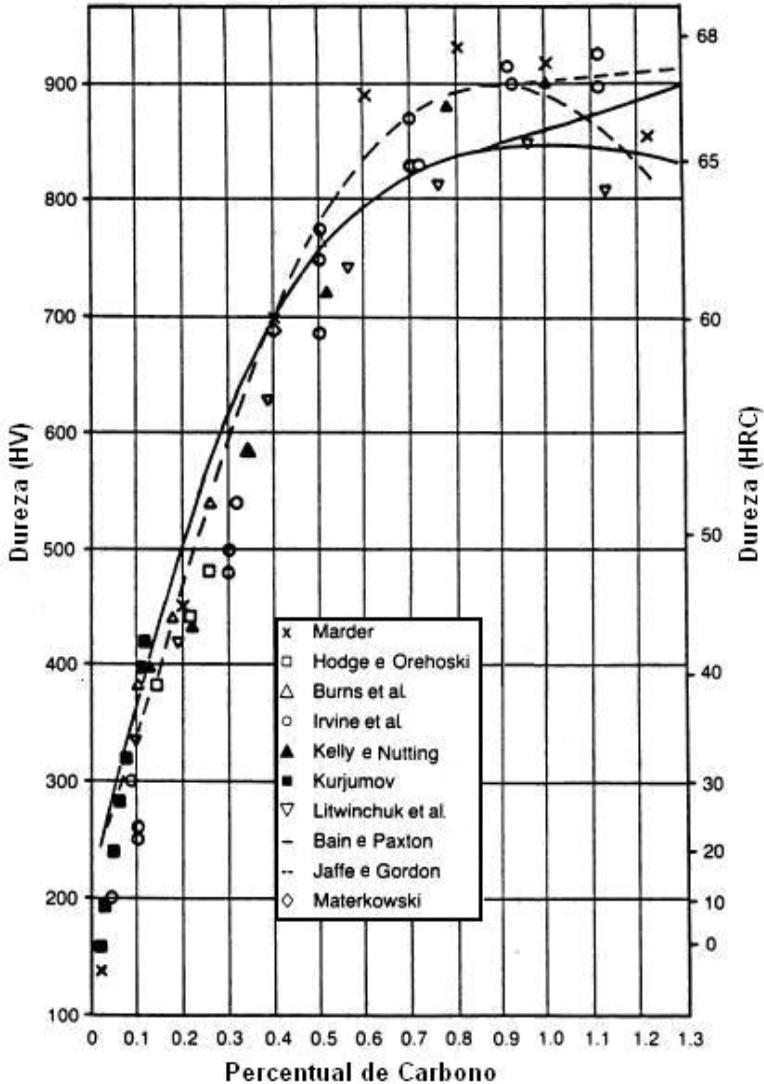
Os fatores que têm sido considerados como afetando a resistência e tenacidade da martensita são [19]:

- Solução sólida de elementos substitucionais e intersticiais;
- Segregação de carbono nas discordâncias;
- Densidade de discordâncias nas ripas de martensita de baixo carbono;
- Restrição ao movimento das discordâncias pelo contorno das maclas em martensita de alto carbono;
- Efeito do tamanho de grão austenítico;
- Presença de austenita retida;
- Tamanho, forma e distribuição das inclusões.

A segregação de carbono e a sua interação com as discordâncias aumentam sensivelmente a dureza e o limite de escoamento dos aços. Este endurecimento, quando ocasionado por elementos de liga substitucionais em solução sólida é pequeno, sendo da ordem de 10 a 100 vezes menor do que o do carbono em solução sólida [19]. Já o efeito da densidade de discordâncias na martensita de baixo carbono foi estimado ser da ordem de 150 a 300MPa [26].

O teor de carbono exerce grande influência na microdureza e nanodureza da martensita. Na figura 27 nota-se uma forte tendência de aumento de dureza em função do teor de carbono até aproximadamente 0,6% de carbono, quando então a curva começa a diminuir sua inclinação e depois a decrescer [43]. Esta diminuição da dureza está associada ao aumento da quantidade de austenita retida e também à formação de microtrincas nas placas de martensita, conforme mostrado na figura 28. Estas microtrincas são decorrentes de interações entre as placas de martensita e não são afetadas pelo meio de têmpera e nem pelo

tamanho de grão austenítico anterior [44], mas sim pelo aumento do teor de carbono.



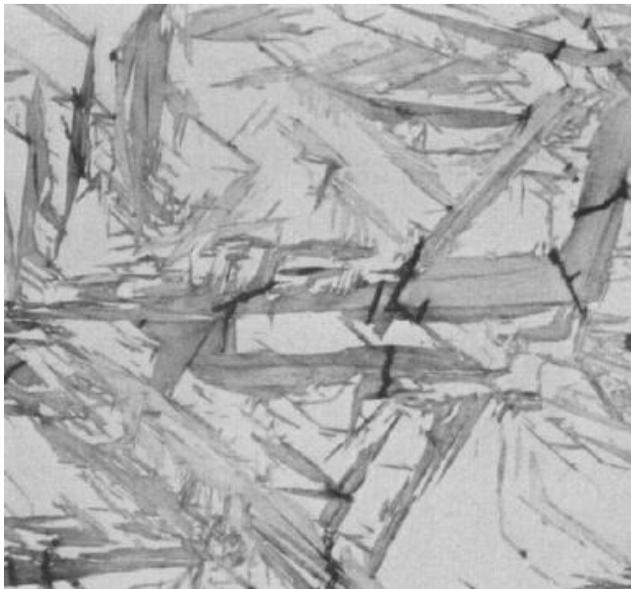


Figura 28: Martensita em placas com microtrincas. Aumento 500x. Fonte [44].

A resistência à fadiga da martensita também é um fator muito importante quando se considera a vida de componentes cementados e temperados tais como pinhões, coroas e engrenagens em geral submetidos à condições de fadiga.

Através de testes realizados em laboratório para verificar a influência de diversas variáveis metalúrgicas na resistência à fadiga de amostras cementadas e temperadas, foi mostrado que o tamanho de grão austenítico prévio da camada cementada é o fator mais importante no resultado de resistência à fadiga [45].

Este resultado é apresentado na figura 29, onde quanto maior o coeficiente de correlação (r), maior a influência na resistência à fadiga. Nota-se também, que além do tamanho de grão austenítico prévio da camada cementada, a tensão residual e o tamanho de grão austenítico prévio do núcleo são as outras variáveis que mais influenciam na resistência à fadiga.

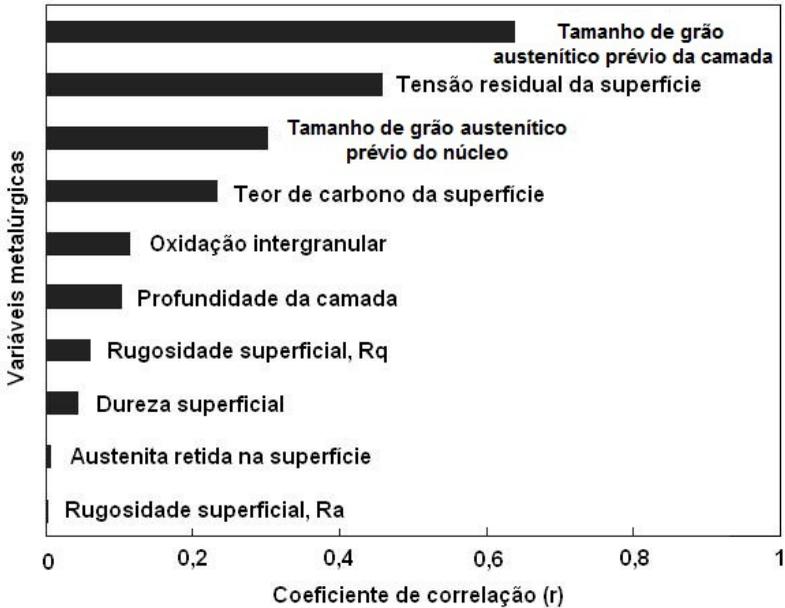


Figura 29: Principais variáveis que influenciam na resistência à fadiga. Adaptado de [45].

O aumento da resistência à fadiga é obtido com microestruturas que apresentam tamanhos de grãos austeníticos prévios pequenos. O menor tamanho de grão dificulta a propagação da trinca devido ao aumento dos desvios intergranulares que a mesma deve percorrer até a fratura da amostra.

A redução do tamanho de grão austenítico pode ser obtida pela formação de precipitados ou através de processos de re-têmperas, embora este último não seja o método mais econômico industrialmente. Titânio e nióbio são alguns formadores de precipitados que quando adequadamente dispersos na matriz ajudam a evitar o crescimento dos grãos austeníticos prévios.

O crescimento acentuado dos grãos austeníticos geralmente está associado a uma alta temperatura de austenitização que tende a dissolver os carbonetos finos que atuam como barreiras para a movimentação das discordâncias. Desta maneira, os grãos austeníticos prévios grosseiros diminuem a resistência mecânica e a tenacidade dos aços [46].

Em contrapartida, devido à maior dissolução de elementos de liga sob altas temperaturas de austenitização, maior tende a ser a temperabilidade para aços de grão austenítico grosseiro [47], porém esta não é uma prática adotada devido à redução das propriedades mecânicas [22].

O controle do tamanho de grão austenítico prévio de uma microestrutura martensítica também tem forte influência na tenacidade e limite de escoamento, como é mostrado na figura 30. Ela mostra a relação de Hall-Petch e foi feito com base nos resultados de vários autores para uma liga ferro-carbono temperada e revenida. Nota-se que quanto maior o número de grão ASTM, maior é o limite de escoamento [43].

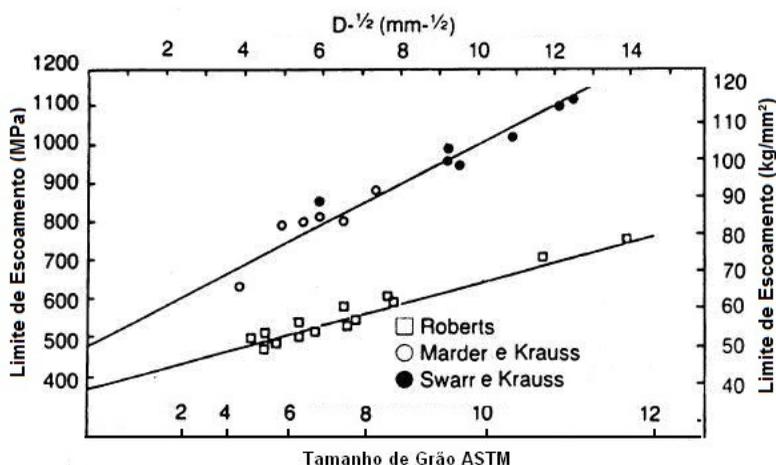


Figura 30: Variação do limite de escoamento em função do tamanho de grão ASTM para uma liga ferro-carbono (0,2%C). Fonte [43].

A equação de Hall Petch é dada pela seguinte relação:

$$\sigma_e = \sigma_0 + K_e d^{-1/2} \quad \text{Equação 28}$$

Onde:

σ_e → É o limite de escoamento

σ_0 → É a tensão de fricção do material

$K_e d^{-1/2}$ → K é uma constante do material e d é o diâmetro do grão austenítico prévio

3 METODOLOGIA

Os objetivos desta dissertação foram de estudar o efeito da composição química, da atmosfera cementante e dos ciclos termoquímicos nas microestruturas e microdurezas de três tipos de aços. As amostras foram usinadas, cementadas, temperadas e revenidas em diferentes condições e parâmetros de processo. Após a realização dos tratamentos as amostras foram analisadas por técnicas tradicionalmente utilizadas na indústria e seus resultados foram comparados entre si e com aqueles esperados pela teoria. A seguir serão apresentados os materiais e métodos empregados na preparação e análises das amostras.

3.1 MATERIAL UTILIZADO

Neste trabalho três aços foram submetidos ao processo de cementação e têmpera: SAE 10B22, DIN 16MnCr5 e SAE 1020. A composição química dos aços estudados, bem como a composição dada pelas normas é mostrada na tabela 2. A análise química foi realizada com um espectrômetro de emissão ótica.

Tabela 2: Composição química dos aços estudados:

	C	Mn	Si	P máx.	S máx.	Cr	B
SAE 10B22 Encontrado	0,18- 0,23 0,19	0,70- 1,00 0,76	0,15- 0,30 0,22	0,04 0,015	0,04 0,003		0,0005- 0,0030 0,0017
DIN 16MnCr5 Encontrado	0,14- 0,19 0,19	1,00- 1,30 1,19	0,15- 0,40 0,23	0,035 0,020	0,035 0,032	0,80- 1,10 1,07	
SAE 1020 Encontrado	0,18- 0,23 0,18	0,30- 0,60 0,46		0,04 0,011	0,04 0,011		

Os aços SAE 10B22 e DIN 16MnCr5 foram utilizados pois são comumente empregados na fabricação de componentes para a indústria automotiva. Estes aços são geralmente cementados, temperados e revenidos e aplicados em peças que requeiram boa tenacidade e resistência ao desgaste, tais como pinhões, coroas e eixos. Já o aço SAE 1020 foi utilizado por ser

um material básico, sem elementos de liga e que serviu como padrão de comparação para os demais aços.

3.2 PREPARAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS

As amostras foram obtidas a partir de barras de aço de 6 metros de comprimento. No caso dos aços SAE 10B22 e SAE 1020, o diâmetro da barra de onde as amostras foram retiradas foi de 34,0mm, e para o aço DIN 16MnCr5 o diâmetro da barra foi de 88,0mm. As barras encontravam-se na condição normalizada e as amostras foram previamente cortadas com o auxílio de uma serra fita até um comprimento/altura de 11mm. O diâmetro das amostras foi mantido o mesmo da barra. Após o corte, as amostras foram retificadas dos dois lados até atingir uma altura de 10,00mm, conforme mostrado na figura 31.

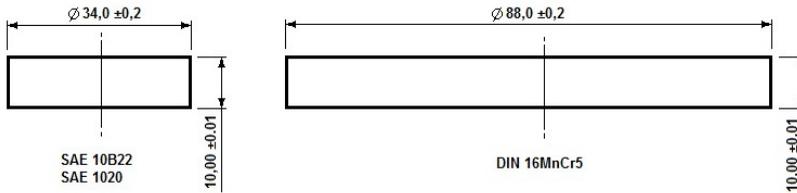


Figura 31: Dimensões finais das amostras.

O objetivo em manter a mesma altura, acabamento superficial e a planicidade das superfícies das amostras foi de evitar uma diferença na taxa de resfriamento durante a têmpera, evitar a presença de geometrias côncavas ou convexas que poderiam influenciar no teor de carbono e microdureza ao longo da camada cementada [18], e permitir uma cementação mais uniforme ao longo de toda a superfície das amostras.

3.3 CICLOS DE TRATAMENTO

As amostras foram submetidas a três ciclos de tratamentos termoquímicos e diferentes condições de revenimento. Os tratamentos termoquímicos foram realizados em forno tipo T7, do fabricante Combustol. A figura 32 a mostra o forno utilizado para todos os testes realizados. Este tipo de forno possui uma câmara de cementação e uma câmara de têmpera, conforme mostrado

esquemáticamente na figura 32 b. Após o processo de cementação a carga é empurrada para a câmara de têmpera e então submersa no tanque de óleo para que ocorra a têmpera dos componentes. Para o revenimento, também foi utilizado um forno do fabricante Combustol. Todos os revenimentos foram realizados no mesmo forno.

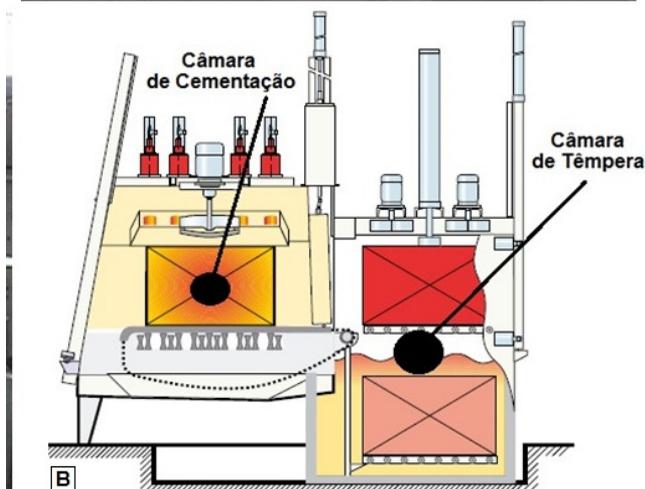


Figura 32: a) Forno de tratamento termoquímico utilizado no estudo. b) Esquema mostrando as câmaras de cementação e têmpera (adaptado de [04]).

Nos ciclos 1 e 2 a atmosfera foi à base de gás endotérmico, produzido através de um gerador de gases e transferido ao forno por tubulações com uma vazão de 9m³/h. No ciclo 3 a atmosfera foi à base de nitrogênio e metanol (nitrogênio comercial). O metanol (CH₃OH) e o nitrogênio (N₂) ficaram armazenados em tanques devidamente acondicionados e seguiram através de tubulações para um painel de controle localizado próximo ao forno de tratamento termoquímico. Neste painel os valores das vazões foram ajustados para 2,7 litros/hora para o metanol e 30m³/hora para o nitrogênio e depois seguiram para o interior do forno de tratamento termoquímico. Em todos os casos a atmosfera foi enriquecida com gás natural. A figura 33 mostra em vermelho e azul, respectivamente, os esquemas de fornecimento dos gases para a formação da atmosfera à base de nitrogênio comercial e à base de gás endotérmico.

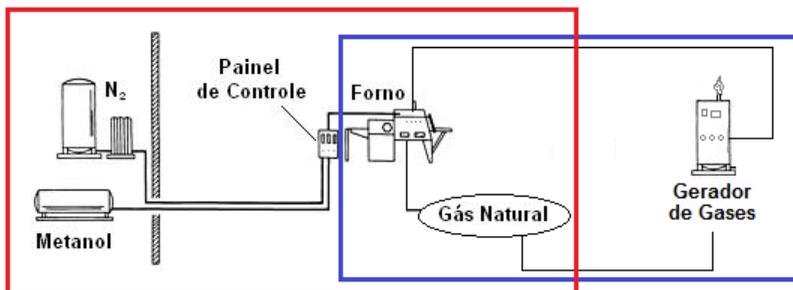


Figura 33: Esquema mostrando em vermelho e azul, respectivamente, os equipamentos utilizados para formação de atmosfera à base nitrogênio e metanol e à base de gás endotérmico

Um fluxograma dos tratamentos realizados é mostrado na figura 34. Todos os tratamentos foram divididos em dois patamares: o primeiro (P1) com temperatura de 920°C, e o segundo (P2), com temperatura de 880°C. Estas temperaturas são indicadas pelos fabricantes para as etapas de cementação e têmpera, respectivamente, e são comumente empregadas para os materiais elencados no estudo. Os percentuais de carbono e tempos foram selecionados de acordo com a espessura de camada cementada objetivada ao final do processo. O menor teor de carbono do segundo patamar foi utilizado para diminuir a presença de austenita retida na microestrutura do material.

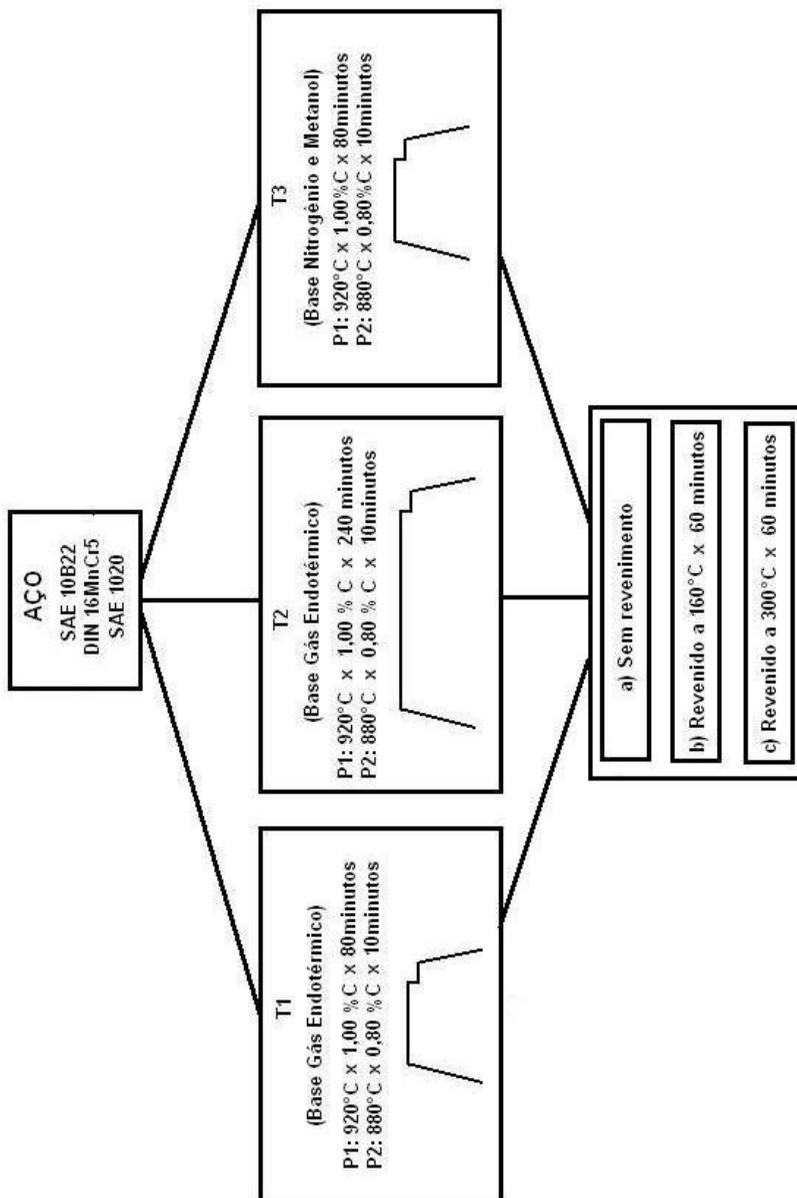


Figura 34: Fluxograma dos tratamentos propostos.

Onde:

T = Tratamento Termoquímico. P: Patamar de tratamento. %C: Percentual de carbono da atmosfera de cementação.

Uma descrição mais detalhada de cada tratamento é apresentada na sequência:

Tratamento 1:

A atmosfera base do ciclo/tratamento denominado T1 foi formada pelo gerador de gás endotérmico e enriquecida com o gás metano. O primeiro patamar (P1) deste ciclo foi ajustado para uma temperatura de 920°C, com percentual de carbono de 1,00%, durante 80 minutos. O segundo patamar (P2) foi ajustado para uma temperatura de 880°C, com 0,80% de carbono, durante 10 minutos. Após o término do segundo patamar a carga foi temperada em óleo a 60°C sob alta agitação durante 15 minutos. Este é um tipo de tratamento termoquímico relativamente curto e comumente utilizado para peças que requeiram espessura de camada cementada em torno de 0,45mm.

Tratamento 2:

A atmosfera base do ciclo/tratamento denominado T2 foi formada pelo gerador de gás endotérmico e enriquecida com o gás metano. O primeiro patamar (P1) deste ciclo foi ajustado para uma temperatura de 920°C, com percentual de carbono de 1,00%, durante 240 minutos. O segundo patamar (P2) foi ajustado para uma temperatura de 880°C, com 0,80% de carbono, durante 10 minutos. Após o término do segundo patamar a carga foi temperada em óleo a 60°C sob alta agitação durante 15 minutos. O tratamento 2 é normalmente empregado em componentes que requeiram grande resistência ao desgaste. A camada cementada para este tratamento fica em torno de 0,90mm.

Tratamento 3:

A atmosfera base do ciclo/tratamento denominado T3 foi formada por nitrogênio comercial e metanol e enriquecida com o gás metano. O primeiro patamar (P1) deste ciclo foi ajustado para uma temperatura de 920°C, com percentual de carbono de 1,00%, durante 80 minutos. O segundo patamar (P2) foi ajustado para uma temperatura de 880°C, com 0,80% de carbono, durante

10 minutos. Após o término do segundo patamar a carga foi temperada em óleo a 60°C sob alta agitação durante 15 minutos. A única diferença entre o tratamento 3 e o tratamento 1 foi o tipo de atmosfera de base. Enquanto, o tratamento 1 utilizou atmosfera à base de gás endotérmico, o tratamento 3 utilizou à base de nitrogênio e metanol.

Revenimento:

Após os ciclos termoquímicos de cementação e têmpera a amostras foram divididas em três grupos: Um dos grupos de amostras permaneceu na condição como temperado, isto é sem revenimento, e os outros dois grupos foram revenidos. O segundo grupo foi revenido a 160°C durante 1 hora e o terceiro grupo foi revenido a 300°C durante 1 hora.

A temperatura de revenimento de 160°C foi escolhida por ser uma temperatura de revenimento usual dos componentes fabricados com estes aços. Já a temperatura de 300°C foi escolhida pois, segundo a literatura [18], trata-se de um valor limite de revenimento para aços cementados e temperados. Isto é, acima deste valor, a dureza dos componentes fica muito prejudicada e por isto não é comum que esta temperatura de revenido seja ultrapassada. A condição sem revenimento, embora raramente aplicada para componentes cementados e temperados, serviu como forma de comparação e verificação da influência do revenimento na microdureza e microestrutura dos materiais.

Identificação das amostras:

As amostras foram identificadas de acordo com o número de tratamento, condição de revenimento e tipo de material. A tabela 3 exhibe estes números de identificação para as amostras utilizadas na análise de microestrutura e microdureza. Por exemplo, 1-SR-20 é a identificação da amostra do material SAE 1020, submetida ao tratamento 1, na condição sem revenimento (SR). Da mesma forma, a amostra 3-300-5 corresponde a amostra submetida ao tratamento 3, revenido a 300°C, confeccionada com o aço DIN16MnCr5.

Tabela 3: Identificação das amostras para análise de microestrutura e microdureza

Condição Tratamento	Sem Revenimento	Revenimento a 160 °C x 60 minutos	Revenimento a 300 °C x 60 minutos
T1	1-SR-20	1-160-20	1-300-20
	1-SR-22	1-160-22	1-300-22
	1-SR-5	1-160-5	1-300-5
T2	2-SR-20	2-160-20	2-300-20
	2-SR-22	2-160-22	2-300-22
	2-SR-5	2-160-5	2-300-5
T3	3-SR-20	3-160-20	3-300-20
	3-SR-22	3-160-22	3-300-22
	3-SR-5	3-160-5	3-300-5

3.4 ANÁLISE DA ATMOSFERA DE CEMENTAÇÃO

Para análise da atmosfera de cementação foram utilizadas duas sondas de carbono, um medidor de ponto de orvalho e um analisador de gases por infravermelho. As sondas foram instaladas uma em cada lateral do forno e os demais equipamentos ficaram posicionados ao lado do forno, conforme é mostrado na figura 35.

A análise da atmosfera por estes equipamentos foi realizada a cada 10 minutos. Outras informações tais como temperatura e pressão da câmara de cementação também foram registradas a cada análise da atmosfera.

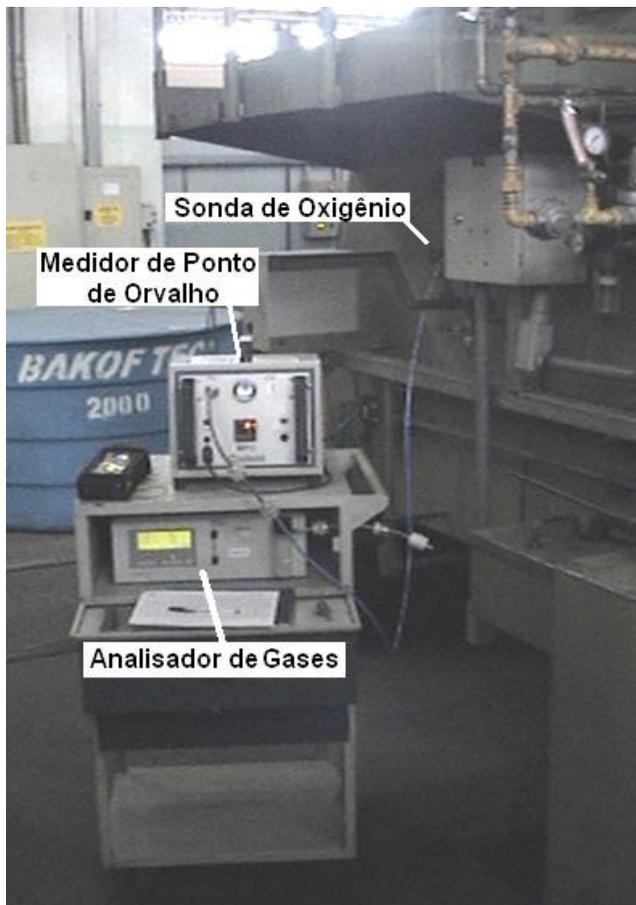


Figura 35: Equipamentos utilizados na análise da atmosfera: Medidor de ponto de orvalho, analisador de gases e sonda de carbono.

3.5 ANÁLISE DO TEOR DE CARBONO DA CAMADA CEMENTADA

Em um pré-teste foram comparados os resultados de medição do carbono através dos métodos de espectrometria e combustão. A análise por combustão para este pré-teste foi realizada na empresa Arcelor Mital. Para esta análise foram removidos cavacos de material em diferentes diâmetros das amostras. Os resultados obtidos por este método não foram

confiáveis, pois os teores de carbono superficiais ficaram em torno de 0,05%C, sendo que nem os materiais sem cementação tinham teores tão baixos de carbono. Como os resultados através da espectrometria foram mais confiáveis, este foi o método utilizado para todas as análises.

Para a avaliação do teor de carbono ao longo da camada cementada as amostras foram retificadas em diferentes alturas para remoção parcial (ou total) da camada. Para as amostras submetidas aos tratamentos 1 e 3, com tempo total de tratamento de 90 minutos foram selecionadas seis alturas para retificar e medir o teor de carbono. Para o tratamento 2, com tempo de 250 minutos, foram escolhidos sete pontos de medição. A tabela 4 mostra a profundidade de análise do teor de carbono a partir da superfície das amostras cementadas:

Tabela 4: Profundidades utilizadas para medição do teor de carbono nas camadas cementadas:

Profundidade da análise em mm a partir da superfície	0,00 (superfície)	0,10	0,30	0,50	0,80	1,10	1,50
--	-------------------	------	------	------	------	------	------

(Profundidade de 1,50mm foi utilizada somente para o segundo ciclo (T2) cujo tempo de exposição foi maior)

Para os tratamentos T1 e T2 os três aços foram analisados. Para o tratamento T3 apenas o material SAE10B22 foi utilizado para medição do teor de carbono.

Todas as amostras utilizadas para medição do teor de carbono foram na condição sem revenimento.

3.6 ANÁLISE DE MICRODUREZA

Para análise do perfil de microdureza foi utilizado um microdurômetro automático modelo Emcotest, como mostrado na figura 36a. Este microdurômetro realizou as indentações e medições automaticamente. Para as análises em questão foi utilizada uma carga de 10N (HV1) e penetrador com ponta de diamante, em forma de pirâmide, para medição de microdureza Vickers. As microdurezas foram medidas em intervalos de 0,10mm a partir da superfície da peça. Para que uma medida

não interferisse na outra as medições foram realizadas em zig-zag como mostrado na figura 36b.

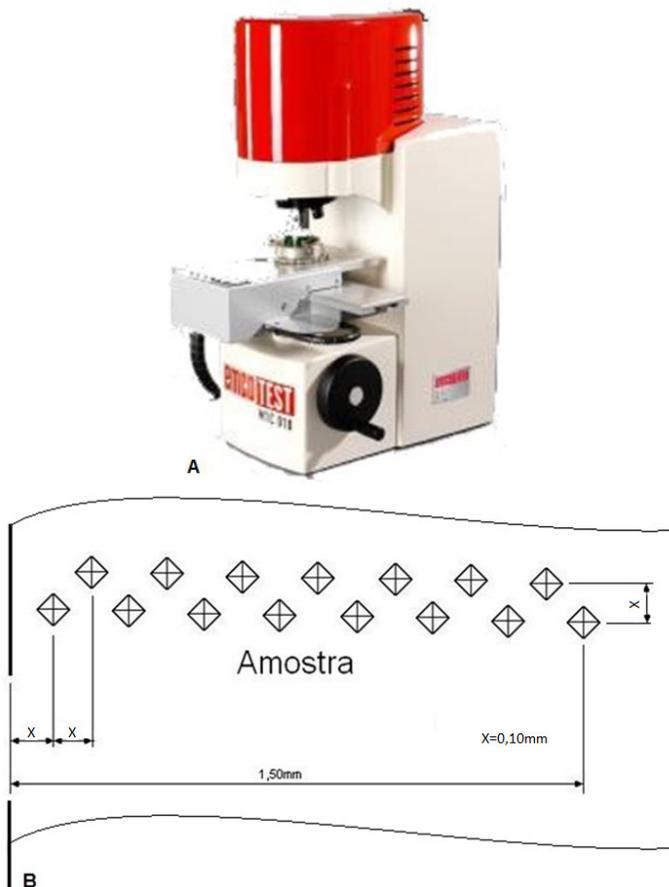


Figura 36: a) Microdurômetro Emcotest utilizado para medição de microdurezas, b) Pontos de medição a partir da superfície da amostra.

3.7 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

Para a análise das microestruturas, as amostras foram preparadas no laboratório metalográfico da empresa Zen S.A. através das técnicas metalográficas padrões conhecidas (cortar, embutir, lixar, polir e atacar). O polimento foi feito com Alumina 2% em água e o ataque para revelar as microestruturas foi

realizado com Nital 2%. As microestruturas foram observadas por microscopia ótica e em alguns casos por microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Para análise por MEV foram selecionadas as microestruturas das amostras que apresentaram as principais diferenças entre os materiais e ciclos de tratamentos termoquímicos. Na figura 37 é mostrado como as amostras foram retiradas, cortadas e embutidas para análise metalográfica e de microdureza.



Figura 37: Amostras cortadas e embutidas para análise metalográfica.

4 RESULTADOS

4.1 MICROESTRUTURAS

As principais microestruturas encontradas nas amostras serão mostradas na sequência de forma a explicar o comportamento da camada cementada e correlacioná-lo com a composição química e com o tipo de tratamento termoquímico. Os resultados de microdureza também serão avaliados e comentados.

4.1.1 Tratamento Termoquímico 1

Este tratamento foi realizado com atmosfera à base de gás endotérmico. A identificação das amostras deste tratamento é mostrada na tabela 5.

Tabela 5: Identificação das amostras do tratamento 1 (T1) para análise de microestrutura e microdureza.

Condição Tratamento	Aço	Sem Revenimento	Revenimento a 160 °C x 60 minutos	Revenimento a 300 °C x 60 minutos
T1	SAE 1020	1-SR-20	1-160-20	1-300-20
	SAE 10B22	1-SR-22	1-160-22	1-300-22
	DIN 16MnCr5	1-SR-5	1-160-5	1-300-5

Aço SAE 1020

A figura 38 mostra a microestrutura da camada cementada na condição sem revenimento para o aço SAE 1020. Pode-se notar a presença de martensita nas regiões mais claras, perlita nas regiões mais escuras do contorno de grão e também ferrita de Widmanstätten. Esta ferrita pode nuclear diretamente no contorno de grão austenítico ou a partir de grãos de ferrita já nucleados inicialmente no contorno de grão. As placas de ferrita que crescem neste caso não tem a mesma orientação cristalográfica que a ferrita inicialmente formada no contorno de grão [52].

No núcleo da mesma amostra, mostrado na figura 39, também foi possível observar perlita e ferrita.

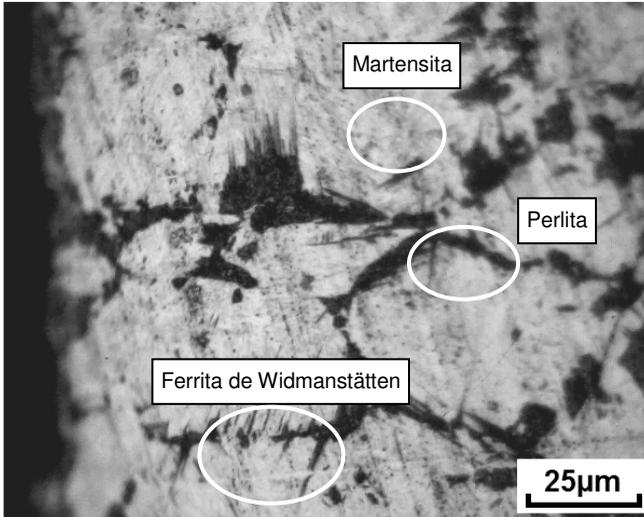


Figura 38: Microestrutura da camada cementada do aço SAE 1020. Presença de martensita, perlita e ferrita de Widmanstätten. Amostra 1-SR-20.

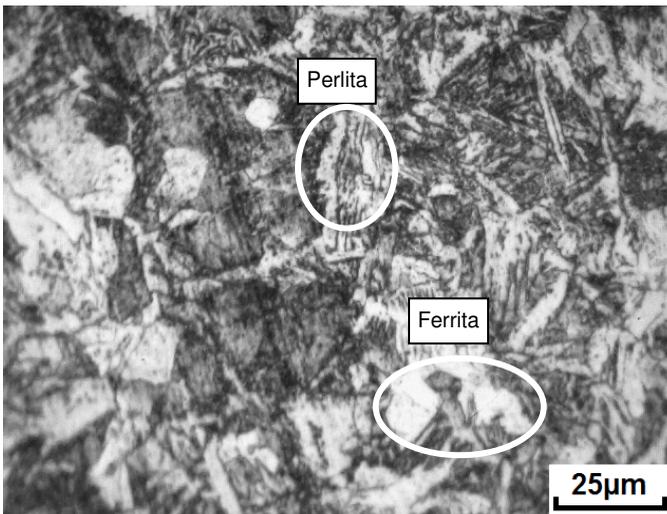


Figura 39: Microestrutura do núcleo do aço SAE 1020. Presença de perlita e ferrita. Amostra 1-SR-20.

A região com presença de martensita identificada na figura 38 foi ampliada e é mostrada na figura 40. Percebe-se uma

semelhança com a figura 23 onde foi mostrado um exemplo de martensita em placas. A microestrutura do núcleo também foi ampliada e é mostrada na figura 41. Nota-se ferrita e perlita.

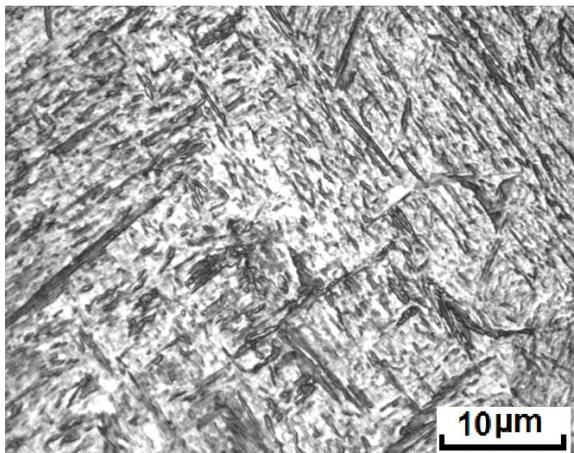


Figura 40: Ampliação da região martensítica encontrada na camada cementada do aço SAE 1020. Amostra 1-SR-20.

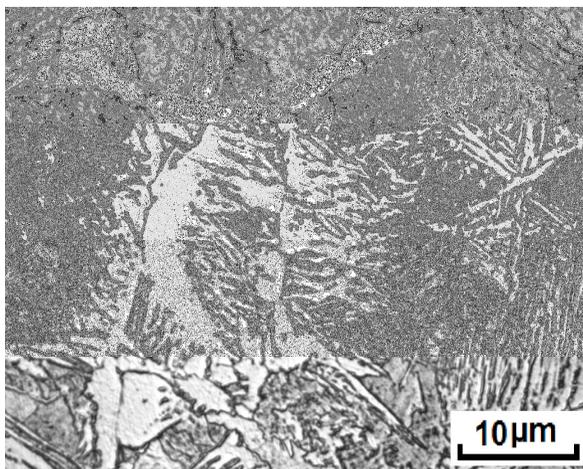


Figura 41: Núcleo da amostra 1-SR-20. Presença de ferrita e perlita.

Após revenimento a 160°C por uma hora não foi possível notar diferença na microestrutura da amostra 1-160-20 em

relação à amostra 1-SR-20 que não foi revenida. Porém, com o revenimento de 300 °C por uma hora, a camada cementada da amostra 1-300-20 apresentou microestrutura mais homogênea. O núcleo praticamente não sofreu alterações.

Aço DIN 16MnCr5

As microestruturas da camada e do núcleo da amostra 1-SR-5 do aço DIN 16MnCr5 na condição sem revenimento são mostradas nas figuras 42 e 43, respectivamente. Esta amostra apresentou martensita na camada cementada e uma pequena quantidade de austenita retida (aproximadamente 3%), até uma distância de aproximadamente 50µm a partir da superfície. O teor de austenita foi estimado através de comparação com um padrão visual de austenita retida. O núcleo da amostra na mesma condição apresentou martensita. É possível que a microestrutura do núcleo também tenha apresentado bainita, embora a distinção desta microestrutura na matriz martensítica seja mais difícil de ser constatada.

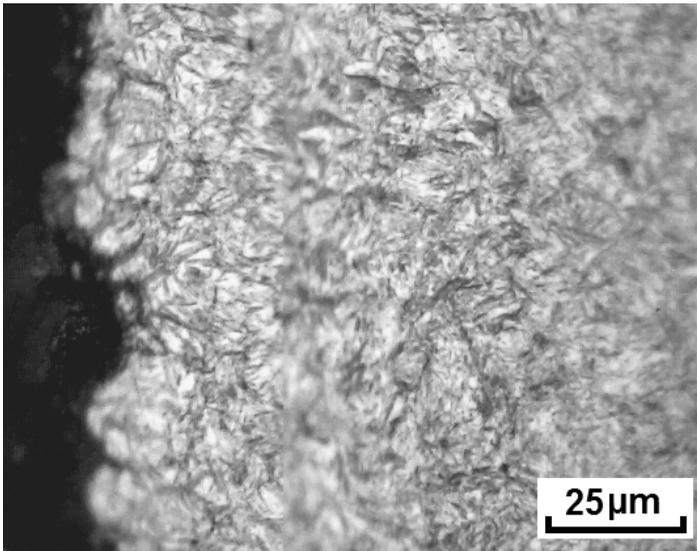


Figura 42: Microestrutura da camada cementada da amostra 1-SR-5. Presença de martensita e uma pequena quantidade de austenita retida.

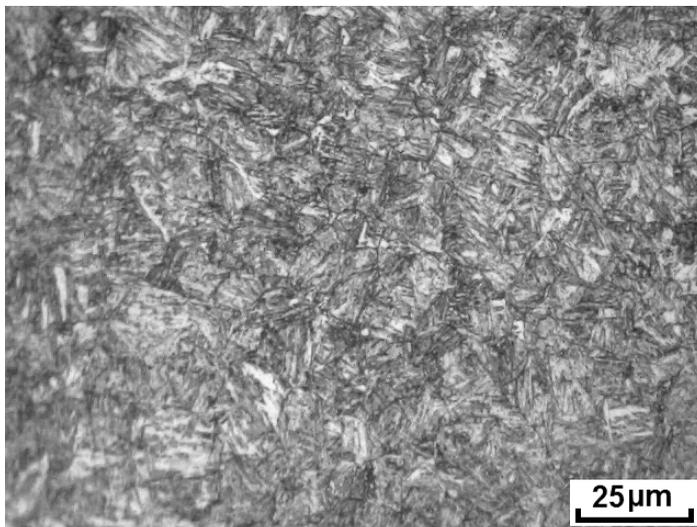


Figura 43: Microestrutura martensítica do núcleo do amostra 1-SR-5.

Com relação ao revenido de 160°C durante uma hora, não foi possível observar mudanças microestruturais na camada e no núcleo em comparação à condição sem revenimento. Já com o revenimento a 300°C por uma hora foi possível notar uma mudança na microestrutura da camada e do núcleo da amostra 1-300-5. Ocorreu uma mudança na morfologia da martensita devido à temperatura empregada e a pequena quantidade de austenita retida observada na condição sem revenimento foi transformada em martensita. Exemplos desta mudança microestrutural serão mostrados nas amostras do tratamento 2, onde resultados similares foram encontrados.

Aço SAE 10B22

A microestrutura do aço SAE 10B22 apresentou um comportamento diferente daquele mostrado para o aço DIN 16MnCr5. Na região do início da camada cementada, ligeiramente abaixo da superfície, notou-se a presença de microestruturas não martensíticas, circulado na figura 44.

Apesar deste tipo de microestrutura estar na maioria das vezes relacionado a problemas como descarbonetação ou oxidação interna, por exemplo, é provável que a causa deste

comportamento na camada cementada tenha sido outra: a precipitação de borocarbonetos.

Uma possível explicação para isto é de que o aumento do teor de carbono no início da camada cementada levou a uma redução do número de sítios disponíveis para a segregação do boro e então forçou os átomos de boro a migrarem para o interior da camada. Ao migrarem para o interior da camada cementada, a concentração ótima do boro foi ultrapassada e provavelmente ocorreu a formação de borocarbonetos $Fe_{23}(C,B)_6$ durante o resfriamento de têmpera, causando a redução da temperabilidade na região dos contornos de grão [53] e resultando em transformações não martensíticas nestes locais. O teor de carbono aproximado na região de microestrutura não martensítica foi de 0,77%C.

A possibilidade de algum problema durante a têmpera não foi considerada, pois o núcleo da amostra apresentou microestrutura martensítica, isenta de ferrita. A descarbonetação e a oxidação interna também não foram consideradas já que nos demais materiais não foi verificado esta microestrutura não martensítica na camada cementada e os aços foram tratados termoquimicamente ao mesmo tempo.

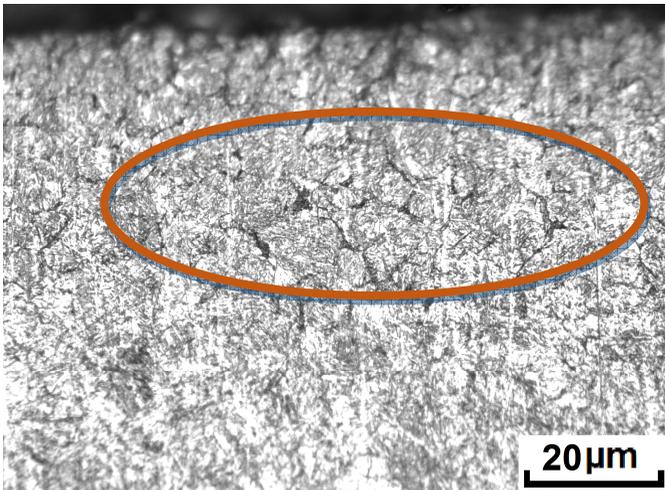


Figura 44: Camada cementada da amostra 1-SR-22, aço 10B22 sem revenimento. Microestrutura formada por martensita e regiões não martensíticas, circulas em laranja.

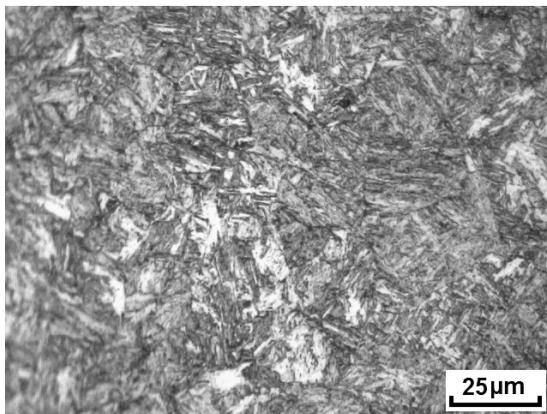


Figura 45: Microestrutura martensítica do núcleo da amostra do aço SAE 10B22 sem revenimento. Amostra 1-SR-22.

Ainda com relação à amostra 1-SR-22 (na condição sem revenimento), as figuras 46 e 47 mostram as microestruturas da camada cementada e do núcleo observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nota-se pouca diferença entre as figuras, principalmente com relação à martensita, que mesmo com teores de carbono diferentes, apresentou microestruturas com morfologia e tamanhos similares.

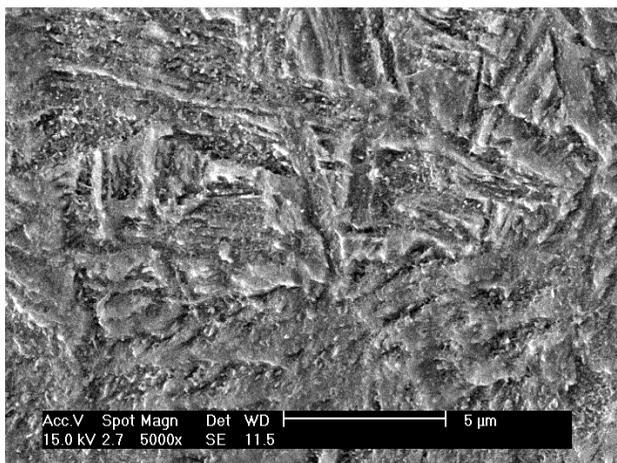


Figura 46: Microestrutura da camada cementada da amostra 1-SR-22. Presença de martensita.

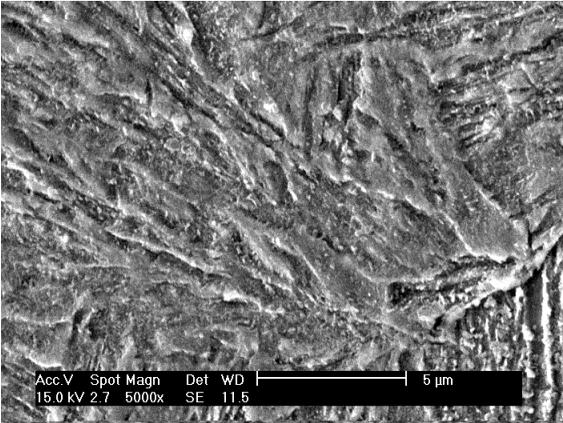


Figura 47: Microestrutura do núcleo da amostra 1-SR-22. Presença de martensita.

Com uma maior ampliação da camada cementada da amostra 1-SR-22, conforme é mostrado na figura 48, é possível notar ao longo da martensita não revenida partículas mais claras que parecem ser precipitados. Embora não tenha sido possível analisar a composição química destas partículas é possível que tenha ocorrido o auto-revenimento, onde durante o resfriamento de têmpera o carbono se difunde para regiões de mais baixa energia, como contornos de martensita e discordâncias, formando carbonetos ricos em ferro [34].

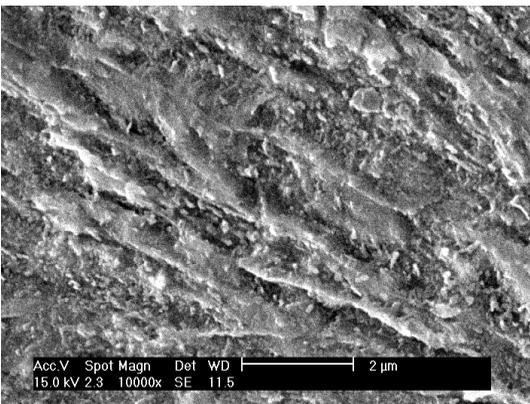


Figura 48: Microestrutura de martensita não revenida com possíveis carbonetos precipitados durante o auto-revenimento. Amostra 1-SR-22.

Após o revenimento a 160 °C durante 60 minutos, pouca diferença foi observada em relação às microestruturas das amostras na condição sem revenimento. Isto pode ser constatado nas figuras 49 e 50, onde nota-se praticamente a mesma microestrutura martensítica nas duas condições. Nestas figuras, devido ao ataque químico mais severo, não foi possível distinguir as microestruturas não martensíticas mostradas na figura 47.

Para aços com teores de carbono menores que 0,2% e submetidos a temperaturas de revenimento de até 200 °C, ocorre a segregação de carbono para os interstícios próximos às discordâncias e ripas de martensita. Isto, porém, não é perceptível através de microscopia ótica. Para teores de carbono acima de 0,2%, como é o caso da camada cementada, ocorre a precipitação de carbonetos ϵ [20].

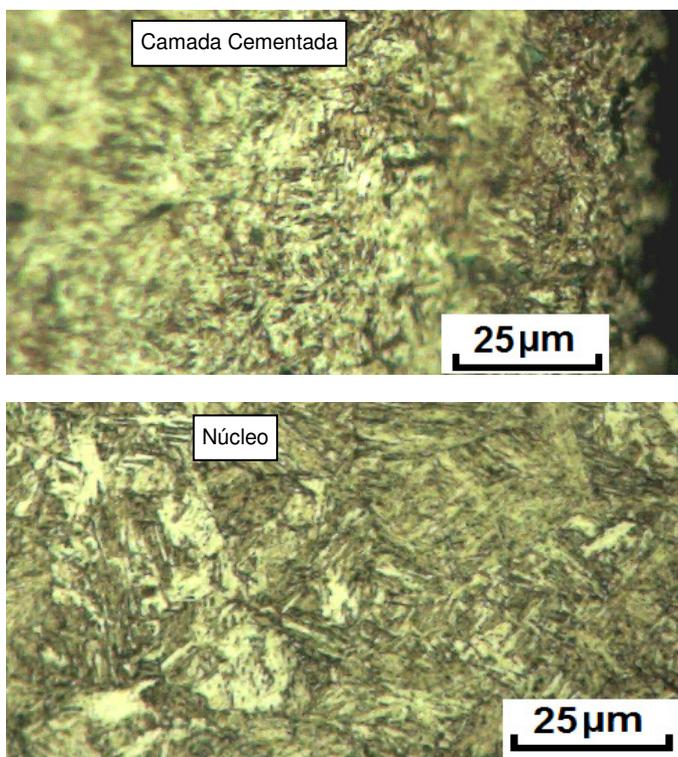


Figura 49: Camada e núcleo do aço 10B22 sem revenimento. Amostra 1-SR-22.

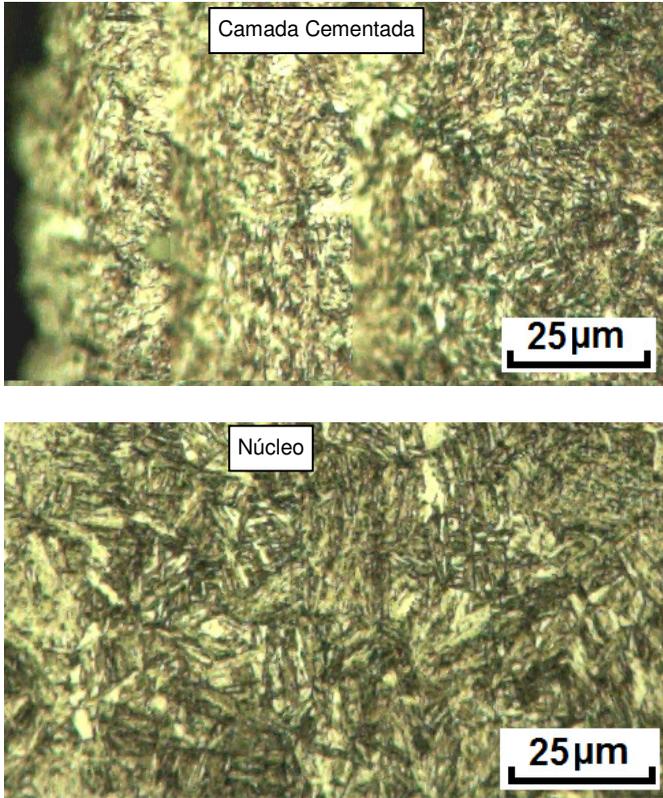


Figura 50: Camada e núcleo do aço 10B22 com revenimento de 160°C por 1 hora. Amostra 1-160-22.

Com o revenimento a 300°C por uma hora ocorreu um refinamento da microestrutura martensítica na camada e no núcleo, figuras 51 e 52. As regiões não martensíticas não puderam ser identificadas na camada cementada com este revenimento.

Não foi observada a presença de austenita retida na camada cementada para as amostras do aço SAE 10B22 submetidos ao tratamento 1.

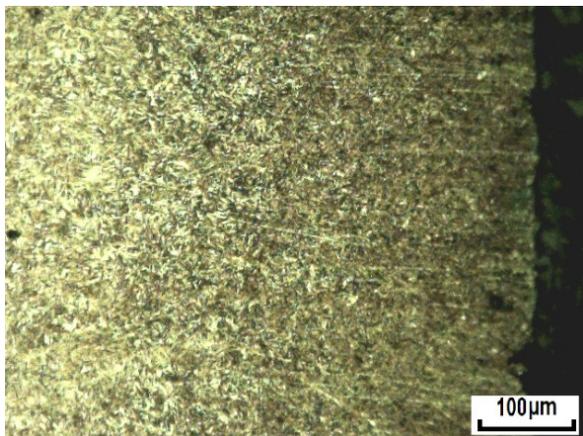


Figura 51: Amostra 1-300-22. Microestrutura com martensita refinada

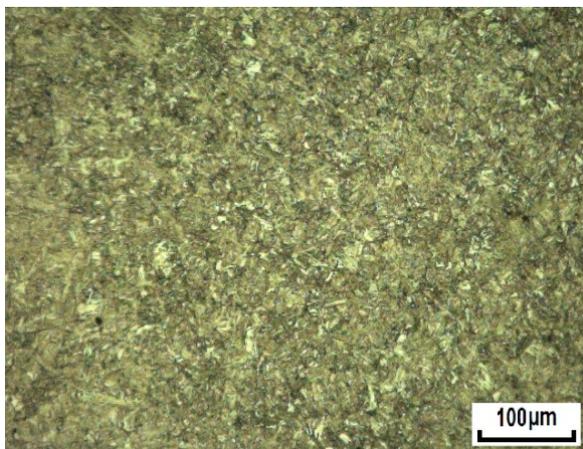


Figura 52: Camada e núcleo do aço 10B22 sem revenimento. Amostra 1-300-22. Presença de martensita refinada.

4.1.2 Tratamento Termoquímico 2

A diferença entre os tratamentos T1 e T2 está no maior tempo de cementação do segundo tratamento o que resulta em camadas cementadas maiores. Este ciclo geralmente é utilizado em componentes que requeiram aplicações que exigem maior

resistência ao desgaste. A identificação das amostras submetidas ao tratamento 2 pode ser visualizada na tabela 6.

Tabela 6: Identificação das amostras do tratamento 2 (T2) para análise de microestrutura e microdureza.

<u>Condição Tratamento</u>	Aço	Sem Revenimento	Revenimento a 160°C x 60 minutos	Revenimento a 300°C x 60 minutos
T2	SAE 1020	2-SR-20	2-160-20	2-300-20
	SAE 10B22	2-SR-22	2-160-22	2-300-22
	DIN 16MnCr5	2-SR-5)	2-160-5	2-300-5

Aço SAE 1020

Para o aço SAE 1020 a microestrutura da camada cementada na condição sem revenimento apresentou martensita e perlita, conforme mostrado na figura 53. A martensita pode ser observada com cor mais clara e a perlita é a região mais escura que aparece em maior quantidade à medida que se afasta da superfície da amostra. A camada cementada deste tratamento não apresentou austenita retida, mas apresentou maior quantidade de martensita em relação ao tratamento 1 devido ao maior teor de carbono da camada, conforme será mostrado posteriormente. A morfologia da martensita é mostrada nas figuras 54 e não apresenta características claras de martensita em placas, apesar do alto carbono. Na figura 55 é mostrada a microestrutura da camada da amostra 2-160-20, com revenimento a 160°C. Não foi observada diferença em relação à microestrutura sem revenimento.

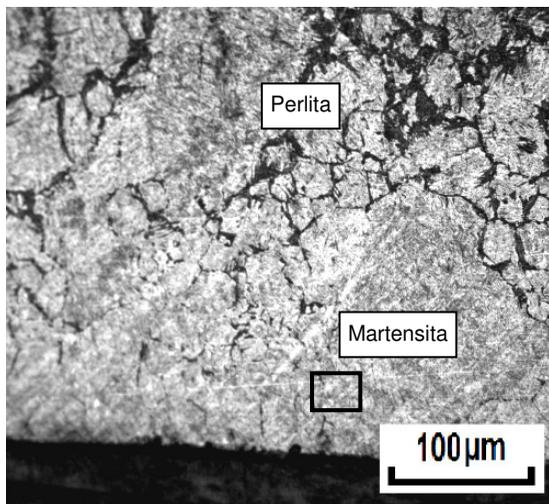


Figura 53: Camada cementada da amostra 2-SR-20. Presença de martensita e perlita.

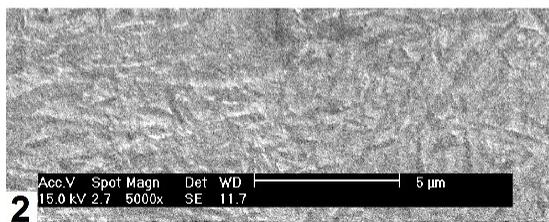
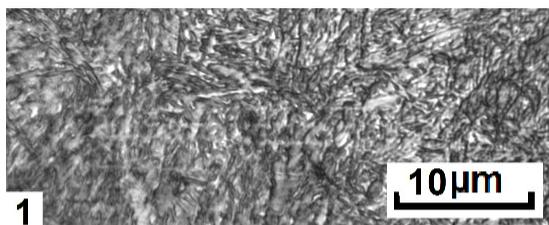


Figura 54: Morfologia da martensita camada cementada da amostra 2-SR-20.

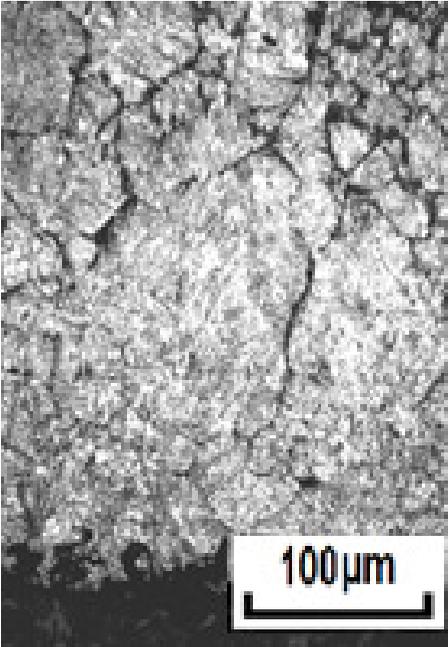


Figura 55: Camada cementada da amostra 2-160-20. Presença de martensita e perlita.

Na condição revenido a 300°C, percebe-se um refino da camada cementada e a perlita presente inicialmente praticamente não é mais observada. Isto ocorre devido a precipitação de carbonetos que escurecem as placas de martensita (quando observadas ao microscópio ótico) e tendem a mascarar as regiões de perlita [18]. As figuras 56 e 57 mostram as condições sem revenimento e com revenimento a 300°C por uma hora.

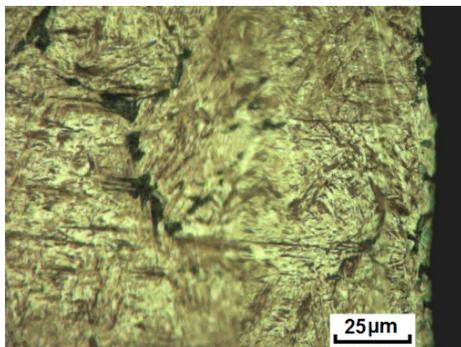


Figura 56: Camada cementada da amostra 2-SR-20. Presença de martensita e perlita na camada.

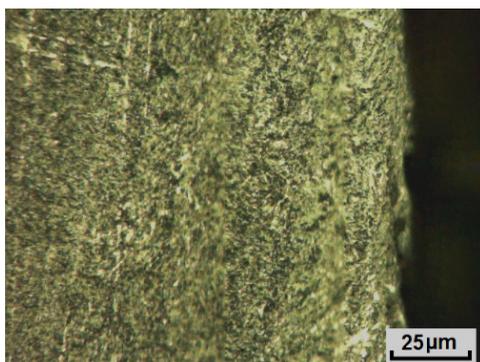


Figura 57: Camada cementada da amostra 2-300-20. Presença de martensita refinada.

No núcleo das amostras percebe-se a formação de outras microestruturas tais como perlita e ferrita, conforme é mostrado na figura 58 para a amostra 2-SR-20 na condição sem revenimento. Na figura 59 é mostrada a microestrutura do núcleo da amostra 2-300-20 revenida a 300 °C por uma hora. Não foi possível notar diferença significativa entre o núcleo das amostras mesmo com o revenimento de 300 °C. A provável razão é de que devido à microestrutura do núcleo ser formada basicamente por ferrita e perlita, o aquecimento até 300 °C praticamente não afetou a morfologia destes microconstituintes. Na figura 60 é mostrada a microestrutura do núcleo da amostra

sem revenimento obtida por MEV. Pode-se observar a predominância de ferrita (incluso a ferrita de Widmanstätten) e perlita na microestrutura.

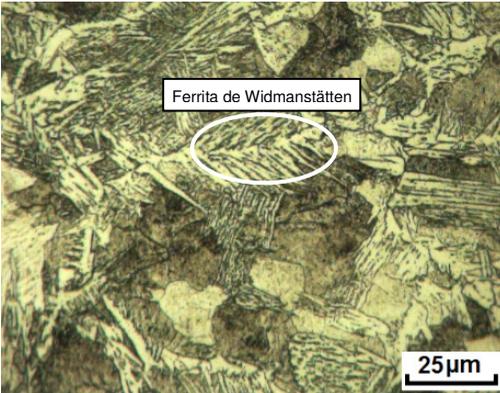


Figura 58: Núcleo da amostra 2-SR-20, sem revenimento. Presença de perlita, ferrita e ferrita de Widmanstätten no núcleo.

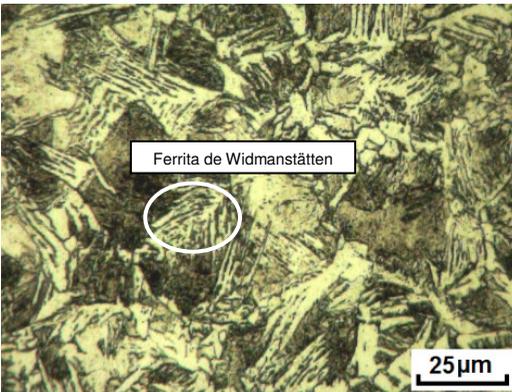


Figura 59: Núcleo da amostra 2-300-20, com revenimento a 300°C por uma hora. Presença de perlita, ferrita e ferrita de Widmanstätten no núcleo.

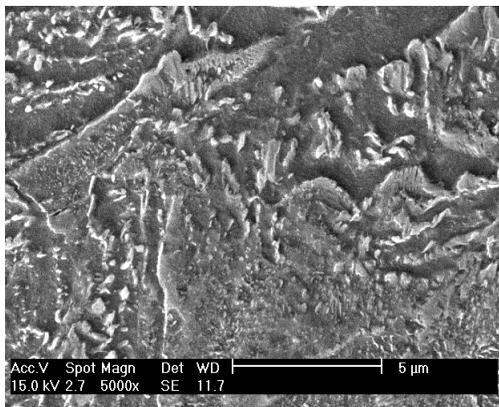


Figura 60: Núcleo da amostra 2-SR-20. Presença de perlita e ferrita.

Aço DIN 16MnCr5

A microestrutura da camada cementada da amostra 2-SR-5, figura 61, apresentou uma grande quantidade de austenita retida. Após o revenimento a 160 °C, a microestrutura resultante é mostrada na figura 62. Ela ainda apresentou grande presença de austenita retida (em torno de 15%) e martensita com morfologia similar à da martensita em placas. Através de microscopia ótica não foi possível observar nenhuma diferença microestrutural entre as condições sem revenimento e com revenimento a 160 °C. Entretanto, nesta faixa de temperatura de revenimento foi observado por outros autores [54], a formação de carbonetos metaestáveis tais como $\epsilon\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$.

Entretanto, com 300 °C de revenimento, ficou evidente pela figura 63 uma diferença entre as microestruturas. Nessa faixa de temperatura de revenimento (entre 200 °C e 350 °C aproximadamente) ocorre a decomposição da austenita retida, a segregação do carbono da martensita, e a formação da cementita [20]. Percebe-se que a austenita retida transformou-se em martensita e a martensita já existente teve uma alteração em sua morfologia devido também à perda de tetragonalidade.

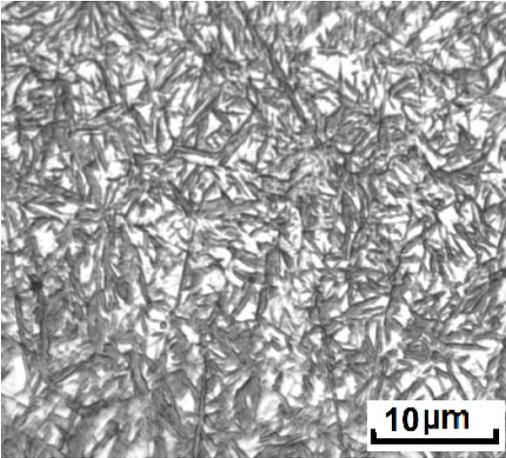


Figura 61: Camada cementada da amostra DIN 2-SR-5 na condição sem revenimento.

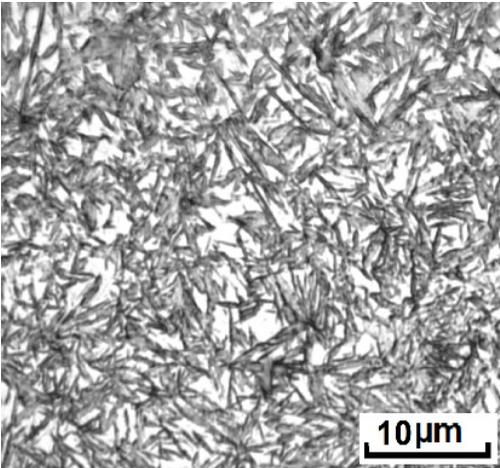


Figura 62: Camada cementada da amostra 2-160-5 revenida a 160°C por 1 hora.

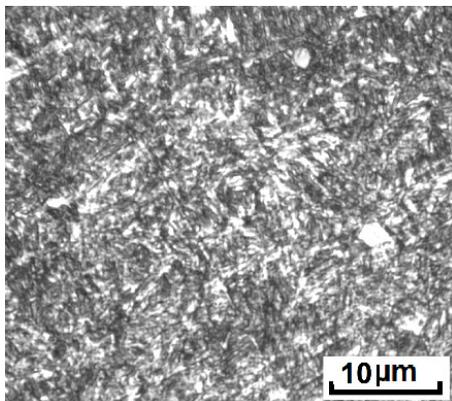


Figura 63: Camada cementada da amostra 2-300-5 revenida a 300 °C por 1 hora.

As microestruturas anteriores também foram observadas por MEV conforme é mostrado nas figuras 64 a 66. Nas duas primeiras figuras, as regiões mais claras se referem a austenita retida, enquanto que as placas de martensita são as regiões que apresentam uma coloração mais escura. Após o revenimento a 300 °C por 1 hora a microestrutura se altera e as placas de martensita já não são mais identificadas. As regiões claras, formadas por austenita retida deixam de existir e a microestrutura passa a ser formada por martensita com morfologia mais refinada devido à temperatura de revenimento mais elevada, figura 66.

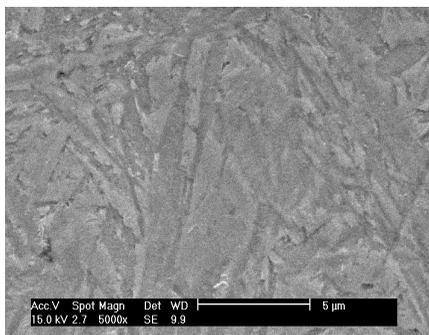


Figura 64: Camada cementada da amostra 2-SR-5 na condição sem revenimento.

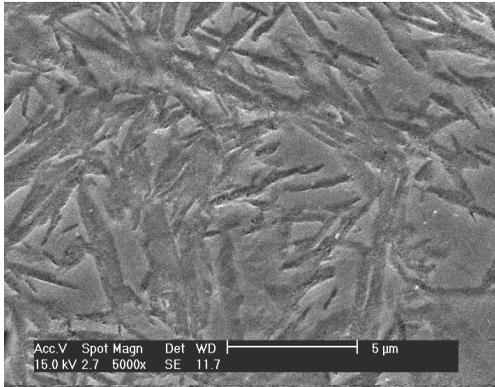


Figura 65: Camada cementada da amostra 2-160-5 revenida a 160 °C.

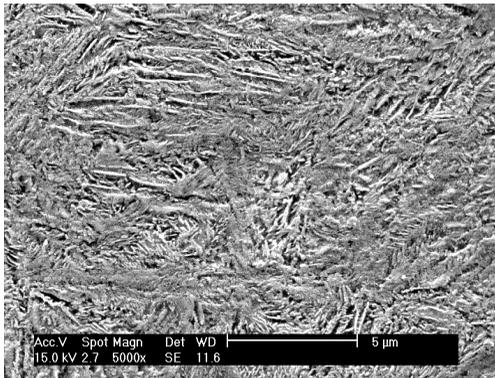


Figura 66: Camada cementada da amostra 2-300-5 revenida a 300 °C.

As microestruturas do núcleo das amostras 2-SR-5 / 2-160-5 / 2-300-5 também foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e são mostradas nas figuras 67 a 69. Para as amostras nas condições sem revenimento e com revenimento a 160 °C as microestruturas apresentaram martensita em ripas. Para a microestrutura da amostra revenida a 300 °C as ripas de martensita do núcleo já não são mais tão facilmente observadas em função da alta temperatura de revenimento.

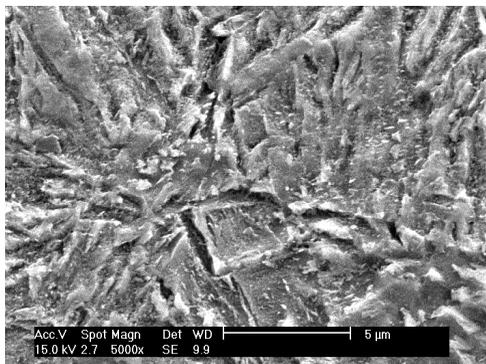


Figura 67: Núcleo de amostra 2-SR-5 na condição sem revenimento.

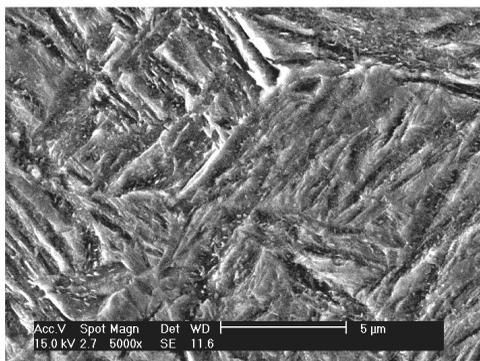


Figura 68: Núcleo de amostra 2-160-5 revenida a 160°C.

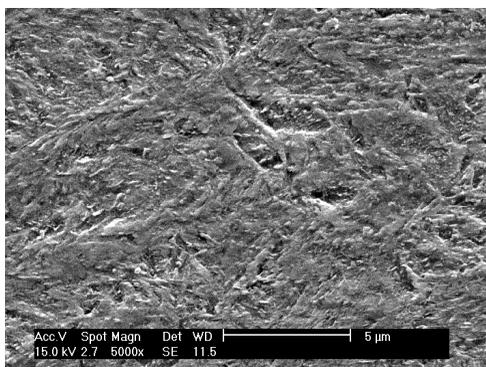


Figura 69: Núcleo de amostra 2-300-5 revenida a 300°C.

Aço SAE 10B22

As amostras do aço SAE 10B22 na condição sem revenimento e com revenimento a 160°C por uma hora (amostras 2-SR-22 e 2-160-22) apresentaram pequena quantidade de austenita retida (em torno de 5%), martensita e microestruturas não martensíticas ao longo da camada cementada. Estas últimas, foram similares àquelas observadas no tratamento 1 e sua formação parece ter ocorrido no contorno de grão austenítico prévio. A diferença é que no tratamento 2 esta microestrutura não martensítica foi encontrada mais para o interior da camada cementada, a uma distância entre aproximadamente 100µm e 200µm a partir da superfície, conforme é mostrado na figura 70, e não logo no início da camada, como ocorreu no tratamento 1. Este tipo de microestrutura não foi observado para os outros materiais estudados. Na figura 71 é mostrado com maior aumento a microestrutura não martensítica.

O fato desta microestrutura não martensítica ser observada após o início da camada cementada reforça novamente a possibilidade dela ter sido ocasionada pela precipitação de borocarbonetos e não por oxidação interna ou descarbonetação. Se este fosse o caso, os indícios de descarbonetação ou oxidação interna estariam mais aparentes no início da camada cementada, principalmente para este tratamento que foi mais prolongado. O teor de carbono desta região com presença de microestruturas não martensíticas ficou entre 0,75%C (valor a 0,10mm de profundidade) e 0,70%C (valor estimado a 0,20mm de profundidade). Para os tratamentos 1 e 3, o teor de carbono na região de aparecimento destas microestruturas ficou entre os teores de carbono superficial e a 0,10mm de profundidade. Para o tratamento 1 estes valores foram de 0,77%C e 0,61%C e para o tratamento 3 estes valores foram de 0,81%C e 0,67%C, para a superfície e a 0,10mm de profundidade, respectivamente.

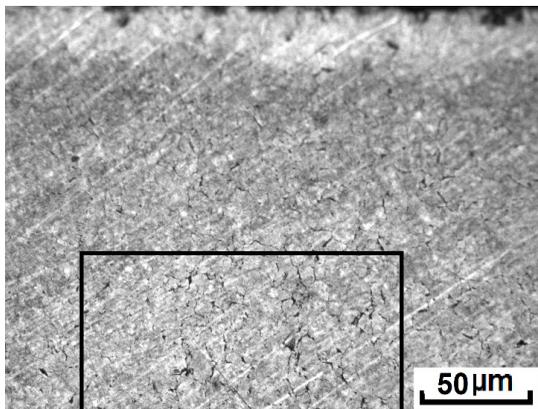


Figura 70: Camada cementada da amostra 2-SR-22. Microestrutura formada por martensita, microestruturas não martensíticas (regiões escuras circuladas) e aproximadamente 5% de austenita retida.

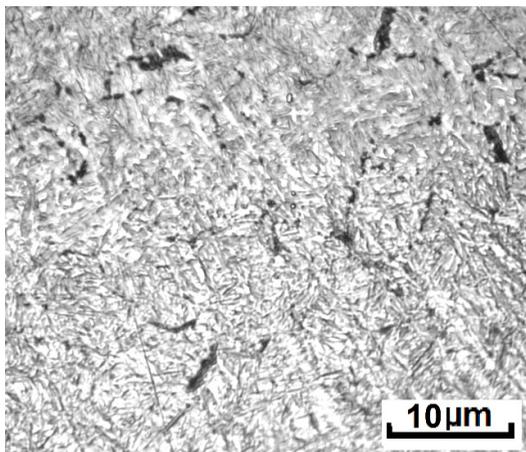


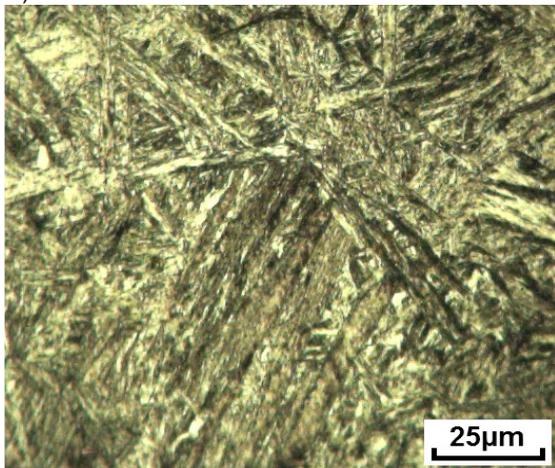
Figura 71: Microestruturas não martensíticas da camada cementada da amostra 2-SR-22 na condição sem revenimento.

Esta microestrutura muitas vezes não é perceptível durante a análise por microscopia ótica, pois a intensidade do ataque químico aplicado para a revelação da microestrutura pode mascarar o resultado. Dependendo do seu tamanho, esta transformação não martensítica pode também passar

despercebida pelo teste de dureza. Contudo, em alguns casos, a diferença microestrutural é tão significativa que resulta em valores de microdureza mais baixos que o esperado, podendo ocasionar uma diminuição da vida dos componentes.

Outro fato interessante que ocorreu foi com relação à microestrutura do núcleo da amostra 2-SR-22. Ao compará-la com a microestrutura do tratamento 1, nota-se que ocorreu um crescimento das ripas de martensita, como é mostrado na figura 72a e b. Percebe-se em a) a formação de martensita grosseira (tratamento 2) com ripas de tamanhos muito maiores do que no caso do tratamento 1, b). Este aumento do tamanho das ripas de martensita está associado a um maior tamanho de grão austenítico prévio ocasionado pelo maior período de exposição à temperatura elevada.

A)



B)

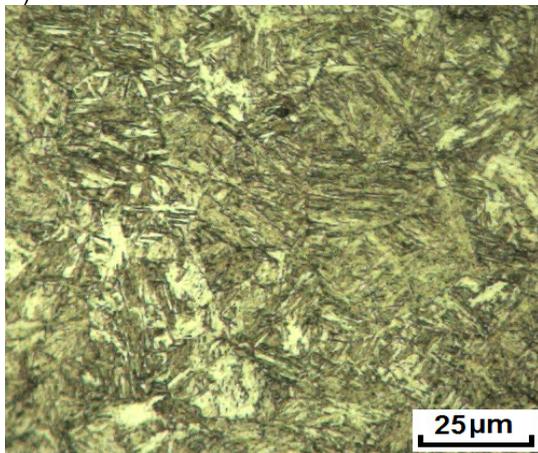


Figura 72: a) Microestrutura do núcleo da amostra 2-SR-22 submetida ao tratamento 2 na condição sem revenimento. Presença de martensita grosseira. b) Microestutura do núcleo da amostra 1-SR-22 submetida ao tratamento 1 na condição sem revenimento. Presença de martensita.

Após o revenimento a 300 °C por uma hora, toda a austenita retida presente foi transformada em martensita e as microestruturas não martensíticas não foram mais observadas na camada cementada pelo mesmo motivo já descrito anteriormente, isto é, a precipitação de carbonetos escurece as placas de martensita (quando observadas ao microscópio ótico) e tende a mascarar as regiões não martensíticas [18]. A figura 73 mostra a microestrutura da amostra 2-300-22 após o revenimento de 300 °C.

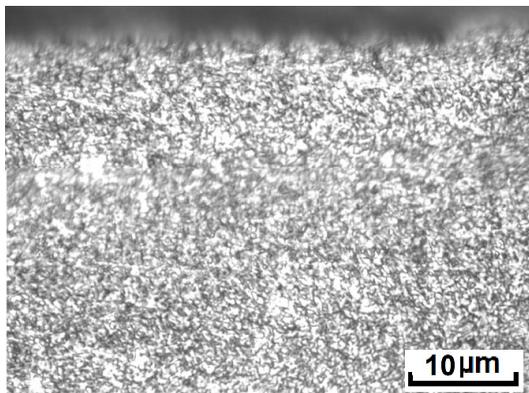


Figura 73: Camada cementada da amostra 2-300-22 revenida a 300°C por uma hora. Presença de martensita revenida.

4.1.3 Tratamento Termoquímico 3

Este tratamento foi realizado com atmosfera à base de nitrogênio e metanol. Esta foi a única diferença em termos de processo em relação ao tratamento 1. Em ambos os tratamentos a atmosfera foi enriquecida com gás metano. A tabela 7 identifica as amostras submetidas ao tratamento 3.

Tabela 7: Identificação das amostras do tratamento 3 (T3) para análise da microestrutura e microdureza.

Condição Tratamento	Aço	Sem Revenimento	Revenimento a 160°C x 60 minutos	Revenimento a 300°C x 60 minutos
T3	SAE 1020	3-SR-20	3-160-20	3-300-20
	SAE 10B22	3-SR-22	3-160-22	3-300-22
	DIN 16MnCr5	3-SR-5	3-160-5	3-300-5

Aço SAE 1020

Os resultados das microestruturas obtidas no tratamento 3 foram muito similares aos resultados obtidos no tratamento 1. A camada cementada apresentou martensita e perlita para as condições sem revenimento e com revenimento a 160°C, figuras 74 e 75 respectivamente. Com revenimento a 300°C a perlita não foi mais observada na camada pelos mesmos motivos descritos

no tratamento 2, resultando em uma microestrutura mais homogênea constituída por martensita revenida, figura 76.

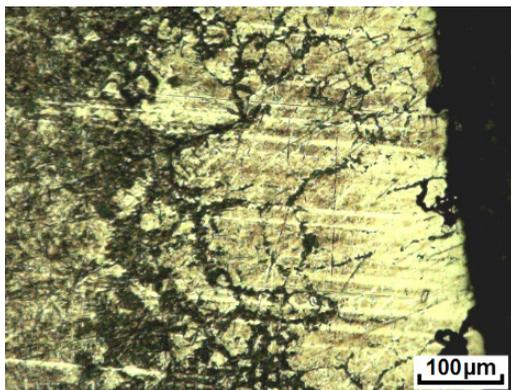


Figura 74: Camada cementada da amostra 3-SR-20. Presença de martensita e perlita na camada.

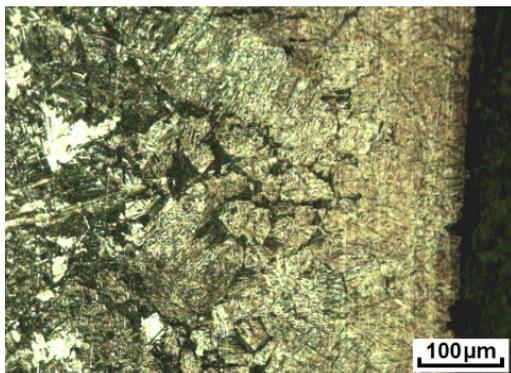


Figura 75: Camada cementada da amostra 3-160-20. Presença de martensita e perlita na camada.

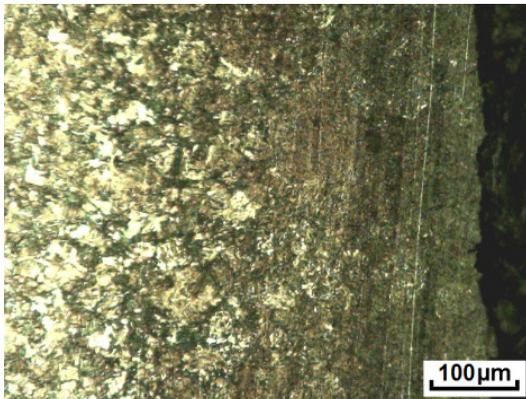


Figura 76: Camada cementada da amostra 3-300-20. Presença de martensita revenida.

Aço DIN 16MnCr5

Para o tratamento 3 os resultados obtidos também foram muito similares aos do tratamento 1. A camada apresentou martensita e aproximadamente 3% de austenita retida nas condições sem revenimento (figura 77) e com revenimento a 160°C por uma hora. No núcleo a microestrutura predominante foi a martensita, como é mostrado na figura 78.

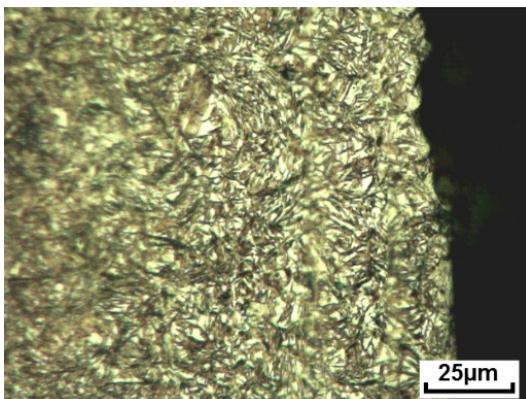


Figura 77: Amostra 3-SR-5. Camada com presença de martensita.

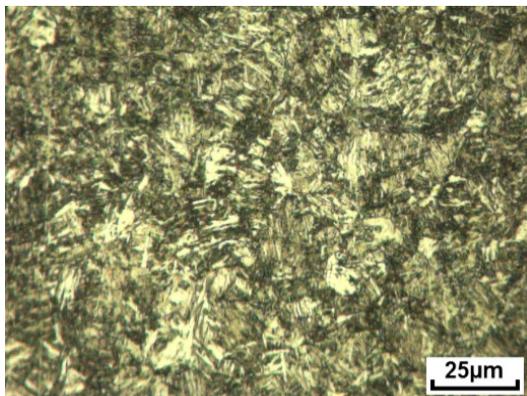


Figura 78: Amostra 3-SR-5. Núcleo com presença de martensita.

Com o revenimento a 300°C por uma hora a pequena quantidade de austenita retida foi transformada em martensita. O revenimento nesta temperatura também refinou a martensita.

Aço SAE 10B22

Da mesma forma que ocorreu para os tratamentos 1 e 2, também foi possível visualizar microestruturas não martensíticas no interior da camada cementada das amostras submetidas ao tratamento 3 (amostras 3-SR-22 e 3-160-22). A provável causa é a mesma relatada nos casos anteriores para este material, ou seja, uma precipitação de borocarbonetos devido ao excesso de átomos de boro que foram deslocados pelos átomos de carbono em função do processo de difusão.

As figuras 79 e 80 mostram por microscopia ótica e MEV, respectivamente, as microestruturas da camada cementada da amostra 3-SR-5 na condição sem revenimento. As regiões mais escuras e circuladas em ambas as figuras, são constituídas por microestruturas não martensíticas, possivelmente originadas pela formação de borocarbonetos. Na figura 80, percebe-se também a morfologia em placas da martensita.

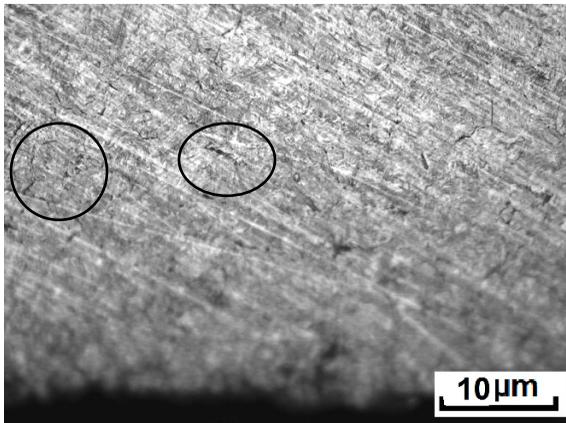


Figura 79: Camada cementada da amostra 3-SR-22. Presença de martensita e regiões não martensíticas.

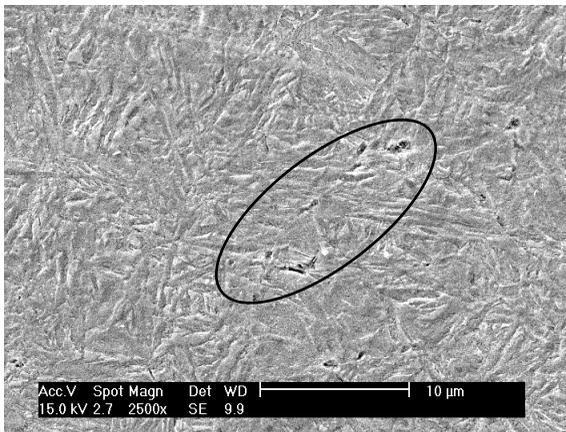


Figura 80: Regiões não martensíticas da amostra 3-SR-22.

Não foi observada diferença entre as microestruturas das amostras nas condições sem revenimento e com revenimento a 160°C por uma hora. O revenimento a 300°C por uma hora alterou a morfologia da microestrutura martensítica da mesma maneira que nos tratamentos 1 e 2, refinando a microestrutura e deixando-a mais homogênea, figura 81.

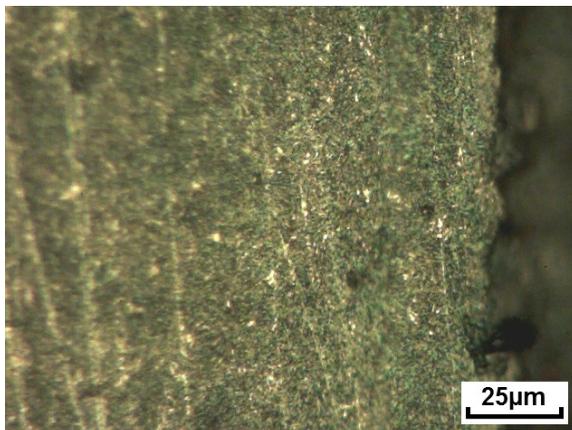


Figura 81: Aço SAE 10B22 com revenimento a 300°C. Camada cementada com martensita refinada. Amostra 3-300-22.

Embora tenha sido utilizada no tratamento 3 uma atmosfera à base de nitrogênio e metanol, que é uma atmosfera mais “limpa”, não foi observado efeito na microestrutura. Além disso, o fato de mesmo para o tratamento 3 a microestrutura ter apresentado regiões não martensíticas no interior da camada, ajuda a confirmar que a microestrutura encontrada não está relacionada com oxidação interna ou decarbonetação.

4.2 MICRODUREZA E PERCENTUAL DE CARBONO DA CAMADA CEMENTADA

Os resultados de microdureza e percentual de carbono ao longo da camada cementada das amostras foram plotados em diversos gráficos com os quais se buscou entender melhor e comparar os seguintes pontos:

- Diferença entre os materiais submetidos aos mesmos ciclos de tratamento termoquímico e processos de revenimento;
- Efeito do revenimento na microdureza;
- Comparação entre as atmosferas à base de gás endotérmico e nitrogênio e metanol;

- Comparação dos teores de carbono obtidos através de diferentes métodos.

4.2.1 Diferença entre os materiais submetidos aos mesmos ciclos de tratamento termoquímico e processos de revenimento

Tratamento 1

Para o tratamento 1, os maiores valores iniciais de microdureza foram obtidos para o aço DIN 16MnCr5. Para este aço, segundo a literatura [18], a microdureza superficial será maximizada para teores de carbono entre 0,53%C e 0,87%C, tendo em torno de 0,73%C a obtenção do pico de microdureza. No tratamento 1, o teor superficial de carbono da camada do aço DIN 16MnCr5 foi de 0,81%C. Associado a este percentual, a composição química com maior teor de elementos de liga também ajudou a proporcionar os maiores valores iniciais de microdureza para este material.

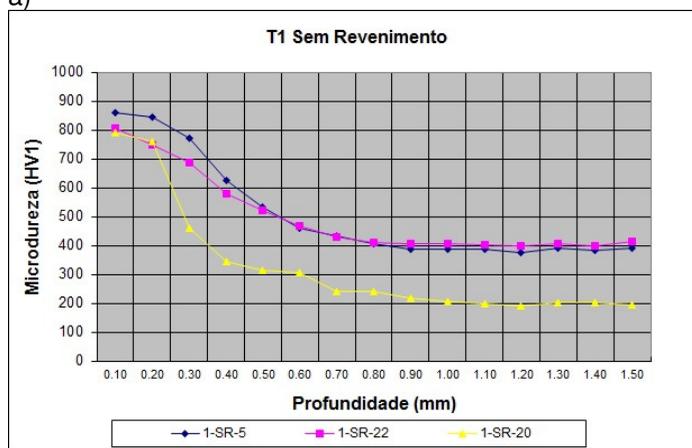
Embora, este aço tenha apresentado uma pequena quantidade de austenita retida no início da camada, este efeito não foi observado na curva de microdureza já que o primeiro ponto de medição foi a 0,10mm a partir da superfície, e a austenita retida presente estendeu-se até aproximadamente 0,05mm (50 μ m). O segundo valor mais alto foi obtido pelo aço SAE 10B22 devido ao efeito do boro e, o terceiro, conseqüentemente, para o aço SAE 1020 devido à menor presença de elementos de liga. Estes resultados são mostrados na figura 82 para as três condições após a têmpera: sem revenimento, com revenimento a 160 °C e a 300 °C por uma hora.

Com relação à dureza de núcleo, os aços DIN 16MnCr5 e SAE10B22 apresentaram resultados em torno de 400HV1 para as três condições pós têmpera, independente da temperatura de revenimento. Já o aço SAE 1020 apresentou dureza de núcleo muito inferior, em torno de 200HV, devido à grande quantidade de ferrita e perlita no núcleo deste material.

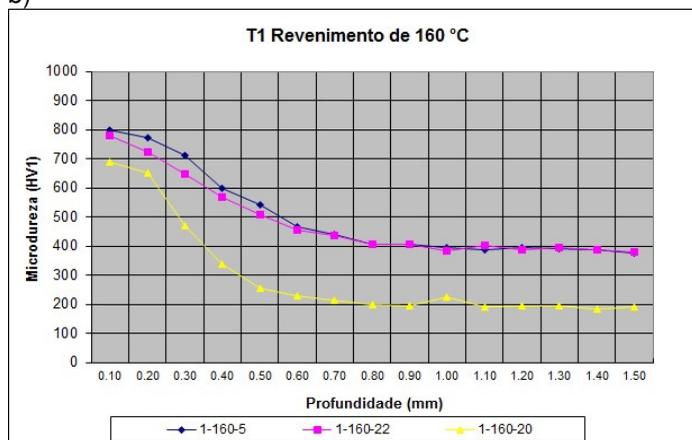
Apesar do aço DIN 16MnCr5 ter apresentado os maiores valores iniciais de microdureza, o maior teor de carbono na superfície da amostra foi encontrado para o aço SAE 1020, com um valor de 0,89%C, conforme é mostrado na figura 82d. Para o aço DIN 16MnCr5 e SAE 10B22 os teores ficaram em 0,81%C e 0,77%C respectivamente. Resultado similar foi encontrado em

outros trabalhos [29] onde o aço SAE 1018 apresentou percentual de carbono superficial superior aos aços mais ligados, como por exemplo o SAE 4820, o SAE 5120 e o SAE 8620. A principal razão foi que alguns elementos de liga, formadores de carbonetos, tais como o cromo e o molibdênio, por exemplo, tendem a formar um par metal/carbono e desta maneira diminuir a difusão deste elemento na matriz austenítica. No presente estudo, o aço que apresentou o maior teor de cromo foi o DIN 16MnCr5, seguido do SAE 10B22 e depois pelo SAE 1020.

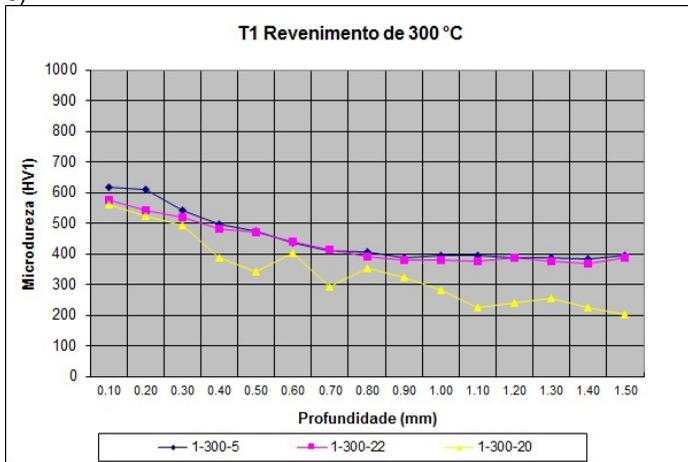
a)



b)



c)



d)

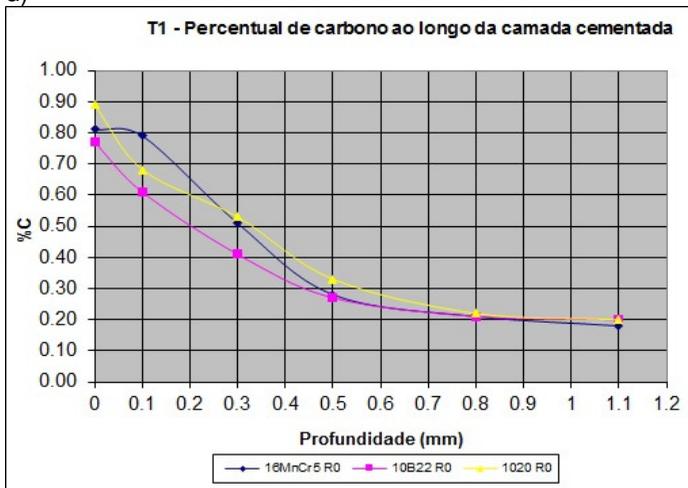


Figura 82: Variação da microdureza e do percentual de carbono com a profundidade da camada cementada para as amostras submetidas ao tratamento 1.

Tratamento 2

No tratamento 2 as amostras foram cementadas por 250 minutos, um tempo mais longo do que aquele para o tratamento 1, que foi de 90 minutos.

Porém, diferentemente do tratamento 1, tanto para a condição sem revenimento quanto para a condição com revenimento a 160°C, o aço que apresentou o maior valor de microdureza no ponto 0,1mm foi aquele que não apresentou austenita retida na camada cementada, ou seja, o aço SAE 1020, conforme mostrado na figura 83 a e b. Nestas mesmas figuras percebe-se que a curva de microdureza dos aços DIN 16MnCr5 e SAE 10B22 inicia com valores menores (para o ponto 0,1mm), depois aumenta até um valor máximo e logo em seguida volta a diminuir. Este comportamento foi causado principalmente pela presença de austenita retida na camada cementada, resultando em valores de microdureza mais baixos inicialmente.

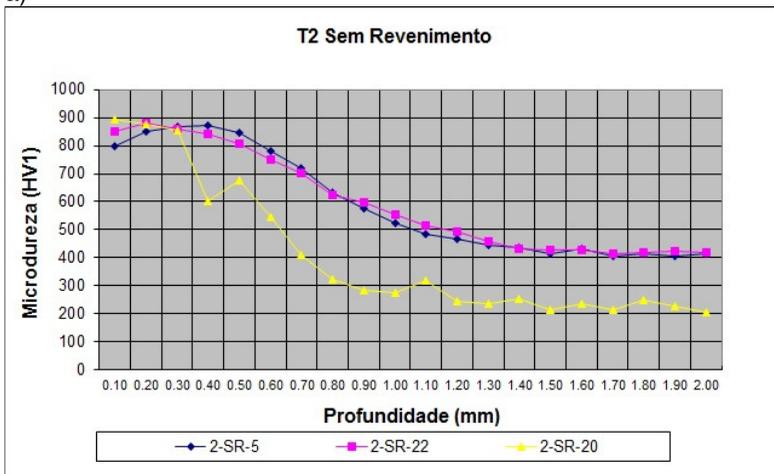
As microdurezas de núcleo dos aços também apresentaram resultados similares ao tratamento 1. Para os aços SAE 10B22 e DIN16MnCr5, em torno de 400HV1, e para o aço SAE 1020 em torno de 200HV1.

Na condição de revenido a 300°C, o aço DIN 16MnCr5 foi aquele que apresentou os maiores valores de microdureza até uma distância de 1,00mm da superfície, como mostrado na figura 83 c. Isto ocorreu possivelmente devido à transformação da austenita retida em martensita de maior dureza em relação aos demais materiais. Como resultado, o aço DIN 16MnCr5 passou a apresentar no início da camada cementada microdureza mais elevada (~650HV1) que os demais aços nesta mesma condição (~600 HV1), possivelmente devido à maior presença de cromo na composição, que tende a evitar grande perda de dureza após o revenimento.

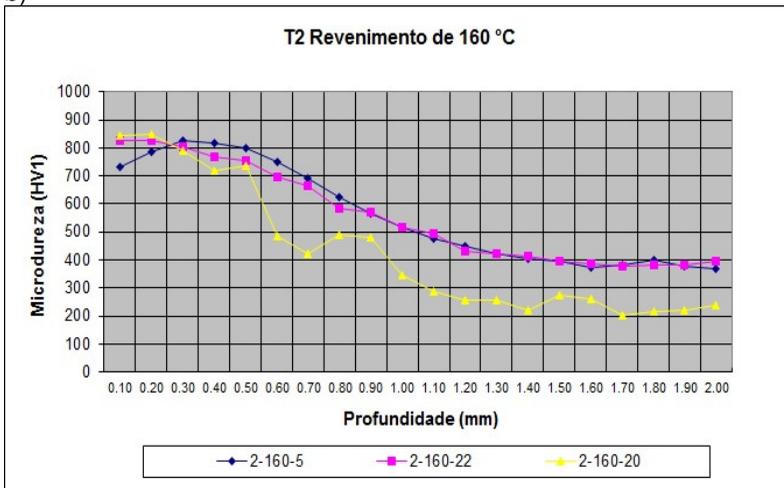
Com relação ao teor de carbono (figura 83 d), novamente o aço SAE 1020 apresentou teor deste elemento ligeiramente superior aos demais aços, possivelmente pela mesma razão já comentada no tratamento 1, ou seja, menor quantidade de elementos formadores de carbonetos em sua composição e, portanto, maior difusão do carbono. Os valores encontrados foram muito próximos para os três aços: 0,94%C para o aço SAE 1020, 0,92%C para o aço DIN 16MnCr5 e 0,90%C para o aço SAE10B22. Em relação ao tratamento 1, foi constatado um aumento médio de 0,10%C, ou seja, de 0,82%C (média das três amostras do tratamento 1) para 0,92%C (média das três amostras do tratamento 2). Este resultado mostrou ainda que para o aço DIN 16MnCr5 uma diferença de 0,11% de carbono (no tratamento 1 o percentual de carbono foi de 0,81%)

contribuiu para promover uma camada cementada com maior presença de austenita retida, cujo efeito influenciou na curva de microdureza deste material, reduzindo os valores iniciais de microdureza. Da mesma maneira, para o aço SAE 10B22, uma diferença de 0,13%C também foi o suficiente para resultar em grande quantidade de austenita retida na camada cementada.

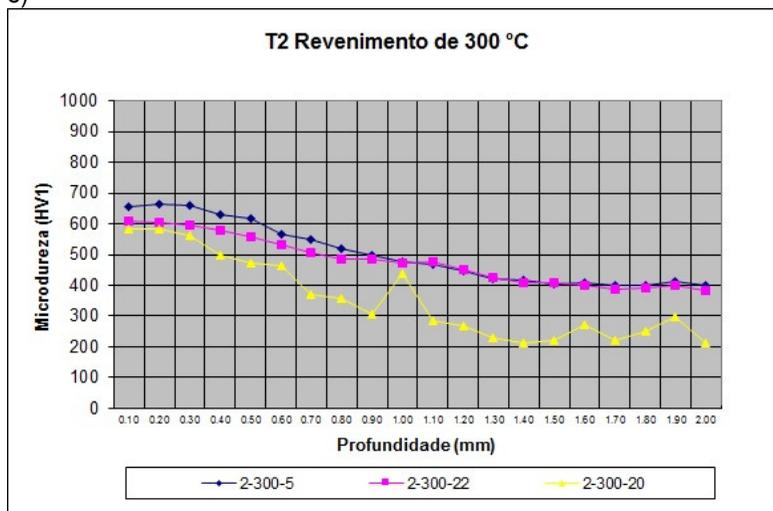
a)



b)



c)



d)

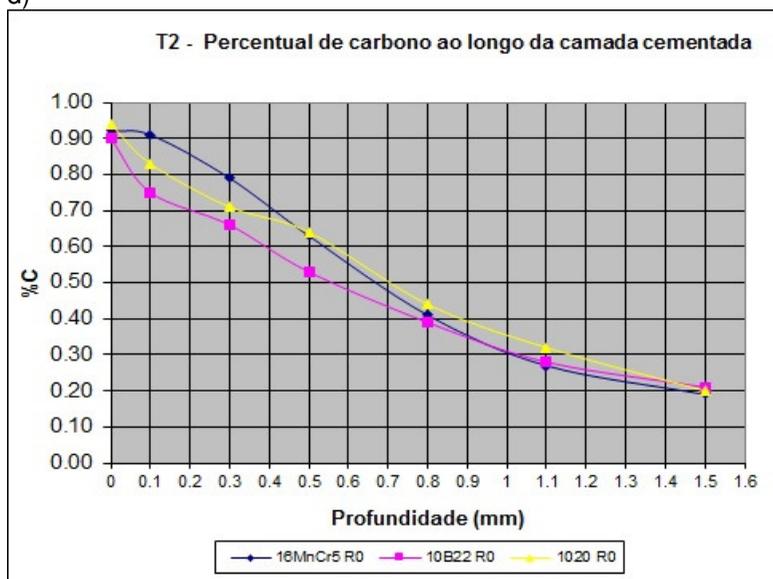
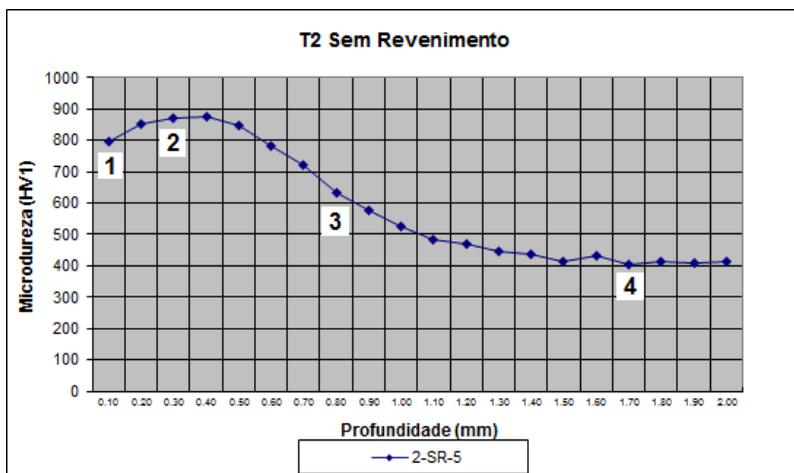
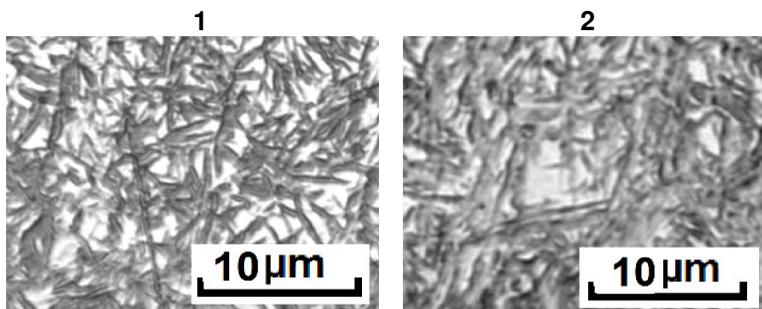


Figura 83: Variação da microdureza e do percentual de carbono com a profundidade de camada cementada para as amostras submetidas ao tratamento 2.

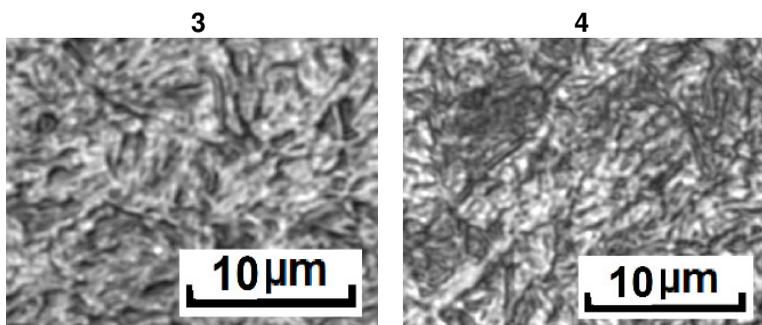
Na figura 84 é mostrado o comportamento da microestrutura da amostra 2-SR-5 do aço DIN 16MnCr5 em diversas profundidades a partir da superfície. Esta amostra foi cementada no tratamento 2 e analisada na condição sem revenimento. Percebe-se a 0,1mm a partir da superfície da amostra uma microestrutura de martensita contendo em torno de 15% de austenita retida. A martensita presente nesta região é similar à martensita em placas. A 0,30mm da superfície a quantidade de austenita retida diminui e a morfologia da martensita parece sofrer alguma alteração. O teor de carbono desta região é de 0,79%C. Geralmente na faixa entre 0,60%C e 1,00%C as martensitas em placas e em ripas podem coexistir [43]. A 0,80mm de profundidade o teor de carbono é de 0,41%C e a microestrutura é formada predominantemente por martensita em ripas. No núcleo da amostra, a 1,70mm de profundidade, o teor de carbono alcança o teor original da amostra, 0,19%C, e a microestrutura também é de martensita em ripas. Esta diferença entre as morfologias da martensita ficou mais evidente para este material submetido ao tratamento mais longo.





Microestrutura com martensita em placas e aproximadamente 15% de austenita retida. A 0,10mm da superfície.

Quantidade de austenita retida fica em torno de 5%. Presença de martensita em placas e ripas. A 0,30mm da superfície.



Microestrutura de martensita em ripas. A 0,80mm da superfície.

Microestrutura de martensita em ripas. A 1,70mm da superfície.

Figura 84: Variação da microdureza e microestruturas ao longo da camada cementada.

Tratamento 3

No tratamento 3 a atmosfera foi formada a partir de nitrogênio e metanol. Esta foi a diferença em relação ao tratamento 1, cuja atmosfera foi formada por gás endotérmico. Em ambos os casos, a atmosfera foi enriquecida com gás natural.

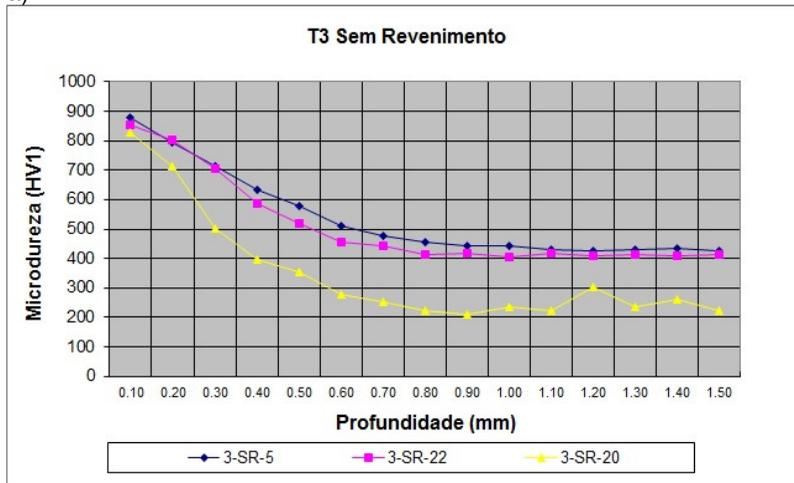
As curvas de microdureza das amostras submetidas ao tratamento 3 são mostradas na figura 85. O comportamento da microdureza foi similar ao obtido para o tratamento 1. Isto é, nos dois tratamentos os maiores valores de microdureza foram obtidos para o aço DIN 16MnCr5 a 0,10mm de profundidade a

partir da superfície. Estes valores para as condições sem revenimento, revenido a 160°C, e a 300°C por uma hora foram de 881HV1, 843HV1 e 617HV1 para o tratamento 3 e 858HV1, 799HV1 e 617HV para o tratamento 1.

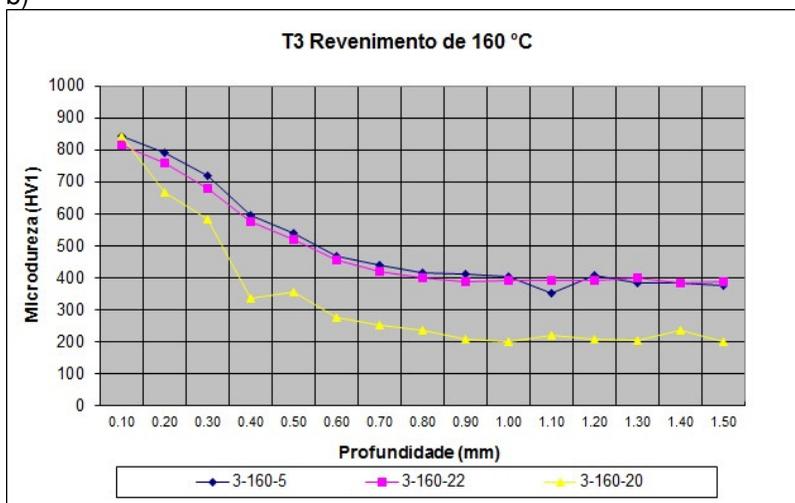
Da mesma maneira que no tratamento 1, a partir de 0,80mm da superfície, a dureza de núcleo passou a ser aproximadamente constante, delimitando o fim da difusão do carbono na camada. Os valores de dureza de núcleo foram similares às condições encontradas no primeiro tratamento, isto é, em torno de 400HV1 para os aços DIN 16MnCr5, SAE 10B22 e 200HV1 para o aço SAE 1020.

Para o tratamento 3, o percentual de carbono ao longo da camada cementada só foi medido para o aço SAE 10B22. Ele é mostrado na figura 85d. O percentual de carbono na superfície da amostra foi de 0,81%C. Para o tratamento 1 este teor foi de 0,77%C. Nos dois tratamentos, a partir de aproximadamente 0,80mm de profundidade, o teor de carbono da camada e os valores de microdureza passam a ser aproximadamente constantes.

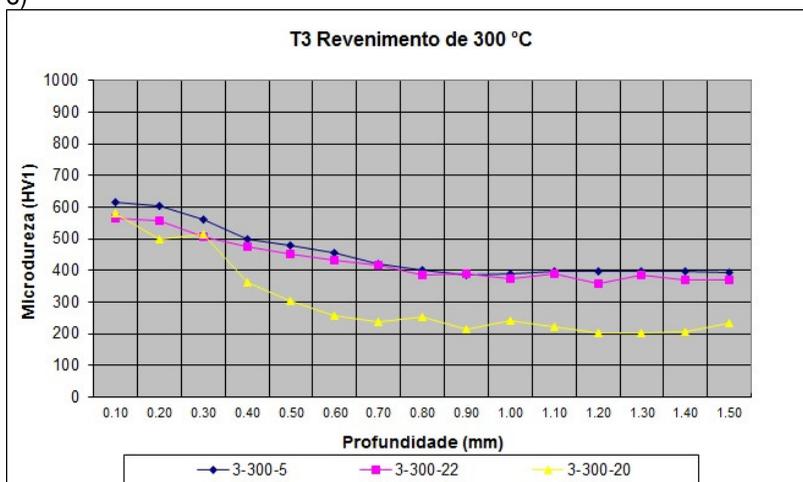
a)



b)



c)



d)

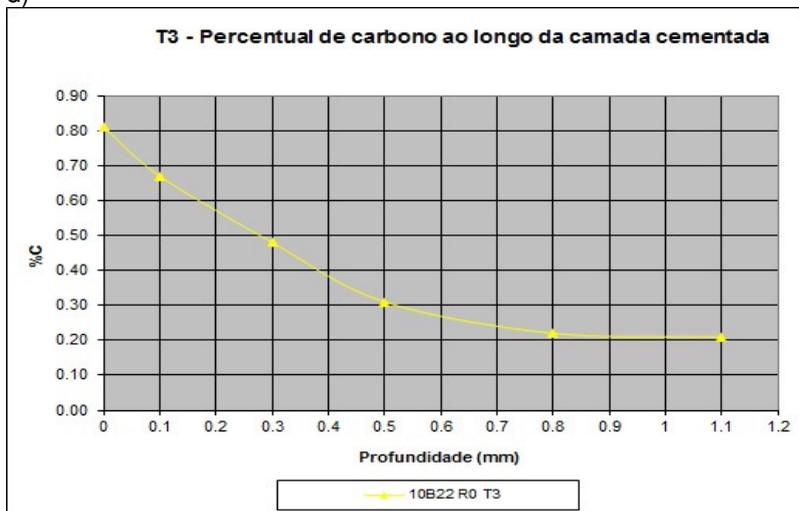


Figura 85: Variação da microdureza e do percentual de carbono para as amostras submetidas ao tratamento 3.

4.2.2 Efeito do revenimento na microdureza

Para cada aço e tratamento termoquímico empregado foi montado um gráfico com as diferentes temperaturas de revenimento (e na condição sem revenimento) com a intenção de analisar mais claramente o efeito do revenimento na microdureza do material.

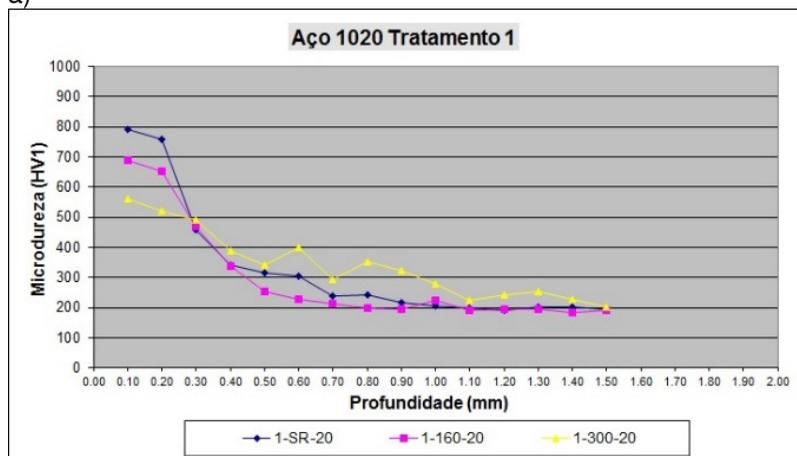
Revenimento do aço SAE 1020

Como consequência de uma composição química com menor teor de elementos de liga, as amostras de aço SAE 1020 apresentaram microestruturas heterogêneas ao longo da camada cementada, porém não apresentaram austenita retida, mesmo que com maior teor de carbono. Esta heterogeneidade de microestrutura da camada cementada refletiu em um comportamento mais instável com relação aos valores de microdureza, como pode ser visto na figura 86. No núcleo foi possível observar a presença de ferrita e perlita.

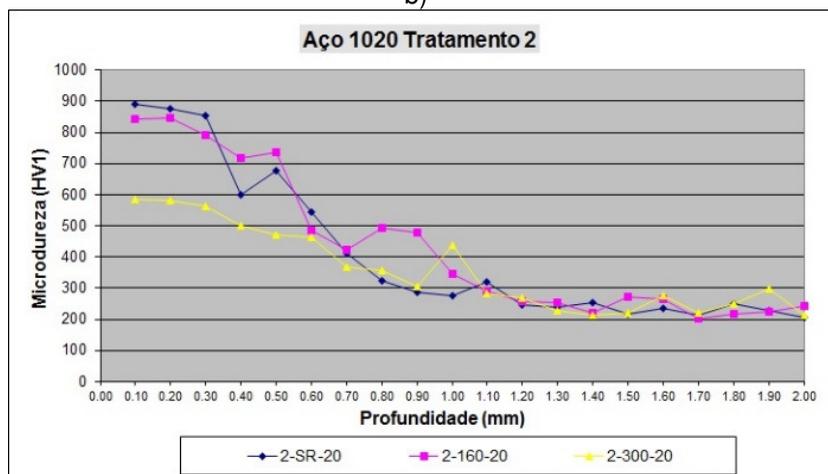
Já no tratamento 3, pode-se notar que a microdureza a 0,1mm de profundidade ficou maior para a condição revenido a

160°C por uma hora do que para a condição sem revenimento. Neste caso a medição deve ter sido realizada em um local de menor dureza, como uma região contendo perlita, por exemplo.

a)



b)



c)

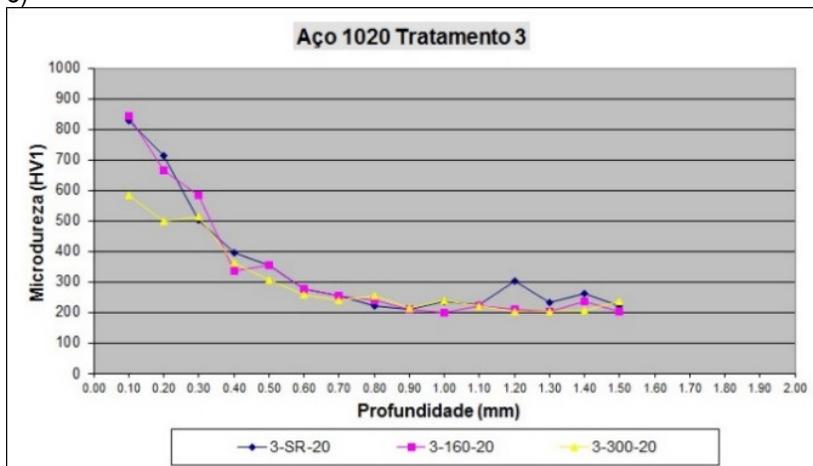


Figura 86: Variação da microdureza em função da profundidade para as amostras de aço SAE 1020 submetidas a diferentes condições de revenimento.

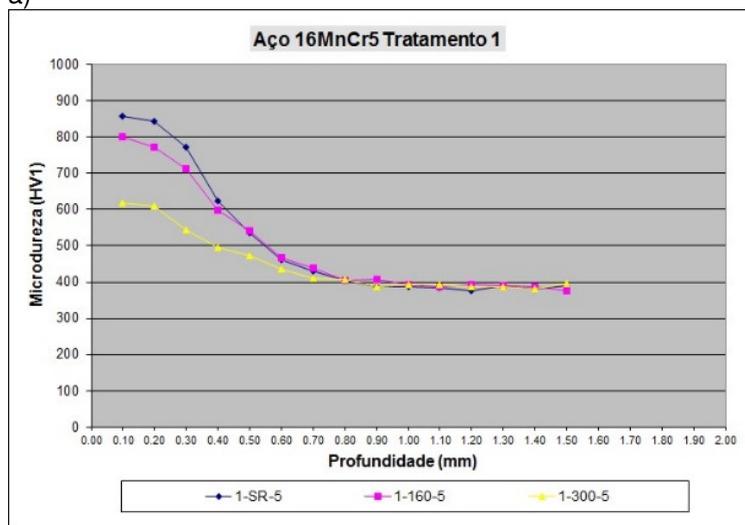
Revenimento do aço DIN 16MnCr5

Para o aço DIN 16MnCr5 pode-se observar na figura 87 que a condição sem revenimento foi aquela que apresentou os maiores valores iniciais de microdureza. No tratamento 2 onde a presença de austenita retida foi alta devido ao maior teor superficial de carbono, os revenimentos com 160 °C ou 300 °C por uma hora não aumentaram a microdureza a 0,10mm a partir da superfície. Ou seja, diante das temperaturas de revenimento empregadas, a maior microdureza do ponto 0,10mm foi ainda obtida para a condição sem revenimento, mesmo apresentando na camada cementada aproximadamente 15% de austenita retida.

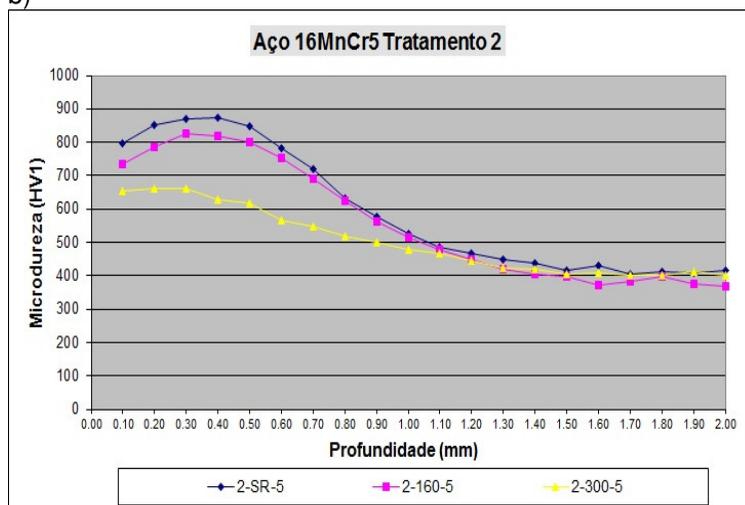
Para os tratamentos 1 e 3, onde a presença de austenita retida foi menor, em torno de 3%, a dureza a 0,10mm de profundidade das amostras revenidas a 160 °C por uma hora foi de 799HV1 e 843HV1, respectivamente. Com o revenido a 300 °C foi de 617HV1 para ambos os tratamentos, figura 87a e c. Já no caso do tratamento 2, devido à grande presença de austenita retida, a diferença de microdureza entre as duas temperaturas de revenimento foi menor: Para o revenido a 160 °C o valor medido foi de 733HV1, e para o revenido a 300 °C o valor foi de 655HV

(figura 87b). Isto mostra que o maior teor de carbono do segundo tratamento contribuiu para um valor de microdureza a 0,10mm de profundidade mais baixo na condição de revenido 160 °C, porém, auxiliou a evitar maior perda de microdureza para o revenido de 300 °C.

a)



b)



c)

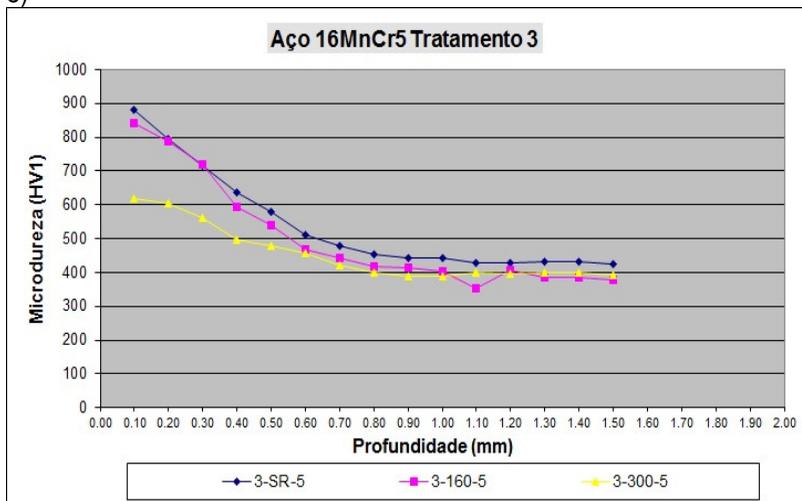


Figura 87: Variação da microdureza em função da profundidade para as amostras de aço DIN 16MnCr5 submetidas a diferentes condições de revenimento.

Revenimento do aço SAE 10B22

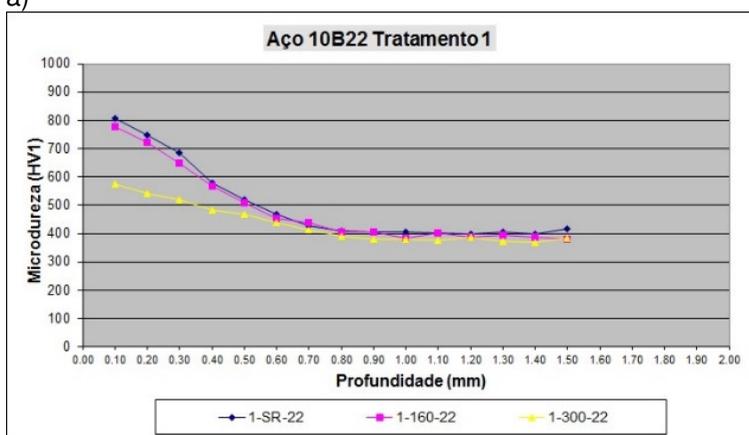
No aço SAE 10B22 os maiores valores de microdureza a 0,10mm de profundidade também foram obtidos para a condição sem revenimento, figura 88.

Os tratamentos 1 e 3 tiveram resultados muito similares e microdurezas praticamente constantes a partir de 0,8mm da superfície. Nestes tratamentos não foi observada a presença de austenita retida, porém foi observada a presença de microestruturas não martensíticas no início da camada cementada. Estas microestruturas não influenciaram na microdureza pois estavam localizadas antes do primeiro ponto de medição, a 0,1mm da superfície. O teor de carbono na região de aparecimento destas microestruturas ficou entre os teores de carbono superficial e a 0,10mm de profundidade. Para o tratamento 1 estes valores foram de 0,77%C e 0,61%C e para o tratamento 3 estes valores foram de 0,81%C e 0,67%C para a superfície e a 0,10mm de profundidade.

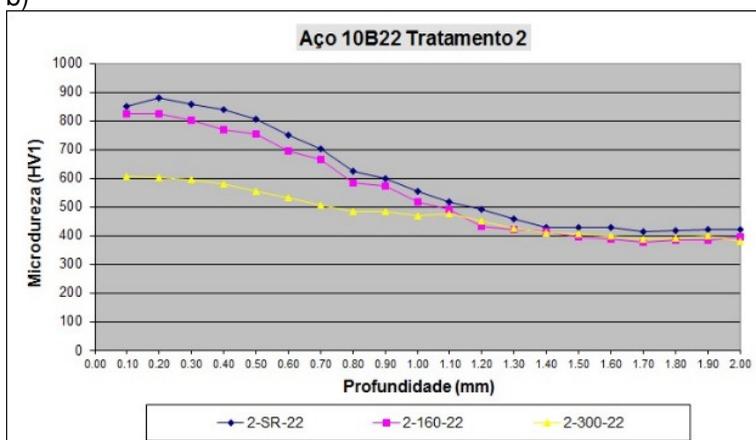
No tratamento 2, a condição sem revenimento apresentou no início da camada cementada um comportamento similar ao do aço DIN 16MnCr5, com valor inicial de microdureza mais baixa,

possivelmente devido à presença de austenita retida (~5%) e também pela presença de microestrutura não martensítica, encontrada entre 0,10mm e 0,20mm de distância da superfície. O teor de carbono desta região com presença de microestruturas não martensíticas ficou entre 0,75%C (valor a 0,10mm de profundidade) e 0,70%C (valor estimado a 0,20mm de profundidade).

a)



b)



c)

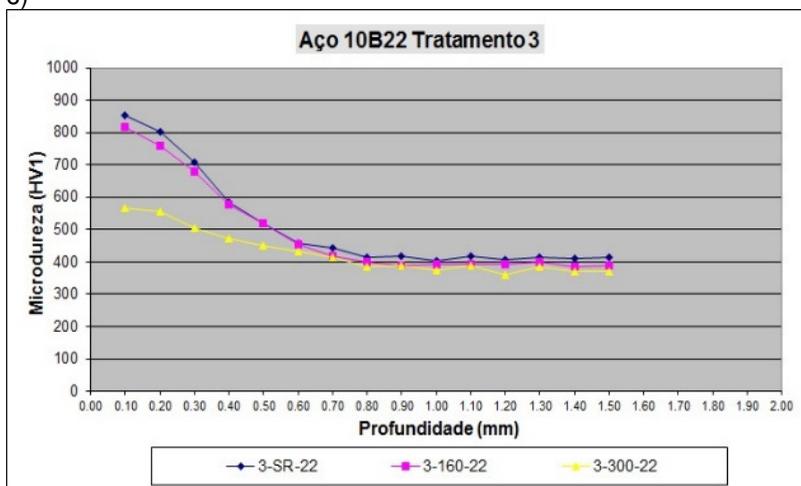


Figura 88: Variação da microdureza em função da profundidade para as amostras do aço SAE 10B22 submetidas a diferentes condições de revenimento.

Portanto, os teores de carbono entre os quais foram observadas as microestruturas não martensíticas foram de 0,77%C e 0,61%C para o tratamento 1, 0,75%C e 0,70%C para o tratamento 2 e 0,81%C e 0,67%C para o tratamento 3. A faixa comum para todos os tratamentos foi de 0,75%C a 0,70%C. Segundo mostrado na revisão bibliográfica, o boro aumenta a temperabilidade de aços com até 0,80% de carbono, mantém a temperabilidade para esta faixa de carbono, e diminuiu a temperabilidade do aço para teores maiores que 0,80%C [38]. No presente estudo, se este valor for comparado à faixa comum para todos os tratamentos, o valor do efeito negativo do boro ficou um pouco abaixo da literatura, entre 0,75%C e 0,70%C.

A figura 89 exemplifica o que provavelmente ocorreu com a concentração do boro ao longo da camada cementada. Foi usado como referência e exemplo o teor de carbono de 0,75%C: É provável que os átomos de carbono ao ocuparem as posições intersticiais durante o processo de cementação induziram uma difusão dos átomos de boro para o interior da camada cementada, resultando em um teor de boro mais baixo logo no início da camada. Com a redução do teor de carbono para 0,75%C, é provável que os átomos de boro tenham encontrado

mais disponibilidade de interstícios e uma maior concentração de boro originou borocarbonetos que influenciaram negativamente na transformação desta região. A partir deste ponto, ocorre uma diminuição gradual da concentração do boro até atingir a concentração original no núcleo do aço, onde há a predominância de microestrutura martensítica.

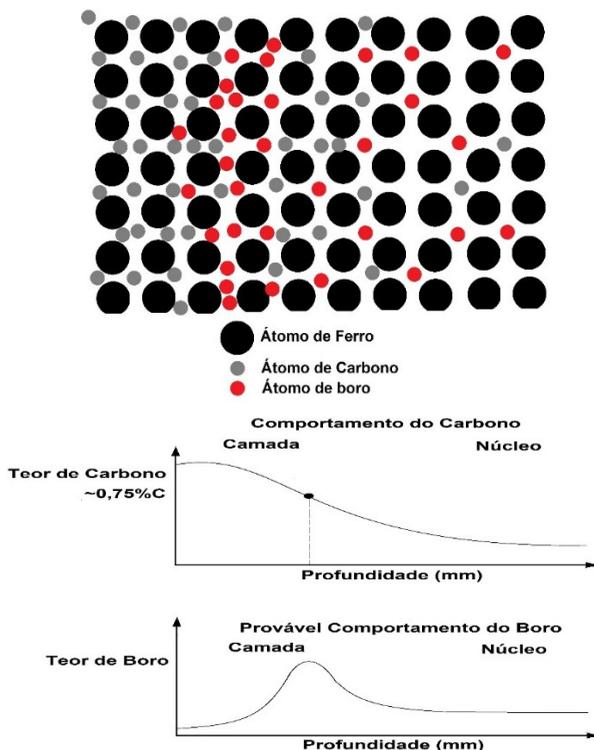


Figura 89: Provável comportamento do boro na camada cementada da amostra 2-SR-22.

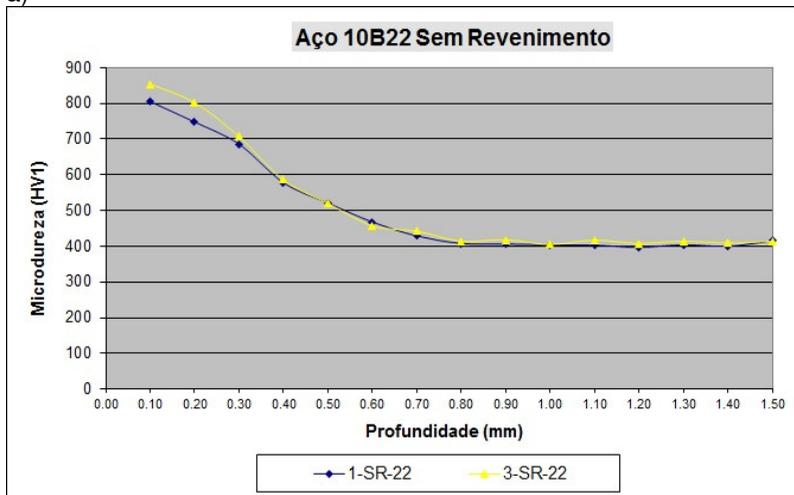
A geometria dos componentes, embora mantida constante, também pode influenciar negativamente na formação desta microestrutura. Se ela for convexa, por exemplo, o teor de carbono em torno de 0,75%C será localizado mais próximo da superfície. Se for côncava, mais afastado da superfície. Para espessuras maiores, onde a taxa de resfriamento é menor, é possível que o efeito negativo do boro seja ainda mais pronunciado devido à menor taxa de resfriamento.

4.2.3 Comparação entre as atmosferas à base de gás endotérmico e à base de nitrogênio e metanol

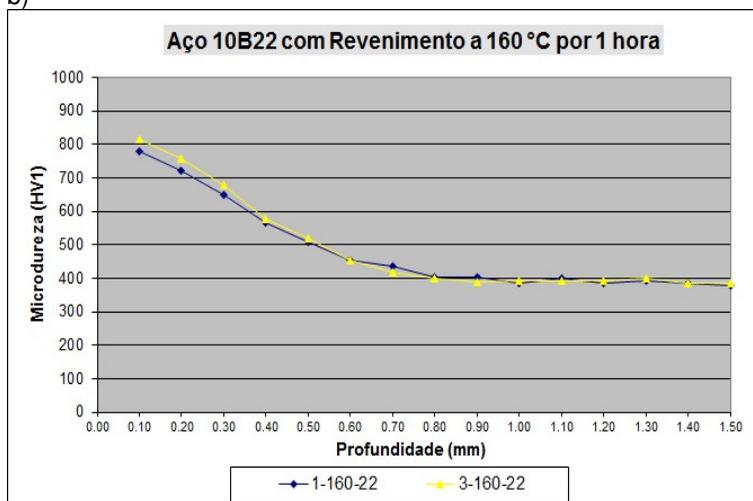
Um dos objetivos do trabalho foi de verificar se existe diferença de microestrutura e resultados de microdureza entre as amostras cementadas em atmosferas à base de gás endotérmico e à base de nitrogênio comercial (nitrogênio + metanol). Buscou-se utilizar parâmetros de processo que pudessem tornar as duas atmosferas similares para que pudessem ser feitas tais comparações.

Com os métodos de análise utilizados para avaliação das microestruturas, não foi possível notar diferença significativa entre as duas atmosferas. Para as microdurezas, a figura 90 mostra as curvas obtidas para as amostras do aço 10B22 submetidas às mesmas condições de revenimento. Em azul estão as amostras do tratamento 1 e em amarelo as amostras do tratamento 3. Percebe-se que os resultados em termos de microdureza também foram muito similares, sendo que ocorreram apenas pequenas diferenças no início de algumas medições, nada que indique uma tendência ou uma das atmosferas como sendo a mais adequada.

a)



b)



c)

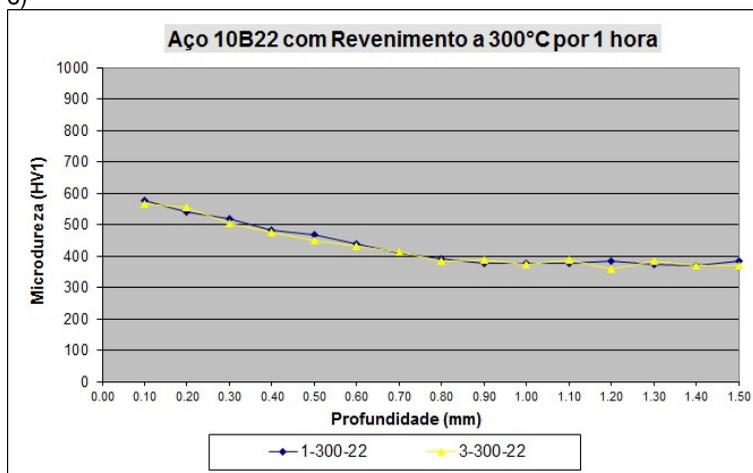


Figura 90: Variação da microdureza com a profundidade para o aço SAE 10B22 em diferentes condições de revenimento. Em a, b e c, amostras sem revenimento, revenidas a 160°C e 300°C por uma hora. Em azul, amostras do tratamento 1 e em amarelo, amostras do tratamento 3.

As microdurezas obtidas para os tratamentos 1 e 3 também foram muito similares para os demais materiais.

Diante destes resultados não foi possível afirmar que a atmosfera do tratamento 3 apresentou melhores resultados do que a atmosfera do tratamento 1, embora a atmosfera 1, à base de gás endotérmico, esteja mais propensa à promover a oxidação interna nas microestruturas segundo a literatura [18].

4.2.4 Comparação dos teores de carbono obtidos através de diferentes métodos

Em todos os tratamentos termoquímicos o primeiro patamar da atmosfera foi realizado com parâmetros ajustados para percentual (potencial) de carbono de 1,00% e o segundo com 0,80% de carbono, por 10 minutos. Durante este processo, o potencial de carbono da atmosfera de cementação foi controlado através da sonda de oxigênio, também conhecida como sonda de carbono. Duas sondas estavam localizadas nas laterais do forno, sendo uma de cada lado. Porém, somente uma controlava o processo (sonda 1), a outra apenas registrava os valores (sonda 2). Além deste método, o potencial de carbono da atmosfera também foi verificado através do medidor de ponto de orvalho e do medidor de gás por infravermelho. Na superfície das amostras dos aços o teor de carbono foi medido por espectrômetro.

Os resultados obtidos para o tratamento 1 através dos diferentes métodos são mostrados na tabela 8. Percebe-se uma diferença em torno de 0,20% de carbono entre as sondas 1 e 2, sendo que aquela que controlou o processo foi a sonda 1. Embora, as sondas estivessem em posições opostas dentro do forno esta diferença deve ter sido causada por um problema de leitura em uma das sondas, já que no interior do forno um rotor tem a função de homogeneizar a atmosfera gasosa. Nota-se que o teor de carbono obtido pelo analisador de gases por infravermelho ficou na maioria das vezes entre os dois valores medidos pelas sondas de carbono. Já o percentual de carbono através do medidor de ponto de orvalho oscilou entre 0,40%C e 0,80%C, ou seja, mais baixo que aqueles obtidos pelos demais métodos. Na superfície das amostras os teores de carbono foram de 0,77%C, 0,89%C e 0,81%C para os aços SAE 10B22, SAE 1020 e DIN16MnCr5 respectivamente.

Tabela 8: Potencial de carbono obtido através de diferentes técnicas de medição para o tratamento T1.

% Carbono através do infravermelho				% Carbono Sonda de Oxigênio		% Carbono Medidor Ponto de Orvalho		Temperatura (°C) da Atmosfera		% Carbono superficial
CO	CO ₂	C H ₄	%Carb on o (CO, CO ₂)	%C Son da 1	%C Son da 2	Pont o de Orvalho	% Carbo no	Termo par 1	Termo par 2	
19.53	0.102	4.86	1.13	1.01	1.07	-2	0.70	914	914	Aço SAE 10B22
19.53	0.094	3.60	1.15	0.98	1.18	0	0.60	920	919	
19.46	0.097	3.13	1.11	0.98	1.20	5	0.40	921	920	
19.64	0.104	2.32	1.05	1.01	1.21	-1	0.60	921	920	Aço SAE 1020
19.58	0.106	2.49	1.03	0.99	1.20	2	0.50	921	920	
19.74	0.108	1.98	1.03	1.00	1.20	0	0.55	921	919	
19.54	0.107	2.14	1.02	0.99	1.20	-5	0.80	921	920	Din 16MnCr5
19.59	0.112	1.62	0.99	0.98	1.19	0	0.55	921	919	
20	0.156	0.82	0.89	0.93	1.14	8	0.40	906	903	

Os resultados para o tratamento 2 são mostrados na tabela 9. Nota-se que os teores de carbono obtidos pelo analisador de gases ficaram em torno de 0,85%C, valores menores que aqueles encontrados no tratamento 1. Isto foi causado principalmente pelo aumento médio do teor de CO₂. O percentual de carbono da sonda 1 ficou em torno de 1,00%C e o da sonda 2 manteve a diferença encontrada no primeiro tratamento. O medidor de ponto de orvalho apresentou valores de 1,20%C e 1,25%C, muito maiores que aqueles do primeiro tratamento. Os resultados das medições superficiais foram de 0,90, 0,94 e 0,92%C para os aços SAE 10B22, SAE 1020 e DIN16MnCr5, respectivamente.

Tabela 9: Potencial de carbono obtido através de diferentes técnicas de medição para o tratamento T2.

% Carbono através do infravermelho				% Carbono Sonda de Oxigênio		% Carbono Medidor Ponto de Orvalho		Temperatura (°C) utilizada para cálculos do potencial de carbono		% Carbono superficial
CO	C O ₂	C H ₄	%Carb on o (CO, CO ₂)	%C Son da 1	%C Son da 2	Pont o de Orval ho	% Carb on o	Termo par 1	Termo par 2	
20.06	0.14	0.94	0.84	1.00	1.22	-11	1.20	923	920	Aço SAE 10B22
20.10	0.14	0.81	0.83	0.99	1.22	-11	1.20	925	922	
20.01	0.13	1.10	0.90	0.99	1.21	-12	1.25	922	919	
20.10	0.14	0.85	0.91	0.99	1.21	-12	1.25	922	919	Aço SAE 1020
19.98	0.14	0.72	0.84	1.00	1.22	-12	1.25	922	919	
19.98	0.14	0.97	0.83	1.00	1.22	-11	1.20	923	920	0.94
19.95	0.14	1.09	0.84	1.00	1.22	-11	1.20	922	919	DIN 16MnCr5
20.19	0.16	0.46	0.83	0.97	1.18	-10	1.20	914	911	
20.33	0.21	0.37	0.81	0.99	1.14	-9		893	888	

Para o terceiro tratamento (T3) o percentual de carbono medido pelo analisador de gases foi similar ao primeiro tratamento, ficando na maior parte das medições ligeiramente acima dos valores da sonda 1. As sondas 1 e 2 continuaram a apresentar grande divergência de valores. Os resultados medidos pelo ponto de orvalho foram mais altos que no tratamento 1 (entre 0,40 e 0,80%C) e variaram entre 0.85 e 1.20%C. O teor de carbono da superfície da amostra do aço SAE 10B22 foi de 0,81%C, portanto abaixo de todas as técnicas empregadas no controle e verificação do processo. Os resultados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Potencial de carbono obtido através de diferentes técnicas de medição para o tratamento T3.

% Carbono através do infravermelho				% Carbono Sonda de Oxigênio		% Carbono Medidor Ponto de Orvalho		Temperatura da Atmosfera		% de carbono superficial
CO	C O ₂	C H ₄	%Carbono (CO, CO ₂)	%C Sonda 1	%C Sonda 2	Ponto de Orvalho	% Carbono	Termo par 1	Termo par 2	Aço SAE 10B22
18.76	0.09	2.34	1.13	1.02	1.28	-10	1.15	918	919	0.81
18.99	0.10	1.81	1.06	1.02	1.26	-10	1.15	919	918	
19.25	0.10	1.56	1.08	1.00	1.24	-11	1.20	918	919	
19.43	0.11	1.74	1.02	1.00	1.24	-10	1.20	919	919	
19.67	0.11	1.44	1.04	1.01	1.24	-10	1.15	919	920	
19.87	0.12	1.21	0.98	1.01	1.23	-11	1.20	919	919	
19.98	0.12	1.40	0.99	0.99	1.22	-10	1.15	919	919	
20.18	0.15	0.70	0.92	0.97	1.19	-8	1.05	908	909	
20.28	0.21	0.68	0.86	0.99	1.13	-2	0.85	886	885	

Percebe-se que nos três tratamentos empregados no estudo, os resultados obtidos através dos diferentes métodos empregados variaram bastante. O percentual de carbono obtido pelo ponto de orvalho, por exemplo, apresentou valores baixos no primeiro tratamento (~0,60%C), altos valores no segundo tratamento (~1,20%C) e valores um pouco menores no terceiro tratamento (~1,15%C). A análise dos gases por infravermelho também gerou resultados variados para cada tratamento.

Com base nestes resultados, não foi possível identificar com clareza o método mais confiável para o controle da atmosfera de cementação. Entretanto, o controle do processo pela sonda de oxigênio/carbono (sonda 1) resultou em tamanhos de camadas cementadas de acordo com o esperado para os ciclos empregados: entre 0,40mm e 0,60mm para os tratamentos 1 e 3 e entre 0,80mm e 1,10mm para o tratamento 2.

Para efeitos de comparação, a figura 91 mostra um gráfico com os teores de carbono ao longo da camada cementada para

os aços submetidos ao tratamento 2. No mesmo gráfico foi adicionado uma curva teórica (em azul) com os valores dos teores de carbono de acordo com as equações de difusão 7 e 10. Para efeitos de cálculo foi considerado um tempo de 250 minutos e uma temperatura uniforme de 920°C. Não foi considerada a variação da temperatura e do percentual de carbono no segundo patamar do processo (últimos 10 minutos) para a elaboração do gráfico.

É possível perceber que a curva teórica apresenta valores de teores de carbono superiores àqueles encontrados nas amostras, possivelmente influenciado pela diminuição do teor de carbono e da temperatura nos 10 minutos finais do tratamento, porém há uma similaridade no formato das curvas reais com a curva teórica. Percebe-se que a partir de 0,80mm os percentuais de carbono foram similares para todos os aços estudados.

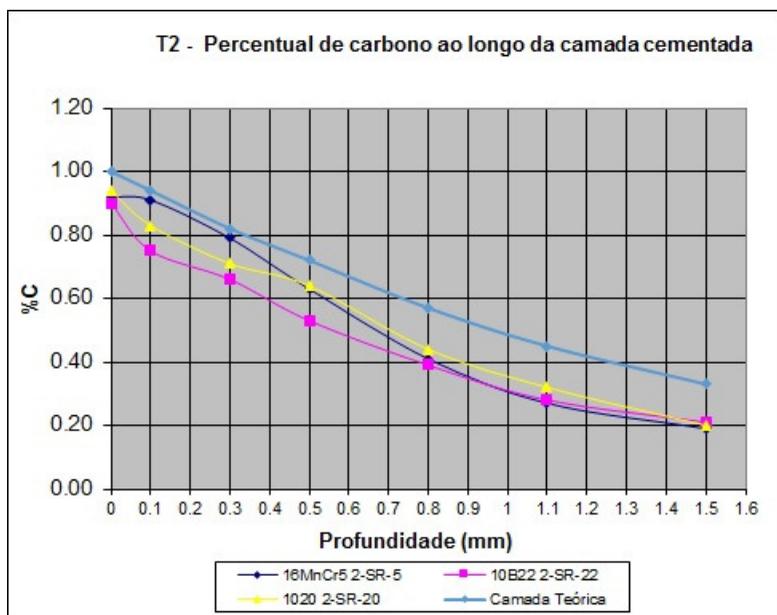


Figura 91: Curvas de cementação reais e teórica.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da composição química, da atmosfera cementante e dos diferentes ciclos termoquímicos na microestrutura e microdureza de três aços: SAE 10B22, DIN 16MnCr5 e SAE 1020. Na sequência, as principais conclusões obtidas com este estudo:

- Para os ciclos de cementação 1 e 3, o aço DIN 16MnCr5 foi aquele que apresentou o maior valor inicial de microdureza. Isto ocorreu para todas as condições pós têmpera: Sem revenimento, com revenimento a 160°C por uma hora e com revenimento a 300°C por um hora. Este fato está relacionado possivelmente com a composição química deste material, que possui teores mais altos de cromo e manganês. Já no ciclo 2, devido ao alto teor de austenita retida, os valores iniciais de microdureza foram menores.

- As microestruturas não-martensíticas da camada cementada do aço SAE 10B22 foram atribuídas ao efeito da precipitação de borocarbonetos no contorno de grão, o que levou a uma diminuição da temperabilidade nesta região.

- Quando componentes críticos fabricados em aço SAE 10B22 apresentarem constantemente as microestruturas não-martensíticas ao longo da camada, sugere-se que seja verificada a possibilidade de utilizar o aço DIN 16MnCr5 no lugar do aço SAE 10B22, atentando para a formação de austenita retida, principalmente quando o tempo de tratamento ou teor de carbono da atmosfera for elevado.

- O aço SAE 1020 foi aquele que apresentou o maior valor inicial de microdureza para o tratamento 2 na condição sem revenimento e com revenimento a 160°C. Também foi o aço que apresentou o maior teor de carbono superficial. Isto foi atribuído à ausência de elementos de liga formadores de carbonetos que retardam a difusão do carbono.

- As microestruturas e curvas de microdureza resultantes dos tratamentos com atmosfera à base de endogás e à base de nitrogênio e metanol não apresentaram diferenças significativas.

- A diferença entre as morfologias da martensita, em ripas ou em placas, foi visível para o aço DIN 16MnCr5 submetido ao

tratamento 2. Neste caso, a presença da austenita retida facilitou a identificação da martensita em placas. Para outras amostras, esta identificação algumas vezes não pode ser realizada facilmente.

- Na condição sem revenimento, ou com revenimento a 160 °C por uma hora, não foi possível observar diferença na microestrutura para os três tipos de aços estudados. Entretanto, foi perceptível a diferença nos valores de microdureza, principalmente para os pontos medidos no início da camada cementada. Já com o revenimento a 300 °C por uma hora, foi possível notar uma mudança na morfologia da martensita. Sob esta temperatura, não foi mais observado a presença de austenita retida.

- Os métodos de análise do percentual de carbono da atmosfera apresentaram valores dispersos e não foi possível observar um comportamento que indicasse uma tendência nos resultados.

REFERÊNCIAS

[01] NBR NM 136 - TRATAMENTOS TÉRMICOS DE AÇO. Terminologia e Definições. ABNT, 2000.

[02] BOLTZ, E.S.; TOROK, P.M.; WINTER K.M. Better Parts Faster with Embedded, Real-Time Control of Carbon Diffusion, United Process Controls, p. 1-6, 2009

[03] KARABELCHTCHIKOVA, O. Fundamentals of Mass Transfer in Gas Carburizing. Worcester Polytechnic Institute, 2007.

[04] LINDE GAS DIVISION. Furnace atmospheres N° 1 Gas Carburizing and Carbonitriding.

[05] MILLER, D.C. Accelerated Carburizing through Special Control of Furnace Atmosphere and Reactions. Air Products and Chemicals, v.14, p. 37-40,1982.

[06] CALLISTER Jr., W.D. Materials Science and Engineering – An Introduction, 7th Edition, 2006.

[07] PADILHA, A. F. Materiais de engenharia, microestrutura e propriedades. São Paulo Hemus, 349 pág., 1997.

[08] SMITH, W.F. Principles of Materials Science and Engineering, 3th Edition, 1995.

[09] SHACKELEFORD J.F. Materials Science for Engineers, 5th ed., Prentice Hall, 2000.

[10] MANGONON, P. L. The Principles of Materials Selection for Engineering Design. Prentice Hall, 1999.

[11] ASM HANDBOOK. Heat Treating. V. 4, 2001.

[12] HERRING, D. H. Considerations in Heat Treatment (Part One: Furnace Atmospheres Control), Industrial Heating, V. LXXVI, 2009.

[13] HERRING, D. H. Considerations in Heat Treatment (Part Two: Furnace Atmosphere Control), Industrial Heating, V. LXXVII, 2009.

[14] Site:

<http://sigarra.up.pt/feup/pt/conteudos_service.conteudos_cont?pcct_id=20157&pv_cod=193zaafaadia>. - Acessado em 03 de Janeiro de 2012.

[15] BERRY T. P. An overview of endothermic generators. Technical data, Supersystems. Site: www.supersystems.com Acessado em 21 de Dezembro de 2012.

[16] SHERWIN. P. New Technology Delivers Quality Improvements for Gas-Carburizing Processes, Industrial Heating, 2009.

[17] GRUM, J.; SLAVKO, B.; ZUPANCIC, M. Influence of quenching process parameters on residual stresses in steel. Journal of Materials Processing Technology, V. 114, p. 57-70, 2001.

[18] PARRISH, G. Carburizing, Microstructures and Properties. 1^a Ed., ASM International, United States of America – USA, 1999.

[19] OLIVEIRA, C. A. S. Têmpera Direta de Aços Baixa Liga: Aspectos Cinéticos, Microestruturais e de Propriedades Mecânicas. Tese de Doutorado de Engenharia Metalúrgica, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1994.

[20] HONEYCOMBE, R.W.K. Aços – Microestrutura e Propriedades. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

[21] PETTY, E. R. Martensite: Fundamentals and Technology. Longman Publish Group, 1970.

[22] REED-HILL, R. E. Princípios de Metalurgia Física. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

- [23] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos, 7ª edição, ABM 2005.
- [24] HONEYCOMBE, R. W. F.; EDMONDS, D. V.; Precipitation Processes in Solids, K.C. Russel e H.I. Aaronson, TMS-AIME, Warrendale, 1978.
- [25] SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of Steel. Metallurgical and materials transactions, v. 3, p. 1043-1054, 1972.
- [26] PICKERING, F. B. Hardenability Concepts with Applications to Steel, TMS-AIME, Warrendale, USA, p. 179-220, 1978.
- [27] SARIKAYA, M.; JHINGAN, A.K.; THOMAS, G. Retained austenite and tempered martensite embrittlement in medium carbon steels, Metallurgical Transactions A, v. 14, p. 1121-1133, 1983.
- [28] ISO 2639. Steel: Determination and Verification of the Effective Depth of Carburized and Hardened Cases, 2002.
- [29] ROWAN, O. K.; JUNIOR, R.D.S. Effect of Alloy Composition on Carburizing Performance of Steel, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 30, nº 3, p. 235-241, 2009.
- [30] YEGEN, I.; USTA, M. The effect of salt bath cementation on mechanical behavior of hot-rolled and cold-drawn SAE 8620 and 16MnCr5 steels. Vacuum, v. 85, p. 390-396, 2010.
- [31] ASI, O.; CAN, A.C.; PINEAULT, J.; BELASSEL, M. The relationship between case depth and bending fatigue strength of gas carburized SAE 8620 steel, Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 5979-5987, 2006.
- [32] GÁRLIPP, W., CILENSE, M., GOMES, S. I. N. Austenite decomposition of C-Mn steel containing boron by continuous cooling, Journal of Materials Processing Technology, ELSEVIER, v. 114, p. 71-74, 2001.

- [33] SHIGESATO, G.; FUJISHIRO, T.; HARA, T. Boron segregation to austenite grain boundary in low alloy steel measured by aberration corrected STEM-EELS, *Materials Science and Engineering: A*, v. 556, p. 358-365, 2012.
- [34] SUSKI, C.A. Relação Microestrutura e Propriedades de Aços ao Boro Tratados Termicamente. Tese de Doutorado de Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis - SC, 2011.
- [35] JAHAZI, M.; JONAS, J.J. The non-equilibrium segregation of boron on original and moving austenite grain boundaries. *Materials Science and Engineering: A*, v. 335, p. 49-61, 2002.
- [36] MUN, D.J.; SHIN, E.J.; CHOI, Y.W.; LEE, J.S.; KOO, Y.M. Effects of cooling rate, austenitizing temperature and austenite deformation on the transformation behavior of high-strength boron steel, *Materials Science and Engineering: A*, v. 545, p. 214-224, 2012.
- [37] MAITREPIERRE, J.; ROFES-VERNIS, D.; BANERLII, J.E.; *Boron in Steel*, 1980.
- [38] GRANGE, R.A.; HRIBAL, J.B. Hardenability Effect of Boron in Carbon Steels. U.S. Steel Corporation Technical Report, 1972.
- [39] BEPARI, M.M.A.; Effects of molybdenum and nickel additions on the structure and properties of carburized and hardened low carbon steels, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 155-156, p. 1972-1979, 2004.
- [40] COLPAERT, H.; *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.
- [41] ASKELAND, D. R., *The Science and Engineering of Materials*, 3rd Edition, Brooks/ Cole Publishing Co., Pacific Grove, CA, 1996.
- [42] HONEYCOMBE, R.W.K. *Steel Metallurgy and Materials Science*. Edward Arnold Ltd., Londres, 1981.

[43] KRAUSS, G., Martensite in Steel: strength and structure. Materials Science & Engineering A. ELSEVIER, 1999.

[44] KRAUSS, G., MARDER A. R. The Morphology of Martensite in Iron Alloys. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 2, p. 2343-2357, 1971.

[45] MATLOCK, D.K.; ALOGAB, A.K.; RICHARDS, M.D.; SPEER, J.G.; Surface Processing to Improve the Fatigue Resistance of Advanced Bar Steels for Automotive Applications. Materials Research, v. 8, nº 4. p. 453-459, 2005.

[46] KHAN, S.A.; ISLAM. M.A. Influence of Austenite Grain Size on the Degree of Temper Embrittlement in Cr-Mo Steel. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 16, p. 80-85, 2007.

[47] NOVIKOV, I.; Teoria dos Tratamentos Térmicos dos Metais, Editora UFRJ, 1994.

[48] HWANG, B.; SUH, D-O.; KIM, S-J. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels, Scripta Materialia, v. 64, p. 1118-1120, 2011.

[49] WANG, J.; VAN DER WOLK, P. J.; VAN DER ZWAAG, S. Determination of martensite start temperature in engineering steels Part 1. Empirical relations describing the effect of steel chemistry. Materials Transactions JIM, 2000.

[50] KRAUSS, G. Steels: Processing, structure and performance. Materials Park: ASM International, 2005.

[51] XAVIER, D.M. A Morfologia da Bainita. Escola Politécnica da USP; Técnico de Ensino do SENAI.
<http://revistaeletronica.sp.senai.br/index.php/seer/article/viewFile/64/52>

[52] BHADESHIA, H. K. D. H. Widmanstätten Ferrite. Materials Science & Metallurgy, Part II, 2000.

[53] HAN, F.; HWANG, B.; SUH, D-W.; WANG, Z.; LEE, D. L.; KIM, S-J. Effect of Molybdenum and Chromium on Hardenability

of Low-Carbon Boron-Added Steels, *Metals and Materials International*, v. 14, n° 6, p. 667-672, 2008.

[54] NAGAKURA, S.; HIROTSU, Y.; KUSUNOKI, M.; SUZUKI, T.; NAKAMURA, Y. Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction. *Metallurgical Transactions A*, v. 14(A), p. 1025-1031, 1983.

[55] LICHTENFELD, J. A., MATAYA, M. C., VAN TYNE, CH. Effect of strain rate on stress strain behavior of alloy 309 and 304L austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37A, p. 147-161, 2006.