

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DAS POTENCIALIDADES DO PROCESSO DE CEMENTAÇÃO POR  
PLASMA SEM AQUECIMENTO AUXILIAR**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA MECÂNICA**

**VALDIR BÓLICO ARAÚJO**

**FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 1999**

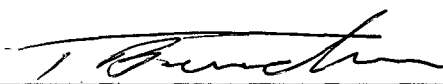
**ESTUDO DAS POTENCIALIDADES DO PROCESSO DE CEMENTAÇÃO POR  
PLASMA SEM AQUECIMENTO AUXILIAR**

**VALDIR BÓLICO ARAÚJO**

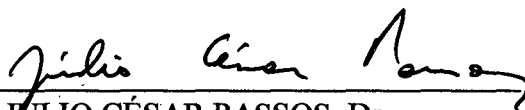
**ESTA TESE FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE**

**DOUTOR EM ENGENHARIA**

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA  
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

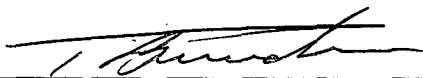


**PEDRO A. N. BERNARDINI, Dr. Eng.  
ORIENTADOR**

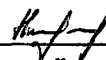


**JULIO CÉSAR PASSOS, Dr.  
COORDENADOR DO CURSO**

**BANCA EXAMINADORA**



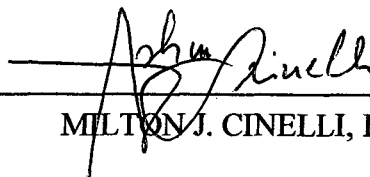
**PEDRO A. N. BERNARDINE, Dr. Eng.  
PRESIDENTE**



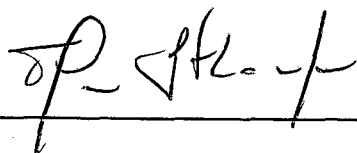
**INGEBORG KÜHN A., Dr. Eng.**



**JOEL LOUIS RENE MUZART, Dr.**



**MILTON J. CINELLI, Dr.**



**TELMO ROBERTO STROHAECKER, Dr.**



**WALTER CONTRERAS ZAPATA, Dr.**

À MEMÓRIA DE MINHA MÃE

A MEMÓRIA DO AMIGO PAULO JUCÁ

AO MEU PAI

À MINHA ESPOSA

AO MEU FILHO

## AGRADECIMENTOS

Manifesto meus sinceros agradecimentos as seguintes pessoas e instituições:

- À UNIJUÍ, pela oportunidade, apoio financeiro e recursos laboratoriais.
- Ao programa CAPES-PICD, pelo apoio financeiro.
- Aos Professores Pedro A. N. Bernardine e Joel Louis Rene Muzart, pela orientação.
- Ao colega Sílvio Brunatto, pela paciência e compreensão necessárias a quem divide equipamentos.
- Ao colega Rubens Maribondo Nascimento pelo auxílio.
- Ao acadêmico Matheus Sontanelli Pereira, pelo auxílio na preparação dos corpos de prova.
- Aos colegas, pelo apoio recebido.
- À todos que de alguma forma colaboraram para a concretização deste trabalho.

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| <b>LISTA DE TABELA</b> .....   | viii |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....  | ix   |
| <b>RESUMO</b> .....  | xii  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | xiii |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | 01   |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                  | 05   |
| <b>2.1. DESCARGAS ELÉTRICAS LUMINESCENTES</b> .....                    | 05   |
| 2.1.1. Generalidades .....   | 05   |
| 2.1.2. Variáveis de Controle para Descargas Luminescentes .....        | 11   |
| 2.1.3. A Utilização de Descargas de Regime Anormal na Cementação ..... | 12   |
| <b>2.2. TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS</b> .....                            | 14   |
| 2.2.1. Formação da Zona Monofásica de Difusão .....                    | 15   |
| 2.2.2. Tratamento Termoquímico de Cementação .....                     | 17   |
| 2.2.3. Tratamentos Térmicos Após a Cementação .....                    | 19   |
| 2.2.4. Métodos de Medição da Profundidade de Cementação .....          | 21   |
| <b>2.3. O PROCESSO DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA</b> .....                  | 26   |
| 2.3.1. Introdução .....  | 26   |
| 2.3.2. Equipamento para a Cementação por Plasma .....                  | 27   |
| 2.3.3. Cinética e Mecanismo de Transporte .....                        | 29   |
| 2.3.4. Parâmetros do Processo .....                                    | 32   |

|   |            |
|---|------------|
| 2.3.5. A Técnica de Enriquecimento-Difusão .....                | 43         |
| <b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                              | <b>45</b>  |
| 3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....                   | 45         |
| 3.2. O REATOR DE PLASMA .....                                   | 48         |
| 3.3. DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS .....                 | 51         |
| 3.3.1. Estudo do Efeito dos Parâmetros do Processo .....        | 52         |
| 3.3.2. Correção do Excesso de Carbono da Camada Cementada ..... | 55         |
| 3.3.3. Cementação da Amostra como Ânodo .....                   | 56         |
| 3.3.4. Tratamento Térmico de Têmpera .....                      | 58         |
| 3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                          | 60         |
| 3.4.1. Microdureza .....  | 60         |
| 3.4.2. Microscopia Ótica .....                                  | 62         |
| 3.4.3. Análise Química .....                                    | 63         |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                          | <b>65</b>  |
| 4.1. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PLASMA .....                  | 65         |
| 4.1.1. Mistura Gasosa .....                                     | 65         |
| 4.1.2. Pressão de Tratamento .....                              | 75         |
| 4.1.3. Efeito da Temperatura de Tratamento .....                | 78         |
| 4.1.4. Efeito do Tempo de Tratamento .....                      | 83         |
| 4.2. A APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ENRIQUECIMENTO-DIFUSÃO .....     | 87         |
| 4.3. CEMENTAÇÃO DA AMOSTRA COMO ÂNODO .....                     | 96         |
| 4.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM O MODELO DE DIFUSÃO .....    | 102        |
| 4.5. SÍNTESE DOS RESULTADOS .....                               | 105        |
| <b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                            | <b>108</b> |
| 5.1. A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO .....              | 108        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>5.2. O USO DA TÉCNICA DE ENRIQUECIMENTO-DIFUSÃO .....</b> | <b>114</b> |
| <b>5.3. A INFLUÊNCIA DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO .....</b>      | <b>116</b> |
| <b>5.4. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....</b>           | <b>118</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES .....</b>                                   | <b>119</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                   | <b>121</b> |

## LISTA DE TABELAS

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| TABELA I    | Composição química do aço utilizado na fabricação dos corpos de prova ..  | 47  |
| TABELA II   | Valores de tensão máxima para cada escalonamento de tensão da fonte .....   | 50  |
| TABELA III  | Teor de carbono na superfície dos corpos de prova obtidos em<br>diferentes condições de enriquecimento-difusão .....                        | 93  |
| TABELA IV   | Resultados obtidos para cementação de amostras colocadas como ânodo<br>e como cátodo de uma descarga luminescente .....                     | 97  |
| TABELA V    | Influência da limpeza das superfícies das amostras por plasma .....   | 99  |
| TABELA VI   | Profundidade de camadas cementadas obtidas por diferentes autores<br>através do uso da cementação por plasma com aquecimento auxiliar ..... | 111 |
| TABELA VII  | Profundidades de camadas cementadas obtidas através da cementação<br>por plasma sem aquecimento auxiliar .....                              | 111 |
| TABELA VIII | Profundidade total de cementação obtida por cementação líquida<br>utilizando o sal CECONSTANT -110 .....                                    | 113 |



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| 1 Curva característica tensão versus corrente de uma descarga luminescente .....   | 06 |
| 2 Regiões visíveis de uma descarga de regime normal e variação axial de seus<br>característicos .....  | 07 |
| 3 Interação dos íons com a superfície catódica .....   | 09 |
| 4 Representação esquemática dos tratamentos de têmpera para aços cementados .....  | 20 |
| 5 Esquema dos penetradores usados na medição de dureza .....   | 22 |
| 6 Determinação matemática da profundidade de cementação .....  | 24 |
| 7 Esquema de um forno de cementação por plasma .....   | 28 |
| 8 Ciclo típico de uma cementação por plasma .....  | 28 |
| 9 Perfil de carbono de um aço AISI 1020 após cementação por plasma .....   | 30 |
| 10 Taxa de cementação a plasma versus cementação gasosa .....  | 32 |
| 11 Efeito da espessura da camada efetiva de cementação em função da raiz<br>quadrada do tempo em diferentes temperaturas de tratamento ..... | 33 |
| 12 Relação entre o incremento em peso de uma amostra e a temperatura de<br>tratamento .....  | 34 |
| 13 Relação entre o incremento de carbono na amostra e a composição da mistura<br>$\text{CH}_4\text{-H}_2$ .....                              | 36 |
| 14 Efeito do tempo de tratamento no teor de carbono de amostras cementadas .....   | 37 |

|  |    |
|--|----|
| 15 Relação entre o incremento de carbono e a taxa de fluxo de uma mistura gasosa .....               | 38 |
| 16 Efeito da pressão na oferta de carbono .....  | 39 |
| 17 Efeito da pressão no incremento de carbono em uma amostra cementada .....                         | 39 |
| 18 Influência da pressão na uniformidade da camada cementada .....                                   | 40 |
| 19 Domínio de estabilidade de uma descarga .....   | 41 |
| 20 Relação entre a densidade de corrente e o incremento de carbono em uma amostra<br>cementada ..... | 42 |
| 21 Fluxo de carbono versus duração do pulso .....  | 44 |
| 22 Esquema dos corpos de prova .....   | 46 |
| 23 Aspectos metalográficos do aço utilizado na fabricação dos corpos de prova .....                  | 47 |
| 24 Esquema do reator de plasma usado na cementação .....   | 49 |
| 25 O aparato experimental .....  | 51 |
| 26 Corpo de prova descarbonetado por plasma .....  | 56 |
| 27 Esquema da montagem onde a amostra é o ânodo da descarga .....                                    | 57 |
| 28 Forno de cadinho com sal para têmpera .....   | 59 |
| 29 Impressões de microdureza em um corpo de prova .....  | 61 |
| 30 Microscópio ótico e sistema de captura de imagem .....  | 62 |
| 31 Equipamentos utilizados para a análise química dos corpos de prova .....                          | 64 |
| 32 Variação da tensão em função do teor de argônio da mistura gasosa .....                           | 66 |
| 33 Variação da potência em função do teor de argônio da mistura .....                                | 66 |
| 34 Influência do teor de argônio na profundidade da camada cementada .....                           | 68 |
| 35 Aspectos metalográficos de amostras cementadas com diferentes quantidades de<br>argônio .....     | 70 |
| 36 Efeito do teor de metano na tensão e corrente do plasma .....                                     | 71 |
| 37 Influência do metano na profundidade da camada cementada .....                                    | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| 38 Efeito da variação da concentração de metano da mistura gasosa no aspecto metalográfico de amostras cementadas .....                        | 74  |
| 39 Efeito da pressão na corrente e tensão do plasma .....  | 75  |
| 40 Influência da pressão na potência do plasma .....   | 76  |
| 41 Influência da variação da pressão na profundidade da camada cementada .....   | 77  |
| 42 Influência da temperatura na tensão, corrente e potência do plasma .....  | 79  |
| 43 Efeito da temperatura na profundidade da camada cementada .....   | 80  |
| 44 Efeito da temperatura no aspecto metalográfico das amostras cementadas .....  | 82  |
| 45 Intensidade de corrente ao longo do tempo .....   | 84  |
| 46 variação da corrente ao longo do tempo .....  | 84  |
| 47 Influência do tempo de tratamento na profundidade da camada cementada .....   | 85  |
| 48 Aspectos metalográficos das amostras cementadas em diferentes tempos de tratamento .....  | 88  |
| 49 Perfis de dureza de amostras cementadas durante 30 minutos com e sem a técnica de enriquecimento-difusão .....                              | 90  |
| 50 Perfis de dureza de diferentes amostras cementadas pela técnica de enriquecimento-difusão com tempo total de tratamento de 30 minutos ..... | 91  |
| 51 Perfis de dureza para amostras cementadas durante 45 minutos .....  | 92  |
| 52 Aspectos metalográficos das amostras cementadas usando-se a técnica de enriquecimento-difusão .....   | 95  |
| 53 Efeito do tratamento de limpeza no aspecto metalográfico das amostras .....   | 100 |
| 54 Micrografias das amostras com e sem o tratamento das superfícies com plasma .....   | 101 |
| 55 Comparação entre curvas obtidas por simulação e por cementação por plasma .....   | 104 |
| 56 Efeito do argônio na potência específica necessária para cementar a 900 °C .....  | 110 |

## RESUMO

A cementação por plasma sem aquecimento auxiliar apresenta uma cinética elevadíssima. Neste trabalho a sua potencialidade foi avaliada através do estudo da influência dos parâmetros do processo como: a mistura gasosa, a pressão, temperatura e tempo de tratamento sobre a espessura da camada cementada obtida. Também foram realizados estudos comparativos entre amostras cementadas no cátodo e ânodo da descarga para mostrar o efeito do bombardeamento iônico sobre a superfície da peça. A influência do efeito de limpeza do plasma na profundidade de cementação de amostras cementadas no cátodo da descarga também foram objeto de investigação. Os resultados obtidos mostraram o efeito benéfico na adição de argônio na mistura tanto para aumentar a espessura da camada obtida em um dado tempo como na redução do consumo de energia necessária para a cementação. Mostraram também diferenças significativas nas camadas cementadas com e sem bombardeamento iônico e que o efeito da limpeza da superfície através de plasma não provoca nenhum efeito na profundidade de cementação.

## ABSTRACT

This work addresses the high-rate plasma carburizing without auxiliary heating. The influence of process parameters such as: gas mixture, pressure, temperature and processing time on the thickness of carburized case is evaluated. To evaluate the effect of ion bombardment on the surface of samples, a comparison of carburized depth between the samples carburized at cathode and anode of reactor has been made. The cleanliness effect of plasma on samples surface is also one of the objectives of this study. The obtained results show that the addition of argon in gas moisture would be beneficial to increase the depth of the carburized layer as well to reduce the power necessary for carburizing. The results also present that there is a significant difference of the carburized cases by or without ion bombardment. The cleanliness effect of plasma on sample surfaces on the carburized layer has not been seen in the present work.

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de cementação por plasma tem despertado a atenção tanto por parte dos pesquisadores, como da indústria em função das inúmeras vantagens. Entre estas cita-se o fato de operar sob vácuo, não ser poluente e, sobretudo, pela sua elevada cinética comparada aos processos convencionais. A sua aplicação industrial tem se dado, principalmente, em peças que necessitam de partes isentas de cementação, dada a facilidade de se isolar estas partes através de dispositivos mecânicos que inibem a formação da descarga nos locais onde a cementação é indesejada. A realização de tratamentos em temperaturas elevadas (em torno de 1100 °C) é uma outra aplicação importante, uma vez que estes equipamentos são construídos para operarem até 1300 °C.

Apesar das citadas vantagens da cementação a plasma, este processo sofre a concorrência da cementação a vácuo que utiliza equipamento similar e possui as mesmas vantagens inerentes de operar sob vácuo. Na realidade, o equipamento utilizado no plasma é derivado daquele utilizado na cementação a vácuo sobre o qual foi adicionado um gerador de plasma. Por este motivo o processo a vácuo é mais simples e menos oneroso que o congênere a plasma.

A estes fatores restritivos adiciona-se ainda que a cementação por plasma necessita de operadores especializados e que a disposição das peças no forno é mais criteriosa para evitar que a interação entre duas peças próximas atuem como cátodo oco. Por estes motivos, para ampliar a sua aplicação industrial é necessário reforçar as qualidades do processo a plasma, principalmente no que se refere a sua cinética que foi reduzida ao passar da escala laboratorial para a industrial [1]. A diminuição do custo do equipamento também seria desejável.

Uma possível solução seria a de investir no desenvolvimento do processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar. Deste modo, o aquecimento das peças seria realizado pelo

plasma, o que exigiria maior potência do mesmo. A maior potência do plasma traz consigo novos problemas como maior instabilidade da descarga e maior tendência a formação de fuligem [2]. Por outro lado, simplifica o equipamento e eleva a cinética do processo através da utilização de um plasma mais potente. Porém, este caminho só deverá ser trilhado se as vantagens potenciais da cementação por plasma sem aquecimento auxiliar forem suficientemente atraentes para merecerem maior atenção no sentido de resolver os problemas apontados.

As primeiras pesquisas com cementação por plasma foram realizadas sem aquecimento auxiliar [3 a 6], ou externo, mas os problemas advindos e que foram citados acima, levaram a incorporação de elementos de aquecimento resistivo no sistema e, com isto, reduzir a potência do plasma e minimizar os problemas relacionados [7]. A função deste aquecimento auxiliar seria a de aquecer a peça até as temperaturas de tratamento enquanto que ao plasma caberia a tarefa de atuar na formação das espécies reativas.

A utilização do aquecimento auxiliar trouxe um grande avanço para o processo. O plasma se tornou independente da temperatura de tratamento, permitindo a redução de sua potência e com isto reduzindo também os problemas de fuligem, da instabilidade da descarga e, ao mesmo tempo, permitindo maior uniformidade da temperatura na carga. Por outro lado, a redução da potência do plasma diminuiu a cinética do processo.

A outra solução possível, que é um retorno às origens, passa por um estudo mais detalhado do processo sem aquecimento auxiliar para desvendar a sua potencialidade e aumentar os conhecimentos sobre o mesmo. Com estes, será possível partir em busca de soluções para os problemas de instabilidade da descarga, fuligem, falta de uniformidade da temperatura da carga e outros associados à ausência do aquecimento auxiliar. Ao mesmo tempo teria-se um processo de elevada cinética e, possivelmente um equipamento menos oneroso.

Um dos objetivos deste trabalho é o de avaliar os benefícios do processo sem aquecimento auxiliar. O passo inicial foi o de verificar se a utilização de argônio na mistura

gasosa permitia atingir temperaturas mais elevadas com menor dispêndio de energia comparativo às misturas de hidrogênio e metano utilizadas nas primeiras pesquisas sobre este assunto. Trabalhos já realizados no LABMAT – Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, mostram que é possível atingir elevadas temperaturas (da ordem de 1300 °C) através de descargas luminescente de regime anormal que utilizavam misturas de argônio e hidrogênio. Estas temperaturas elevadas eram aplicadas na sinterização por plasma de peças obtidas pela metalurgia do pó [8 - 12]. Além do estudo da influência do argônio sobre a cementação por plasma também foram analisados os efeitos dos outros parâmetros como a quantidade de metano, temperatura, tempo de tratamento e pressão da mistura gasosa na profundidade de cementação e na potência do plasma. Em todos os ensaios buscou-se sempre maximizar a espessura das camadas cementadas, obtidas em tratamentos de curta duração e, ao mesmo tempo, procurava-se minimizar a potência do plasma necessária para manter as temperaturas de tratamento.

A tecnologia de cementação por plasma, por ser recente, possui ainda pontos obscuros. Um deles é saber qual o mecanismo que é responsável pela elevada cinética do processo. Existem várias especulações sobre estes mecanismos entre os quais cita-se o “efeito de limpeza” produzida pela descarga que criaria situações favoráveis para a adsorção das espécies reativas na superfície do metal. O bombardeamento iônico que produziria defeitos cristalinos superficiais e acelerariam a difusão do carbono para o interior da peça e a implantação direta de íons de carbono na superfície do metal também são apontados como mecanismos prováveis [13]. Um outro, freqüentemente apontado, se refere às altas temperaturas existentes na interface plasma/metal (maiores que as da cementação) [14] e que seriam responsáveis pela maior cinética deste processo.

Os efeitos citados são difíceis de serem isolados para melhor compreensão dos mesmos. Porém, neste trabalho foram idealizados experimentos que permitissem pelo menos a avaliação



qualitativa de alguns aspectos. Entre estes, o efeito global do bombardeamento iônico na superfície da peça e o efeito de limpeza do plasma durante o aquecimento. Para estes ensaios a peça era colocada sobre o ânodo da descarga e aquecida pelo cátodo por radiação de calor. Devido a proximidade dos dois elementos pode-se imaginar que sobre o ânodo também estão presentes as espécies reativas geradas pelas reações que ocorrem na descarga, porém, sem o bombardeamento iônico que ocorre no cátodo.

A avaliação do efeito da limpeza por plasma nas superfícies das amostras foi realizado colocando-se a amostra como cátodo da descarga. A seguir era realizada a cementação destas amostras no ânodo da descarga. A limpeza da superfície foi realizada com uma descarga em hidrogênio e diferentes misturas gasosas contendo hidrogênio e argônio.

Em conclusão, estudou-se nesta tese as potencialidades do processo de cementação por plasma na construção de camadas cementadas com espessura entre 0,5 a 1,0 mm obtidas em curtos período de tempo (máximo de 60 minutos), sem utilizar aquecimento auxiliar. Também foram realizados estudos qualitativos do efeito do bombardeamento iônico na superfície da amostra e o efeito da limpeza por plasma das amostras antes de sua cementação no ânodo da descarga. É importante salientar que este trabalho, primeiro estudo experimental da cementação por plasma no Brasil, agrega mais uma aplicação do plasma no tratamento de materiais que é uma importante linha de pesquisa do LABMAT.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - DESCARGAS ELÉTRICAS LUMINESCENTES

#### 2.1.1 – Generalidades

Uma descarga luminescente é convenientemente descrita como uma descarga onde o cátodo emite elétrons devido ao bombardeamento de partículas e os átomos ou moléculas do gás excitados pelas colisões com estes elétrons, emitem luz [15]. Estas descargas elétricas possuem uma larga aplicação industrial como lâmpadas fluorescente, depósito de filmes finos por “magnetron sputtering”, tratamentos termoquímicos, entre outros.

Existe uma variedade de descargas luminescentes cuja aparência irá variar com o tipo de gás, com a pressão, dimensão do vaso e com a separação, tipo, material e tamanho dos eletrodos. A figura 1 ilustra uma descrição qualitativa das descargas luminescentes. Através desta curva característica de tensão e corrente, observa-se dois regimes distintos de descarga luminescente. No primeiro, denominado de descarga luminescente normal, a tensão é relativamente independente da corrente total que flui na descarga e o plasma entra em contato com apenas uma pequena porção da superfície do cátodo quando a corrente for baixa. À medida que a corrente aumenta, a superfície de contato também aumenta para manter a densidade de corrente constante, até cobrir a superfície inteira do cátodo. Neste instante inicia o regime de descarga luminescente anormal. No regime anormal, a tensão aumenta significativamente com a corrente e a medida que a tensão aumenta, o cátodo vai aquecendo até o ponto onde inicia a emissão termoiônica de elétrons. Neste instante tem-se a transição entre descargas luminescente e o regime de arco.

Os tratamentos termoquímicos realizados com descargas luminescente são feitos dentro do regime anormal porque somente neste regime há o total recobrimento do cátodo pela descarga e a densidade de corrente é suficientemente alta para realizar os tratamentos.

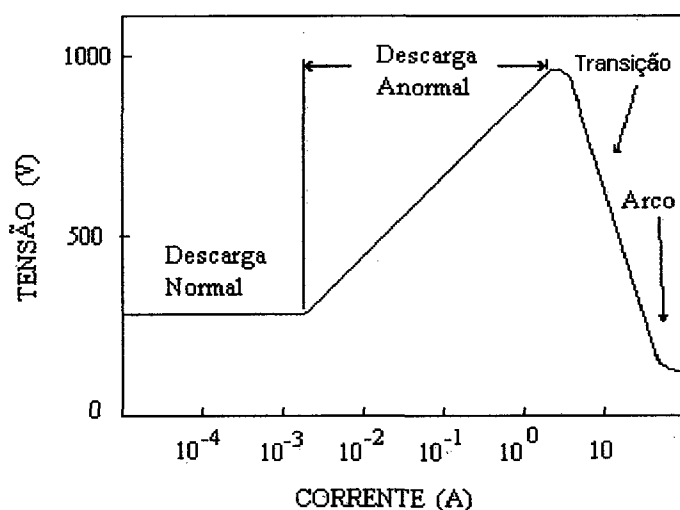


FIGURA 1 – Curva característica tensão versus corrente de uma descarga luminescente.

A figura 2, mostra esquematicamente as regiões visíveis e as variações axiais de algumas propriedades de uma descarga luminescente de regime normal. Uma descarga de regime anormal guarda muitas semelhanças com as de regime normal, exceto pelo fato de ser mais brilhante, a coluna positiva desaparece e, algumas vezes, as estruturas do cátodo se fundem uma na outra.

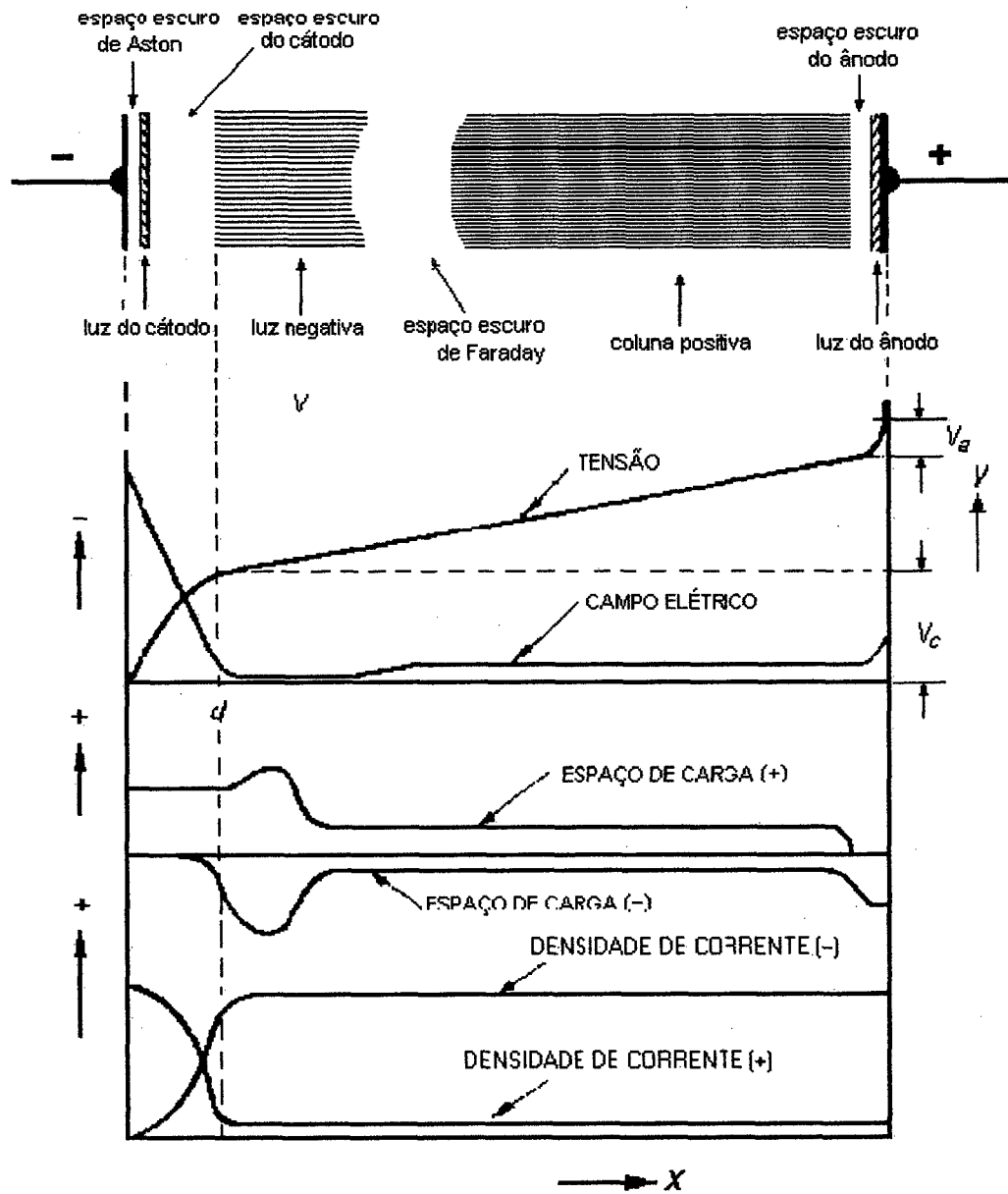


FIGURA 2 – Regiões visíveis de uma descarga de regime normal e variação axial de seus característicos [16].

A figura acima apresenta cinco regiões distintas que são: região catódica (ou bainha catódica), luz negativa, espaço escuro de Faraday, coluna positiva e região (bainha) anódica. O comprimento da coluna positiva é alterado pela distância dos eletrodos. À medida que os eletrodos são afastados o comprimento da coluna positiva aumenta. Quando esta distância diminui, a coluna positiva se retrai, podendo até desaparecer, juntamente com o espaço escuro de Faraday. Neste caso somente a região de luz negativa e os espaços escuros adjacentes a cada um dos eletrodos permaneceriam. A menor separação possível entre os eletrodos é de aproximadamente duas vezes a espessura da bainha catódica. Distâncias menores distorceriam a bainha e a descarga seria extinta.

Os processos de tratamento superficiais por descargas luminescentes dependem fortemente da região catódica e da região da luz negativa (ou luminescente), pois são estas regiões as responsáveis pela manutenção da descarga e pelas reações que interessam ao processo. Além disso, no regime anormal não há a coluna positiva e como este regime foi utilizado nos experimentos realizados neste trabalho estas duas regiões serão descritas a seguir.

#### a) Região Catódica

É a região mais próxima do cátodo, situada entre a superfície do mesmo e a região de luz negativa, é caracterizada pelo forte campo elétrico existente numa curta distância  $d$ . Na figura anterior estão assinaladas as diferentes zonas que compõe esta região e que são:

- *Espaço escuro de Aston*. Possui forte campo elétrico e é um espaço de cargas negativas formadas por elétrons lentos que estão em processo de aceleração a partir do cátodo. Esta região é escura devido a baixa densidade de elétrons e a sua baixa energia, insuficiente para excitar o gás do meio;

- *Luz catódica.* Região que possui uma densidade de íons relativamente elevada e o seu comprimento axial depende do tipo de gás e da pressão utilizada. A luminosidade desta região provém dos átomos excitados que são arrancados do cátodo por “sputtering” ou pelos íons positivos excitados que se dirigem ao cátodo. Algumas vezes esta região fica tão próxima do cátodo que mascara o espaço escuro de Aston.
- *Espaço escuro catódico.* Região de campo elétrico intenso.

A maior queda de tensão que ocorre em uma descarga se dá na região do cátodo. É nesta região que os íons formados na região luminescente (ou de luz negativa), são acelerados por ação do forte campo elétrico existente, aumentando a sua energia cinética. Durante a sua trajetória para o cátodo estes íons colidem com átomos e moléculas, tanto neutros como excitados, modificando a distribuição da energia das partículas que atingem o cátodo. Dependendo desta distribuição de energia, estas colisões podem provocar vários efeitos como, por exemplo: aquecimento, emissão de elétrons secundários, pulverização catódica (ou “sputtering”), implantação de íons, geração de defeitos superficiais e outros. As interações possíveis entre íon incidente e a superfície do cátodo estão representados na figura 3 [17].

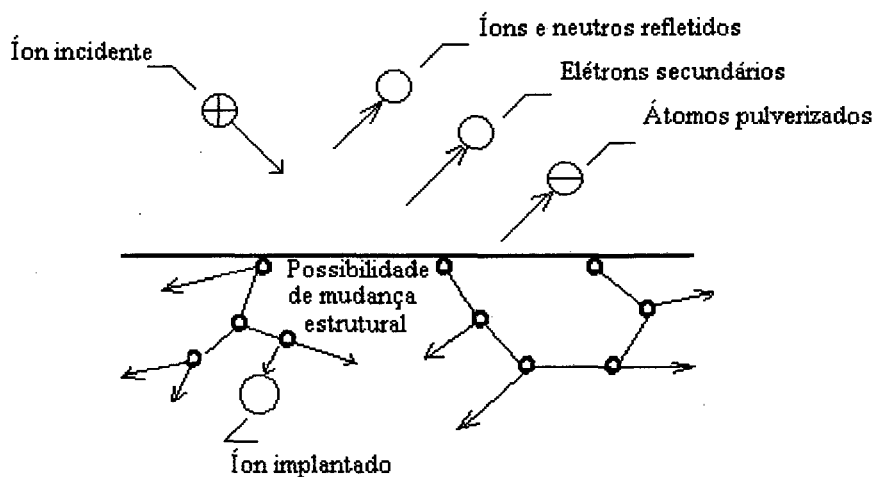


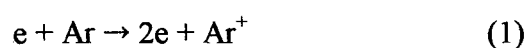
FIGURA 3 – Interação dos íons com a superfície catódica [17].

Os elétrons secundários emitidos pelo cátodo tem um importante papel na manutenção da descarga. Estes elétrons são acelerados na região catódica, adquirindo energia suficiente para ionizar outros átomos e moléculas da região luminescente que serão atraídos pelo cátodo, dando continuidade aos processos descritos até o momento.

#### b) Região de Luz Negativa

Situada imediatamente à direita, a bainha catódica é a luz brilhante que caracteriza este tipo de descarga. Possui fraco campo elétrico e é relativamente longo comparada à luz catódica. Nesta, os elétrons que foram acelerados no cátodo produzem, por efeitos colisionais, ionização, formação de radicais livres e intensa excitação de átomos ou moléculas. A luz desta região provém do fenômeno de relaxação que ocorre após a excitação. Os átomos ao voltarem ao seu estado fundamental liberam o excesso de energia através da emissão de luz. Considerando-se uma descarga contendo argônio e metano, estas reações podem ser representadas da seguinte forma:

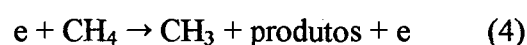
##### *Reação de Ionização*

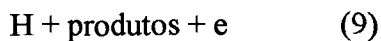
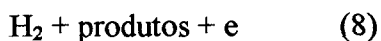
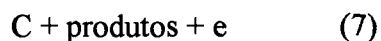
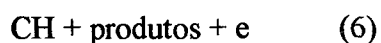


##### *Reação de Excitação e Relaxação*



##### *Reações de Dissociação (produtos = H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)*





À medida que os elétrons avançam na região luminescente, a sua energia é diminuída por colisões inelásticas até não possuírem energia suficiente para provocar novas excitações. A partir deste ponto, acaba a região de luz negativa e inicia o espaço escuro de Faraday.

### 2.1.2 – Variáveis de Controle para Descargas Luminescentes

Os processos industriais que utilizam descargas luminescentes usam os parâmetros ou variáveis de controle para ajustar e monitorar um determinado processo [16]:

- Tensão;
- Potência;
- Tipo de gás;
- Indução Magnética;
- Geometria do Campo Elétrico;
- Característica do Cátodo;
- Fluxo do gás.

Existem outras variáveis como impurezas e condições superficiais que afetam nos resultados finais mas são de difícil controle.



A tensão afeta os campos elétricos axiais e radiais e, deste modo, a energia das partículas carregadas. A potência controla o número de ionizações por unidade de volume e por unidade de tempo sendo, portanto, um controle aproximado da densidade de ionização e, também, uma possível variável e controle para a energia dos constituintes do plasma. A pressão do gás controla a frequência de colisões dos elétrons e o livre caminho médio das partículas. O tipo de gás controla o potencial de ionização e a energia necessária para produzir um par elétron-íon. A indução magnética pode controlar o transporte do plasma na direção perpendicular ao vetor campo magnético. A indução magnética tem pouco efeito sobre o plasma na direção paralela a este campo. A geometria da descarga, alterada pela configuração cátodo-anodo, influencia no campo elétrico e, conseqüentemente, no nível de energia de entrada. Finalmente, as características do cátodo influenciam no processo através do coeficiente de emissão de elétrons secundários e na capacidade de emissão termoiônica.

### 2.1.3 – A Utilização de Descargas de Regime Anormal na Cementação

A interação plasma-superfície de ions e também das partículas neutras de alta energia (produzidas na bainha catódica pelas colisões ions-neutros) produzem o aquecimento necessário para elevar a temperatura da peça até as temperaturas de tratamento. Nos reatores industriais, estas temperaturas são alcançadas com auxílio de resistências elétricas e por este motivo este processo recebe a denominação de “cementação por plasma com aquecimento auxiliar”. Apesar de não haver consenso quanto aos mecanismos, o bombardeamento iônico tem grande importância na cinética do processo de cementação por plasma como poderá ser visto ao longo deste trabalho.

As colisões entre os elétrons e as moléculas de metano produzem com grande eficiência as espécies reativas  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  e  $\text{C}$  utilizadas na cementação. Como estas espécies reativas

são produzidas na região luminescente, elas podem ser tão próximas do ânodo como do cátodo, desde que a distância entre os eletrodos seja pequena. Este fato foi utilizado para realizar cementações no cátodo e, desta forma, avaliar a importância do bombardeamento iônico na superfície da peça a cementar.

## 2.2 – TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Os tratamentos termoquímicos são aqueles que combinam a ação do calor com a ação química e o resultado é o enriquecimento de uma camada, ou mesmo todo o volume, de uma peça com um elemento metálico ou não metálico. O mais conhecido dos processos termoquímicos é a cementação que consiste no enriquecimento superficial de uma peça metálica com o carbono.

O processo de enriquecimento de uma peça com um elemento externo ocorre em três etapas simultâneas e que são [18]:

- formação do elemento químico no estado atômico ativo como resultado de reações químicas ou de vaporização;
- adsorção dos átomos na superfície da peça. A adsorção pode incluir a simples adsorção física, na qual se forma camada monoatômicas e poliatômicas de adsorção em toda a superfície da peça, ou nas regiões ativas se formam camadas através de forças de Van-der-Waals. Também é possível adsorção química, com surgimento de fortes ligações químicas entre os átomos adsorvidos e átomos da superfície metálica;
- difusão dos átomos adsorvidos da superfície para o interior da peça. A adsorção é um processo rápido enquanto a difusão é lenta. A profundidade da zona de difusão e a distribuição da concentração no interior da peça dependem do desenvolvimento da difusão.

### 2.2.1 - Formação da Zona Monofásica de Difusão

A concentração  $C$  de uma solução em um ponto qualquer na zona de difusão [19], situado a uma distância  $x$  da superfície da peça, irá variar no tempo  $t$  de acordo com a equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (10)$$

Esta equação pode ser simplificada se considerarmos o coeficiente de difusão independente da concentração. Assim, a equação (1) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

Uma solução para esta equação é obtida considerando-se um sólido semi-infinito no qual a concentração na superfície é constante. Deve-se considerar ainda que:

- antes da difusão, os átomos do soluto que irão se difundir estão uniformemente distribuídos no sólido com uma concentração  $C_0$ ;
- o valor de  $x$  na superfície é zero e aumenta com a distância no interior do sólido;
- o tempo é considerado como zero no instante do início da difusão;

Estas condições de contorno podem ser escritas como:

quando  $t = 0$ ,  $C = C_0$  em  $0 \leq x \leq \infty$

quando  $t > 0$ ,  $C = C_s$  em  $x = 0$

$C = C_0$  em  $x = \infty$

Aplicando as condições de contorno a equação (2), tem-se a solução:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (12)$$

Onde  $C_x$  representa a concentração numa profundidade  $x$  após um tempo  $t$ . A expressão  $\operatorname{erf}(z)$  é a função erro e encontra-se em tabelas especializadas.

Supondo que se deseja alcançar alguma concentração específica do soluto  $C_1$  na liga; o lado esquerdo da equação (12) fica:

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constante}$$

E assim, o lado direito da equação também fica constante, ou seja:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constante}$$

ou

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constante}$$

ou ainda,

$$x = K\sqrt{Dt} \quad (13)$$

onde  $K$  é uma constante.

A equação acima mostra que a profundidade de uma camada de difusão varia proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo, mantendo-se a temperatura constante. Esta lei parabólica de crescimento da zona de difusão pode ser eliminada devido a variação da concentração na superfície da peça.

A variação da profundidade da camada de difusão com a temperatura é exponencial, ou próximo da exponencial, tendo em vista que o coeficiente de difusão obedece uma lei de Arrhénius do tipo:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (14)$$

Onde

$D_0$  = pré-exponencial independente da temperatura

$Q_d$  = energia de ativação

$R$  = constante dos gases

$T$  = temperatura absoluta

Os princípios da formação da zona de difusão apresentados são válidos para dois componentes. Quando um número maior de elementos está envolvido os fenômenos tornam-se mais complexos devido à influência da variação da concentração de um elemento na atividade dos outros. No caso dos aços, por exemplo, os elementos formadores de carbonetos diminuem a atividade do carbono provocando um maior enriquecimento nas camadas superficiais.

### 2.2.2 – Tratamento Termoquímico de Cementação

A cementação é um tratamento termoquímico que consiste na introdução de carbono na superfície do aço para que este, após tratamento de têmpera, apresente uma superfície mais dura e resistente ao desgaste. Como este tratamento se aplica em aços de baixo carbono (normalmente até 0,25% C), alia-se a elevada dureza superficial com um núcleo dúctil e tenaz.

Os tratamentos de cementação podem ser realizados em meio sólido, líquido e gasoso. A cementação por meio sólido, na verdade é gasosa pois o carburante sólido (carvão vegetal) é

utilizado para a formação da fase gasosa ativa ( $2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ). Os meios de cementação definem os principais processos utilizados industrialmente e que são:

Cementação Gasosa;

Cementação em Banho de Sal (ou líquida);

Cementação Sólida ou em Caixa;

Além deste, existe ainda os processos:

Cementação à Vácuo;

Cementação por Plasma.

Uma das principais vantagens destes últimos processos sobre os demais é a ausência de oxigênio na atmosfera, mas até o presente, o processo com a maior aplicação industrial é o gasoso. Apesar do processo de cementação em banho de sal estar perdendo importância devido a problemas de poluição, este processo é ainda muito utilizado no Brasil. A sua utilização se dá em função da sua simplicidade e menor custo de instalação, comparativamente ao processo a gás.

As temperaturas de cementação variam de 900 a 1000 °C mas, em alguns casos, se utiliza altas temperaturas (1000-1050 °C) para acelerar o processo. Neste caso, o material da peça deve ser de aços com elementos de liga que precipitam e ancoram os grãos (Al, V, Nb...) e com isto evitam os problemas subsequentes, como a austenita retida, que ocorrem após a têmpera.

### 2.2.3 - Tratamentos Térmicos Após a Cementação

Os aços, após a cementação, são temperados para adquirir a dureza elevada na superfície.

Na têmpera deve-se considerar os seguintes fatores:

- o elevado tempo de cementação desenvolve granulação grosseira;
- após a cementação o material apresenta duas regiões distintas: uma superfície de elevado teor de carbono, eutetóide ou hipereutetóide e um núcleo de baixo carbono.

A temperatura de aquecimento de uma peça para a têmpera é escolhida de acordo com o teor de carbono da mesma. Como as peças cementadas possuem duas regiões distintas (núcleo e camada) com composição química diferentes, as temperaturas críticas também serão diferentes para estas regiões. Assim, a temperatura ideal para temperar a camada não é a ideal para tratar o núcleo, sendo que a situação inversa também é verdadeira. Por este motivo as peças de responsabilidade são submetidas a uma têmpera dupla, pois além de se obter dureza elevada, também é necessário corrigir a estrutura de superaquecimento. A primeira têmpera é realizada acima do ponto  $A_3$  do núcleo (temperatura em torno de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  para aço com  $0,2\text{ \% C}$ ) e permite a recristalização completa dos grãos do núcleo, diminuindo o tamanho do grão austenítico e o refino da estrutura após têmpera. Porém, esta temperatura é muito elevada para a camada superficial, favorecendo o crescimento do grão e a retenção da austenita. Para corrigir estes inconvenientes é realizado a segunda têmpera desde a temperatura indicada para aços hipereutetóides ( $730 - 760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Após esta têmpera, a camada superficial será formada por martensita de agulhas finas de alto carbono e inclusões globulares de cementita secundária. Esta cementita que não se dissolveu também inibe o crescimento de grão da austenita [20]. Estes tratamentos são representados como curva I da figura 4.



A têmpera simples também é utilizada, mas as propriedades serão inferiores das obtidas por têmpera dupla. A temperatura de têmpera é escolhida em função do aço utilizado na cementação e da estrutura final desejada. Se o aço é de granulação grosseira ou o tempo de cementação foi muito elevado, a temperatura de têmpera mais apropriada é situada acima do ponto  $A_3$  para garantir o refino do grão do núcleo. Se o aço for de granulação fina, o aquecimento acima de  $A_1$  garantirá melhores propriedades na camada cementada (estrutura refinada e menor quantidade de austenita retida). Estes tratamentos estão representados pelas curvas II e III da figura 4. Uma situação intermediária pode ser obtida com uma temperatura entre as duas acima.

A têmpera direta é utilizada quando o tempo de cementação não foi muito prolongado e foi realizado em aço de granulação fina. Esta têmpera é bastante freqüente em processos rápidos como banho de sal. Nestes, a peça é resfriada desde a temperatura de cementação. Nos processos a gás, a vácuo ou a plasma também se utiliza este método, mas as peças são resfriadas e mantidas em temperaturas de  $840 - 860\text{ }^\circ\text{C}$  por um certo período antes da têmpera. A curva IV da figura 4 representa esta situação [20].

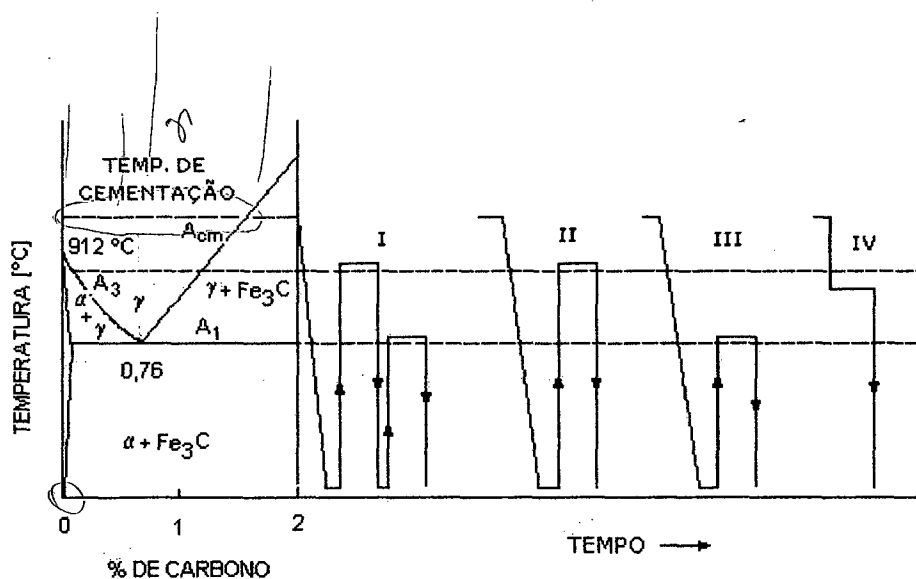


FIGURA 4 – Representação esquemática dos tratamentos de têmpera para aços cementados [20].

#### 2.2.4 - Métodos de Medição da Profundidade de Cementação

Na determinação da profundidade das camadas em geral é necessário fazer a distinção de dois termos freqüentemente encontrados na literatura: profundidade efetiva da camada e profundidade total da camada [21].

A profundidade efetiva da camada é a distância a partir da superfície de uma camada temperada a um ponto mais afastado onde um determinado nível de dureza especificado é alcançado. Esta dureza corresponde a HV550, a menos que outro valor seja especificado.

A profundidade total da camada é a distância perpendicular à superfície de uma camada não endurecida a um ponto onde as diferenças de alguma propriedade química ou física não podem mais ser distinguidas. Na cementação, algumas vezes a profundidade total da camada é considerada como sendo a distância da superfície a um ponto onde o teor de carbono é 0,04% maior que o teor de carbono do núcleo.

O tipo de camada que é objeto de estudo deste trabalho é a cementação. Por este motivo, os métodos descritos serão os mais usuais de determinação da camada efetiva e da camada total de cementação.

##### a) Microdureza

O teste de microdureza é utilizado para medir a profundidade efetiva da camada cementada. Ele consiste em imprimir um penetrador em intervalos regulares desde a superfície até o núcleo de um corpo de prova. Os métodos mais utilizados são o Knoop e o Vickers. O penetrador Knoop é feito de diamante e tem forma piramidal com base em forma de losângulo e que forma uma impressão alongada. É o mais recomendado para a medição de camadas devido a

maior número de impressões por unidade de comprimento, obtida pela sua maior proximidade devido a forma alongada das impressões. O método Vickers usa um indentador de diamante que tem a forma de uma pirâmide regular, cuja a base é constituída de um quadrado. Esta forma limita o espaçamento entre as impressões. Para não haver interferência entre uma impressão e outra, o espaçamento entre impressões deve ser da ordem de 2,5 vezes o tamanho médio da impressão. A figura 5, mostra esquematicamente o formato dos dois penetradores.

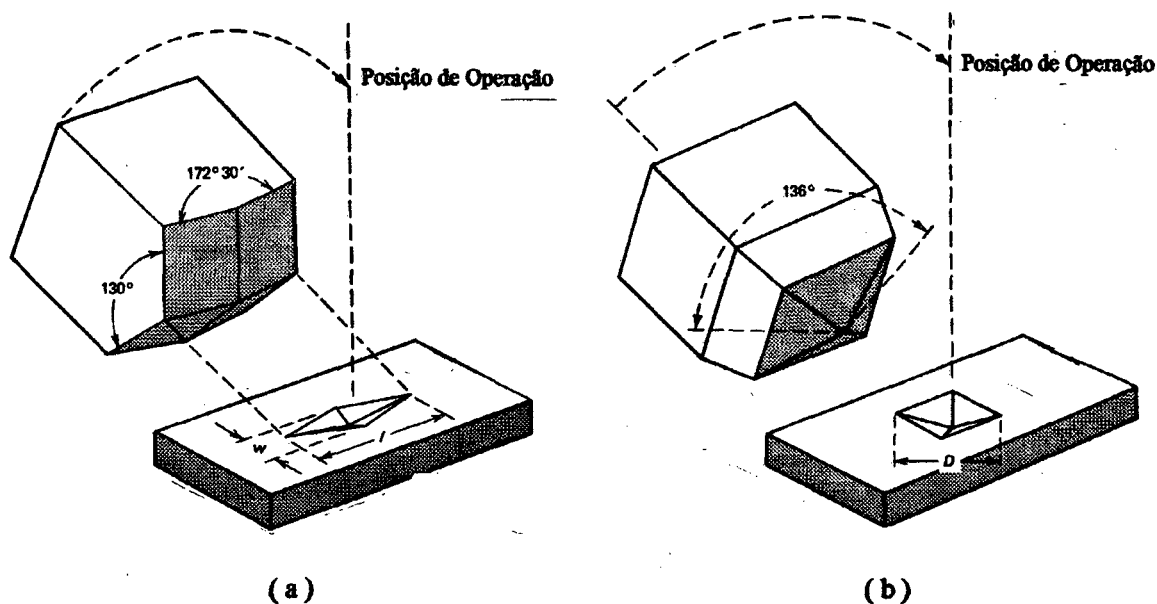


FIGURA 5 – Esquema dos penetradores usados na medição de dureza. (a) Knoop e (b) Vickers [22].

A dureza Vickers [23] é o quociente da força de ensaio  $F$  pela área de impressão produzida  $A$ , multiplicada por 0,102 conforme a expressão:

$$HV = \frac{0,102F}{A} \quad (15)$$

ou:

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2F \cdot \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,102 \cdot 1,854 \cdot \frac{F}{d^2}$$

ou ainda:

$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (16)$$

onde:  $d$  = comprimento da diagonal de impressão [mm].

As cargas recomendadas para verificação da dureza em camadas finas, como camadas cementadas, estão na faixa de 1,96 N a 49 N (0,2 kg a 5 kg). Mais especificamente, para a cementação, a norma brasileira [24] recomenda carga de 9,8 N. A força de ensaio é mantida durante um intervalo de tempo denominado duração da força de ensaio, que depende do escoamento do material da amostra. Nos materiais cujo comportamento plástico independe da duração da ação da força de ensaio, ela é mantida entre 10 a 15 segundos. Este é o caso das ligas ferrosa e não ferrosas de baixa resistência. Nos outros materiais a duração é de 30 segundos.

A profundidade de cementação é a distância entre a superfície e a camada com dureza limite de HV 550. A dureza é medida em uma ou mais retas perpendiculares à superfície da peça, realizadas em intervalos constantes. Destas medidas resultam uma curva representativa da dureza em função da distância a partir da superfície. Através da curva, ou dos valores numéricos

determinados, calcula-se a distância do ponto no qual a dureza é igual a HV 550. Esta distância é a profundidade de cementação e é calculada pela equação [24]:

$$PC = d_1 + \frac{(d_2 - d_1)(\overline{H_1} - H_s)}{\overline{H_1} - \overline{H_2}} \quad (17)$$

Onde:

$H_s$  = dureza específica da (HV550)

$\overline{H_1}$  e  $\overline{H_2}$  = média aritmética de dois valores medidos nas distâncias  $d_1$  e  $d_2$ , conforme o indicado na figura 6

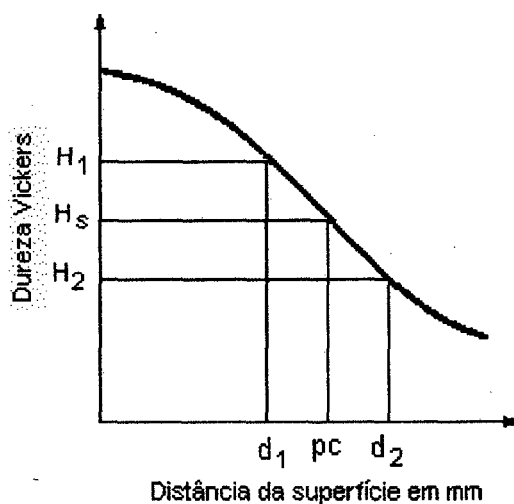


FIGURA 6 – Determinação matemática da profundidade de cementação [24].

## b) Método Químico

O método consiste na determinação do teor de carbono por análise química em incrementos de profundidade abaixo da superfície [21]. A análise de carbono pode ser feita pelo método da combustão ou pela análise espectrográfica. Somente o primeiro método será objeto de estudo.

As amostras a serem analisadas podem ser a peça real desde que a mesma possa ser usinada para a retirada de porções do material para posterior análise. Porém, normalmente se usa corpo de prova construídos especialmente para esta finalidade. Após a cementação estes corpos de prova são resfriados com os devidos cuidados para evitar descarbonetação e distorções. Se os corpos de prova foram temperados então será necessário um revenido na faixa de 600 a 650 °C para permitir a usinagem. Os tempos de revenido devem ser minimizados para evitar a difusão excessiva do carbono. Após a limpeza dos corpos de prova com água e sabão e secagem com álcool são realizadas operações sucessivas de usinagem para retirada dos cavacos que serão analisados. Em cada etapa de usinagem é retirada porção de material com espessura de 0,05 a 0,25 mm, dependendo da precisão da curva que se quer obter.

Antes da retirada dos cavacos para a análise é preciso eliminar a influência da camada na superfície perpendicular da que está sendo analisada. Por exemplo, se o corpo de prova é cilíndrico e se deseja analisar a superfície plana, então deve-se realizar uma usinagem cilíndrica com uma espessura superior a da profundidade de cementação esperada e por um comprimento suficiente de maneira a eliminar a interseção entre as duas camadas perpendiculares. Após a usinagem de um número de amostras suficiente para cobrir toda a camada, os resultados da análise química são representados por meio de uma curva que representa o perfil de carbono da amostra cementada.

## 2.3 - O PROCESSO DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA

### 2.3.1 – Introdução

A cementação por plasma é o processo de cementação mais recente. Os estudos deste processo iniciaram na década de 70, as pesquisas foram intensificadas nos anos 80 e no início dos anos 90 já havia cinco grandes instalações nas indústrias da Europa [25]. O interesse para o desenvolvimento comercial do processo foi motivado pelos benefícios comerciais, citados por diferentes autores [25-30] :

- ausência de oxidação interna;
- diminuição do consumo de gás;
- a cementação seletiva é facilmente realizada;
- possibilidade de operar em temperaturas elevadas como, por exemplo, 1100 °C;
- instalações frias e com ausência de chama;
- integração mais fácil com o sistema produtivo;
- possibilidade de automação;
- menor tempo de processamento;
- menor poluição ambiental.

Entre as limitações do processo se destacam [31]:

- custo de investimento mais elevado comparativamente ao processo a gás convencional. O equipamento de cementação a plasma é formado por um forno de cementação a vácuo acrescido de um sistema de plasma;
- o carregamento das peças para o forno deve ser mais criterioso. Deve-se respeitar um certo espaçamento entre as peças vizinhas para permitir que o plasma envolva uniformemente cada uma delas;
- a necessidade de garantir um bom contato elétrico entre as peças e o cátodo exige que as mesmas possuam uma superfície de apoio, onde a cementação não é necessária.

### 2.3.2 – Equipamento para Cementação por Plasma

Os equipamentos utilizados na indústria normalmente são composto de duas câmaras: a primeira, de tratamento, composta pelos elementos de aquecimento auxiliar e pelo gerador de plasma; a segunda, de resfriamento, contendo o tanque de óleo para a têmpera das peças. Fornos com três câmaras, a terceira para têmpera com gás a alta pressão, são apontados como uma solução de futuro para estes equipamentos. A figura 7, mostra um esquema de uma instalação de duas câmaras [32].



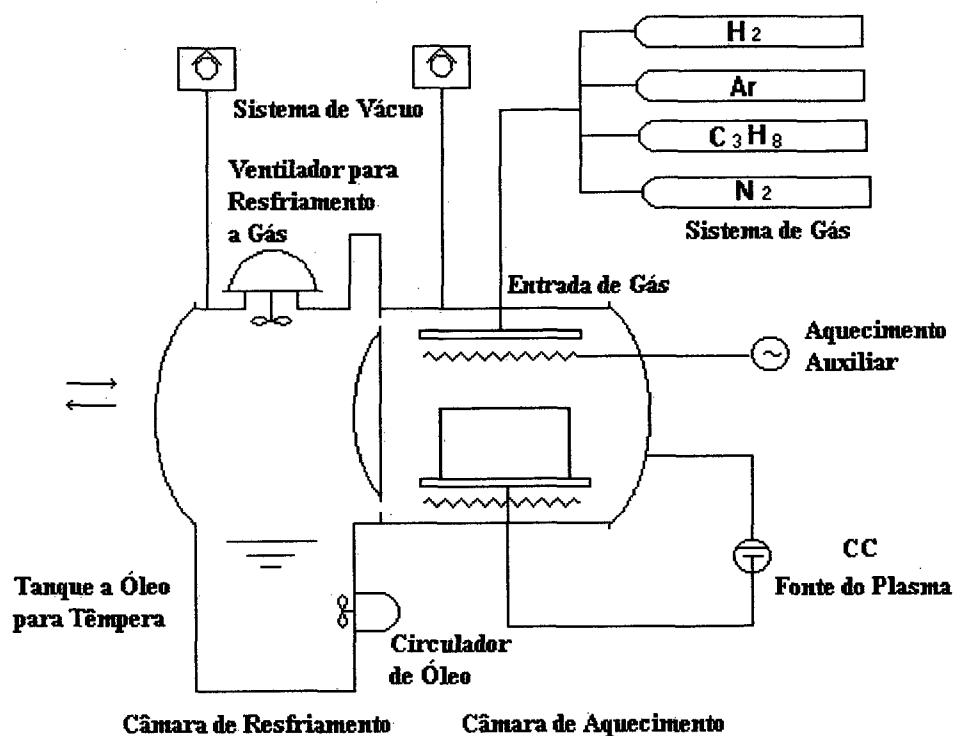


FIGURA 7 - Esquema de um forno de cementação por plasma [32].

Uma visão operacional deste processo pode ser obtida através da figura 8, que mostra as variações de pressão e temperatura ao longo do tempo em um ciclo completo de tratamento.

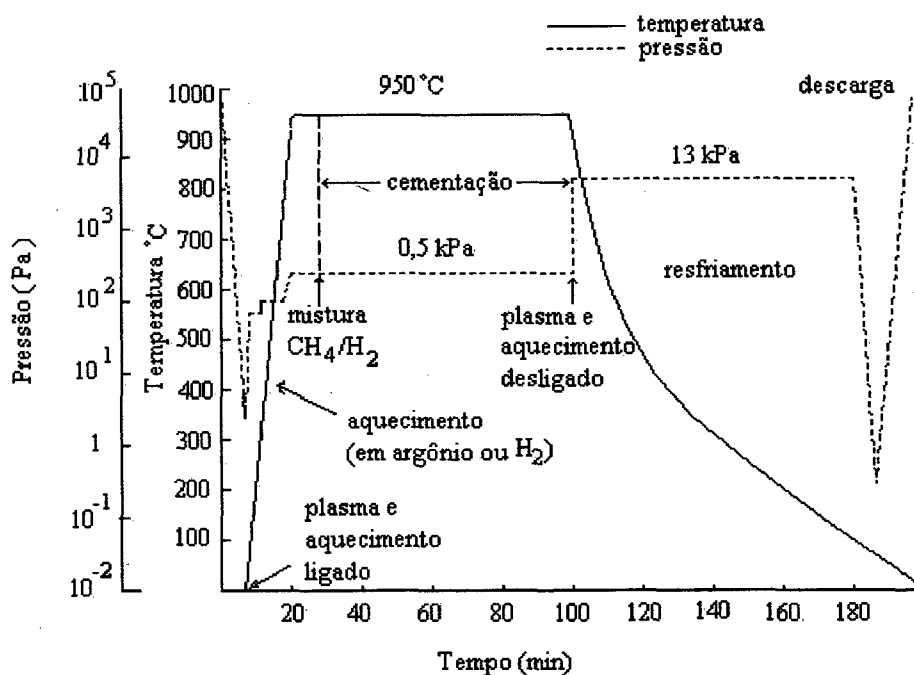


FIGURA 8 - Ciclo típico de uma cementação por plasma [33].

### 2.3.3 - Cinética e Mecanismo de Transporte

O princípio de funcionamento dos processos de cementação são os mesmos, o metal é aquecido até a região austenítica e uma fonte de carbono é posta em contato com esta superfície. Após algum tempo uma certa quantidade de carbono será introduzida na superfície e se difundirá para o interior do material. A principal diferença entre o processo a plasma e os outros processos, como a cementação a gás ou a vácuo, é o seu elevado potencial de carbono, resultante da produção mais eficiente de espécies reativas por meio de colisões entre elétrons e moléculas de metano, que permite a saturação da superfície da peça em poucos minutos [34], estabelecendo um forte gradiente de concentração entre a superfície e o núcleo da peça. Como a difusão é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e o coeficiente de difusão do carbono também aumenta com o aumento de carbono, é de se esperar uma maior taxa de cementação no processo a plasma em relação aos outros processos. Na figura 9, estão representados diferentes perfis de carbono obtidos por cementação a plasma em diferentes tempos de tratamento, na temperatura de 900 °C . Nesta figura, também está representada uma curva obtida na mesma temperatura pelo processo a gás. Verifica-se que, para as condições dadas, obteve-se uma camada cementada por plasma na metade do tempo necessário pelo processo convencional [27].

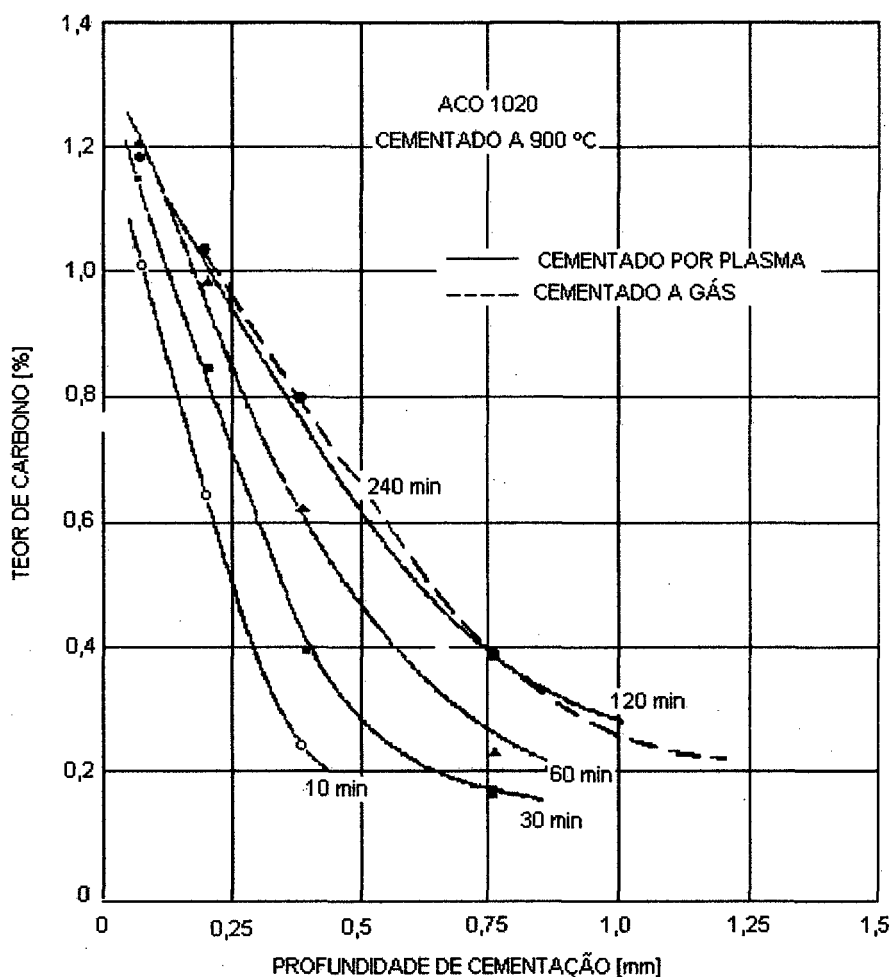


FIGURA 9 - Perfil de carbono de um aço AISI 1020 após cementação por plasma a 900 °C durante 20,30, 60 e 120 minutos e pelo processo a gás após 240 minutos [27].

Os mecanismos de transferência de carbono para a peça ainda não estão perfeitamente esclarecidos, mas muitos autores [6, 26 e 31] concordam que esta transferência é regida pelo seguinte mecanismo: na região do cátodo, a corrente de íons que se dirige para a peça forma, por mecanismo colisionais, uma corrente complementar de átomos neutros e excitados. Deste modo, os grupos de radicais livres, do tipo  $CH_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), criados por colisões na região luminescente

e por efeito térmico, se dirigem à superfície da peça e são adsorvidos pela mesma. A seguir, se dissociam liberando átomos de hidrogênio e carbono. O processo de adsorção no plasma é mais eficiente que nos processos convencionais devido à redução dos óxidos pelo hidrogênio atômico e pelo efeito de pulverização catódica (“sputtering”) provocado pela ação do argônio, quando presente na atmosfera gasosa[26]. É importante observar que os radicais  $CH_i$  ( $i=1$  a  $3$ ) são instáveis e podem formar produtos voláteis do tipo  $C_mH_n$  ( $m=1$  a  $2$  e  $n=1$  a  $6$ ) que são removidos do sistema, ou decompostos novamente ou, ainda, depositados como fuligem [35].

A difusão do carbono para o interior do material não é afetada pelo plasma [3]. Assim, é de se esperar que em tratamentos de longa duração a vantagem cinética do processo, decorrentes da maior oferta de carbono e das reações com a superfície, não seja mais tão significativa como as encontrada nos tratamentos de curta duração. A figura 10 confirma esta tendência [36].

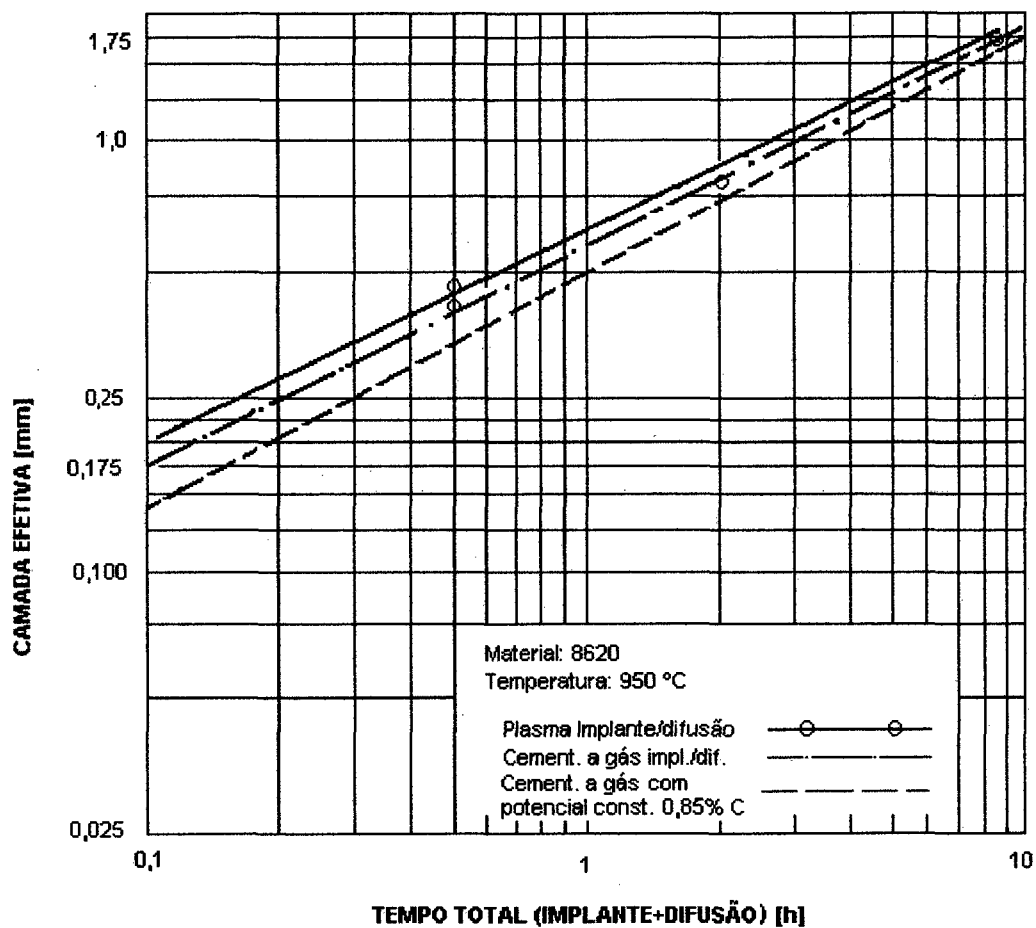


FIGURA 10 - Taxa de cementação a plasma versus cementação gasosa [36].

#### 2.3.4 - Parâmetros do Processo

Os principais parâmetros do processo que influenciam no resultado do tratamento são:

- temperatura e tempo de tratamento;
- composição da mistura gasosa;
- vazão do gás;
- pressão;

- tensão e corrente;
- aquecimento auxiliar.

#### a) Efeito da Temperatura e do Tempo

A velocidade com que uma dada espessura de camada cementada é obtida, depende fortemente destes dois parâmetros, uma vez que trata-se de um processo controlado pela difusão. Desta maneira, a espessura da camada cementada será função da raiz quadrada do tempo. Os dados experimentais representados na figura 11 confirmam que esta hipótese é válida para a cementação por plasma[32].

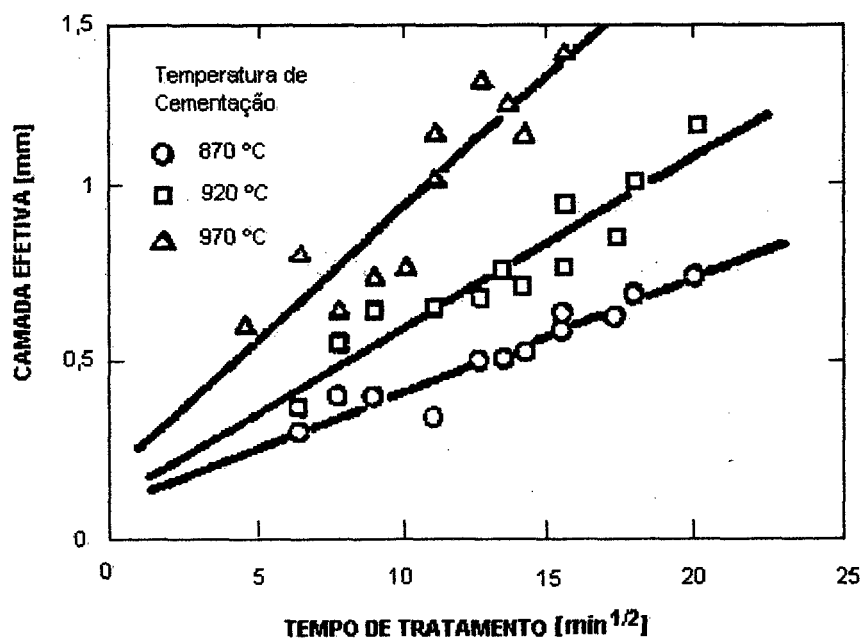


FIGURA 11 - Efeito da espessura da camada efetiva de cementação em função da raiz quadrada do tempo em diferentes temperaturas de tratamento[32].

A temperatura de tratamento influencia tanto no coeficiente de difusão do carbono como na solubilidade deste elemento na austenita, que varia segundo a linha Acm do diagrama Fe-C. Desta forma, o aumento da temperatura aumenta a difusividade do carbono por dois motivos: o primeiro pelo efeito intrínseco da temperatura e o segundo pelo efeito da maior concentração de carbono na austenita. A temperatura também influencia diretamente na formação de radicais livres do metano e, conseqüentemente, na taxa de suprimento de carbono. A figura 12 [37], mostra que existe uma relação linear entre o logaritmo do incremento de peso em uma amostra (dado em miligrama), representado por  $\ln \Delta W$  e o recíproco da temperatura ( $1/T$ ).

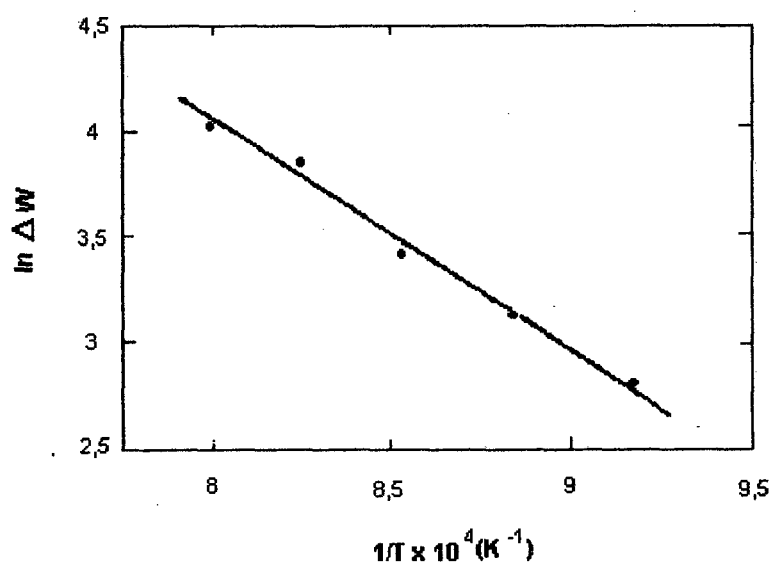


FIGURA 12 - Relação entre o incremento em peso de uma amostra e a temperatura de tratamento [37].

A utilização de temperaturas elevadas de tratamento pode também trazer efeitos indesejados, como o crescimento exagerado do grão austenítico que produzem uma martensita grosseira e aumentam a quantidade de austenita retida. Porém, se a camada não for muito espessa e utilizando-se aços com elementos refinadores de grão é possível tirar proveito da capacidade dos fornos a plasma de atingir elevadas temperaturas e realizar tratamentos em temperaturas de 1100 °C com significativa redução de tempo, sem os inconvenientes do aumento do tamanho grão.

#### b) Efeito da Composição da Mistura Gasosa

Os primeiros experimentos de cementação por plasma foram realizados em equipamentos utilizados para o processo de nitretação. Nestes, o aquecimento das peças eram realizados somente pelo plasma, o que exigia uma elevada densidade de potência, em torno de 7 W/cm<sup>2</sup>, para alcançar as temperaturas de cementação de 950 °C. Como consequência desta potência elevada, observou-se um forte aparecimento de fuligem e somente com uma elevada diluição do metano em hidrogênio, cerca de 1,5%, foi possível evitá-la [2]. Este fato demonstra a eficiência do processo na dissociação do hidrocarboneto e, conseqüentemente, no aumento da oferta de carbono. O uso de aquecimento auxiliar, por meio de resistências elétricas, permite a utilização de menor densidade de potência no plasma e maior concentração de hidrocarboneto na mistura gasosa. Os resultados que serão discutidos posteriormente foram realizados com equipamentos de plasma que utilizavam aquecimento auxiliar.



A quantidade de carbono ativo, produzido pela decomposição do metano, é proporcional a sua quantidade na mistura. Dados obtidos para uma temperatura de 940 °C, pressão de 400 Pa e uma densidade de corrente de 0,55 mA/cm<sup>2</sup> estão representados na figura 13 [37]. Nesta, verifica-se que existe uma relação linear entre o incremento de carbono na amostra e a quantidade de metano presente na mistura gasosa H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

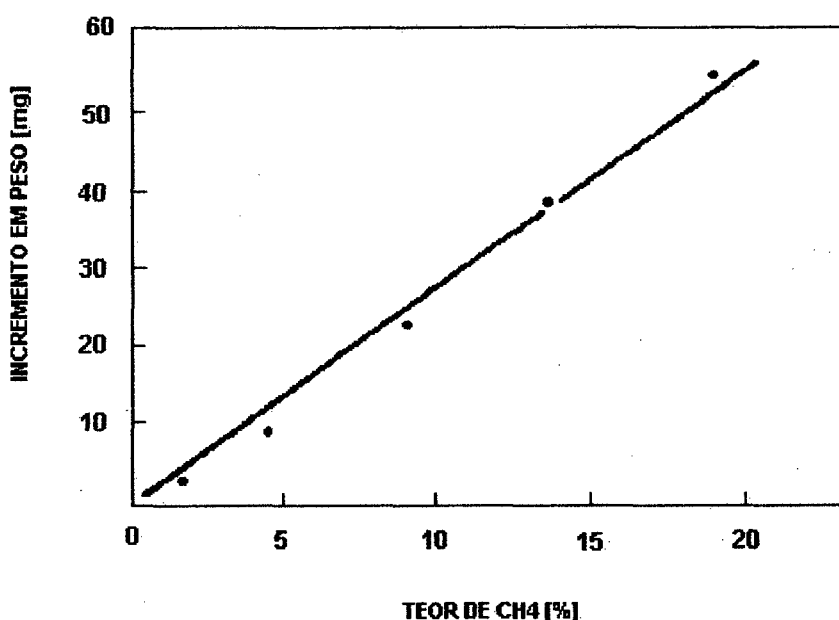


FIGURA 13 - Relação entre o incremento de carbono na amostra e a composição da mistura CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> [37].

A utilização de propano, no lugar do metano, reduz o tempo de tratamento e a quantidade de gás cementante utilizado. O propano possui três vezes mais carbono em sua molécula que o metano e a comparação da eficiência destes dois gases, na formação de carbono ativo, deve ser feita entre misturas com o mesmo teor de carbono. Na figura 14, estão representados os dados comparativos da taxa de cementação de duas misturas gasosas: uma com 7,4 % de propano e a outra com 22,2 % de metano, porcentagens dada em volume [38]. Observa-se, nesta figura, que as amostras com teor carbono maior que 1,6 % apresentam problema de fuligem, representados

pelos símbolos sólido. Este poderá ser um fator limitante da utilização do propano, uma vez que para evitá-lo é necessário utilizar atmosferas com menor proporção do hidrocarboneto, o que reduziria a eficiência do processo.

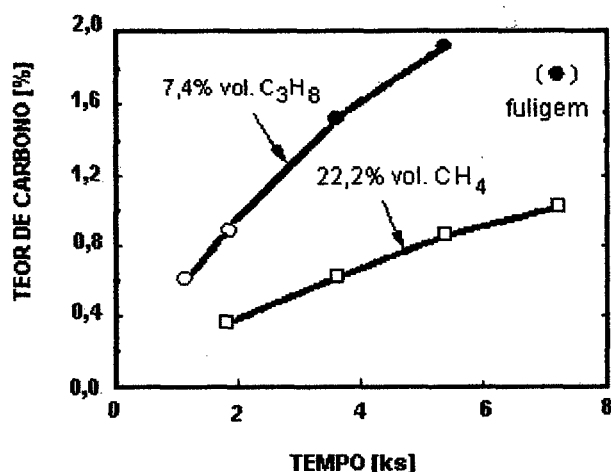


FIGURA 14 - Efeito do tempo de tratamento no teor de carbono de amostras cementadas a 1288 K, 400 Pa e densidade de corrente do plasma de 0,45 mA/cm<sup>2</sup> [38].

### c) Efeito da Vazão da Mistura Gasosa

A quantidade de carbono ativo produzido pela decomposição do CH<sub>4</sub> é proporcional a sua quantidade na mistura para uma dada taxa de fluxo e taxa de decomposição [37]. O número de moléculas de CH<sub>4</sub> por unidade de tempo, aumenta quando a taxa de fluxo aumenta. Porém, para manter a pressão constante, a velocidade de bombeamento deverá ser aumentada, diminuindo o tempo de permanência das moléculas no reator e, conseqüentemente, o tempo de reação

ocasionando uma menor taxa de decomposição. O resultado destas variações antagônicas mostra que há uma taxa de fluxo crítica abaixo da qual a quantidade de  $\text{CH}_4$ , na unidade de tempo, varia significativamente com o aumento da taxa de fluxo e, após este valor, esta variação não é mais representativa, conforme o assinalado na figura 15.

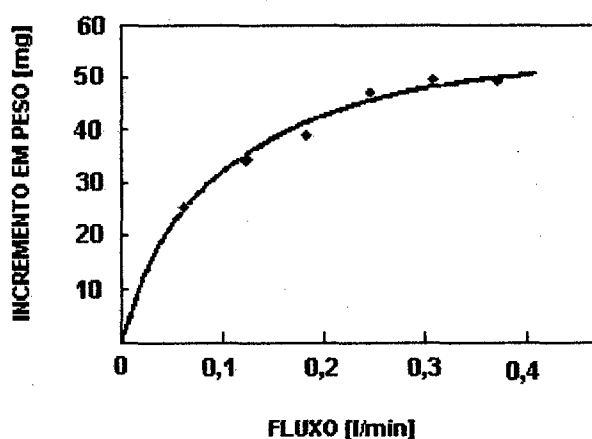


FIGURA 15 - Relação entre o incremento de carbono e a taxa de fluxo de uma mistura gasosa [37].

#### d) Efeito da Pressão

A pressão da mistura gasosa influencia na oferta de carbono e, segundo alguns autores, esta influência é linear como mostra a figura 16 [39]. Para outros autores [37], esta relação não é sempre linear havendo um valor ótimo situado na faixa de 400 a 600 Pa, como mostra a figura 17. O motivo para tal discrepância talvez seja devido à dificuldade de se isolar o efeito da variação da pressão do efeito da variação de corrente ou da tensão.

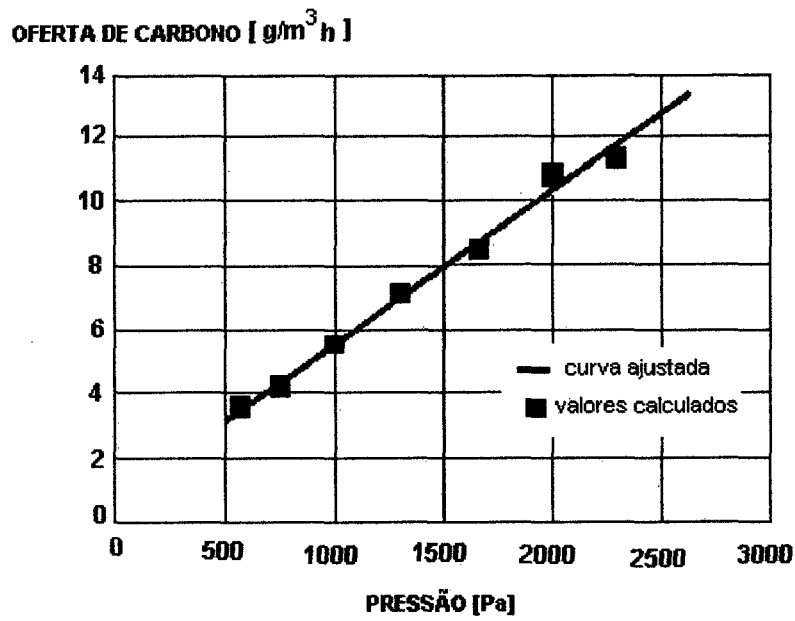


FIGURA 16 - Efeito da pressão na oferta de carbono [39].

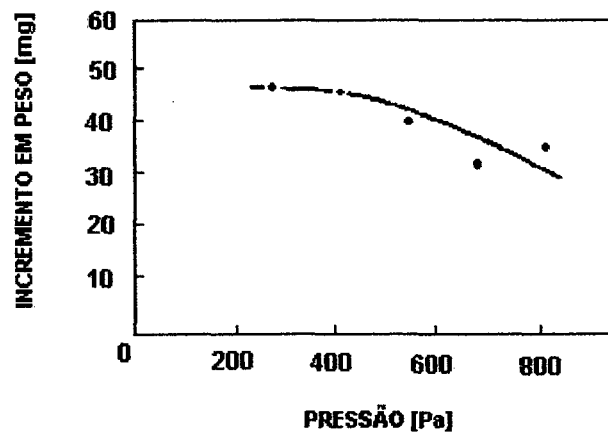


FIGURA 17 - Efeito da pressão no incremento de carbono em uma amostra cementada [37].

A pressão também está relacionada com a uniformidade da camada cementada. Em peças com geometria complexa, como engrenagens, normalmente existe uma diferença entre a dureza medida no fundo dos dentes e a dureza medida na altura da circunferência primitiva. Uma maior pressão, para estes casos, faz com que o plasma acompanhe melhor o contorno da peça garantindo uma maior uniformidade da camada cementada, como mostra a figura 18 [39].

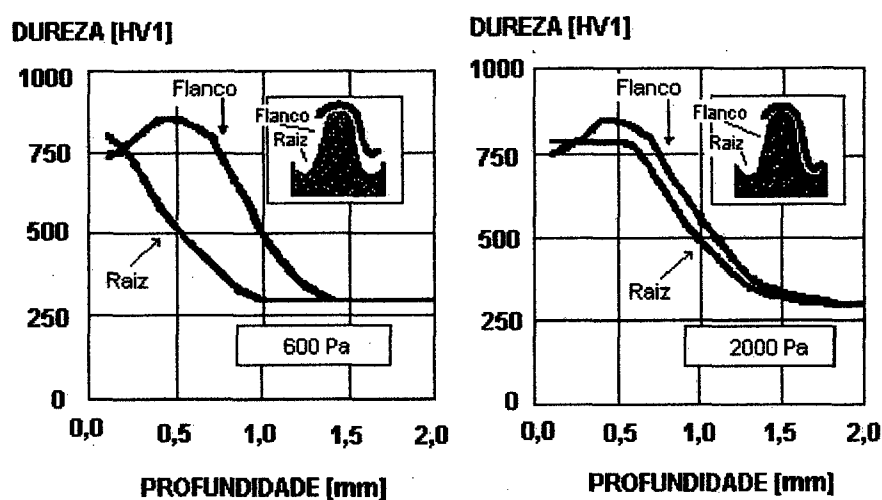


FIGURA 18 - Influência da pressão na uniformidade da camada cementada [39].

Um outro efeito da pressão associado ao tipo de hidrocarboneto utilizado na cementação, metano ou propano, está representado na figura 19 [40]. Nesta, observa-se que a estabilidade da descarga está associada à pressão e à quantidade e tipo de hidrocarboneto utilizado na mistura gasosa. Verifica-se ainda que o domínio de estabilidade da descarga é maior quando se utiliza o metano.

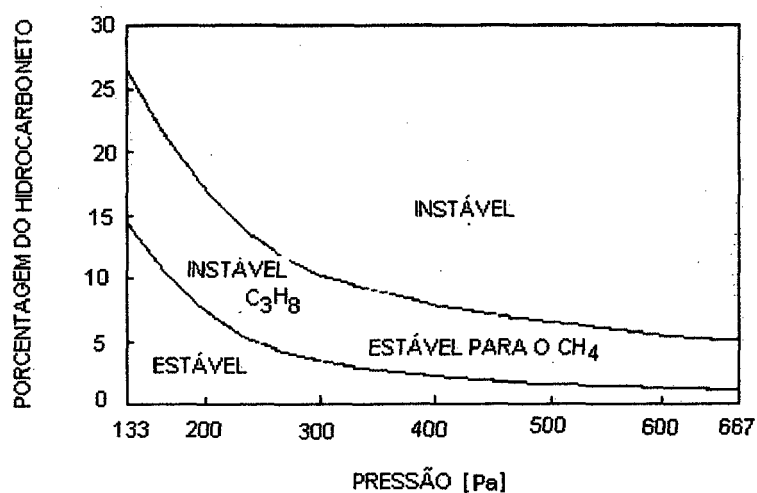


FIGURA 19 – Domínio de estabilidade de uma descarga [40].

#### e) Tensão e Corrente

A oferta de carbono na cementação por plasma irá depender dos processos colisionais que ocorrem na descarga e, portanto, da corrente eletrônica e da energia dos elétrons. Desta forma, quanto maior for a tensão ou corrente do plasma, maior deverá ser o fluxo de carbono. O estudo do efeito isolado da tensão ou da corrente é difícil pois, mantida a pressão constante, a variação da corrente implicará em uma variação na tensão, ou vice e versa. No processo de cementação por plasma, com aquecimento auxiliar, utiliza-se a corrente como parâmetro de controle [2] e a tensão fica fixada pela corrente e pela pressão utilizada. Na figura 20, representa-se a influência da densidade de corrente na oferta de carbono em diversos tratamentos realizados a 940 °C durante 30 minutos. Nota-se que a variação é linear até cerca de 0,6 mA. O desvio da linearidade coincidiu com o aparecimento de fuligem, segundo os autores [37].

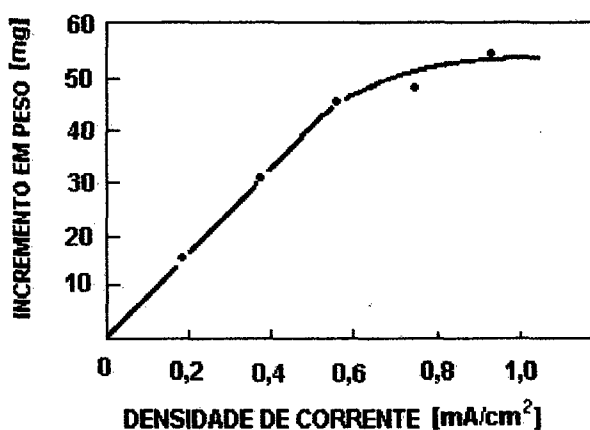


FIGURA 20 - Relação entre a densidade de corrente e o incremento de carbono em uma amostra cementada a 940 °C durante 30 minutos [37].

#### f) Aquecimento Auxiliar

A cementação por plasma é realizada com aquecimento auxiliar por dois motivos principais. O primeiro, é para diminuir a densidade de corrente necessária para se atingir as temperaturas de cementação que variam de 900 a 1100 °C. Para se obter estas temperaturas, somente com o plasma, é necessária uma densidade de potência da ordem de 7 W/cm<sup>2</sup>. Com este elevado nível de energia haverá uma grande tendência a formação de fuligem, a menos que se trabalhe com uma atmosfera muito diluída (metano menor ou igual a 5%). O segundo motivo é tornar a densidade de corrente independente da temperatura de trabalho. Deste modo, é possível uma maior variação da corrente e dos demais parâmetros e, desta forma, obter melhores condições de tratamento. Dentre estas condições pode-se citar que com menor pressão e menor

tensão é possível trabalhar mais afastado da transição para regime de arco e com isto diminuir a ocorrência de micro arcos na descarga.

### 2.3.5 - A Técnica de Enriquecimento-Difusão

O Processo de cementação por plasma se caracteriza pela rápida saturação de carbono na superfície da peça. Em outras palavras, a austenita na região superficial fica saturada de carbono em poucos minutos (da ordem de 10 minutos). Para as temperaturas típicas de tratamento (900 °C a 980 °C) o máximo teor de carbono na austenita varia de 1,2 - 1,5% C. Com este nível de carbono haverá formação indesejável de carbonetos e também a formação de austenita retida após o tratamento de têmpera. Para um bom desempenho em serviço, uma peça cementada deverá ter carbono superficial da ordem de 0,8%. Para alcançar este nível, utiliza-se períodos de difusão do carbono para o interior da peça, subsequente ao período de cementação (enriquecimento). Durante o período de difusão a oferta de carbono é limitada (ou eliminada) para permitir que a difusão diminua o teor de carbono na superfície. Isto pode ser feito através do corte do gás cementante (metano ou propano), ou pela sua redução gradativa durante o tratamento, ou através da variação da relação duração do pulso e duração da pausa, quando se usa fonte pulsada [41]. A figura 21 mostra a influência da relação tempo de pulso/tempo de pausa na oferta de carbono. À medida que o tempo de pulso aumenta, a oferta de carbono diminui. Já foi comprovado [42] que o tempo total de duração dos pulsos não influencia na oferta de carbono, somente a relação entre pausa/pulso é importante.



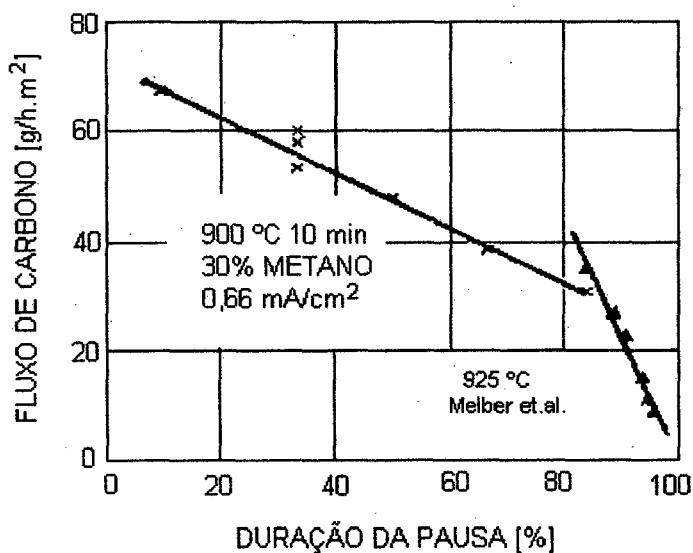


FIGURA 21 – Fluxo de carbono versus duração do pulso [42].

No processo de cementação a plasma que utiliza câmara fria (sem aquecimento auxiliar), este último método não pode ser empregado porque a variação da relação tempo de pulso/pausa implica na variação da temperatura da peça, o que não é desejável.

A relação entre os tempos de difusão e de enriquecimento tem efeito considerável no resultado final, os melhores resultados são obtidos quando o tempo de enriquecimento é de 3 a 3,5 vezes maior que o tempo de difusão [7]. Dependendo da espessura da camada cementada desejada, várias seqüências de enriquecimento e difusão deverão ser realizadas [41].

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os experimentos realizados neste trabalho podem ser separados em três grupos: os dois primeiros tinham como objetivo o estudo dos parâmetros do processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar e a correção do excesso de carbono através da técnica de enriquecimento-difusão e para tal foram utilizados corpos de prova com geometria cilíndrica com um diâmetro de 12 mm e uma altura de 10 mm. O terceiro grupo tinha como objetivo avaliar o efeito do bombardeamento iônico e, para isto, as amostras eram cementadas no ânodo da descarga. O aquecimento, por irradiação, era realizado pelo cátodo que envolvia a peça sob tratamento e as amostras, também de forma cilíndrica, possuíam o mesmo diâmetro do grupo anterior (12 mm) mas uma altura de 4 mm. A redução de tamanho foi necessária para permitir um aquecimento mais rápido das amostras e, também, para limitar o tamanho do cátodo. A figura 22 mostra um esquema dos corpos de prova. Os furos representados nos dois esquemas são para o alojamento do termopar. Os furos são de diâmetros diferentes porque em (a) o termopar estava alojado dentro de uma ponteira que tinha a função de suporte da amostra no reator e em (b) o termopar, blindado, era inserido diretamente na amostra.

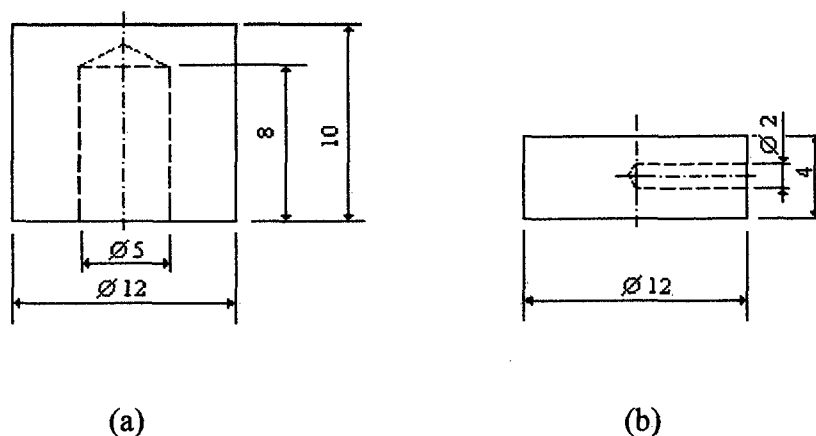


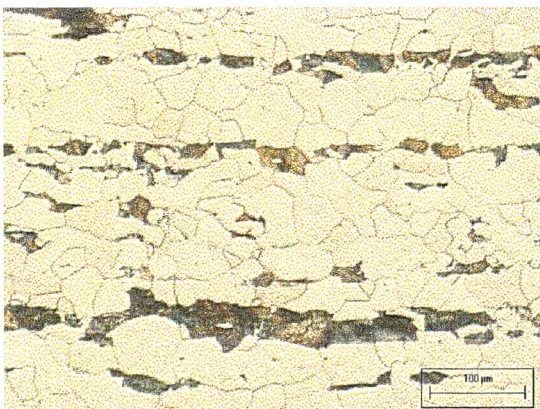
FIGURA 22 – Esquema dos corpos de prova.

O material escolhido para a realização dos ensaios foi o aço ABNT 1020 pois o mesmo é considerado aço padrão para a cementação. A tabela I apresenta a composição química deste material e a figura 23 apresenta o aspecto metalográfico do material após recozimento à temperatura de 870 °C por um período de 30 minutos. Este recozimento foi realizado para realçar o aspecto bandeado da microestrutura apresentada na figura, porém os tratamentos de cementação foram executados no estado de recebimento. O grau de bandejamento da perlita irá depender da presença de segregação primária de manganês disposta em forma de bandas, condição que pode ser obtida pela laminação de lingotes espessos, da velocidade de resfriamento que deve ser suficientemente lenta para permitir a migração do carbono das regiões pobre em manganês para as regiões ricas neste elemento e, ainda, do tamanho de grão suficientemente pequeno para assegurar um número adequado de locais de nucleação da ferrita entre as bandas ricas em manganês[43]. Segundo a norma NBR 6006 [44] o teor de manganês como impureza nos aços 1020 deve estar situado na faixa de 0,3 a 0,6% porém, valores mais elevados de

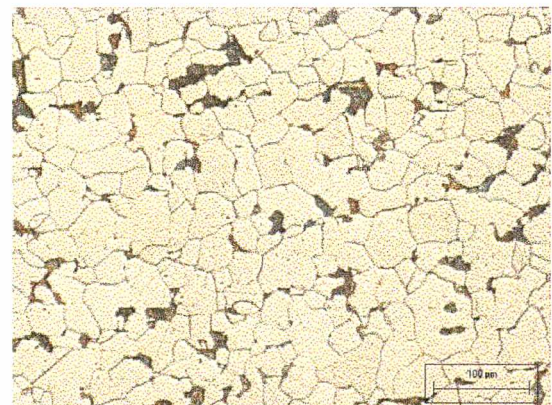
manganês, até 1%, são comuns em aços para cementação uma vez que este elemento melhora a capacidade de cementar e a temperabilidade das peças [20].

TABELA I – Composição química do aço utilizado na fabricação dos corpos de prova.

| C                   | Si   | Mn   | P    | S     |
|---------------------|------|------|------|-------|
| PORCENTAGEM EM PESO |      |      |      |       |
| 0,18                | 0,21 | 0,78 | 0,02 | 0,016 |



(a)



(b)

FIGURA 23 – Aspecto metalográfico do aço utilizado na fabricação dos corpos de prova. (a) seção longitudinal e (b) seção transversal. Ataque nital 2%.

A preparação dos corpos de prova antes de cada tratamento consistia numa limpeza mecânica com lixa número 400, seguida de uma limpeza em ultra-som e éter durante 15 minutos para eliminação das impurezas como o óleo e graxa. Por fim, era realizada no reator uma limpeza em uma descarga de hidrogênio a uma pressão de 1 Torr (133 Pa) e por um período de 15 minutos. Nas amostras cementadas no ânodo não era realizada esta última etapa de limpeza.

### 3.2 – O REATOR DE PLASMA

As experiências de cementação por plasma foram realizadas em um reator metálico de forma cilíndrica com diâmetro de 300 mm e altura de 400mm, construído com aço inoxidável do tipo ABNT 304. A construção deste reator baseou-se em um modelo utilizado na sinterização por plasma, assunto explorado em uma tese de doutorado realizada no LABMAT [45] e onde se encontram maiores detalhes de sua construção. A figura 24 mostra um esquema do reator de plasma empregado na realização deste trabalho. Para a observação das amostras e da descarga foi colocado uma janela na tampa superior. No interior do reator, nota-se a blindagem térmica formada por três cilindros concêntricos, também de aço inoxidável ABNT 304, cuja a função é evitar o aquecimento excessivo das paredes do reator e das vedações utilizadas para o vácuo. O injetor de gás, em forma de anel, envolve a peça a ser ensaiada permitindo, deste modo, um fluxo homogêneo dos gases sobre as mesmas. Furos de 1mm de diâmetro construídos na parte anelar do injetor permitem a saída dos gases. O injetor, por estar aterrado junto com a carcaça, forma o ânodo da descarga. O sistema de vácuo utiliza uma bomba mecânica de duplo estágio com vácuo limite de  $10^{-2}$  Torr (1,33 Pa). Para medir a pressão utilizou-se um medidor de pressão absoluta da marca MKS cuja capacidade de operação limite é de 13,5 Torr (1800 Pa). O controle da mistura

foi realizado através de medidores reguladores de fluxo gasoso, utilizando-se um instrumento para cada gás, visando maior confiabilidade e homogeneidade da mistura formada.

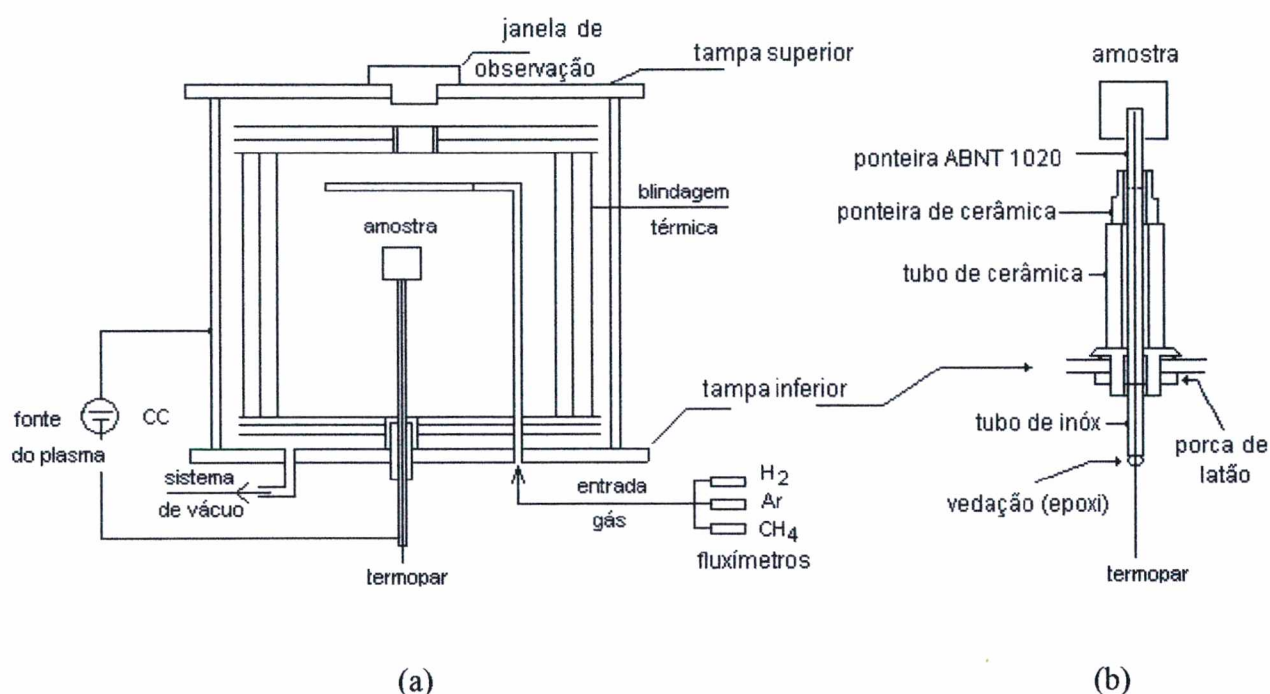


FIGURA 24 – Esquema do reator de plasma usado na cementação. (a) conjunto e (b) detalhe do porta-amostra.

A descarga utilizada na cementação foi a do tipo luminescente de regime anormal, alimentada por uma fonte de corrente contínua pulsada com corrente máxima de dois ampères. A regulagem dos parâmetros da descarga era feito através de oito escalonamento de tensão (TAP) e pela variação do tempo ligado dos pulsos que se situava entre 10 a 190  $\mu s$ , com tempo total (ligado + desligado) de 200  $\mu s$ . As medidas de tensão e corrente foram feitas usando-se um

voltímetro e amperímetro, marca MINIPA modelo ET2700, ligado na posição de corrente contínua. Os valores máximos de tensão obtidos em cada escalonamento da fonte estão contidos na tabela II.

TABELA II – Valores de tensão máxima para cada escalonamento de tensão da fonte.

| ESCALONAMENTO DE TENSÃO |                    |
|-------------------------|--------------------|
| CÓDIGO                  | TENSÃO DE PICO [V] |
| 147                     | 240                |
| 221                     | 315                |
| 294                     | 425                |
| 332                     | 475                |
| 368                     | 525                |
| 407                     | 585                |
| 443                     | 630                |
| 517                     | 750                |

O controle da temperatura foi realizado manualmente através do ajuste do tempo ligado da fonte. A medição da temperatura, quando a amostra era o cátodo da descarga, foi feita através de um termopar do tipo K inserido em um tubo fechado na extremidade. Por sua vez, este tubo era introduzido no corpo de prova, com as folgas reduzidas ao mínimo para diminuir a resistência térmica. A ponta do termopar se situava aproximadamente no centro da amostra. Com a amostra como ânodo, o termopar blindado era inserido diretamente no corpo de prova.

A figura 25 mostra uma foto do conjunto fonte-reator. Nesta figura observa-se o sistema de resfriamento com água através de uma serpentina de cobre soldado nas paredes do reator. Este sistema é necessário para tratamentos com cátodo de grande área, como os realizados com a amostra como ânodo, onde o aquecimento excessivo poderia danificar os vedantes existentes na tampa superior e na tampa inferior do equipamento.

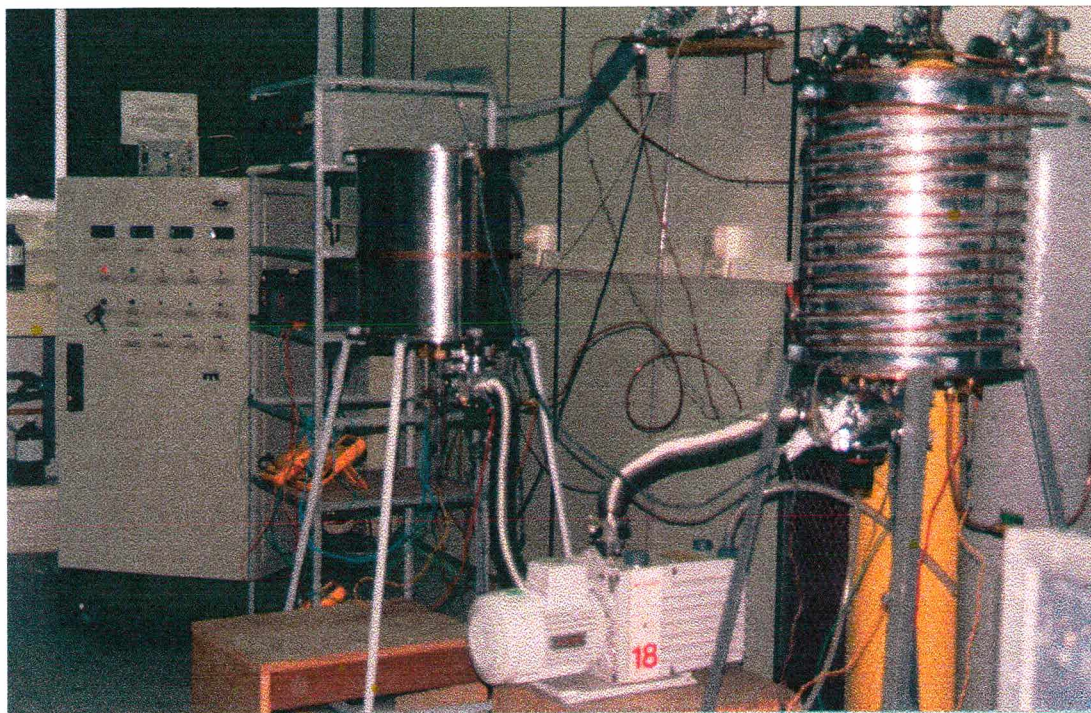


FIGURA 25 – O aparato experimental.

### 3.3 – DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS

A cementação por plasma, propriamente dita, é realizada quando a amostra que está sendo tratada é o cátodo de uma descarga, usando-se ou não aquecimento auxiliar. Como um dos objetivos deste trabalho é o de avaliar a potencialidade do processo sem a utilização de aquecimento auxiliar, o aquecimento das peças foi feito somente através do plasma. Nesta etapa foram realizados experimentos com os seguintes objetivos:

- estudo do efeito dos parâmetros do processo na profundidade da camada, na tensão e corrente do plasma;



- adequação do excesso de carbono na camada através da técnica enriquecimento-difusão.

Uma outra etapa consistia na avaliação do efeito do bombardeamento dos íons na superfície das amostras e para esta finalidade as amostras a serem cementadas foram colocadas como o ânodo da descarga.

### 3.3.1 – Estudo do Efeito dos Parâmetros do Processo

O primeiro grupo de experiências buscava as condições que maximizasse o desempenho do processo em termos de cinética, profundidade de cementação e estabilidade da descarga e, com este objetivo, foram avaliados os seguintes parâmetros:

- mistura gasosa;
- pressão;
- temperatura;
- tempo de tratamento.

Os estudos realizados eram repetidos três vezes para verificação da repetibilidade e dispersão dos resultados. As condições de variação dos parâmetros estudados são apresentadas individualmente abaixo.

#### a) Mistura Gasosa

A atmosfera gasosa utilizada na cementação por plasma normalmente é constituída de um gás molecular contendo carbono, como por exemplo, metano ou propano. No caso do metano e utilizando-se plasma de baixa energia, como ocorre no processo que utiliza aquecimento auxiliar, pode-se utilizar uma atmosfera contendo até 100% deste gás. Mas, normalmente, usa-se diluído em hidrogênio para evitar a ocorrência de fuligem. A saturação de carbono na superfície do metal é mais rápida quando se utiliza propano em vez de metano [29, 32], porém o risco de fuligem e a instabilidade da descarga é maior [40]. Como no presente trabalho não se faz uso de aquecimento auxiliar, necessita-se de plasma com maior energia para atingir as temperaturas de tratamento e, neste caso, o metano é a melhor escolha para evitar os inconvenientes citados. Além do hidrogênio e do metano utilizou-se também o argônio na mistura para melhorar a eficiência de aquecimento da peça e, com isto, diminuir o nível de energia necessária para o plasma. O argônio e o hidrogênio eram injetados durante todas as etapas do tratamento (aquecimento, cementação e resfriamento) e sempre na mesma proporção, enquanto o metano só era injetado durante o período de cementação.

O estudo do efeito do argônio na profundidade da camada cementada foi realizado com teores de 30, 70, 80 e 90% , porcentagem dada em volume. Neste caso o metano foi mantido constante em 3% e o balanço era realizado com o hidrogênio. O estudo da influência do metano na profundidade de cementação foi realizada com teores de 1, 2, 3 e 5% em volume, 80% de argônio e balanço com hidrogênio.

A medida do efeito do metano na tensão e corrente do plasma foi realizada variando-se a quantidade deste gás de 0 a 5%, com dois níveis de argônio: 30 e 80% e o restante de hidrogênio. Utilizava-se um único corpo de prova para realizar as medidas em três diferentes níveis de metano. Após a leitura de tensão e corrente em uma dada quantidade de metano passava-se ao

nível seguinte, esperando-se o tempo necessário para estabilização do processo. As medições eram repetidas três vezes, cada uma em um corpo de prova diferente.

#### b) Pressão

O efeito da pressão na tensão e corrente do plasma foi verificado através da variação da pressão de 1 em 1 Torr (133 Pa) dentro do intervalo de 6 a 12 Torr (800 a 1200 Pa). As misturas gasosas utilizadas continham 30 e 80% de argônio, 3% de metano e balanço com hidrogênio em todos os casos. Durante um tratamento eram feitas as medições de corrente e tensão para dois diferentes valores de pressão. Em cada nível de pressão esperava-se tempo suficiente para a estabilização do processo. Estas medições eram repetidas três vezes com corpos de prova diferentes.

O estudo do efeito da pressão na profundidade da camada cementada foi realizado nas pressões de 6,5 ; 9,5 e 12,5 Torr (867, 1267 e 1667 Pa) com uma mistura gasosa de 90 % de argônio, 7% de hidrogênio e 3% de metano. Todos estes tratamentos foram realizados na temperatura de 900 °C.

#### c) Temperatura

As temperaturas estudadas foram 820 °C, 900 °C e 960 °C e foram realizadas com duas misturas gasosas contendo níveis diferentes de argônio: 30 e 70%. O teor de metano era de 3% enquanto o hidrogênio fazia o balanço. Destas temperaturas, a que permitia maior variação dos outros parâmetros sem que houvesse problema de fuligem ou instabilidade da descarga era a de

900 °C. Por este motivo esta temperatura foi adotada em todos os demais casos em que este parâmetro não era o objeto de estudo.

#### d) Tempo de Tratamento

O interesse desta pesquisa está centrado em tratamentos de curta duração, os ensaios que consideravam a influência das outras variáveis, que não o tempo, eram realizadas em períodos de 15 minutos. A verificação do efeito do tempo na profundidade da camada foi obtida através de ensaios realizados em 10, 15, 30 e 45 minutos. Nestes casos, usava-se uma atmosfera com 80% Ar, 17% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>, pressão de 9,5 Torr (1267 Pa) e temperatura de 900 °C.

#### 3.3.2 – Correção do Excesso de Carbono da Camada Cementada

O segundo grupo de tratamento tinha como meta o ajuste do nível de carbono da camada para diminuir o excesso deste elemento e seus efeitos nocivos. Isto foi realizado através da introdução de um período de difusão após o período de enriquecimento de carbono. A difusão foi realizada de dois modos: uma com uma pequena quantidade de metano, considerada insuficiente para cementar (0,5 % de metano) e a outra, sem metano. A presença de uma pequena quantidade de metano era para evitar a descarbonetação durante o período de difusão uma vez que ensaios realizados aquecendo-se por plasma o material de base na temperatura de cementação somente com o argônio e hidrogênio, por um tempo de 15 minutos, mostram uma significativa descarbonetação (90 µm), conforme pode ser visto na figura 26. Como o objeto de estudo era somente os tratamentos de curta duração, foi utilizado apenas um período de enriquecimento seguido por um período de difusão.

O tempo total de tratamento foi de 30 e 45 minutos. Para o primeiro caso, utilizou-se tempo de enriquecimento de 10 e 15 minutos com o tempo restante usado para a difusão. Com isto, foram testadas as relações de tempo de enriquecimento e tempo de difusão de 1:1 e de 1:2. No segundo caso (tempo total de 45 minutos), o tempo de enriquecimento foi de 10 minutos e relação enriquecimento:difusão foi de 1:3,5.

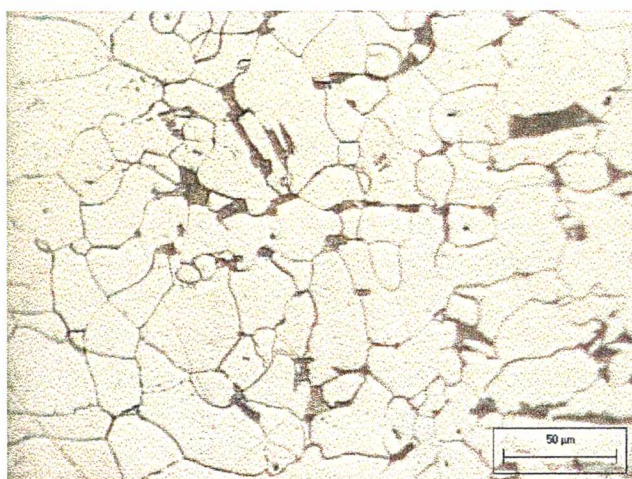


FIGURA 26 – Corpo de prova descarbonetado por plasma. Temperatura = 900 °C, pressão 9,5 Torr (1267 Pa), mistura gasosa de 80% Ar e 20 % H<sub>2</sub>. Ataque nital 2%.

### 3.3.3 – Cementação da Amostra como Ânodo

O objetivo deste grupo de experimentos é o de avaliar a influência do bombardeamento dos átomos e íons na superfície catódica. Para tal, realizou-se experimentos em que a amostra, que estando aterrada formava o ânodo da descarga, é colocada no interior de um cátodo na forma de um tubo retangular com 30 mm de largura, 20 mm de altura e 30 mm de comprimento. Através do esquema desta montagem, apresentado na figura 27, pode-se visualizar o posicionamento da amostra e a inserção do termopar na mesma para o controle da temperatura.

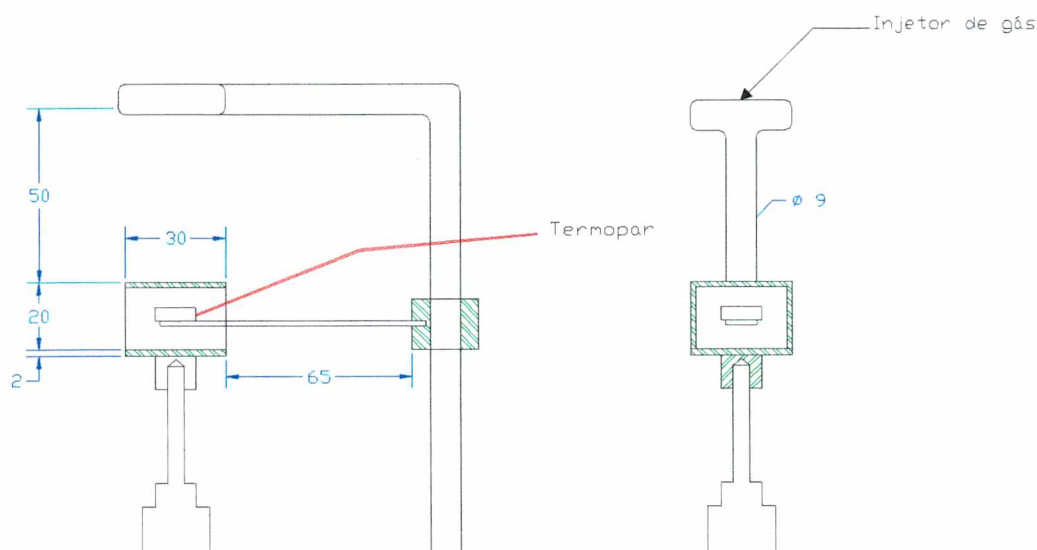


FIGURA 27 – Esquema da montagem onde a amostra é o ânodo da descarga.

Na montagem descrita, a peça que está sendo tratada é aquecida pelo cátodo através da irradiação de calor. Devido à proximidade do cátodo com o ânodo e o relativo confinamento da peça no cátodo tubular, é de se esperar que as espécies reativas sejam as mesmas e nas mesmas quantidades das que estão bombardeando a superfície catódica. Desta forma, mantendo-se constantes os parâmetros do processo, a comparação entre experimentos feitos uma vez como da forma descrita anteriormente e a outra colocando-se amostras idênticas como cátodo da descarga permite obter informações sobre o efeito do bombardeamento iônico na superfície da amostra.

Os experimentos foram realizados variando-se o teor de metano (2%, 4% e 6%) em dois níveis de argônio (30% e 80%) e o restante de hidrogênio. A temperatura foi de 900 °C e a pressão de 9,5 Torr (1267 Pa). A avaliação dos resultados foi através da medição ótica da

profundidade da camada cementada, razão da pouca profundidade de cementação de algumas amostras.

A possibilidade de variar o posicionamento da amostra fazendo com que num momento ela atuasse como ânodo e no outro como cátodo da descarga, permitiu a realização de experimentos para verificar o efeito de limpeza da superfície pelo plasma. Nestes, o aquecimento até as temperaturas de 600 °C e 900 °C foi realizado colocando-se a amostra como cátodo, permanecendo num destes patamares por 10 minutos e a seguir, resfriada no reator pela extinção da descarga. A amostra era então montada como ânodo e iniciado um novo tratamento de cementação. Os experimentos foram realizados usando-se hidrogênio puro e misturas de hidrogênio com argônio (30%, 70% Ar) para o aquecimento a 600 °C e somente as misturas hidrogênio/argônio para a temperatura de 900 °C.

### 3.3. 4 – Tratamento Térmico de Têmpera

As amostras, após o resfriamento no reator, eram cortadas no sentido longitudinal por meio de uma cortadora metalográfica de baixa velocidade dotada de disco diamantado. Com esta medida tinha-se um corte fino, necessário devido à pequena dimensão das amostras e, também, à ausência de efeito térmico sobre as mesmas. Uma das metades cortadas era reservada para a observação metalográfica das amostras somente cementadas e a outra era temperada em banho de sal e serviria para as medições de microdureza.

A escolha do método de têmpera com banho de sal foi devido à elevada velocidade de aquecimento do processo, permitindo deste modo, um tratamento rápido sem alterações significativas, além daquelas que seriam obtidas por têmpera direta. As peças, antes da têmpera, eram pré-aquecidas a 400 °C em um forno do tipo mufla e a seguir eram colocadas no banho de

sal a 840 °C, durante o tempo de 6 minutos, seguindo-se do resfriamento em água. Devido ao breve tempo de tratamento, a difusão do carbono promovida pela temperatura de têmpera é minimizada, não gerando alterações significativas no perfil da camada obtida pela cementação. O banho de têmpera era composto pelo sal GS 540 da BRASIMET e continha 5% de sais de cianeto para evitar descarbonetação. A figura 28 mostra a fotografia do equipamento utilizado para realizar a têmpera.

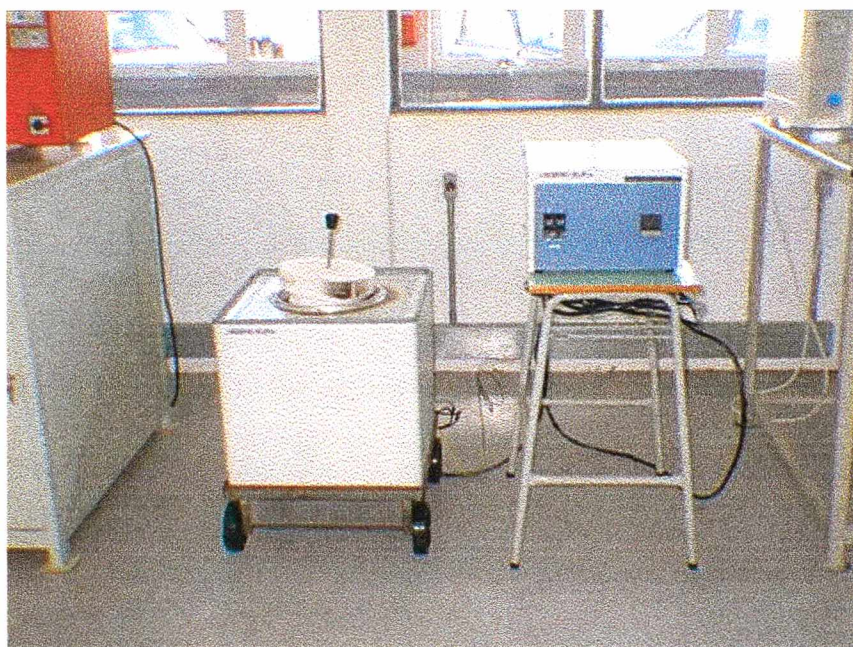


FIGURA 28 – Forno de cadinho com sal para têmpera.



### 3.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.4.1 – Microdureza

A determinação do perfil da camada cementada foi realizada através de medidas de microdureza. Através deste perfil foi calculado o valor da camada efetiva de cementação conforme método descrito na revisão bibliográfica. Apesar da existência de normas técnicas para determinar a profundidade de cementação, como a NBR 13178 [24], a sua utilização não foi possível por dois motivos:

- a existência de camadas com espessura menor que três milímetros, casos em que não se aplica à norma;
- a carga utilizada de 1 kg produz uma impressão considerável que faz com que os espaçamentos entre impressões sejam elevados, reduzindo a precisão da representação do perfil de dureza e, também, do cálculo da camada efetiva de cementação.

Para contornar estes problemas adotou-se uma prática bastante utilizada: supondo-se que a dureza das camadas cementadas não varie na direção paralela à superfície da amostra e que esta variação ocorre somente na direção perpendicular, pode-se, então, movimentar o indentador lateralmente a uma distância segura, evitando que a nova impressão seja afetada pela anterior. Assim, os deslocamentos na direção perpendicular à superfície poderão ser menores, não importando o tamanho da impressão. As impressões resultantes do conjunto de medições necessárias para traçar o perfil da camada, irão formar uma zig-zag com duas ou três fileiras. A figura 29, mostra uma microfotografia de um corpo de prova após as medidas de microdureza. O deslocamento no sentido lateral foi de 0,15 mm e 0,05 mm no sentido perpendicular.

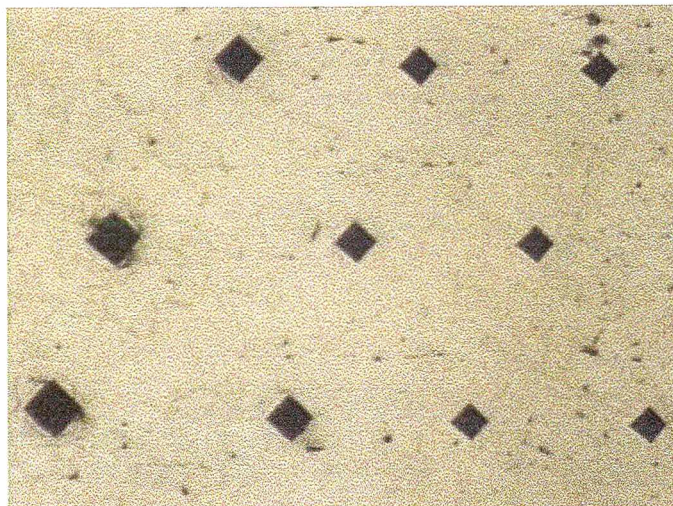


FIGURA 29 – Impressões de microdureza em um corpo de prova. Sem ataque.

A força de aplicação da carga também foi alterada para diminuir o tamanho exagerado das impressões que ocorrem quando a dureza é mais baixa. Experimentos realizados mostraram que para uma carga até 300 gf, havia uma grande dispersão dos resultados na região mais próxima da superfície. Nesta, havia a presença de carbonetos livres e como a impressão com esta carga é muito pequena, quando a mesma era realizada em cima de uma agulha de carboneto, resultava numa dureza excessivamente alta. Por este motivo adotou-se a carga de 500 gf para as medidas de microdureza em camadas maiores que 0,3 mm e de 300gf para camadas com espessura menor ou igual a 0,3 mm.

As microdurezas foram realizadas em um microdurômetro da marca Mitutoyo modelo MVK-E3 do Laboratório de Materiais do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ).

### 3.4.2 – Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi utilizada para a verificação do aspecto metalográfico das amostras após tratamento de cementação e de têmpera e, também, para medição ótica da camada cementada. Na medição ótica existe incerteza na localização do fim da camada uma vez que esta é definida a critério de um operador, porém fazendo-se um grande número de medidas, o valor médio obtido fica bem próximo daqueles obtidos através da medida da microdureza, principalmente nas camadas de pouca espessura e, por este motivo, este método foi adotado para medir a profundidade das camadas das amostras cátodos.

As metalografias e medidas óticas foram realizadas no laboratório de materiais da UNIJUÍ e utilizou um microscópio ótico da marca OLYMPUS modelo PMG 3. Para a análise e captura de imagem utilizou-se o programa IMAGE PRO PLUS versão 3 da Media Cybernetics que funcionava em conjunto com o sistema de análise de imagem acoplado ao microscópio. A figura 30, apresenta uma fotografia deste conjunto.

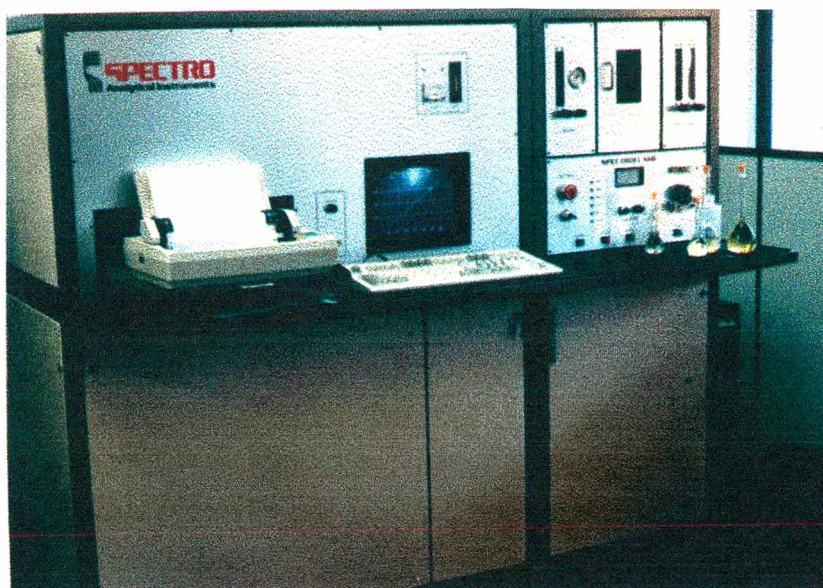


FIGURA 30 – Microscópio ótico e sistema de captura de imagem.

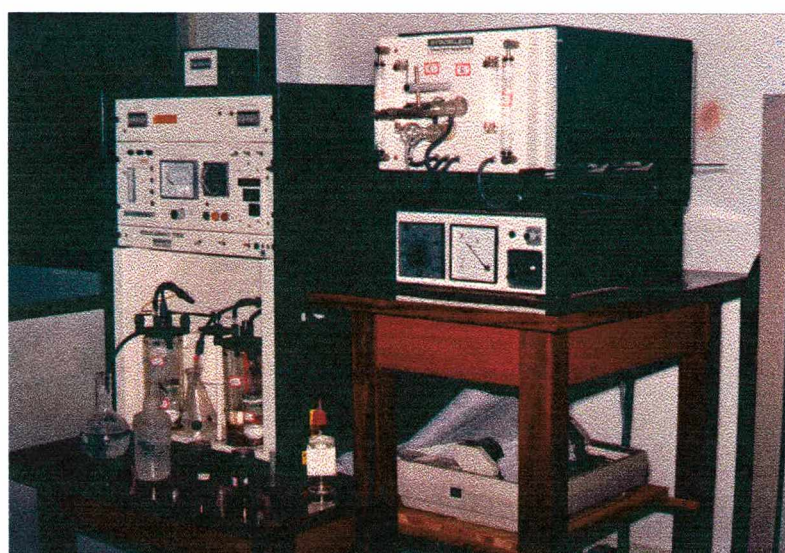
### 3.4.3 - ANÁLISE QUÍMICA

A análise química foi empregada na caracterização do material utilizado nos diferentes experimentos, na determinação do teor de carbono na superfície das amostras cementadas e no levantamento do perfil de carbono das mesmas. Para a análise de carbono os corpos de prova eram submetidos a um breve lixamento com lixa 600 para eliminação de impurezas seguidos de uma limpeza com um pano embebido em álcool.

A análise de carbono era realizada através da queima de cavacos do material e para tal, as amostras eram usinadas em um torno mecânico para remoção de uma camada superficial de 0,1 mm quando se desejava medir apenas o teor de carbono da superfície da camada. O torneamento em passes sucessivos com profundidade de corte de 0,1 mm era utilizado para se determinar o perfil de carbono das amostras. Em ambos os casos, a usinagem era realizada na face do corpo de prova, após um torneamento cilíndrico para remover a camada cementada da superfície perpendicular a que seria analisada. A usinagem foi realizada em baixa rotação (55 RPM) para evitar qualquer alteração térmica ou química nas amostras. O equipamento utilizado para estas análises foi um analisador de carbono Coulomat CS 702 da Ströhlein Instruments. Para a análise dos demais elementos foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica ICP-AES marca SPECTRO. Ambos equipamentos pertencem ao laboratório de Análise Química da UNIJUÍ e a suas fotografias são mostradas na figura 31.



(a)



(b)

FIGURA 31 – Equipamentos utilizados para a análise química do corpos de prova. (a) espectômetro de emissão atômica e (b) analisador de carbono.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho é o de encontrar as condições que permitam a obtenção de camadas cementadas na faixa de 0,5 – 1,0 mm, no menor tempo possível, usando-se o processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar. Para isto foram realizados experimentos que avaliam a influência dos parâmetros do processo na profundidade da camada, assim como na tensão, corrente e potência do plasma. Num primeiro momento não houve preocupação com a qualidade da camada obtida e a cementação foi realizada com enriquecimento de carbono durante todo o tratamento. Após estes experimentos, outros foram realizados com a adição de períodos de difusão no ciclo de tratamento para diminuir o elevado teor de carbono na superfície da amostra. Um terceiro grupo de experimentos foi realizado visando uma melhor compreensão dos efeitos do bombardeamento iônico sobre a superfície das amostras.

### 4.1 - INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PLASMA

#### 4.1.1 – Mistura Gasosa

##### a) Influência do Argônio nas Variáveis Elétricas

A eficiência do argônio no aquecimento da amostra é mostrada nas figuras 32 e 33. Verifica-se nestas, que para uma mesma temperatura, a tensão e a potência do plasma decresce com o aumento do teor de argônio na mistura gasosa.

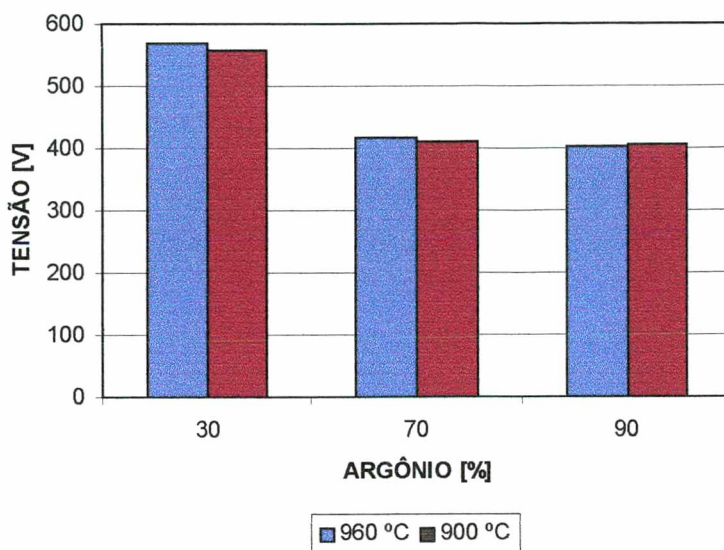


FIGURA 32- Variação da tensão em função do teor de argônio da mistura gasosa.

Pressão=9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera gasosa com 3% CH<sub>4</sub>, Ar conforme o indicado na figura e H<sub>2</sub> balanço.

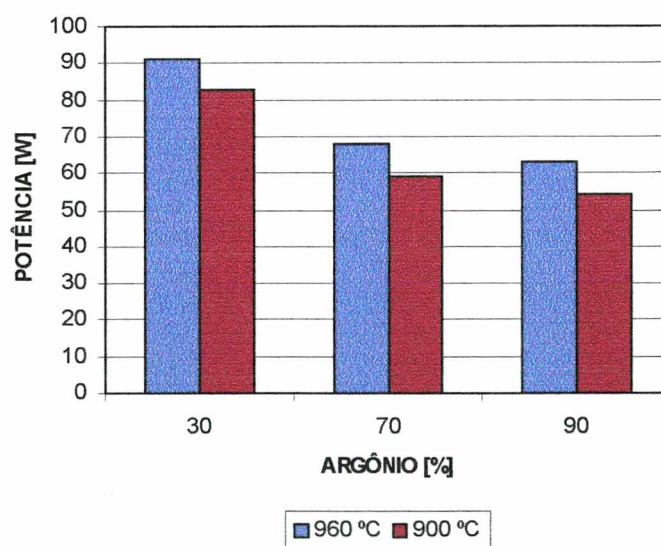


FIGURA 33 – Variação da potência em função do teor de argônio da mistura. Pressão 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com 3% de CH<sub>4</sub>, Ar conforme o indicado e balaço de H<sub>2</sub>.

O comportamento da tensão e da potência do plasma em relação ao aumento da quantidade de argônio, observado nas figuras anteriores, pode ser explicado pelo seu maior peso atômico em relação ao hidrogênio que produz, deste modo, uma transferência de energia mais eficiente para o cátodo. Assim, com o aumento do teor de argônio, um número maior de íons pesados atinge o cátodo em um mesmo período de tempo o que elevaria a sua temperatura, caso a tensão não fosse reduzida para diminuir a energia destes íons e, deste modo, manter a temperatura constante. Este efeito é significativo até 70% de argônio, a partir deste valor a tensão e a potência permanecem constantes, considerando-se ainda, para tal afirmação, que o erro experimental na medida a tensão foi da ordem de  $\pm 3\%$ . Desta forma, considerando-se apenas a eficiência de aquecimento, acima de 70% de argônio não se obtém nenhum ganho significativo na redução da potência do plasma para aquecer uma peça até uma determinada temperatura. Ainda mais, considerando-se que no decorrer dos experimentos notou-se que a utilização de uma quantidade elevada de argônio, como 90%, torna a descarga mais suscetível a abertura de arcos. Isto porque com o aumento do teor de argônio a espessura da bainha catódica diminuí [15]e, quando muito elevado, permite a existência da descarga em espaços estreitos da montagem do reator. Neste locais tem-se o efeito de cátodo oco com elevada densidade de corrente e, portanto, com grande possibilidade de abertura de arco. Efeito semelhante é obtido com o aumento da pressão.

#### b) Influência do Argônio na Profundidade de Cementação

O efeito da variação da quantidade de argônio sobre a profundidade da camada cementada é semelhante ao que foi observado sobre a tensão e potência do plasma. Mantendo-se as demais variáveis do processo constantes, a profundidade de cementação aumenta



significativamente quando o nível de argônio é alterado de 30 para 70%. A partir deste valor o teor de argônio não exerce mais influência sobre a profundidade de cementação. Esta situação está representada na figura 34, que mostra os perfis de dureza para amostras cementadas em diferentes níveis de argônio.

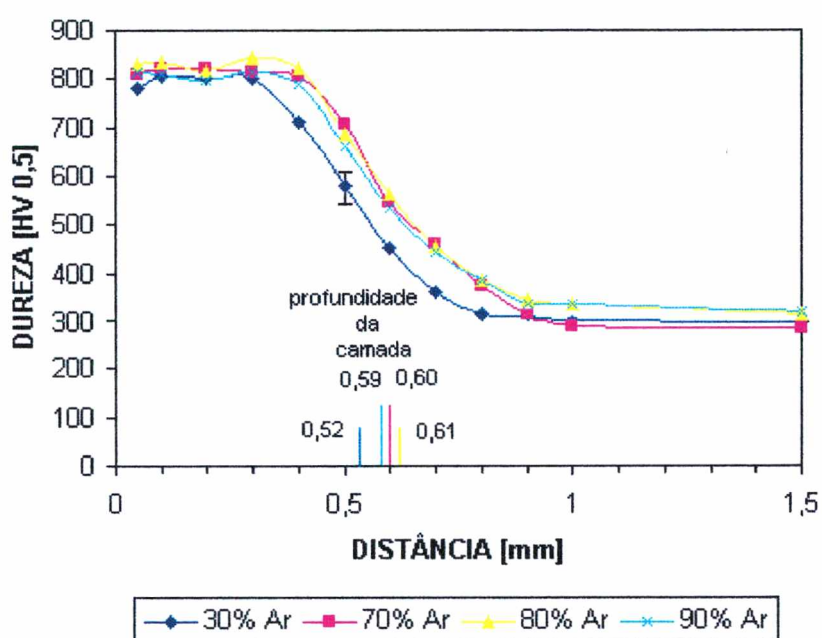


FIGURA 34 – Influência do teor de argônio na profundidade da camada cementada.

Temperatura = 900°C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), tempo = 15 minutos, atmosfera com 3% CH<sub>4</sub>, Ar conforme o indicado na figura e H<sub>2</sub> balanço.

Conforme foi comentado anteriormente a tensão e a potência medida na cementação dos corpos de prova com 30% de argônio é maior que os cementados com 70, 80 ou 90% de argônio, o que implicaria maior energia dos elétrons, maior formação de espécies reativas e, em consequência, maior profundidade de cementação. Apesar disto obteve-se a menor penetração o

que leva a concluir que o bombardeamento mais intenso do cátodo por átomos de argônio, que ocorreu quando a mistura gasosa continha maior quantidade deste elemento, foi mais decisiva que uma maior oferta de carbono. A transferência de energia mais eficiente ocasionada pelo choque de íons ou átomos mais pesado na superfície catódica além de ocasionar um maior aquecimento da peça, fato que exigiu a diminuição da tensão para manter a mesma temperatura de tratamento, deve ativar outros mecanismos como a geração de defeitos cristalino, aumento da superfície efetiva de adsorção que influenciam decisivamente na ampliação da profundidade da camada cementada.

Os aspectos metalográficos de amostras cementadas com diferentes teores de argônio são apresentados na figura 35. O efeito mais notável na figura é que com 30% de argônio não se observa cementita livre (agulhas de carbonetos) como nas amostras que foram cementadas com 70 e 80 % de argônio. Isto evidencia que, além da maior penetração, maiores teores de argônio também aumentam a quantidade de carbono (na forma de cementita livre) da camada cementada.

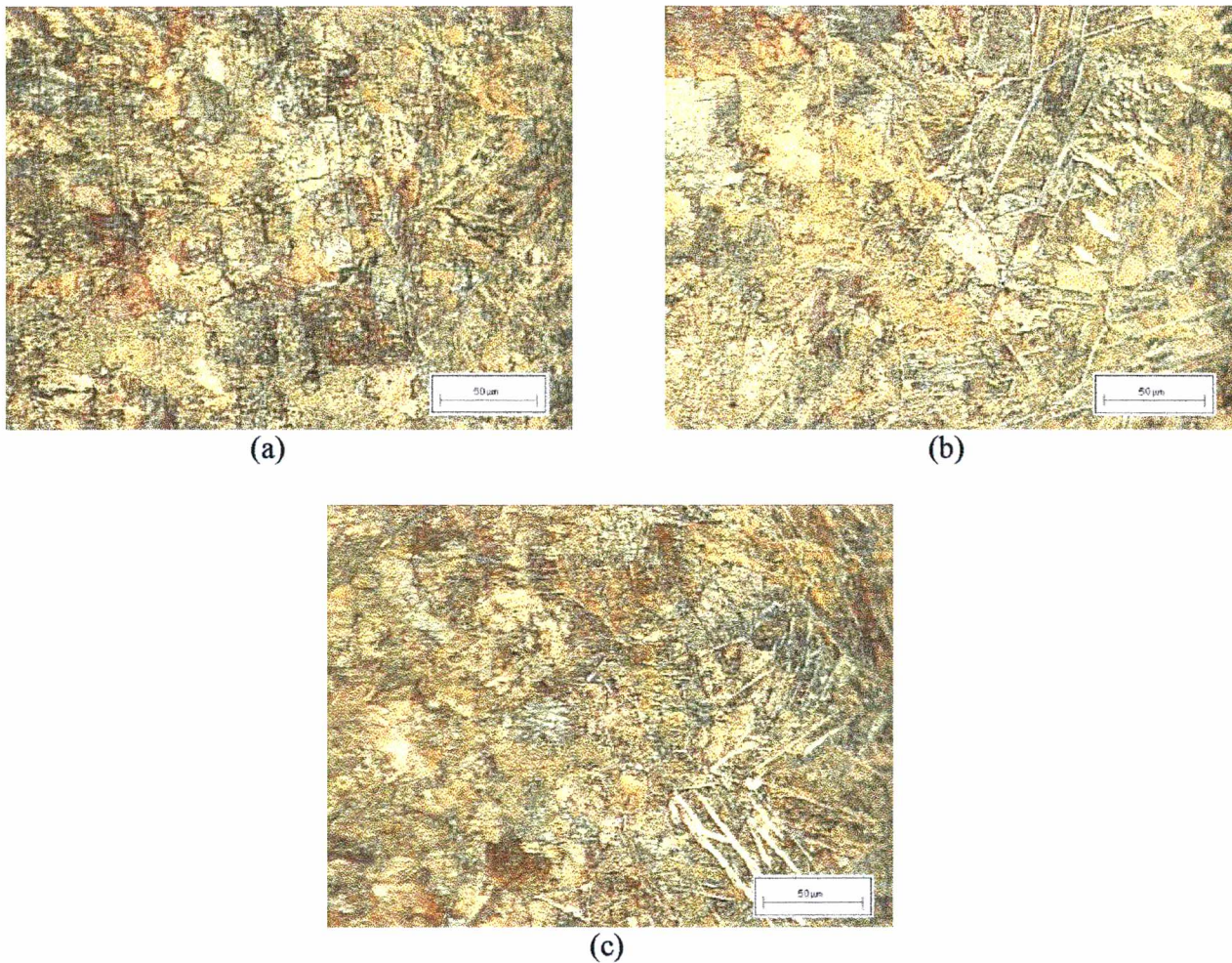


FIGURA 35 – Aspectos metalográficos de amostras cementadas com diferentes quantidades de argônio. Condições de tratamento: temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa) e atmosfera com 3% de metano e (a) 30% Ar, (b) 70% Ar e (c) 80% Ar. O balanço é feito com hidrogênio. Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 50 µm.

### c) Influência do Metano nas Variáveis Elétricas

A variação da tensão e corrente da descarga elétrica em função da proporção de metano, mantendo-se a temperatura constante em 900 °C, está representado na figura 36. Observa-se

nesta figura que a tensão é crescente com o aumento de metano e que para uma mistura gasosa contendo 30 % de argônio é necessário uma maior tensão de plasma, comparado a uma mistura com 80 % de argônio. A análise da figura permite ainda verificar que a corrente do plasma é constante, não sendo afetada nem pelo metano nem pelo argônio. É importante observar que o efeito do metano sobre a tensão do plasma é mais pronunciado até cerca de 3% de metano, pouco alterando a partir deste valor.

Na figura 36 não foram representados os erros experimentais porque a barra de erro é da mesma ordem de grandeza dos rótulos que representam os experimentos. Para a corrente o erro de medida foi de  $\pm 7$  mA e  $\pm 15$  V para a tensão.

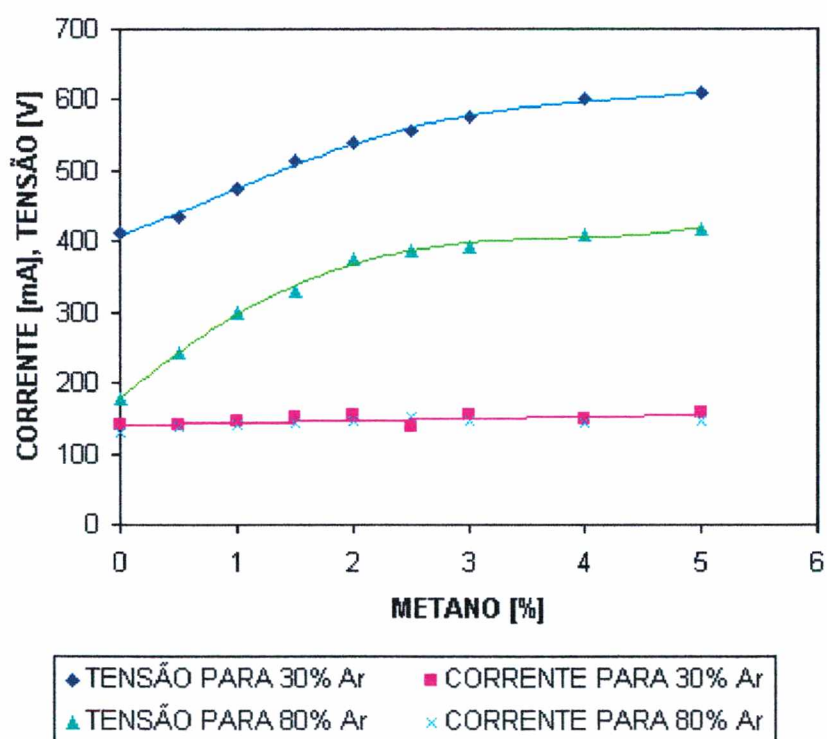


FIGURA 36 – Efeito do teor de metano na tensão e corrente do plasma. Temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa).

A introdução do metano numa descarga de argônio, tem como consequência a redução da temperatura média dos elétrons [46]. Este fato é atribuído a maior eficiência na transferência de energia durante uma colisão elétron-molécula devido ao maior grau de liberdade da molécula. Um efeito da diminuição da energia média dos elétrons (gasta na decomposição do metano) seria uma menor ionização e, em consequência, uma redução da temperatura do cátodo. Como esta temperatura depende da transferência de energia que ocorre durante a colisão entre íon e a superfície catódica, para manter a temperatura de trabalho é necessário aumentar a tensão. Este aumento de tensão é necessário para manter a corrente constante na descarga elétrica, mantendo-se com isto a temperatura constante, como pode-se observar na figura 36.

#### d) Influência do Metano na Espessura da Camada Cementada

A figura 37 representa o efeito da variação do metano na profundidade da camada cementada. De maneira similar ao que foi verificado sobre o efeito do metano na tensão, a espessura da camada cementada também só varia significativamente quando se utiliza teores de metano entre 1% a 3% e a partir deste valor, a profundidade da camada permanece praticamente constante.

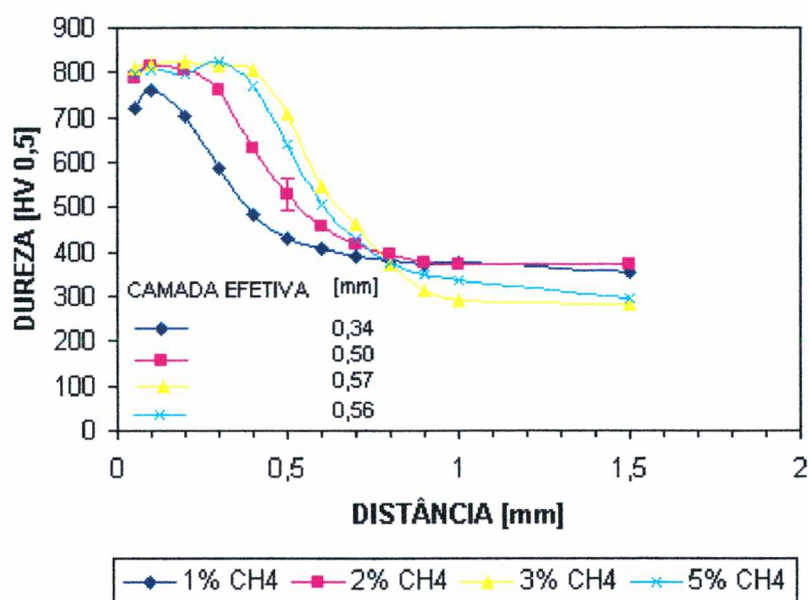


FIGURA 37 – Influência do metano na profundidade da camada cementada. Pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), temperatura = 900 °C, atmosfera com 80% Ar, metano conforme o indicado e H<sub>2</sub> balanço.

As amostras cementadas com 5% de metano apresentavam sinais de fuligem após tratamento durante 15 minutos e as tentativas de cementação durante 30 minutos foram frustradas devido a forte presença de fuligem nos corpos de prova. A presença da fuligem indica que acima de 3% de metano, a oferta de carbono é suficiente para saturar a superfície da amostra em um curto intervalo de tempo. Desta forma o aumento da oferta de carbono não implica em aumento da camada cementada, pois o fluxo de material para o interior da peça é regulado pela difusão que depende da temperatura, mantida constante, e do teor de carbono que, uma vez atingido o limite de solubilidade, também é constante.

O aspecto metalográfico das amostras cementadas com diferentes teores de metano é mostrado na figura 38. Observa-se, nesta figura, que com uma baixa concentração de metano na

mistura gasosa (1% de metano) ainda permanece uma certa quantidade de ferrita na superfície da peça. Aumentado-se a quantidade de metano na mistura gasosa (3 e 5% de metano) a ferrita não é mais observada em toda a região analisada e, também, há o surgimento de agulhas de carboneto. Isto mostra que o aumento de metano aumenta a quantidade de carbono absorvida pela peça, produzindo camadas mais espessas para uma mesma temperatura e tempo de tratamento.

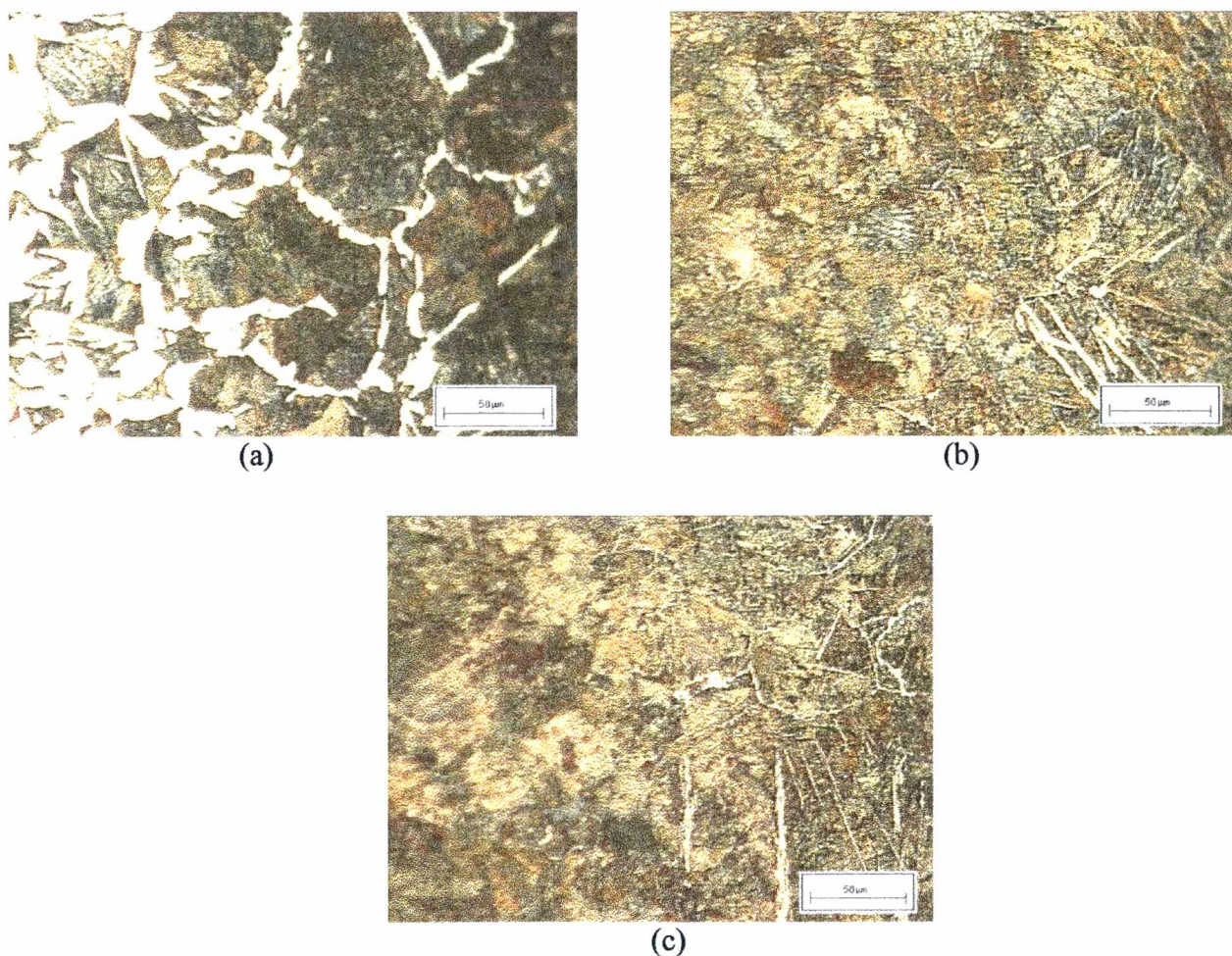


FIGURA 38 – Efeito da variação da concentração de metano da mistura gasosa no aspecto metalográfico de amostras cementadas. Condições de tratamento: temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com (a) 1% CH<sub>4</sub>, (b) 3% CH<sub>4</sub>, (c) 5% CH<sub>4</sub>, 80% Ar e H<sub>2</sub> balanço. Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 50 µm.

#### 4.1.2 – Pressão de Tratamento

##### a) Efeito da Pressão nas Variáveis Elétricas

A figura 39 mostra a variação da tensão e corrente em função da pressão, mantendo-se a temperatura em 900 °C. Observa-se que a tensão do plasma diminui com o aumento da pressão até aproximadamente 10 Torr (1333 Pa), permanecendo constante a partir deste valor. Ao mesmo tempo, a corrente sofre um ligeiro aumento com a elevação da pressão, dentro do intervalo testado.

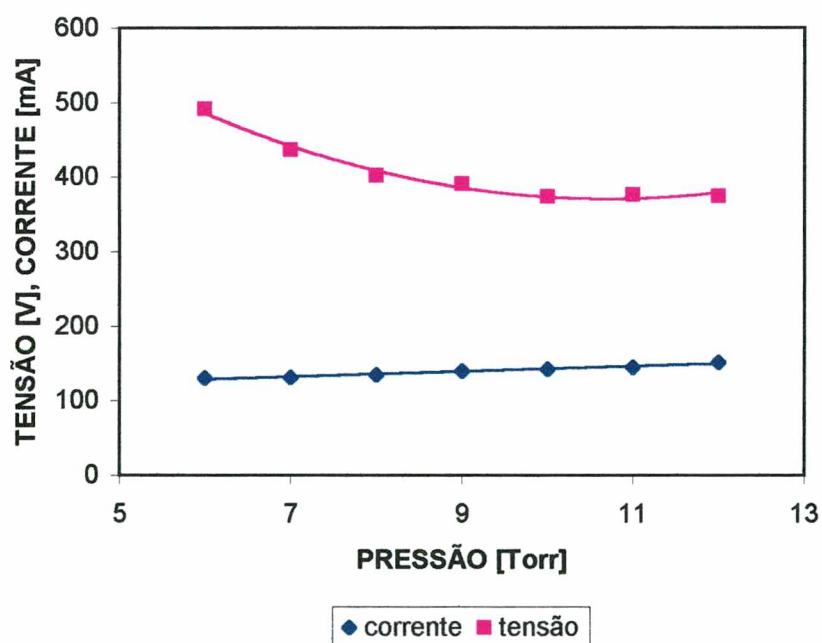


FIGURA 39 – Efeito da pressão na corrente e tensão do plasma. Temperatura = 900 °C, atmosfera com 80% Ar, 3% CH<sub>4</sub> e balanço com H<sub>2</sub>.



O efeito da pressão na potência do plasma está representado na figura 40. Nesta, verifica-se que até a pressão de 10 Torr (1333 Pa) a potência decresce com a pressão, subindo novamente a partir deste valor.

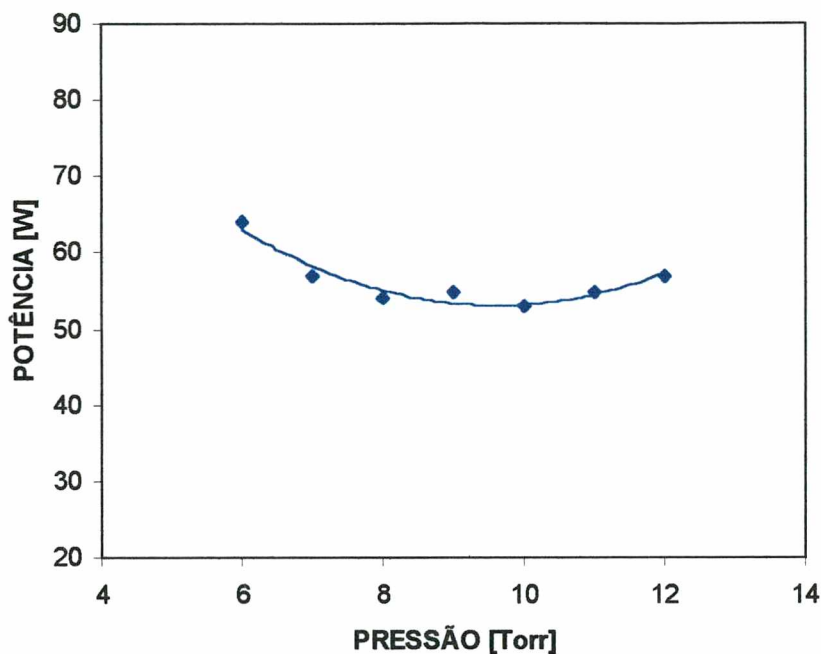


FIGURA 40 – Influência da pressão na potência do plasma.

Nas descargas elétricas a corrente é proporcional à pressão e à tensão enquanto a temperatura é proporcional à corrente. Assim, para manter constante a temperatura de tratamento quando a pressão aumenta, é necessário que a corrente também permaneça constante o que é obtido pela diminuição da tensão média. Esta foi a tendência observada na figura 39 com exceção de um ligeiro aumento da corrente a medida que a pressão aumenta que poderia ser explicada se considerarmos o aumento das perdas de calor por convecção a medida que aumenta a pressão.

## b) Influência da Pressão na Espessura da Camada Cementada

A figura 41 mostra o efeito da pressão na espessura da camada cementada. Observa-se que não há variação significativa na profundidade da camada quando a pressão é alterada dentro do intervalo estudado.

Quando a pressão aumenta, a pressão parcial de metano também aumenta e com isto há uma maior oferta de carbono, conforme foi visto na revisão bibliográfica [39], que refletiria na profundidade da camada cementada. Este fato não foi observado provavelmente porque a necessidade de manter a temperatura constante exige redução da tensão média e, em consequência, haveria uma redução da dissociação na bainha catódica (redução das espécies reativas) que compensaria o aumento de moléculas de metano com a pressão. Desta forma, a escolha da pressão de tratamento pode ser feita pelo critério do menor consumo de energia do plasma, da estabilidade da descarga, ou pela necessidade imposta pela geometria da peça.

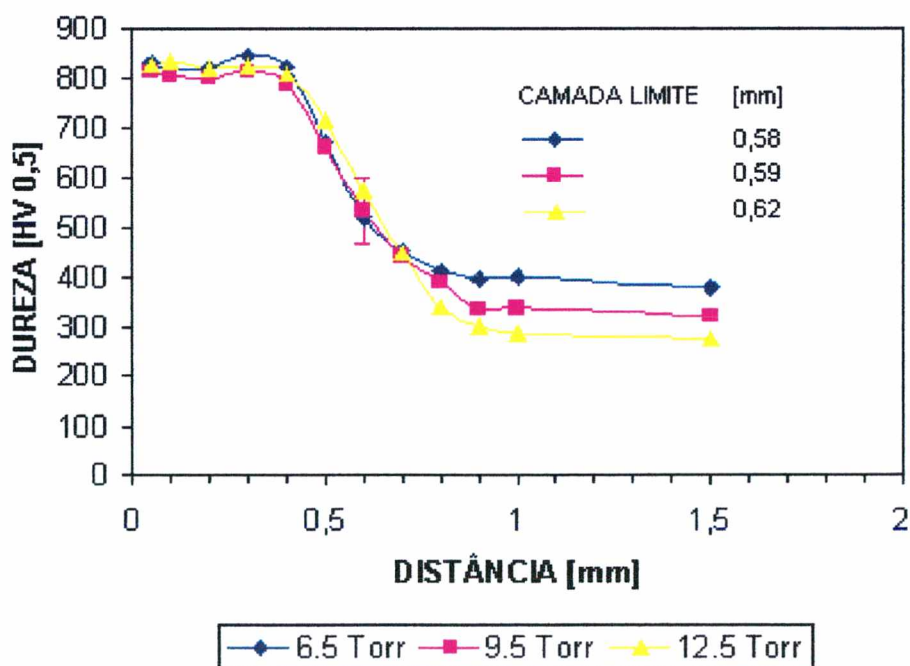


FIGURA 41 – Influência da variação da pressão na profundidade da camada cementada.

Temperatura = 900 °C, tempo = 15 minutos, atmosfera com 90 % Ar, 7% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>.

#### 4.1.3 – Efeito da Temperatura de Tratamento

##### a) Influência da Temperatura nas Variáveis Elétricas

No processo de cementação por plasma, sem aquecimento auxiliar, a temperatura é controlada pela potência do plasma, controle este obtido pela variação da tensão média aplicada. Tratando-se de fonte pulsada, o ajuste fino necessário para manutenção da temperatura durante o período de tratamento é feito através da variação do tempo ligado. Desta maneira, os demais parâmetros do plasma, que são vinculados à temperatura, também ficam vinculados ao tempo ligado da fonte.

A figura 42 contém as variações da tensão, corrente e da potência do plasma em relação a variação da temperatura para dois níveis de argônio na mistura gasosa. A observação das mesmas permite verificar-se que :

- Com a mistura gasosa de 30% Ar, tanto a tensão como a corrente aumenta com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, a potência também aumenta. Este fato está de acordo com o esperado, uma vez que maior temperatura exige maior energia do plasma para aquecer o cátodo (amostra);
- Com a mistura 70% Ar, observa-se que não há uma variação significativa da tensão, considerando-se que a dispersão das medidas é da ordem de  $\pm 3\%$ . Além disso, nas amostras cementadas a 820 °C foi observada uma pequena quantidade de fuligem. Entretanto, a corrente sempre aumenta quando a temperatura aumenta, assim como a potência;
- A corrente é praticamente constante para uma mesma temperatura e não depende do teor de argônio usado na mistura.

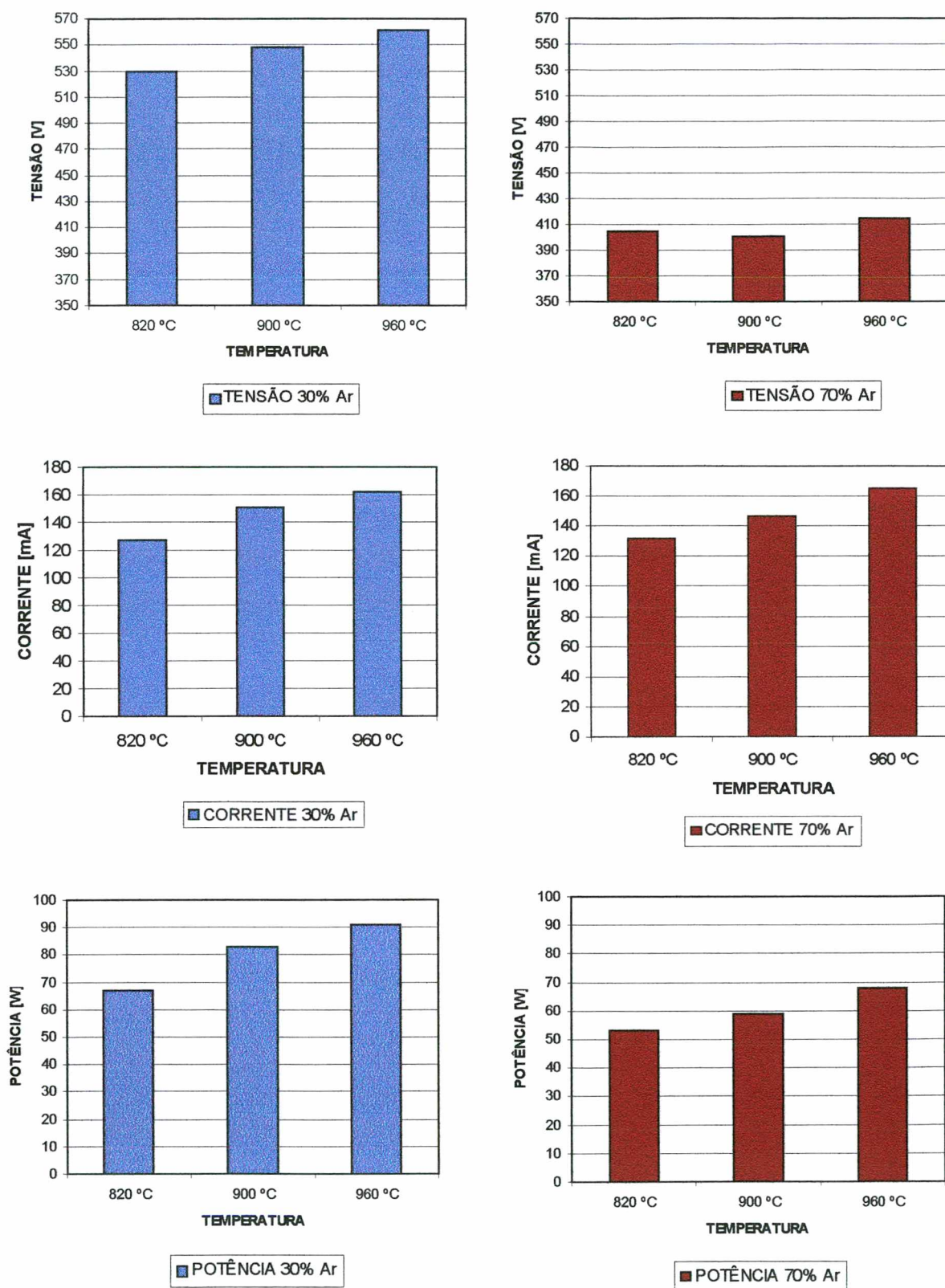


FIGURA 42 – Influência da temperatura na tensão, corrente e potência do plasma. Pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), mistura gasosa com 3% CH<sub>4</sub>, Ar conforme a figura e H<sub>2</sub> balanço.

## b) Influência da Temperatura na Espessura da Camada Cementada

O efeito da temperatura na profundidade da camada cementada pode ser observado na figura 43. Verifica-se nesta que mesmo para uma temperatura considerada baixa para o processo de cementação, como 820 °C, a camada cementada é relativamente espessa, considerando-se o curto tempo de tratamento utilizado.

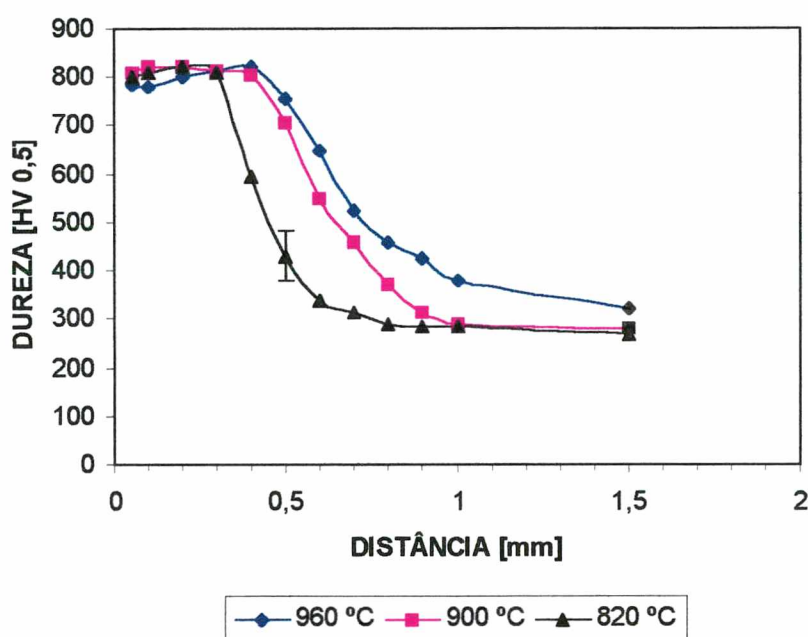


FIGURA 43 – Efeito da temperatura na profundidade da camada cementada. Tempo=15 minutos, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com 70% Ar, 27% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>.

Nos tratamentos térmicos em geral, sempre que possível, evita-se altas temperaturas de tratamento para não permitir um crescimento excessivo do grão austenítico e seus efeitos danosos como a austenita retida e redução da tenacidade. A figura anterior mostra ainda que o acréscimo na profundidade de cementação é pequeno, quando a temperatura aumenta de 900

para 960 °C. Assim, é mais conveniente se utilizar uma temperatura mais baixa de tratamento que, além de evitar o crescimento exagerado da austenita, também permitirá trabalhar com um plasma de menor energia e, portanto, com menor tendência à formação de arcos.

A ocorrência de fuligem também está relacionada com a temperatura. Para a mistura de 90% de argônio, 3% de metano e balanço de hidrogênio, a cementação por 15 minutos na temperatura 820 °C não foi possível devido a ocorrência deste fenômeno. A causa provável pode ser devido à rápida saturação de carbono na superfície das amostras, em função da menor quantidade de carbono necessária para saturar a austenita (quantidade esta que decresce com a temperatura) e da baixa capacidade de migração de carbono para o interior da peça devido a menor temperatura de difusão. Já para temperaturas maiores, 900 e 960 °C, para as mesmas condições acima, não foi notado o aparecimento de fuligem.

A análise no microscópio ótico das camadas cementadas em diferentes temperaturas mostra que as diferenças mais marcantes em seus aspectos metalográficos são a presença de cristais de cementita situados nos contornos das colônias perlítica. Estas micrografias são apresentadas na figura 44 e, por esta, observa-se que a presença de carbonetos livres é mais pronunciada na temperatura de 900 °C e que nas amostras tratadas a 960 °C não se observa a sua presença. Isto pode ter ocorrido porque a 960 °C a solubilidade do carbono na austenita é maior, assim como a velocidade de difusão. Considerando-se ainda que o tempo de tratamento foi curto (15 minutos), é provável que o teor de carbono na superfície ainda não havia atingido o seu limite de saturação (ou a supersaturação foi menor) criando condições mais favoráveis para o carbono se manter em solução sólida durante o resfriamento. As peças tratadas a 820 °C apresentam menor quantidade de agulhas de carbonetos que as amostras tratadas a 900 °C. Neste caso, a saturação da austenita também foi atingida, mas a potência do plasma é menor assim como a solubilidade do carbono na austenita é menor, o que diminui a espessura e a quantidade das agulhas de carbonetos.

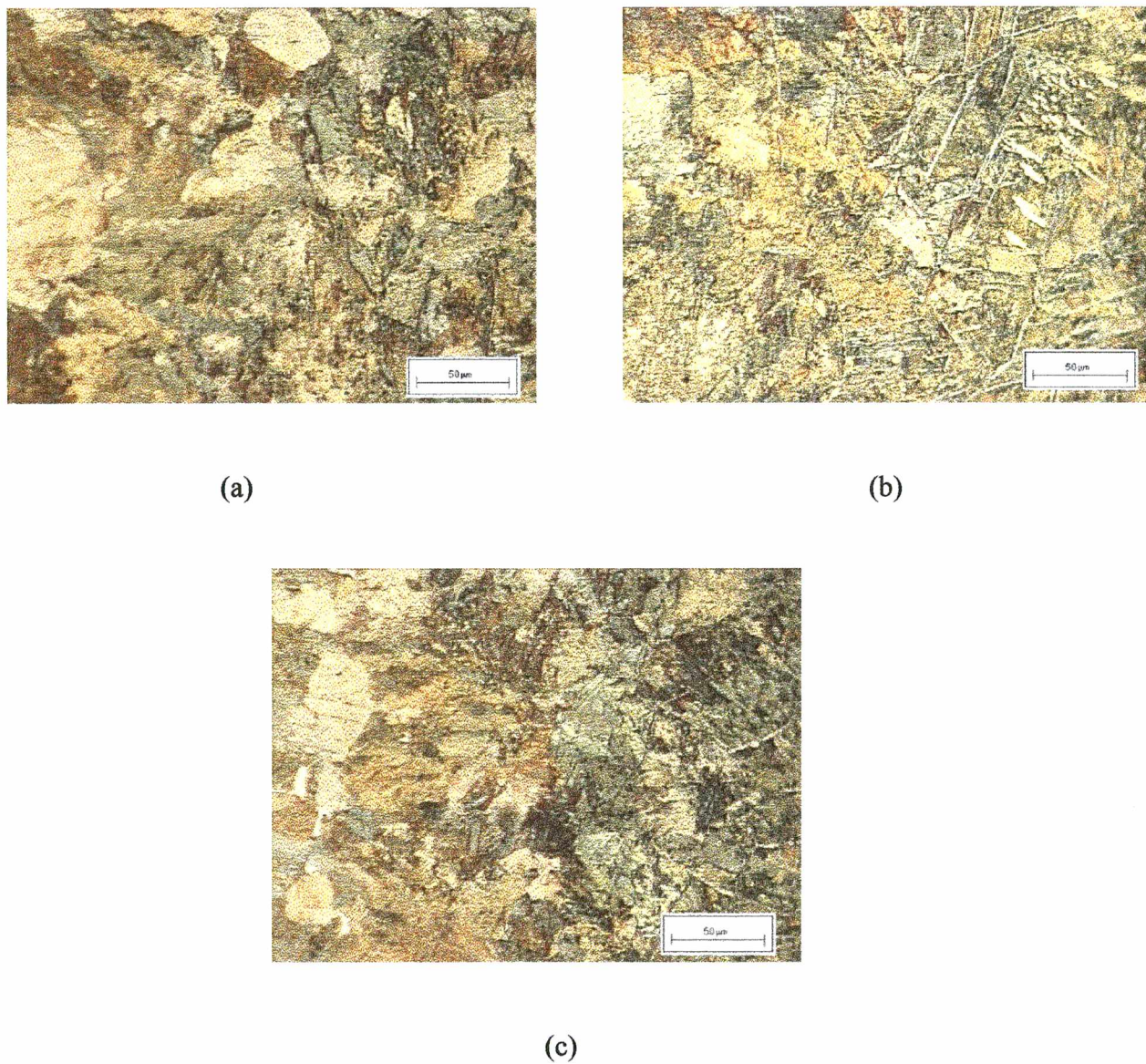


FIGURA 44 – Efeito da temperatura no aspecto metalográfico das amostras cimentadas a: (a) 960 °C, (b) 900 °C e (c) 820 °C. Pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), Atmosfera com 70% Ar, 27% H<sub>2</sub>, 3% CH<sub>4</sub>. Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 50 µm.

#### 4.1.4 – Efeito do Tempo de Tratamento

##### a) Comportamento da Corrente ao Longo do Tempo

A cementação é um tratamento difusivo e, portanto, dependente do tempo. Porém, além da profundidade de cementação, outros fenômenos, como a formação de fuligem, também são afetados por esta variável. Assim, um tratamento com uma mistura gasosa contendo 80% de argônio, 5% de metano e o restante hidrogênio, a partir de 12 minutos está sujeito a formação de fuligem. Com teores menores de metano é necessário um tempo maior para que a fuligem comece a surgir.

Considerando-se um tratamento em condições normais sem fuligem, observou-se que a corrente do plasma permanece praticamente constante ao longo do tempo de tratamento, variando apenas no início do processo. Isto pode ser verificado na figura 45 para diversas condições de tratamento. Já a figura 46 apresenta a variação da corrente quando ocorre a fuligem. Neste caso, nota-se que a corrente cresce significativamente, mesmo para o caso ensaiado em que a formação de fuligem não foi muito intensa. No fim do ensaio, o corpo de prova apresentava-se com a cor grafite mas não havia uma camada espessa de fuligem. Nas situações de formação intensa de fuligem, torna-se impossível manter a temperatura de tratamento uma vez que a corrente e tensão se tornam tão elevados que não é mais possível manter uma descarga estável.



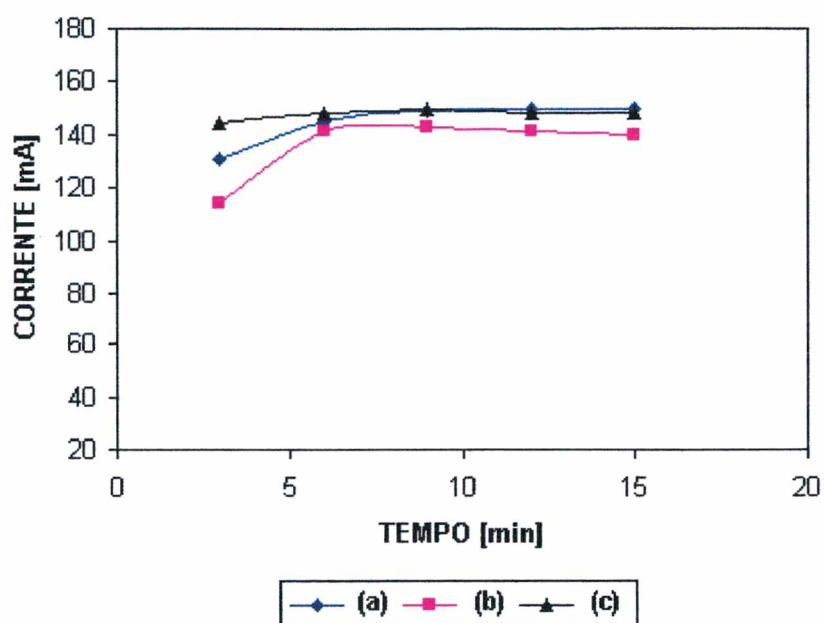


FIGURA 45 – Intensidade de corrente ao longo do tempo. Condições de tratamento:

Temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera (a) 80% Ar, 2% CH<sub>4</sub> (b) 90% Ar, 3% CH<sub>4</sub> (c) 80% Ar, 3% CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> balanço para todos os casos.

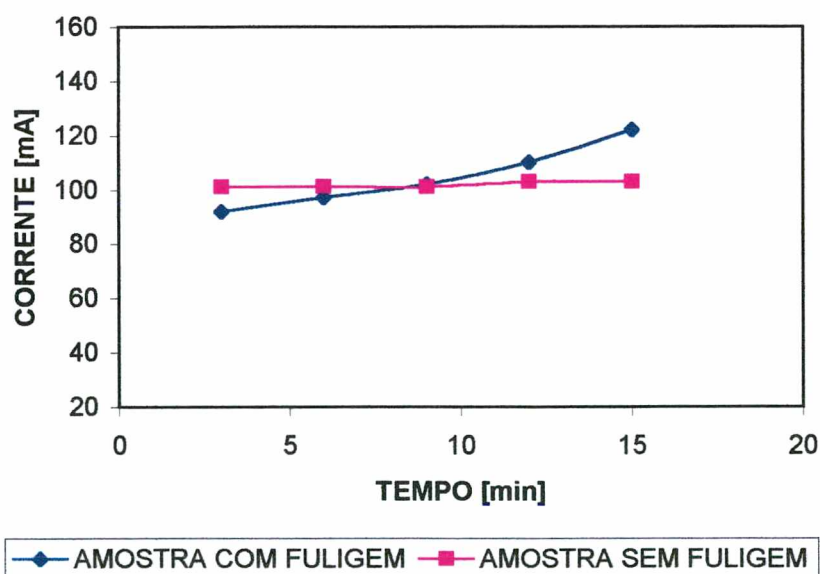


FIGURA 46 – Variação da corrente ao longo do tempo. Temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com 80% Ar, 15% H<sub>2</sub> e 5% CH<sub>4</sub>.

## b) Influência do Tempo de Tratamento na Espessura da Camada Cementada

A influência do tempo na profundidade da camada cementada é representada na figura 47. Da mesma forma que na cementação por outros processos, a profundidade da camada está relacionada com a raiz quadrada do tempo. Porém esta relação é mais elevada, em decorrência da elevada cinética do processo em estudo.

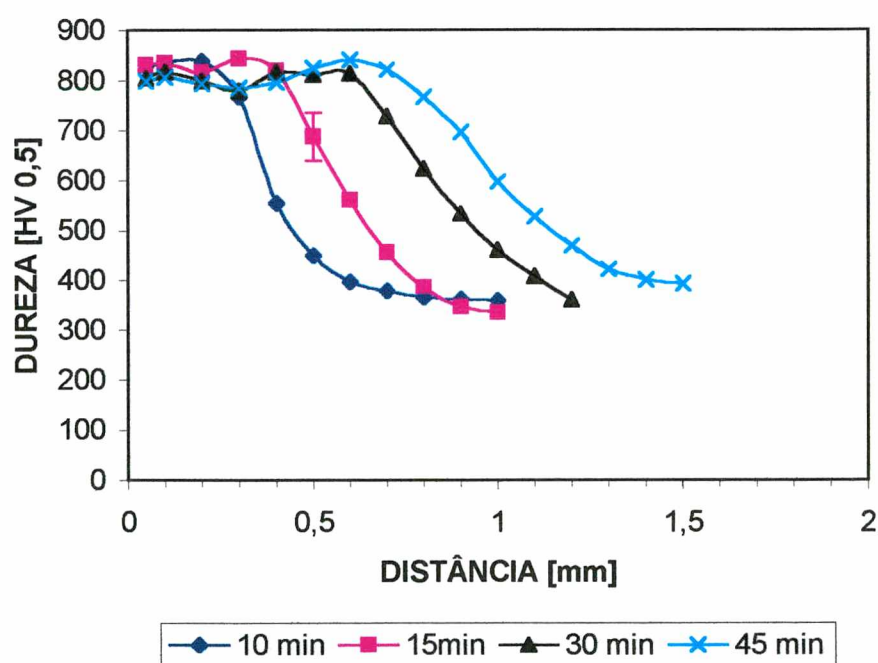


FIGURA 47 – Influência do tempo de tratamento na profundidade da camada cementada.

Temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com 80% Ar, 17% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>

A utilização de tempos elevados de cementação com enriquecimento de carbono durante todo o período não é prática comum no processo a plasma. Isto porque a camada mais próxima à superfície fica supersaturada de carbono e, como se sabe, após a têmpera ocorrem problemas como austenita retida e, dependendo da temperatura de têmpera, carbonetos livres que fragilizam o material. Por este motivo, na cementação por plasma sempre se alterna períodos de enriquecimento e períodos de difusão para diminuir o teor excessivo de carbono na superfície do material. Este assunto será tratado a seguir.

## 4.2 – A APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ENRIQUECIMENTO E DIFUSÃO

Os tratamentos apresentados anteriormente tinham como objetivo estudar a influência dos diferentes parâmetros do processo na espessura da camada cementada. Até agora não havia preocupação com a qualidade da camada obtida. Como foi visto na revisão bibliográfica, o limite de solubilidade do carbono na austenita é rapidamente atingido no processo de cementação por plasma. Estas camadas muito ricas em carbono são indesejáveis pelos problemas que apresentam como a austenita retida e a presença de carbonetos frágeis.

A figura 48, apresenta o aspecto metalográfico das amostras obtidas em diferentes tempos de tratamento e resfriadas a vácuo no próprio reator de tratamento superficial. Observa-se nestas micrografias a presença de carbonetos alongados que se tornam mais espessos a medida que aumenta o tempo de tratamento. Estes, são indicativos do elevado teor de carbono na camada cementada.

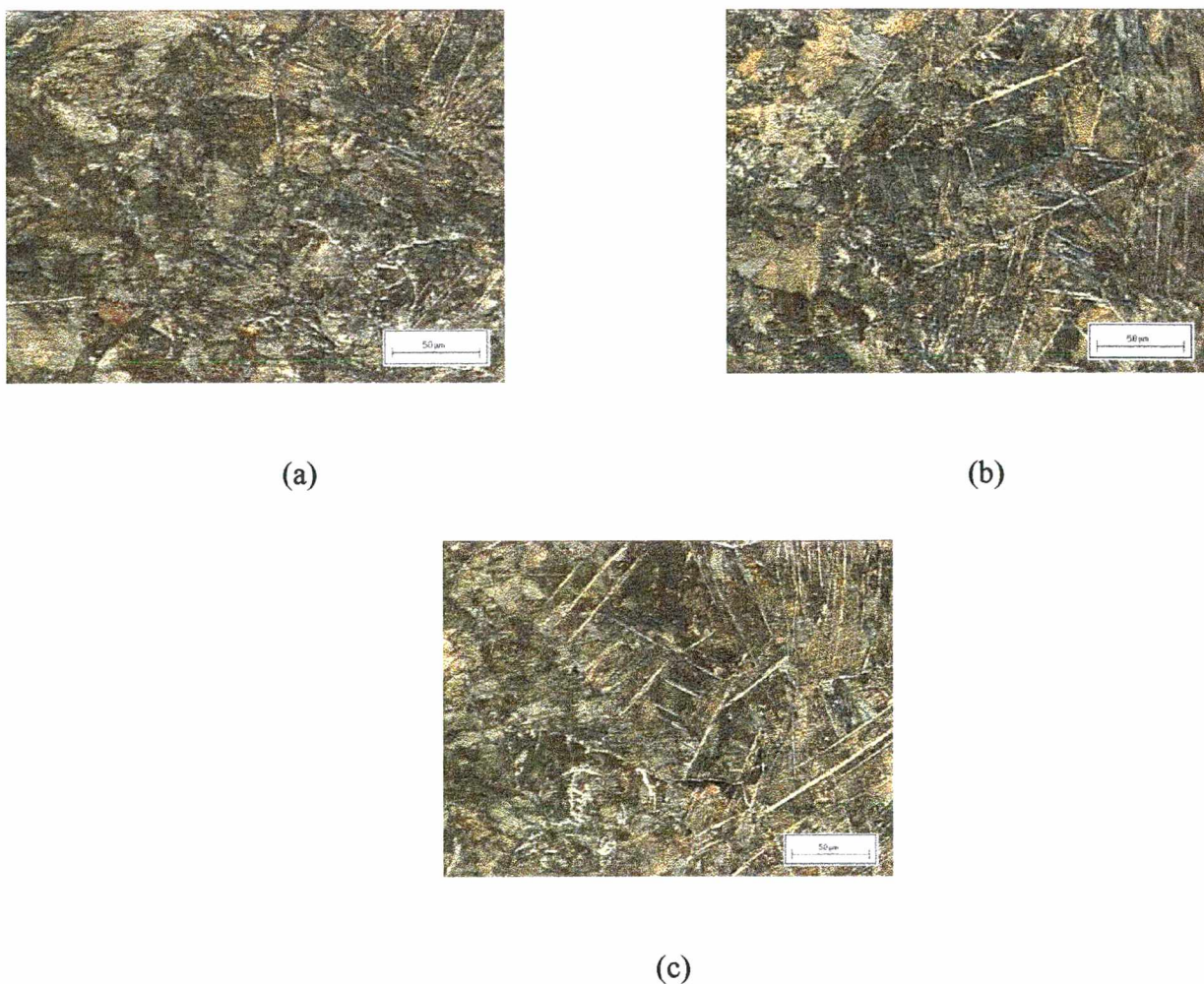


FIGURA 48 – Aspecto metalográfico das amostras cementadas em diferentes tempos de tratamento: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos e (c) 45 minutos. Temperatura 900°C, pressão 9,5 Torr (1267 Pa) e atmosfera com 80% Ar, 17 % H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>. Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 50 µm.

Para verificar quais as condições que permitem obter camadas cementadas com um teor de carbono superficial em torno de 0,8%, foram realizados dois grupos de experimentos com diferentes tempos de enriquecimento e de difusão de maneira que fossem testadas várias relações entre estes tempos. No primeiro grupo, a etapa de difusão foi realizada com uma pequena quantidade do gás cementante ( 0,5% de CH<sub>4</sub>) com intuito de evitar a perda de carbono para o

meio gasoso. Este teor foi escolhido porque tratamentos realizados em 15 minutos demonstraram que a cementação era praticamente inexistente. Com isto, pretendia-se verificar se era possível obter uma maior profundidade da camada, pela redução do potencial redutor da mistura gasosa e, conseqüentemente, evitar a perda de carbono para o meio gasoso. Desta forma, a redução do nível de carbono se daria apenas por difusão para o interior do material. No outro grupo, os tratamentos foram realizados de modo idêntico mas sem o metano na etapa de difusão.

A figura 49 contém as curvas que representam dois diferentes perfis de dureza para corpos de prova tratados durante 30 minutos. Em um, houve enriquecimento durante todo o ciclo de cementação. No outro, foi realizado 15 minutos de difusão, com 0,5% de metano, após um período de 15 minutos de enriquecimento nas condições indicadas na mesma. A curva que representa o tratamento de cementação durante 15 minutos, sem difusão, é colocada na figura para representar o estado do material após o período de enriquecimento.

A análise das curvas citadas demonstram que não houve alteração na profundidade da camada, nem no patamar de dureza das curvas que representam os tratamentos realizados em 30 minutos. Isto demonstra que uma relação enriquecimento/difusão de 1 para 1, quando o tempo de enriquecimento é curto, é insuficiente para corrigir o teor de carbono excessivo da camada cementada uma vez que o tempo de difusão também será curto.

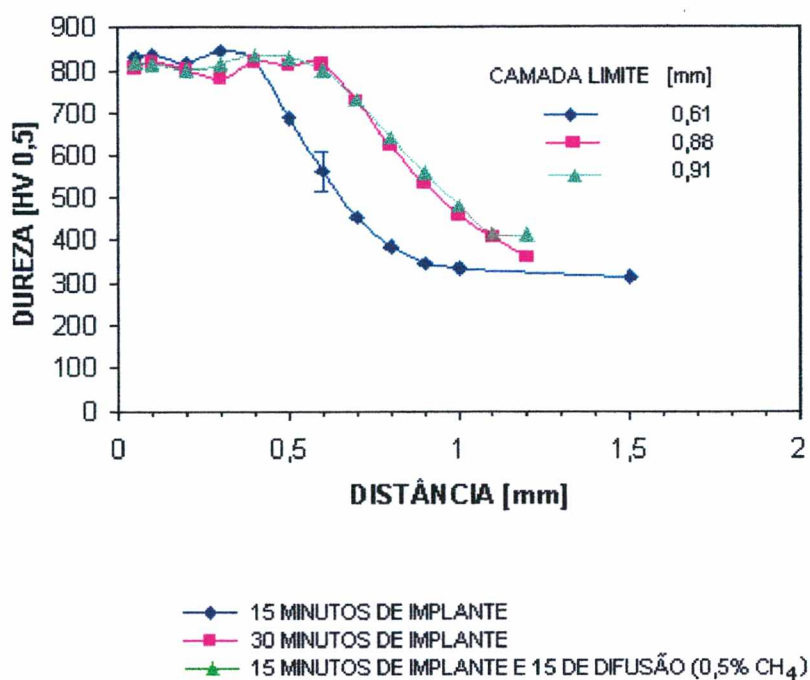


FIGURA 49 – Perfis de dureza de amostras cementadas durante 30 minutos com e sem a técnica de enriquecimento-difusão. Temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com 80% Ar, 17% H<sub>2</sub> e 3% de CH<sub>4</sub>.

A ampliação do tempo de difusão, mantendo-se constante o tempo total de tratamento, foi obtido pela redução do período de enriquecimento para 10 minutos. Com isto a relação enriquecimento : difusão é alterada de 1 : 1 para 1 : 2. Estes tratamentos foram realizados com dois modos de difusão: com 0,5% de metano e sem metano nesta etapa. Os resultados estão representados na figura 50, através dos perfis de dureza. As curvas obtidas das amostras tratadas com 10 e 30 minutos de enriquecimento estão presentes na figura para representar o estado do material após o enriquecimento e como referencial da evolução do tratamento de difusão.

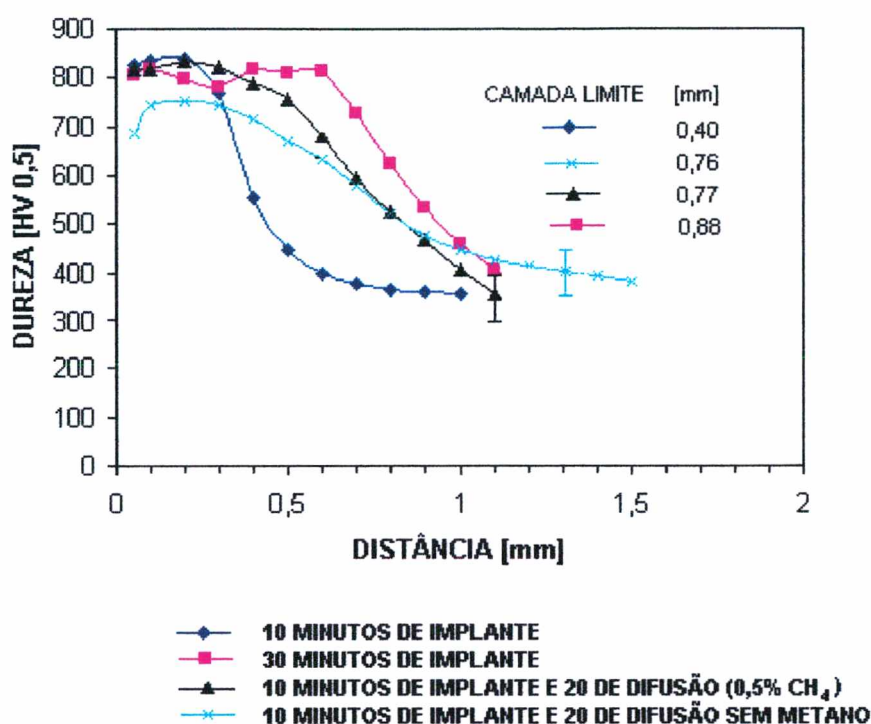


FIGURA 50 – Perfis de dureza para diferentes amostras obtidas pela técnica de enriquecimento-difusão com tempo total de tratamento de 30 minutos. Temperatura = 900 °C, pressão = 9,5 Torr (1267 Pa), atmosfera com 80% Ar, 17% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>.

O aumento do tempo de difusão em relação ao de enriquecimento, resultou na diminuição da camada cementada. Porém, quando a difusão foi realizada com 0,5% de metano, não se observa redução do patamar de dureza. Repetindo-se os experimentos, retirando-se o metano na etapa de difusão, não se observa variação significativa na camada efetiva de cementação. Porém, o patamar de dureza na região superficial do corpo de prova diminuiu sensivelmente.

Aumentando-se o tempo de tratamento para 45 minutos e mantendo-se o tempo de enriquecimento de 10 minutos, verifica-se a mesma tendência observada anteriormente, conforme está representado na figura 51. Entretanto observa-se, para este caso, uma nítida



redução da espessura da camada limite quando se elimina o metano na etapa de difusão. Observa-se ainda nesta figura e mesmo na anterior que há uma transição suave de dureza da camada cementada das amostras onde a difusão foi realizada sem metano e, também, que há uma queda da dureza da superfície destas amostras. Isto pode ser uma indicação que houve descarbonetação na superfície da peça durante o tratamento.

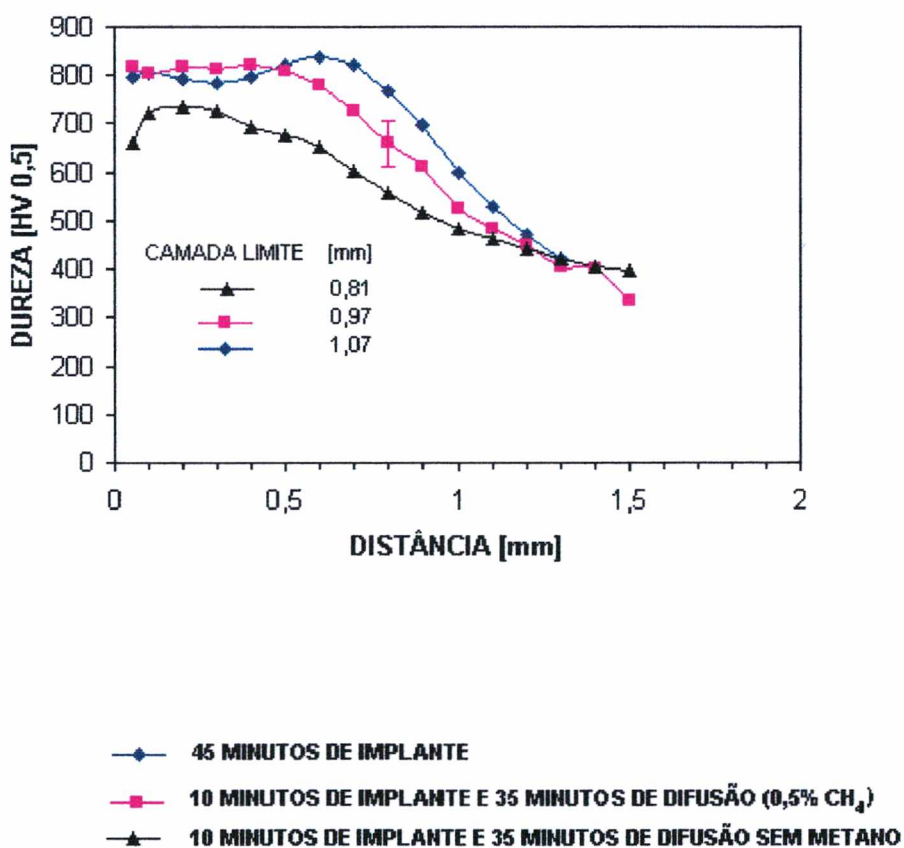


FIGURA 51 – Perfis de dureza para amostras cementadas durante 45 minutos.

A diminuição do patamar de dureza observado nas figuras anteriores para as amostras sem metano na etapa de difusão indicam que houve diminuição do teor de carbono na superfície

das peças. Isto foi comprovado através de análise química de uma porção de material de 0,1 mm de espessura retirada da superfície dos corpos de prova e estes resultados estão representados na tabela III. Nesta tabela verifica-se que nas amostras em que a difusão foi realizada com 0,5% de metano e tomando-se como referência o tratamento em 10 minutos, o teor de carbono na superfície decresce nas amostras tratadas durante 30 minutos mas retorna para o teor inicial quando o tempo de tratamento se eleva para 45 minutos. Desta forma, não se atinge o objetivo de diminuir o nível máximo de carbono da camada cementada. Isto só foi possível através da eliminação total do metano durante o período de difusão, conforme se verifica na referida tabela. Sendo assim, conclui-se que mesmo com uma pequena quantidade de metano como 0,5 % é possível a saturação da austenita com carbono, se for dado tempo suficiente para isto.

TABELA III – Teor de carbono na superfície dos corpos de prova obtidos em diferentes condições de enriquecimento e difusão.

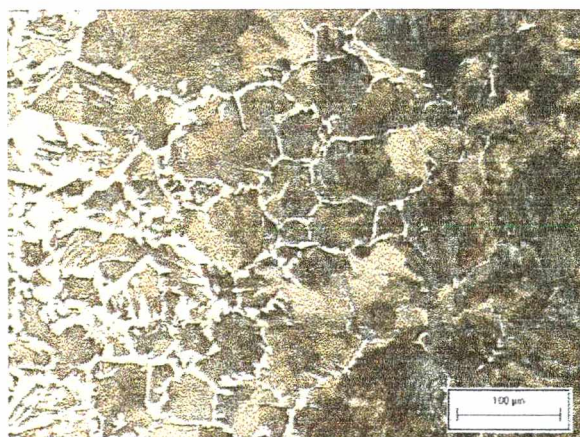
| CONDIÇÃO DA AMOSTRA                            | TEOR DE CARBONO NA SUPERFÍCIE |
|--|-------------------------------|
| 10 minutos                                     | 1,30                          |
| 30 minutos (difusão com 0,5% CH <sub>4</sub> ) | 1,07                          |
| 30 minutos (difusão sem metano)                | 0,84                          |
| 45 minutos (difusão com 0,5% CH <sub>4</sub> ) | 1,29                          |
| 45 minutos (difusão sem metano)                | 0,79                          |

A análise dos resultados apresentados mostra que a relação difusão/enriquecimento de 3,5 : 1, como a dos tratamentos realizados em 45 minutos, é excessiva para os dois casos testados. No primeiro, em que a difusão foi realizada com 0,5% de metano, o teor de carbono do patamar subiu em relação ao tratamento feito em 30 minutos. No segundo, sem metano na difusão, a redução da espessura da camada limite de cementação, em relação às amostras em que a difusão foi feita com metano, foi significativamente maior ( 0,16 mm) do que no tratamento de menor duração (0,02 mm). Em outras palavras, a diferença na espessura da camada dos tratamentos realizados em 30 e 45 minutos que era de 0,2 mm caiu para 0,06 mm. Assim, o ganho obtido pelo aumento do tempo de tratamento deixa de ser significativo. Para este caso, o mais apropriado seria aumentar o tempo de enriquecimento de 10 para 15 minutos e manter o tempo total de tratamento. Em conclusão, a relação tempo de enriquecimento/tempo de difusão mais apropriada para as condições estudadas está entre 1:2 e 1:3, dependendo da espessura da camada desejada.

Os aspectos metalográficos dos corpos de prova cementados com a técnica de enriquecimento/difusão são mostrados na figura 52 sendo que estas amostras não foram temperadas. As figura 52 (a) e 52 (b) são referentes aos casos em que o metano estava presente na difusão e o tempo total de tratamento foi de 30 e 45 minutos. Observa-se nestas figuras que existe uma ampla região puramente perlítica entre a superfície e o núcleo da peça. Já nas figuras 52 (c) e 52 (d), que mostram os tratamentos sem metano na difusão, a região onde só existe perlita diminuiu sensivelmente, aumentando a zona em que a mesma aparece envolta pela ferrita. No caso da amostra tratada em 45 minutos a ferrita aparece nos contornos das colônias perlíticas até mesmo na superfície da peça.



(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 52 – Aspecto metalográfico das amostras cimentadas usando-se a técnica de enriquecimento e difusão: (a) 35 minutos de tratamento e difusão com metano, (b) 45 minutos e difusão com metano, (c) 35 minutos e difusão sem metano e (d) 45 minutos e difusão sem metano. Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 100  $\mu\text{m}$ .

### 4.3 - CEMENTAÇÃO DA AMOSTRA COMO ÂNODO

A cementação por plasma contém ainda muitos aspectos que não são perfeitamente conhecidos. Entre estes cita-se os mecanismos que fazem com que este processo tenha uma taxa de cementação muito mais elevada do que nos processos convencionais. Entre os possíveis mecanismos que podem ser responsáveis por este fenômeno cita-se:

- a) O plasma favorece a formação de radicais livres que serão adsorvidos pela peça. Este fato é relevante, ainda mais considerando-se que o metano não se decompõem termicamente nas pressões utilizadas para cementação por plasma [42];
- b) Os radicais livres são direcionados para o cátodo devido a impacto com íons acelerados na bainha catódica;
- c) O bombardeamento iônico promove um “efeito de limpeza” superficial que favorece a adsorção dos radicais livres. Este bombardeamento também promove a criação de defeitos cristalinos que favorecem a transferência de carbono para o interior da peça [35].

Estudos teóricos [13] mostram que o efeito de ativação da superfície, que favoreceria a adsorção, pode ser negligenciado. Outros autores [14] argumentam que a elevada taxa de cementação não pode ser causada unicamente pela despassivação da superfície e pela alta concentração de carbono. Para estes, o maior responsável é a temperatura interface plasma/superfície que atinge valores muito elevados. Estas temperaturas, que não podem ser medidas diretamente devido a presença da descarga nesta superfície e pelo pequeno volume dentro do qual ocorre a difusão. Porém, neste caso deveria haver emissão de elétrons secundários por efeito térmico e o regime da descarga seria o de arco.

A verificação da magnitude da influência do bombardeamento iônico na superfície da peça, pode ser realizada através da comparação de peças cementadas como ânodo da descarga (sem sofrer bombardeamento iônico) com peças cementadas como cátodo da descarga ( com bombardeamento iônico). Para cementar uma amostra colocada como ânodo da descarga o aquecimento da mesma foi realizado pela geometria apropriada do cátodo que envolvia o corpo de prova (ânodo) e o aquecia por efeito de radiação. O fornecimento das espécies reativas ficava ao encargo das reações do plasma. Deste modo foram realizados experimentos variando-se o nível de metano e argônio e a cementação foi realizada ora colocando-se as amostras como cátodo e ora como ânodo da descarga. A temperatura utilizada foi de 900 °C, pressão de 9,5 Torr (1267 Pa) e com um tempo de tratamento de 30 minutos. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela IV.

TABELA IV – Resultados obtidos para cementação de amostras colocadas como ânodo e como cátodo de uma descarga luminescente.

| CAMADA EFETIVA DE CEMENTAÇÃO [ $\mu\text{m}$ ] |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|
| METANO [%]                                     | 30% Ar |        | 70% Ar |        |
|  | ÂNODO  | CÁTODO | ÂNODO  | CÁTODO |
| 2  | 132    | 600    | ~0     | 1050   |
| 4  | 178    | 950    | --     | --     |
| 6  | 128    | 860    | --     | --     |

Através da tabela acima pode-se notar diferenças significativas na cementação com e sem o bombardeamento iônico na superfície. Entretanto, nada se pode afirmar sobre o tipo e a quantidade de espécies reativas presentes no dois casos. Considerando-se porém que as

profundidades das camadas obtidas, cementando as amostras como ânodo, são compatíveis com as obtidas por cementação em banho de sal, na mesma temperatura e tempo de tratamento [47], pode-se supor que não exista débito de espécies reativas ou, pelo menos, que este não é o principal responsável pela discrepância dos resultados.

Uma outra diferença importante nos dois métodos de cementação é a ocorrência de fuligem nas amostras colocadas como ânodo. Com o teor de argônio de 70%, não foi possível cementar devido a intensa formação de fuligem, mesmo para um teor baixo de metano como 2%. A causa provável deste efeito, provocado pelo aumento de argônio, pode ser devido a interação dos metaestáveis de argônio com as moléculas de metano que aumentariam ainda mais o número de espécies reativas e este excesso se depositaria na superfície como fuligem. Já no caso da cementação realizada com 30 % de argônio apareceu evidência de fuligem nos corpos de prova cementados com o teor mais elevado de metano, que no caso foi de 6%. Um outro motivo possível que favorecem estas ocorrências pode ser a formação mais intensa radicais voláteis do tipo  $C_nH_m$  ( $n=1$  ou  $2$  e  $m=1$  a  $6$ ), que na zona do ânodo não se decompõem novamente através do choque com partículas (íons e neutros rápidos) e se depositam na superfície anódica como fuligem.

A montagem que permite cementar no ânodo foi usada para verificar se existe influência do efeito de limpeza da superfície da amostra que sofre bombardeamento iônico por um determinado período. Para esta verificação as peças foram submetidas a um tratamento por plasma pelo período necessário para elevar até as temperaturas de tratamento que foram 600 °C e 900 °C, adicionado ao tempo de permanência nestas temperaturas que foi igual a 10 minutos. Utilizou-se atmosferas de hidrogênio puro e misturas gasosas com 30 e 60% de argônio e pressão de 9,5 Torr (1267 Pa). A atmosfera de hidrogênio não foi utilizada nos tratamentos a 900 °C porque a fonte não permitia atingir esta temperatura sem a mistura de argônio na atmosfera. Após este tratamento as amostras eram resfriadas no reator, colocadas como ânodo da descarga

e, então, era feita a cementação na temperatura de 900 °C, pressão =9,5 Torr, tempo de 30 minutos e atmosfera com 66% H<sub>2</sub>, 30 % Ar e 4% CH<sub>4</sub>. Os resultados destes ensaios, medindo seu efeito sobre a profundidade total de cementação, são apresentados na tabela V.

Considerando-se que as diferenças encontradas se devem ao erros de medição, realizada por método ótico, pode-se concluir que, para as condições de realização dos ensaios, o tipo de gás usado na descarga para a limpeza da superfície não teve efeito significativo na profundidade de cementação. Por outro lado, a profundidade média de cementação das amostras em que este tratamento não foi realizado é maior do que aquelas obtidas para amostra onde foi realizado o tratamento de limpeza. Desta forma, o tratamento de limpeza realizado agiu negativamente sobre a profundidade de cementação.

TABELA V – Influência da limpeza das superfícies das amostras por plasma.

| CONDIÇÃO                                | PROFUNDIDADE DA CAMADA [ $\mu\text{m}$ ] |        |
|---|--|--------|
|   | NAS TEMPERATURAS DE LIMPEZA              |        |
|   | 600 °C                                   | 900 °C |
| LIMPEZA COM 100% H <sub>2</sub>         | 136                                      | ----   |
| LIMPEZA COM 70% H <sub>2</sub> – 30% Ar | 143                                      | 142    |
| LIMPEZA COM 40% H <sub>2</sub> – 60% Ar | 145                                      | 156    |
| SEM LIMPEZA                             | 178                                      |        |

As análises metalográficas mostraram que nas peças onde não foi efetuado o tratamento de limpeza a camada é mais uniforme, tanto no aspecto da microestrutura como na



profundidade da camada. Nas amostras onde foi realizado o tratamento prévio de limpeza a espessura da camada não é muito uniforme assim como a microestrutura. Observa-se nestas amostras que na região mais externa muitas vezes aparece traços de ferrita entre as colônias perlíticas, enquanto na amostra em que não foi realizado o tratamento de limpeza, a região mais externa da camada é puramente perlítica. A figura 53 mostra estes aspectos para amostras com e sem tratamento prévio de limpeza.

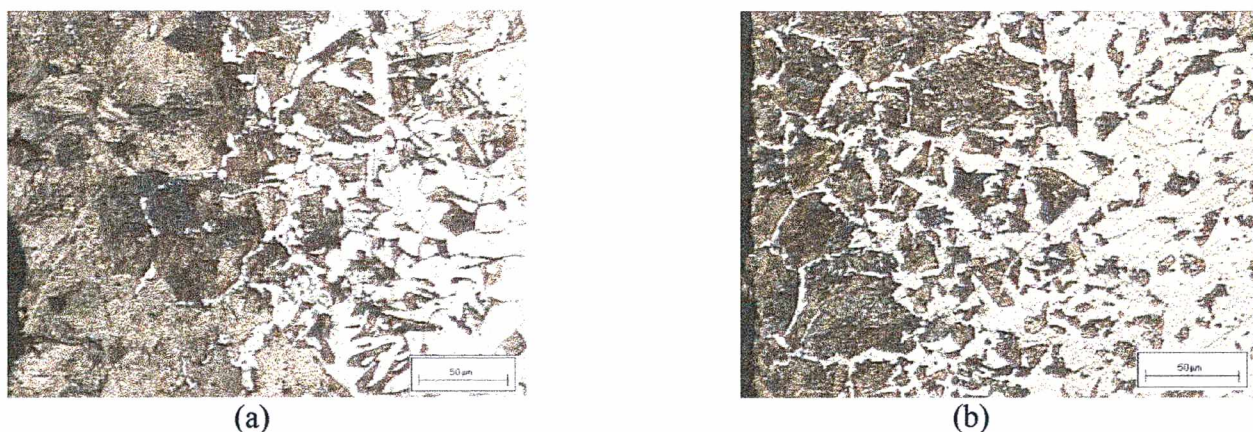


FIGURA 53 – Efeito do tratamento de limpeza no aspecto metalográfico das amostras cementadas a 900 °C, pressão = 9,5 Torr, tempo = 30 minutos e atmosfera composta de 66% H<sub>2</sub>, 30% Ar e 4% CH<sub>4</sub>. (a) sem tratamento de limpeza e (b) com tratamento de limpeza a plasma na temperatura de 600 °C e atmosfera com 40% H<sub>2</sub> e 60% Ar. Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 50 μm.

A figura 54 apresenta as micrografias de uma amostra que sofreu o tratamento de limpeza e não foi cementada (fig. 54 a) e de outra onde não foi realizado a limpeza por plasma (fig. 54 b). Devido ao curto tempo de tratamento, dez minutos na temperatura de 900 °C, não se observa uma descarbonetação uniforme em toda a superfície exposta à descarga, porém, nos cantos da

peça observa-se que houve uma descarbonetação mais intensa. A descarbonetação é o fator que diferencia esta amostra daquela na qual não foi realizado o tratamento de limpeza. A análise metalográfica realizada não mostrou efeitos diferenciados e significativos quando a mistura gasosa e a temperatura são alteradas entre os tratamentos. A razão para tal pode ser o tempo muito curto utilizado no tratamento que não permitiu evidenciar as diferenças que possam existir. Da mesma forma, como foi comentado antes, não se observou diferenças na profundidade da camada cementada quando foi variada a mistura gasosa e a temperatura do tratamento de limpeza realizado.

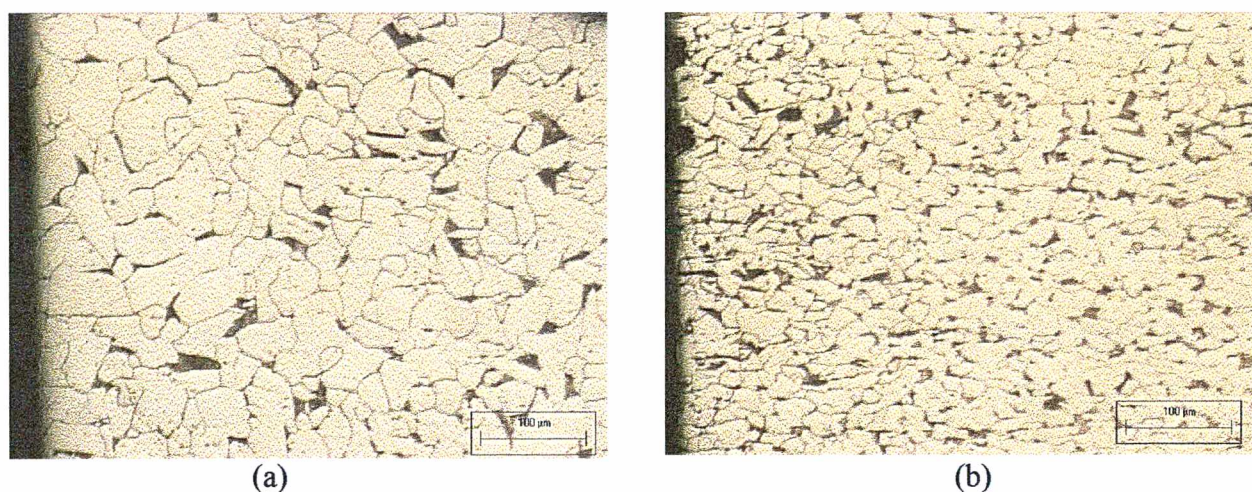


FIGURA 54 – Micrografias das amostras com tratamento de limpeza por plasma a 900 °C, tempo de 10 minutos e atmosfera com 60% H<sub>2</sub> (a) e sem o tratamento de limpeza e no estado de recebimento (b). Ataque com nital 2%. Unidade de ampliação = 100 µm.

O motivo pelo qual não houve resultados significativos na cementação no ânodo das amostras submetidas a um tratamento de limpeza do plasma talvez seja devido ao fato das amostras estarem suficientemente limpas pelo processo mecânico, como lixamento (lixa 600) e posterior limpeza por ultra-som. Os resultados poderiam ser diferentes se as peças não sofressem nenhum tratamento de limpeza antes de sua utilização no plasma.

#### 4.4 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM O MODELO DE DIFUSÃO

A obtenção de perfis teóricos de cementação pode ser obtida através da equação de difusão. Para comparar alguns dos resultados obtidos como modelos existentes na literatura, adotou-se uma solução desta equação que utiliza para o cálculo o método das diferenças finitas e que são encontradas com frequência em trabalhos que tratam da cementação gasosa [48]. O problema foi resolvido para um sólido semi-infinito com superfície plana usando-se a condição inicial de que  $C=C_0$  no tempo  $t=0$  e a condição de contorno:

$$-D(dC/dx)_s = \beta(C_p - C_s) \quad (19)$$

Onde:  $C_p$  é o potencial de carbono;

$C_s$  é o teor de carbono na superfície;

$\beta$  é a taxa de reação superficial em cm/s.

O coeficiente de difusão foi considerado como dependente da concentração de carbono e é determinado pela equação de Tibbets [49]:

$$D = 0,47e^{-1,6C - (37000 - 6600C)/RT} \quad (20)$$

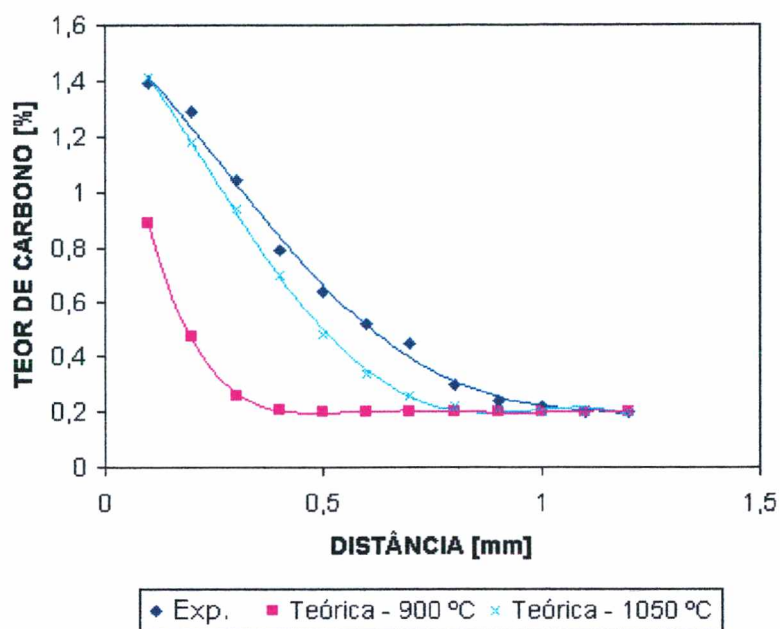
A expressão para a concentração de carbono  $C(i, j)$  a uma distância  $i\delta x$  abaixo da superfície em um tempo  $j\delta t$  é:

$$C(i, j) = C(i, j-1) + (\partial t / \partial x^2)[D_B C(i+1, j-1) - (D_A + D_B)C(i, j-1) + D_A C(i-1, j-1)] \quad (21)$$

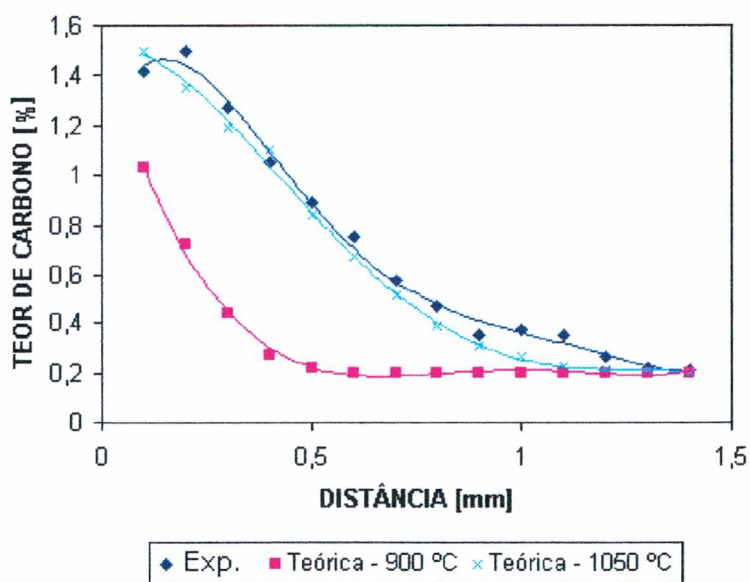
Onde:  $D_A$  e  $D_B$  são os coeficientes de difusão nas composições  $[C(i, j-1)+C(i-1, j-1)]/2$  e  $[C(i, j-1)+C(i+1, j-1)]/2$ .

O valor do coeficiente  $\beta$  varia entre  $2 \times 10^{-5}$  a  $2 \times 10^{-4}$  cm/s e o programa computacional que utiliza estas equações pode ser obtido em outra publicação do mesmo autor [50].

A figura 55 mostra uma comparação entre corpos de prova cementados durante 15 minutos (figura 55 a) e 30 minutos (figura 55 b) junto com duas curvas teóricas, uma calculada para uma temperatura de 900 °C e potencial de carbono de 1,3 e a outra, calculada para uma temperatura de 1050 °C e potencial de carbono de 1,7. O potencial de carbono foi considerado como o teor de carbono de saturação da austenita na temperatura de tratamento. O coeficiente  $\beta$  para ambos os casos foi de  $3 \times 10^{-4}$ , que é o valor mais elevado que se encontra na literatura para o caso de cementação gasosa.



(a)



(b)

FIGURA 55 – Comparação entre curvas obtidas por simulação e por cementação por plasma a 900 °C, pressão de 9,5 Torr (1267 Pa) e atmosfera de 80% Ar, 17% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub> e tempo de tratamento de: (a) 15 minutos e (b) 30 minutos.

A observação da figura permite concluir que o modelo matemático não se ajusta aos dados experimentais uma vez que os resultados são significativamente superiores aos obtidos por simulação. Além disso, observa-se que o teor de carbono na superfície da peça cementada também é maior do que a obtida por cálculo. É interessante observar que, para se obter o mesmo teor de carbono na superfície, foi necessário simular a cementação como se a mesma estivesse sendo realizada a 1050 °C. Com esta temperatura, a curva teórica se aproxima mais da curva experimental, principalmente quando o tempo de cementação foi de 30 minutos. Estes resultados mostram que o bombardeamento iônico cria mecanismos que aceleram a adsorção de carbono na superfície da peça e também a difusão do carbono para o interior da mesma.

#### 4.5 – SÍNTESE DOS RESULTADOS

A seguir encontram-se sintetizados os resultados obtidos neste trabalho:

- O aumento da quantidade de argônio na mistura gasosa diminui a tensão e a potência do plasma até a quantidade em de 70% de argônio, permanecendo constante acima deste valor;
- A profundidade da camada cementada aumenta com o aumento de argônio até 70%, permanecendo constante a partir deste valor;
- Aumentado-se a quantidade de metano da mistura gasosa, a tensão do plasma aumenta até 3% de metano permanecendo constante acima deste valor. Para teores de metano acima de 5% a cementação se torna difícil devido a ocorrência de fuligem;
- A corrente do plasma não é influenciada pela variação do metano na mistura gasosa;

- A profundidade da camada cementada aumenta com o aumento de metano até cerca de 3% metano na mistura gasosa. Acima deste valor não se observa variação significativa na espessura da camada;
- A tensão e potência do plasma diminui quando a pressão aumenta de 6 a 10 Torr (800 a 1333 Pa), permanecendo praticamente constante a partir deste valor;
- A profundidade da camada cementada parece não ser afetada pela variação da pressão;
- O aumento da temperatura faz com que haja aumento da tensão do plasma quando se utiliza uma mistura gasosa contendo 30 % Ar, 70% $H_2$  e 3%  $CH_4$ . Quando o teor de argônio da mistura é aumentado para 70%, a tensão é praticamente a mesma para as diferentes temperaturas de tratamento;
- O aumento da temperatura de tratamento implica num aumento da corrente e potência do plasma, qualquer que seja a quantidade de argônio usado na mistura gasosa;
- A espessura da camada cementada aumenta com o aumento da temperatura. Devido à elevada cinética do processo, mesmo com uma temperatura consideradas baixa para a cementação, como 820 °C, é possível obter camadas com espessura significativa;
- Temperaturas baixas de tratamento favorecem a formação de fuligem;
- A corrente do plasma permanece constante ao longo do tempo após um período de transição. Se após este período a corrente do plasma aumentar significativamente é porque estará havendo formação de fuligem;
- A profundidade da camada também está relacionada com a raiz quadrada do tempo como nos outros processos de cementação. Porém, neste caso, esta relação é mais elevada;

- A redução do excesso de carbono da camada cementada pode ser feita pela aplicação da técnica de enriquecimento-difusão. Os melhores resultados são obtidos quando a relação entre tempo de enriquecimento e tempo de difusão está entre 1 : 2 e 1 : 3;
- A cementação de amostras colocadas como ânodo da descarga produziu camadas de pouca espessura comparadas às amostras cementadas como cátodo da descarga (aproximadamente 5 vezes menor). Este fato evidencia a importância do bombardeamento iônico na superfície da amostra;
- A realização de uma limpeza da amostra através do plasma (amostra colocada como cátodo da descarga) não influenciou na profundidade de cementação das amostras cementadas como ânodo da descarga;
- A comparação dos resultados obtidos com modelos matemáticos utilizados na cementação gasosa mostrou que, para obter resultado equivalente ao obtido na cementação por plasma a 900 °C, é necessário usar uma temperatura de simulação do processo de 1050 °C.



## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 - A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO

Uma das metas proposta para este trabalho era a de verificar as potencialidades do processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar. Apesar das primeiras pesquisas realizadas no campo da cementação por plasma terem sido realizadas sem o aquecimento auxiliar, as dificuldades encontradas na época, como a elevada energia específica necessária para a cementação, trazia consigo problemas como a fuligem e a instabilidade da descarga. Um outro inconveniente apontado é que as peças sob tratamento colocadas mais próximas às paredes frias do forno, perderiam calor por radiação e a temperatura na carga não seria uniforme. Além destes fatores deve-se considerar que a utilização do aquecimento auxiliar torna os parâmetros do plasma independentes da temperatura, o que é uma significativa vantagem do ponto de vista operacional.

A introdução do aquecimento auxiliar resolveu os problemas apontado pelos trabalhos pioneiros [2 a 6] mas a utilização de um plasma de menor energia, por outro lado, diminuiu a cinética do processo. Assim, comparando-se as vantagens dos processo de cementação a plasma com o processo a vácuo, verifica-se que são praticamente as mesmas. As exceções apontadas por diferentes autores [1, 25] se referem a maior facilidade de se isolar partes da peça onde a cementação não é desejada e ao melhor desempenho do plasma na cementação de peças com geometria complexa contendo, por exemplo, pequenos furos cegos. A cementação seletiva é facilmente realizada no processo a plasma através do uso de “máscaras” metálicas que recobrem a parte que não deve ser cementada. Neste caso o contato com o plasma ocorre em uma outra

superfície que não pertence à peça. Como não há decomposição térmica do metano com as pressões de trabalho da cementação por plasma, não haverá nenhuma possibilidade de cementação destas partes. Uma vantagem adicional é que estes dispositivos podem ser utilizados mais de uma vez.

A comparação do processo por plasma e o processo a vácuo mostra ainda outras desvantagens do primeiro sobre o segundo como o custo mais elevado, a necessidade de maior cuidado na colocação das peças no forno e a exigência de um operador com maiores habilidades [1]. Deste modo, o plasma só será um processo realmente competitivo se forem obtidos ganhos significativos no seu tempo de processamento, o que pode ser feito por meio da elevação da sua cinética através da utilização de uma maior energia no plasma e, ao mesmo tempo, buscar meios que permitam a redução dos efeitos indesejados resultantes desta ação.

A introdução de argônio na mistura gasosa permite alcançar mais facilmente as temperaturas de tratamento e obter significativas espessuras de camada em um curto tempo (aproximadamente 0,6 mm em 15 minutos). Um outro efeito significativo da presença do argônio na mistura gasosa é a redução da potência específica necessária para cementar uma amostra em uma dada temperatura, conforme mostra a figura 55. Apesar da redução obtida na potência específica, estes valores ainda são elevados em comparação ao processo que utiliza o aquecimento auxiliar. Neste, pode-se trabalhar com potência específica de plasma menor que  $1 \text{ W/cm}^2$ . Em contrapartida, a espessura da camada obtida é significativamente menor.

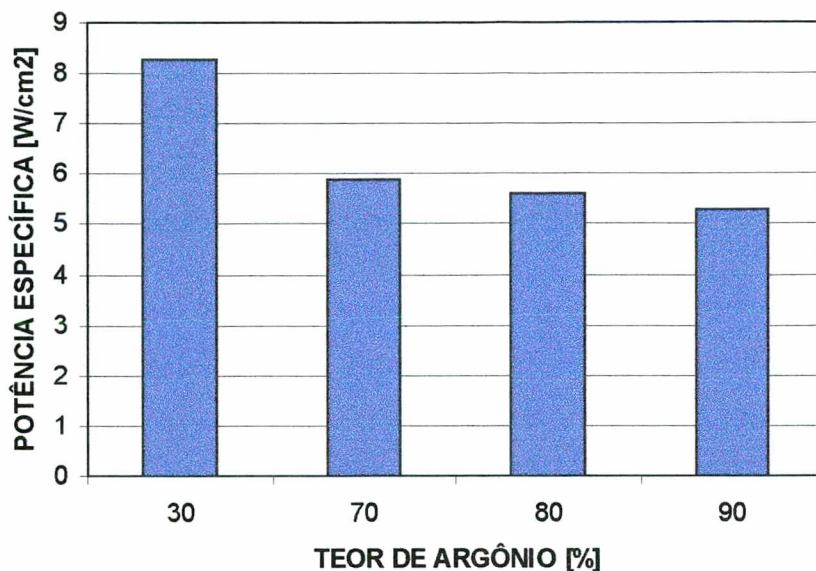


FIGURA 56 – Efeito do argônio na potência específica necessária para cementar a 900 °C.

A tabela VI, mostra as espessuras de camadas obtidas por diferentes autores através da cementação por plasma com aquecimento auxiliar. Comparando-os com os dados da tabela VII, que mostra alguns dos resultados obtidos neste trabalho no qual não foi utilizado o aquecimento auxiliar, verifica-se uma significativa diferença ( maior que 100%). Estas diferenças podem ser atribuídas ao uso de um plasma de maior energia quando se opera sem aquecimento auxiliar que, neste caso, fará com que os fenômenos que ocorrem na interface plasma/superfície sejam mais intensos.

TABELA VI – Profundidade de camadas cementadas obtidas por diferentes autores com o uso da cementação por plasma com aquecimento auxiliar [16, 18, 21,22].

| CEMENTAÇÃO POR PLASMA COM AQUECIMENTO AUXILIAR |             |             |       |
|--|-------------|-------------|-------|
| TEMPERATURA                                    | TEMPO [min] | CAMADA [mm] | FONTE |
| 900  | 15          | 0,25        | 21    |
| 900  | 140         | 0,78        | 21    |
| 910  | 90          | 0,83        | 16    |
| 920  | 120         | 0,70        | 22    |
| 950  | 30          | 0,38        | 18    |
| 950  | 60          | 0,52        | 18    |

TABELA VII – Profundidades de camadas cementadas obtidas através da cementação por plasma sem aquecimento auxiliar

| CEMENTAÇÃO POR PLASMA SEM AQUECIMENTO AUXILIAR |             |             |
|--|-------------|-------------|
| TEMPERATURA                                    | TEMPO [min] | CAMADA [mm] |
| 900  | 15          | 0,61        |
| 900  | 30*         | 0,77        |
| 900  | 45*         | 0,81        |

\* - tempo com 10 minutos de enriquecimento e o restante de difusão.

Uma outra crítica que se faz ao processo que não usa o aquecimento auxiliar é a necessidade de se trabalhar com o metano muito diluído nas atmosferas gasosas para evitar o surgimento de fuligem. Os resultados apresentados no capítulo anterior comprovam que o teor de metano que garante bons resultados está restrito a uma faixa estreita, situada em torno de 4%. Valores abaixo de 3% de metano reduzem a espessura da camada e maiores que 5% produzem fuligem. Considerando-se, entretanto, que para obter-se uma camada cementada com o teor de carbono adequado é necessário utilizar tempo de enriquecimento curto, o que diminui a possibilidade de fuligem, seguido de um período de difusão, o que possibilita a ação de limpeza da superfície pelo plasma durante esta etapa.

No processo estudado a pressão também exerce um papel importante uma vez que, para atingir as temperaturas de tratamento, são necessários valores mais elevados dos que os encontrados na cementação a plasma com aquecimento externo que se situa em torno de 4 Torr (533 Pa).

Os resultados obtidos mostraram que a pressão não exerce influência significativa na profundidade da camada cementada, mas a potência elétrica necessária para uma dada temperatura de tratamento decresce com a pressão, atingindo um valor ótimo em torno de 9 Torr (1200 Pa). Estes valores mais elevados de pressão, no entanto, aumentam a possibilidade de ocorrência de arcos [33].

A capacidade de se trabalhar em temperaturas elevadas (acima de 1000 °C) é freqüentemente apontada como uma vantagem do processo a plasma. Com esta prática consegue-se reduzir significativamente o tempo de tratamento. Entretanto, as temperaturas elevadas causam problemas como austenita retida provocada pela maior estabilidade desta fase em decorrência do crescimento do grão austenítico. Considerando-se que os valores de profundidade de camada cementada obtidos sem aquecimento auxiliar são significativamente elevados; mesmo para uma temperatura de 900 °C, que não é considerada alta para a cementação, é possível obter

camadas profundas em um curto tempo sem a necessidade de se trabalhar com temperaturas muito altas.

A análise dos resultados apresentados mostra que a cinética deste processo é muito elevada, tornando-o industrialmente atrativo uma vez resolvidos os seus problemas. A rapidez do processo a plasma sem aquecimento auxiliar pode ser melhor compreendida através da análise da tabela VIII que apresenta os valores típicos de camadas cementadas obtidas por tratamentos em banho de sal em aços do tipo ABNT 1020.

TABELA VIII – Profundidade total de cementação obtida por cementação líquida, utilizando o sal CECONSTANT- 110 [47].

| TEMPERATURA [°C] | TEMPO DE TRATAMENTO [min] |           |           |           |
|------------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                  | 30                        | 60        | 120       | 240       |
| 900              | 0,1 – 0,2                 | 0,2 - 0,5 | 0,4 – 0,6 | 0,7 – 0,9 |
| 930              | 0,2 – 0,4                 | 0,4 – 0,6 | 0,6 – 0,8 | 1,0 – 1,3 |
| 950              | 0,3 – 0,5                 | 0,5 – 0,8 | 0,8 – 1,0 | 1,2 – 1,5 |

Tecnologicamente é possível construir um reator de plasma para cementação, com detalhes construtivos tanto na fonte como no reator, que minimizem a ocorrência de arcs. Quanto ao problema da fuligem, esta só irá ocorrer se o teor de metano exceder às quantidades

recomendadas. Porém, em um processo industrial isto pode ocorrer durante um tratamento, ainda mais considerando-se que a variação da quantidade de metano permitida é muito estreita. Neste caso a medida da corrente pode ser utilizada para monitorar o surgimento de fuligem e atuar no sentido de corrigir a sua ocorrência através da diminuição do metano na mistura ou mesmo do seu corte por um determinado período de tempo. Isto é possível porque a corrente, que normalmente é constante para uma dada temperatura, aumenta sensivelmente quando a fuligem começa a se depositar na superfície da peça.

Um outro problema tecnológico a ser resolvido é a diferença de temperatura entre as peças mais próximas das paredes frias e aquelas mais afastadas das mesmas. O aquecimento auxiliar faz com que a temperatura seja uniforme dentro do forno. Retirando-se este elemento, deve-se adotar uma estratégia diferente para resolver o problema. Uma possível solução seria configurar geometricamente o cátodo e o ânodo de maneira que não haja algumas peças próximas a paredes frias e outras não. Entretanto, a disposição cátodo-ânodo diferente das usuais e a disposição criteriosa das peças no reator colocaria mais uma restrição no sistema. O LABMAT – Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, já utilizou arranjos geométricos diferentes entre cátodo e ânodo em outras aplicações com sucesso.

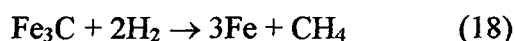
## 5.2 – O USO DA TÉCNICA DE ENRIQUECIMENTO-DIFUSÃO

O controle da quantidade excessiva de carbono é realizado através da técnica de enriquecimento-difusão. Os resultados mostraram que, devido à saturação muito rápida da superfície da peça, o tempo de enriquecimento deve ser curto (aproximadamente 10 minutos)

assim como o tempo de difusão. A melhor relação entre estes tempos foi de 1:2. Para relações maiores como 1:3,5 (mantendo-se constante o tempo de enriquecimento) as análises metalográficas mostravam uma redução exagerada do carbono na camada. Isto ocorria porque além do maior tempo de difusão, o bombardeamento de íons na superfície do metal também provoca a descarbonetação da superfície, fazendo com que a redução do teor de carbono não seja ocasionada somente pela difusão do carbono na direção do núcleo da peça.

A injeção de uma pequena quantidade de metano (0,5%) durante a etapa de difusão não apresentou os resultados desejados uma vez que a redução do teor de carbono da camada cementada não se deu nos níveis esperados ( em torno de 0,8% C). Inclusive foi observado uma elevação do teor de carbono quando o tempo de difusão foi maior ( relação enriquecimento : difusão de 1 : 3,5).

A descarbonetação que ocorre em atmosferas contendo hidrogênio se dá segundo a reação química representada pela seguinte equação:



A equação acima mostra a reação de descarbonetação ocorrendo com o hidrogênio molecular. Porém tratando-se de cementação por plasma, a descarbonetação se dará também através da reação do hidrogênio atômico que é 100 vezes mais reativo que a sua forma molecular.

A ocorrência de uma elevada descarbonetação sugere que quando a difusão é realizada numa atmosfera de argônio e hidrogênio, há perda de carbono do metal para o meio gasoso e, dependendo do tempo de difusão, esta perda irá influenciar no sentido de reduzir a espessura da camada cementada final.

Os resultados experimentais mostraram que quando a difusão é feita com a injeção de uma pequena quantidade de metano, no caso de períodos longos de difusão como o que foi utilizado nos tratamentos realizados com um tempo total de 45 minutos, a camada obtida no



final era maior do que aquelas em que não foi injetado o metano (0,97 mm contra 0,81 mm). Porém, neste caso, o objetivo de reduzir o carbono na camada não foi atingido. Estes fatos sugerem que o melhor modo de se utilizar esta técnica é fazer a difusão sem o metano, associado a tempo de difusão não muito longo (mantendo a relação enriquecimento : difusão de 1 : 2 a 1 : 3). Desta forma, para tratamentos com duração maior que 30 minutos pode-se aumentar o tempo de enriquecimento de 10 para 15 minutos, aumentando o tempo de difusão, ou realizar mais de um ciclo curto de enriquecimento e difusão.

### 5.3 – A INFLUÊNCIA DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO

A colocação da peça a ser cementada como ânodo da descarga tinha o objetivo de comparar com a situação usual onde a peça é o cátodo da descarga e, portanto, sujeita ao bombardeamento iônico na superfície. Frente aos resultados obtidos fica evidente o papel das interações que ocorrem entre a região catódica e a superfície do metal. Muitos são os fatores que podem ocasionar as diferenças observadas, entre os quais o efeito de limpeza da superfície, da criação de defeitos cristalinos provocados pela descarga, do tipo de radical  $CH_i$  ( $i=1$  a  $3$ ) que chega até o ânodo, entre outros.

As experiências realizadas para estudar o efeito de limpeza das superfícies das peças por plasma, antes de cementá-las como ânodo, não mostraram diferenças significativas na profundidade da camada cementada em relação às peças em que esta operação não foi realizada. Apesar de não haver diferença quanto à camada cementada, a análise da superfície por microscopia mostrou que existem alterações superficiais. Assim, os efeitos de limpeza, descarbonetação e mesmo defeitos superficiais não são os mecanismos principais que

explicariam as diferenças entre os resultados obtidos pelos dois modos de cementação analisados (com e sem bombardeamento iônico) e também das diferenças que se observa entre os processos convencionais e o processo a plasma.

Um outro argumento que merece análise e que poderia justificar as diferenças obtidas entre as amostras cementadas no cátodo e ânodo da descarga é o de que haveria um débito de espécies reativas para cementar as amostras colocadas no ânodo. Porém como os resultados obtidos são compatíveis com os obtidos na cementação em meio líquido, pode-se supor que não houve tal débito. Assim, pelo que foi exposto e concordando com Toshkov [14], não se pode atribuir unicamente aos fatores anteriormente citados as diferenças observadas. Deste modo deverá existir um outro mecanismo responsável pela elevada cinética do processo a plasma. Segundo este e outros autores [35], a temperatura na interface plasma-superfície (muito maior que a medida no núcleo) seria o principal mecanismo causador da elevada cinética do processo de cementação por plasma. Porém, como já foi comentado, fica difícil, neste caso, explicar porque não há emissão de elétrons por efeito térmico o que levaria o regime da descarga de anormal para arco.

## 5.4 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A implementação de um reator de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar requer novos estudos para superar problemas não resolvidos e também para determinar as limitações e as virtudes do processo quando utilizado fora do contexto laboratorial. Para tal, sugere-se a realização dos seguintes trabalhos:

- Estudo de arranjos geométricos do ânodo que permitam a uniformidade da temperatura dentro do reator;
- Estudo da influência da vazão do gás para as condições de operação estabelecidas no presente trabalho;
- Verificação da existência de uma quantidade de metano que permita equilibrar as perdas de carbono por descarbonetação durante o período de difusão;
- Determinação das espécies reativas formadas e estudo da influência dos parâmetros do processo na formação destas espécies;
- Estudo da cementação por plasma em outros tipos de aços como ABNT 8620, ABNT 4320, microligados, etc;
- Estudo da influência dos cantos vivos da peça para verificar se os mesmos não permanecem com um teor muito elevado de carbono.

## 6. CONCLUSÕES

1. O processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar permite obter camadas significativamente espessas (0,6 mm) em um curto período de tempo (15 minutos).
2. O argônio exerce forte influência no tratamento, tanto na diminuição da energia necessária para aquecer as peças até a temperatura de tratamento como no aumento da profundidade da camada cementada.
3. A quantidade de metano na mistura gasosa é muito importante e os melhores resultados são obtidos numa faixa estreita entre 3 e 5% de metano. Abaixo destes valores ocorre uma sensível diminuição da espessura da camada e acima, o risco de formação de fuligem é bastante elevado.
4. O aquecimento feito somente pelo plasma exige maiores pressões que as utilizadas na cementação por plasma com aquecimento externo. Não foi observada nenhuma influência da pressão na espessura da camada cementada, dentro da faixa testada de 6 a 12,5 Torr (800 a 1667 Pa). Observou-se, no entanto, que a pressão influencia na energia consumida pelo processo que apresenta o seu menor valor para pressões em torno de 9 Torr (1200 Pa).
5. Devido à elevada cinética do processo obtido pela utilização de plasma de maior energia que as utilizadas no processo com aquecimento auxiliar, não é necessário usar temperaturas muito elevadas (maiores que 1000 °C) para se obter camadas significativas em curto tempo.
6. A influência do tempo na profundidade da camada se faz na razão da raiz quadrada do tempo, como todos os processos difusionais.
7. A saturação de carbono na austenita se dá em um tempo muito curto, da ordem de 10 minutos.

8. A utilização de tempos prolongados de enriquecimento de carbono pode provocar o aparecimento de fuligem.
9. A corrente, que permanece constante durante o tratamento, aumenta significativamente quando inicia o processo de formação de fuligem na peça. Esta particularidade pode ser utilizada para controlar a formação indesejada da fuligem.
10. A utilização da técnica de enriquecimento-difusão é eficiente na redução do excesso de carbono da camada cementada. Os melhores resultados foram obtidos com uma razão enriquecimento: difusão entre 1 : 2 a 1: 3.
11. A comparação entre amostra cementada como cátodo e como ânodo da descarga mostraram que o bombardeamento iônico na superfície da peça exerce forte influência na cinética do tratamento.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 TITUS, W. Jack Considerations when choosing a carburizing process: a comparison – traditional batch atmosphere carburizing versus vacuum and ion carburizing. **Industrial Heating**, v. 54, n. 9, 1987, p. 23, 25, 26.
- 2 EDENHOFER, B. Progress in the control of plasmanitriding and carburizing for better layer consistency and reproducibility. In : **PLASMA SURFACE ENGINEERING** (: 1988 : Garmisch-Partenkirchen, FRG). **Proceedings...Oberursel : Gessellschaft für Metalkunde**, 1989, p. 257-268.
- 3 COLLIGON, P.; HISLER, G.; MICHEL, H. et. al. Study of carburizing and carbonitriding by ion bombardment : comparison with conventional process. In **Heat Treatment '76**, London : The Metals Society, 1977, p. 65-70.
- 4 PEHLIVANTURK, N. Y.; INAL, O. T. Ion/plasma carburizing; theory and practice. **Adv. Materials & Manufacturing Processes**. v. 3, n. 4, p. 551-573, 1988.
- 5 RIE, K. -T.; LAMPE, T.; EISENBERG, S. Plasma carburizing and plasma carbonitriding: an austenitic thermochemical surface treatment. In : **INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE ENGINEERING** (1.: 1985 : Brighton, GB). **Proceedings... Brighton :** 1985, p. 121-132.
- 6 STAINES, A. M.; BELL, T.; BERGMANN, H. W. Carbon mass transfer effects during plasma carburizing. In : **Heat Treatment '84**, London : The Metals Society, 1984, p. 48.1- 48.9.
- 7 GRUBE, William L.; GAY, Jack G. High rate carburizing in a glow discharge methane plasma. **Metallurgical Transactions A**, v. 9A, n. 10, p. 1421-1429, 1978.

- 8 MUZART, J. L. R.; BATISTA, V. J.; FRANCO, C. V. et al. Plasma sintering of AISI 316L stainless steel: the influence of the processing cycle on the sample density. **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, n. 3, p. 77-84, 1997.
- 9 BATISTA, V. J.; BINDER, R.; KLEIN, A. N. et al. Sintering iron using an abnormal glow discharge. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.
- 10 BATISTA, V. J.; ECHUDE SILVA, J. H.; MAFRA, M. et al. Sinterização pelo processo plasma de aço inoxidável 316L. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECIMAT (12.: 1996 : Águas de Lindóia). **Anais... Águas de Lindóia** : 1996. p. 916-919.
- 11 BRUNATTO, S. F.; PEREIRA, M. R.; KÜHN, I. et al. Hollow cathode discharge as an alternative technology for sintering metallic products. In : SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E TÉCNICA ASSOCIADAS A PESQUISA DE MATERIAIS (6. : 1998 : Águas de Lindóia). **Anais... Águas de Lindóia** : 1998. p. 93-96.
- 12 BRUNATTO, S. F.; KÜHN, I.; MUZART, J. L. R. Sinterização de ferro em descargas elétricas de cátodo oco: influência da estabilidade da descarga sobre a composição superficial das amostras. In : CONGRESSO CHILENO DE INGENIERIA MECÂNICA (8. : 1998 : Concepción, Chile). **Anais... Concepción** : 1998. p. 535-540.
- 13 DEXTER, A. C.; FARREL, T.; LEES, M. I. et al. The physical and chemical process of vacuum and glow discharge carburizing. In : SEMINAR ON PLASMA HEAT TREATMENT : SCIENCE AND TECHNOLOGY (1987 : Senlis, France). **Proceedings... Senlis** : 1987, p. 58-71.
- 14 TOSHKOV, V. Ts.; TRIFFONOV, D. I. The effect of glow discharge power on surface carbon concentration and temperature during plasma carburizing. In : SEMINAR ON PLASMA HEAT TREATMENT : SCIENCE AND TECHNOLOGY (1987 : Senlis, France). **Proceedings... Senlis** : 1987. p. 73-85.

- 15 von ENGEL, A. **Ionized gases**. New York : AIP Press, 1994.
- 16 ROTH, J. Reece. **Industrial plasma engineering**. London : IOP Publishing, 1995. 2v. V.1 : Principles.
- 17 CHAPMAN, Brian N. **Glow discharge process**. New York : John Wiley & Sons, 1980.
- 18 OVIKOV, Iliia. **Teoria dos tratamentos térmico dos metais**. Tradução de Joel Regueiro Teodósio. Rio de Janeiro : Editora UFRJ, 1994.
- 19 CALLISTER Jr., William D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. ed. New York : John Wiley & Sons, 1997.
- 20 CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos**. 4. ed. São Paulo : ABM, 1977.
- 21 KLAREN, Christopher M.; NELSON, James (rev. ). Methods of measuring case depth. In : ASM International. **ASM Handbook : heat treating**, v. 4, 1991, p. 454-461.
- 22 ASM handbook. Microhardness Testing. In : \_\_\_\_\_. **Mechanical testing**. American Society for Metals, v. 8, p. 90-103.
- 23 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais metálicos – determinação da dureza vickers – método de ensaio**. NBR 6672. Rio de Janeiro, 1991.
- 24 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aço – determinação e verificação da profundidade de cementação**. NBR 13178. Rio de Janeiro, 1994.
- 25 GRÄFEN, W. Plasma carburizing furnaces in european industry. **Heat Treatment of Metals**, n. 4, p. 87 – 90, 1996.
- 26 JACOBS, M. H.; LAW, T. J.; RIBET, F. Plasma carburizing : theory, industrial benefits and practices. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 105-113, 1985.
- 27 GRUBE, W. L.; VERHOFF, S. Plasma (ion) carburizing. In: ASM International. **ASM Handbook : heat treating**, v. 4, 1991, p. 352-362.
- 28 BOOTH, M.; FARREL, T.; JONHSON, H. The theory and practice of plasma carburizing. **Heat Treatment of Metals**. v. 10, n. 2, p. 45-53, 1983.



- 29 LEGGE, Graham. Plasma carburizing – facility design and operating data. **Industrial Heating**, n. 3, p. 26-28, 1988.
- 30 SCHNATBAUM, G.; SCHMITT, K.; LÖSER, K. et. al. Plasma carburizing, vacuum carburizing, and quenching in the cold chamber: basics and applications. **Industrial Heating**, sept. 1987, p. 83-88.
- 31 EDENHOFER, B.; CONYBEAR, J.; PRUNEL, G. La cémentation ionique, un traitement plein d'avenir? **Traitement Thermique**, n. 249, p. 61-70, 1991.
- 32 AKUTSU, Koichi; NAKAMURA, Masanori. Practice and experience with plasma carburizing furnace. In: ASM INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING (2. :1989 : Cincinnati). **Proceedings...** Metals Park, Ohio : ASM International, 1990. p. 249-256.
- 33 BOOTH, M.; FARREL, T.; JONHSON, H. The theory and practice of plasma carburizing. **Heat Treatment of Metals**. v. 10, n. 2, p. 45-53, 1983.
- 34 DEXTER, A. C.; LEE, M. I.; FARREL, T. Ionic bombardment of the cathode in a D.C. glow discharge : a comparison of experimental measurement with theoretical modeling. In: SEMINAR ON PLASMA HEAT TREATMENT : SCIENCE AND TECHNOLOGY (1987 : Senlis, France). **Proceedings...** Senlis : 1987, p. 109 – 117.
- 35 LI, Shi; MANORY, Rafael R. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 135-146, 1996.
- 36 CONYBEAR, James G. The role of process variables in plasma carburizing. **Heat Treating**, n. 3, p. 24-27, mar. 1988.

- 37 YUYUAN, Zhao; ZHONGLIN, Zhang et al. Mechanism and kinetic model of carbon supply in plasma carburizing. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HEAT TREATMENT OF MATERIALS (6. : 1988 : Chicago). **Proceedings... Metals Park, Ohio : ASM International, 1988. p. 89-93.**
- 38 OKUMIYA, Masahiro; TSUNEKAWA, Yoshiki et al. Application of propane gas to plasma carburizing. **Materials Transactions, JIM**, v. 35, n. 5, p. 351-355, 1994.
- 39 SCHNATBAUM, F.; MELBER, A. Plasma carburizing of steel in pulsed DC glow discharge : part I. **Heat Treatments**, v. 61, n. 11, p. 53-55, nov. 1994.
- 40 HAYAUD, Crystelle. **Caractérisation spectroscopique de milieux plasmas utilisés en traitement thermique.** Paris, 1997. Tese (doutorado em ciências). Universidade de Paris SUD.
- 41 SCHNATBAUM, F.; MELBER, A. Pulse plasma carburizing of steel with high pressure gas quenching. **Materials Science Forum**, v. 163-165, p. 221-226, 1994.
- 42 DORN, S.; HOFFMANN, F. T.; MAYR, P. Parameters, uniformity and trends in plasma carburizing. In : INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBURIZING AND NITRIDING WITH ATMOSPHERE (2. : 1995 : Cleveland, Ohio). **Proceedings...** 1995. p. 89-96.
- 43 GROSSTERLINDEN, Rolf; KAWALLA, Rudolf; LOTTER, Ulrich. Formation of perlitic banded structures in ferrit-perlitic steels. **Steel Research**, v. 63, n.8, p. 331-336, 1992.
- 44 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação por composição química de aços para construção mecânica.** NBR 6060. Rio de Janeiro, 1994.
- 44 BATISTA, Vilson João. **Desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma.** Florianópolis, 1988. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

- 46 CINELLI, Milton José. **Cinétiques réactionnelles de radicaux carbonés en décharge et post-décharge microonde; applications à la cémentation d'aciers et au dépôt de couches carbone dur.** Limoges, 1996, Tese (Doutorado em Materiais) – Faculté des Sciences, Université de Limoges.
- 47 BRASIMET. **Banho de sais para cementação.** Catálogo de produto (folheto 04)
- 48 STICKELS, C. A. Analytical Models for the Gas Carburizing Process. **Metallurgical Transactions B**, v. 20B, p. 535-546, 1989.
- 49 TIBBETS, G. L. **Journal of Applied Physics**, v. 51, p.4813-4816, 1980.
- 50 STICKELS, C. A. Gas Carburizing. In: ASM International. **ASM Handbook : heat treating**, v.4, 1991, p. 312-324.