

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ALISSON PRODOCIMO  
RAFHAEL DE NEZ

**EFEITO DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE METANO E NITROGÊNIO NA  
CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA  
DE FERRO PURO SINTERIZADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
(Tcc2 - Nº de Inscrição - 29)

CURITIBA

2016

ALISSON PRODOCIMO

RAFHAEL DE NEZ

**EFEITO DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE METANO E NITROGÊNIO NA  
CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA  
DE FERRO PURO SINTERIZADO**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

**Orientador:** Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

**Coorientador:** Prof. Dr. Márcio Mafra

CURITIBA

2016

## TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "EFEITO DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE METANO E NITROGÊNIO NA CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE FERRO PURO SINTERIZADO", realizado pelos alunos Alisson Prodocimo e Rafael De Nez, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

UTFPR – Damec

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Mafra

UTFPR - Damec

Curitiba, 11 de novembro de 2016.

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa “EFEITO DA VARIÇÃO DO FLUXO DE METANO E NITROGÊNIO NA CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE FERRO PURO SINTERIZADO”, realizado pelos alunos Alisson Prodocimo e Rafael De Nez, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

---

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli  
Damec, UTFPR  
Orientador

---

Prof. Dr. Marcio Mafra  
Damec, UTFPR  
Coorientador

---

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova  
Damec, UTFPR  
Avaliador

---

Prof. Dr. Ricardo Fernando Dos Reis  
Damec, UTFPR  
Avaliador

Curitiba, 11 de novembro de 2016.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos primeiramente a nossas famílias que sempre nos deram o suporte necessário ao longo destes anos de estudo.

Agradecemos aos professores do Grupo de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), em especial ao nosso orientador Euclides Alexandre Bernardelli e ao nosso coorientador Marcio Mafrá, responsáveis por todo o suporte teórico e pela oportunidade nos dada para que pudéssemos realizar este trabalho.

Agradecemos a banca examinadora composta pelos professores Rodrigo Lupinacci Villanova e Ricardo Fernando Dos Reis, pela disposição em avaliar essa pesquisa desenvolvida.

Agradecemos também ao laboratório de materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial ao Cristiano Binder e ao Thiago de Souza Lamin que foram responsáveis por fornecer as amostras utilizadas neste trabalho.

Agradecemos aos nossos amigos do Laboratório de Materiais e do Laboratório de Plasma da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Curitiba, que nos deram apoio durante o andamento deste trabalho, em especial a Sabrina Rodrigues Meira e o Felipe Augusto de Aguiar Possoli pelo auxílio em algumas atividades durante este trabalho.

Agradecemos ao grupo de materiais do Instituto Federal do Paraná (IFPR) – Câmpus Paranaguá, representados pelo professor Cristiano Brunetti pelo apoio durante este trabalho.

Agradecemos aos nosso colegas e amigos de graduação, pelo companheirismo e apoio durante todas as fases desde curso.

## RESUMO

DE NEZ, Rafael, PRODOCIMO, Alisson. EFEITO DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE METANO E NITROGÊNIO NA CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE FERRO PURO SINTERIZADO. Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2 (Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

A cementação a plasma a baixa temperatura é um tratamento termoquímico de superfície realizado comumente em aços inoxidáveis, uma vez que previne o fenômeno de sensitização se comparado com a cementação a altas temperaturas. Outras vantagens de se realizar tal tratamento a baixa temperatura é, o maior controle geométrico e dimensional, ao menor consumo de energia, por exemplo. Na cementação de aços, alguns trabalhos vêm sendo realizados [1, 2], entretanto, ainda não foram avaliados os efeitos de se pulsar os gases durante a cementação e cementação-nitretação. Com isto, neste trabalho realizou-se a cementação e a cementação-nitretação a 500°C de ferro puro sinterizado, sendo estudada a influência do pulso de gases. A limpeza superficial das amostras melhorou quando foram pulsados os gases durante os tratamentos em relação a que não houve pulso dos gases. A espessura de camada teve um leve aumento para as amostras com maior tempo de pulso de cementação. Para as amostras cementadas com pulso dos gases a com maior tempo de pulso de metano apresentou a melhor regularidade e uniformidade de camada. Já para as amostras cementadas e nitretadas com pulso dos gases, a amostra com o tempo intermediário de pulso de nitrogênio foi a que apresentou melhor regularidade e uniformidade de camada. Na análise difratográfica, todas as amostras apresentaram cementita ( $Fe_3C$ ) e a fase ferrita ( $\alpha - Fe$ ). Nas amostras cementadas e nitretadas com pulso dos gases, houve também a presença de uma zona de difusão e nitretos, com exceção da amostra com o menor tempo de pulso do nitrogênio. De modo geral, o pulso dos gases durante os tratamentos se mostrou eficiente em evitar a formação de grafite na superfície das amostras bem como melhorar a uniformidade e espessura média da camada formada.

**Palavras-chave:** Cementação, Ferro Puro, Fuligem, Plasma, Pulso de Gases.

## ABSTRACT

DE NEZ, Rafael, PRODOCIMO, Alisson. EFEITO DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE METANO E NITROGÊNIO NA CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE FERRO PURO SINTERIZADO. Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2 (Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Low temperature plasma carburizing is a surface thermochemical treatment commonly performed on stainless steels as it prevents the sensitization phenomenon when compared to carburizing at high temperatures. Other advantages of performing such a low temperature treatment is, for example, the greater geometric and dimensional control, the lower energy consumption. However, the effects of pulsating the gases during carburizing and carburizing – nitriding have not yet been evaluated in the carburizing of steels, [1, 2]. In this work, carburizing and carburizing – nitriding were carried out at 500 ° C of sintered pure iron, and the influence of the gas pulse was studied. Surface cleaning of the samples improved when the gases were pulsed during the treatments in which there was no gas pulse. The layer thickness had a slight increase for the samples with a longer carburizing pulse time. For samples cemented with pulse of gases a with higher methane pulse time presented the best regularity and uniformity of layer. As for the cemented and nitrided samples with pulse of the gases, the sample with the intermediate time of nitrogen pulse was the one that presented better regularity and uniformity of layer. In the diffractographic analysis, all the samples had cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) and the ferrite phase ( $\alpha$  - Fe). In the cemented and nitrided samples with pulse of gases, there was also the presence of a diffusion zone and nitrites, except for the sample with the shortest pulse time of the nitrogen. In general, the gas pulse during the treatments was efficient in avoiding the formation of graphite on the surface of the samples as well as improving the uniformity and average thickness of the formed layer.

**Keywords:** Carburizing, Pure Iron, Soot, Plasma, Pulse of gases.

## LISTA DE IMAGENS

Figura 1 - Fluxograma com processos de tratamentos termoquímicos.....	14
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe – C. ....	16
Figura 3 - Micrografia transversal por MEV de uma amostra cementada durante 3 horas com 20% CH <sub>4</sub> , a) 500°C e b)700°C.....	18
Figura 4 – Micrografia transversal por MEV adaptada de um aço AISI 1005 cementado com mistura gasosa de 5%CH <sub>4</sub> – 95%H <sub>2</sub> , pressão de 5 torr e tempo de tratamento de 3 horas. ....	18
Figura 5 - Micrografia transversal do tratamento de cementação com mistura gasosa de 2%CH <sub>4</sub> – 98%H <sub>2</sub> , pressão de 5 torr e tempo de tratamento de 3 horas: a) MO e b) MEV. ....	19
Figura 6 - Micrografia transversal por MEV adaptada das amostras cementadas a 500°C, com 2%CH <sub>4</sub> , pressão de 5 torr e tempo de tratamento de 3 horas, a) com pulso de hidrogênio, b) com pulso de nitrogênio e c) sem pulso. ....	20
Figura 7 - Diagrama Ferro-Nitrogênio. ....	21
Figura 8 – Micrografia transversal por MEV de um aço AISI 1005 nitretado com mistura gasosa de 5%N <sub>2</sub> – 95%H <sub>2</sub> , pressão de 3 torr e tempo de tratamento de 3 horas. ....	22
Figura 9 – Micrografia transversal por MEV de um ferro puro sinterizado nitretado com mistura gasosa de 90%N <sub>2</sub> – 9%H <sub>2</sub> – 1%CH <sub>4</sub> , pressão de 3 torr e tempo de tratamento de 3 horas. ....	22
Figura 10 - Relação da concentração de N <sub>2</sub> com a formação das regiões nitretadas. ....	23
Figura 11 - Representação esquemática do reator a ser utilizado nos tratamentos de cementação.....	26
Figura 12 - Gráfico esquemático do tempo de pulso dos gases durante os tratamentos pulsados.....	29
Figura 13 - Esquema do Processo de Cementação a Plasma a Baixa Temperatura. ....	30



Figura 14 - Imagem da amostra 9CSP exemplificando como foi realizada a técnica de medição da espessura média de camada cementada para todas as amostras.....	33
Figura 15 - Imagem de topo das amostras cementadas durante 3 horas, a) 3CSP, b) 3C3L7, c) 3C3N7 e d) 3C5N5. ....	35
Figura 16 - Imagem de comparação da deposição de grafite na superfície das amostras cementadas durante 9 horas, a) 9CSP e b) 9C7L3. ....	36
Figura 17 - Imagem da evolução na formação de grafite durante os tratamentos de 9 horas, a) 9CSP e b) 9C7L3. ....	37
Figura 18 - Micrografia MEV amostra cementada sem pulso dos gases durante 3 horas. ....	38
Figura 19 - Micrografias MEV das amostras cementadas pulsando os gases durante 3 horas, a) 3C3L7, b) 3C5L5 e c) 3C7L3. ....	40
Figura 20 - Micrografia MEV amostras cementadas e nitretadas durante 3 horas, a) 3C3N7, b) 3C5N5 e c) 3C7N3.....	42
Figura 21 - Micrografia MEV da amostra 3C3N7 cementada e nitretada durante 3 horas, a) 3C3N7 com ampliação de 500x e b) 3C3N7 com ampliação de 1000x. ....	43
Figura 22 - Micrografia MEV das amostras cementadas pulsando os gases durante 9 horas, a) 9CSP e b) 9C7L3. ....	45
Figura 23 - DRX das amostras cementadas com pulsos de hidrogênio por 3 horas em comparação com a amostra sem pulso.....	47
Figura 24 - DRX das amostras cementadas com pulsos de nitrogênio por 3 horas em comparação com a amostra sem pulso.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados em alguns estudos anteriores.....	17
Tabela 2 - Valores de espessura média da camada cementada formada referente a Figura 6. ....	19
Tabela 3 - Parâmetros de sinterização das amostras. ....	25
Tabela 4 - Parâmetros para a realização dos tratamentos de cementação. ....	27
Tabela 5 – Valores de espessura média da camada cementada formada para todas as amostras tratadas durante 3 horas. ....	44
Tabela 6 – Valores de espessura média de camada cementada para as amostras tratadas durante 9 horas. ....	44
Tabela 7 - Dureza de topo, desvio padrão e intervalo de confiança para todas as amostras tratadas.....	46

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	13
2.1	Tratamentos termoquímicos de superfície .....	13
2.2	Cementação a plasma .....	14
2.3	Cementação a Plasma a Baixa Temperatura .....	15
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....	25
3.1	Obtenção das amostras .....	25
3.2	Reator de Plasma.....	25
3.3	Processo de Cementação .....	26
3.3.1	Ciclo de cementação de 3 horas.....	29
3.3.2	Ciclo de cementação de 9 horas.....	30
3.4	Análise visual.....	31
3.5	Preparação Metalográfica .....	31
3.6	Caracterização da microestrutura .....	32
3.7	Análise das fases formadas .....	32
3.8	Avaliação da Microdureza .....	32
3.9	Determinação da espessura de camada .....	32
4	RESULTADOS .....	34
4.1	Análise da formação do grafite.....	34
4.1.1	- Grafite no tratamento de 3 horas .....	34
4.1.2	- Grafite no tratamento de 9 horas .....	35
4.2	Análise da Microestrutura dos tratamentos de 3 horas.....	38
4.3	Microestrutura Cementação de 9 horas .....	44
4.4	Dureza .....	46
4.5	Análise de Fases.....	47
5	CONCLUSÕES.....	49
6	RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	50
7	REFERÊNCIAS .....	51

# 1 INTRODUÇÃO

A cementação é um processo de tratamento termoquímico de superfície que visa aumentar principalmente a dureza superficial. Dentre os processos utilizados para cementação, a cementação a plasma vem sendo utilizada e apresentando grande potencial de desenvolvimento.

Os ciclos comumente realizados industrialmente consistem em elevar o material a ser cementado a alta temperatura, acima de 900°C, em um meio cementante (sólido, líquido ou gasoso) [1]. Após a cementação o material passa por um tratamento térmico de têmpera e revenimento, que visa otimizar a dureza superficial obtida pelo processo de cementação.

A dificuldade em se realizar o processo a alta temperatura, é manter o controle geométrico e dimensional da peça. Com isto, o trabalho [LAMIM, 2] mostra que é possível realizar a cementação a plasma a baixa temperatura (500°C) e formar na superfície das amostras uma camada de cementita. Entretanto, nestes trabalhos a espessura de camada de cementita obtida é da ordem de 1µm, o que pode inviabilizar o uso em determinadas aplicações.

Outro problema encontrado [2, 3, 4, 5] é a formação de grafite na superfície da peça em tratamento, essa camada de grafite cria uma barreira que dificulta a difusão de carbono para o material que está sendo cementado. A presença de grafite na superfície da peça após o tratamento de cementação pode inviabilizar tratamentos de superfície posteriores, se fazendo necessário uma etapa de remoção do grafite após o tratamento de cementação [2].

Neste sentido trabalhos voltados para o estudo da influência de parâmetros como composição do meio gasoso, temperatura de tratamento e pulso dos gases durante a cementação venham a contribuir para um melhor entendimento da técnica, das camadas formadas e para a diminuição do tempo de processamento.

Com base no exposto acima, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência do fluxo de gases, metano e nitrogênio, no tratamento de cementação a plasma em baixa temperatura (500°C) de ferro puro sinterizado. O objetivo específico é evitar a formação de grafite na superfície das amostras durante o tratamento de cementação

a plasma, visando aumentar a eficiência da difusão do carbono para o interior do material e com isso aumentar a regularidade e uniformidade da camada cementada, bem como obter peças mais limpas após o tratamento.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

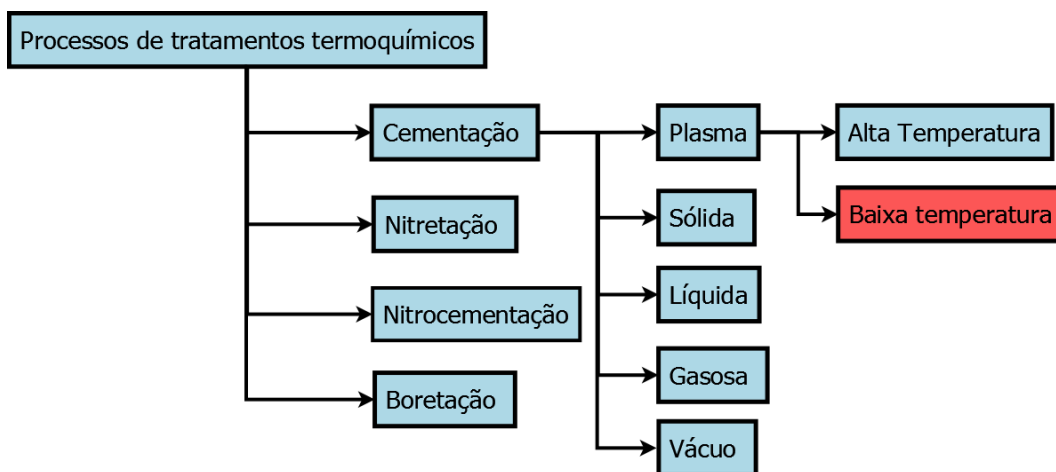
### **2.1 Tratamentos termoquímicos de superfície**

Os tratamentos termoquímicos de superfície são processos que tem por objetivo aumentar, por exemplo, a dureza da superfície, a resistência à corrosão, a resistência à fadiga e a resistência ao desgaste dos aços, através da introdução, por exemplo, de carbono, cromo, nitrogênio e boro na superfície [6].

A introdução realiza-se através do contato direto com um meio que irá fornecer os elementos químicos, junto com a aplicação de calor sobre o componente a ser tratado. A espessura da camada formada está relacionada com a variação da temperatura, com o tempo de tratamento, com o potencial do meio em fornecer o elemento químico e a capacidade do material em absorvê-lo [3, 7].

Também é possível aplicar tratamentos térmicos posteriores, alterando sua microestrutura e resultando em alguns ganhos nas propriedades do material. Uma das vantagens desse processo é o fato de se obter uma superfície dura e um núcleo tenaz e dúctil, possibilitando ao material suportar altos graus de tensões [7].

Os processos mais comuns são apresentados na Figura 1, sendo a cementação a plasma em baixa temperatura o foco desta pesquisa.



**Figura 1 - Fluxograma com processos de tratamentos termoquímicos.**

Fonte: Autoria própria.

## 2.2 Cementação a plasma

A cementação é um tratamento termoquímico que tem como objetivo à introdução de carbono na superfície dos materiais, principalmente metálicos, visando, por exemplo, o aumento da dureza, da resistência ao desgaste e à fadiga [1, 7]. Dentre os processos para a realização de tal tratamento termoquímico de superfície, o realizado a plasma é um dos principais, pois apresenta algumas vantagens em relação aos processos mais comumente utilizados (cementação em caixa, cementação em banho de sal, cementação gasosa e cementação a vácuo) [8]. Dentre as vantagens pode-se citar o menor tempo e consumo de gás; o meio mais reativo; menos poluente e; possibilidade de realizar o tratamento em temperaturas mais baixas [9, 10].

A cementação a plasma é um processo relativamente novo, com pesquisas iniciadas na década de 70 e aplicação industrial na década de 80 [1]. O tratamento consiste basicamente no fornecimento de carbono à superfície de uma peça, gerados através de descargas elétricas luminescentes. Realizado em reatores com uma câmara isolada onde temperatura, pressão, fluxo e mistura dos gases são controlados, sendo aplicada uma diferença de potencial entre o ânodo (parte superior da câmara) e o cátodo (parte inferior da câmara), que ocasiona a dissociação das moléculas do gás cementante [2].

Uma das vantagens deste processo é a possibilidade de obter uma alta concentração de carbono, ocasionando uma alta saturação de carbono sobre a

superfície do material, conseqüentemente, causando uma diferença elevada de concentração entre a superfície e o núcleo [1], favorecendo a diminuição do tempo de tratamento em relação aos processos convencionais de cementação, já que o potencial de carbono na superfície é maior [5].

A cementação a plasma é influenciada principalmente pelos seguintes parâmetros: Temperatura - quando se eleva a temperatura aumenta-se a difusividade de carbono na região  $\alpha$ -Fe e a solubilidade de carbono na região  $\gamma$ -Fe, Figura 2; Tempo - para tempos de tratamento maiores ocorre um aumento na espessura da camada de cementita formada na superfície do material; Pressão - com um aumento da pressão eleva-se a disponibilidade de carbono do meio cementante e melhora-se a uniformidade da camada de cementita formada; Potencial - a utilização de tensões mais elevadas leva a um maior fluxo de carbono no interior do reator; Fluxo dos Gases - está ligado com a disponibilidade de moléculas de carbono que estarão presentes na câmara de cementação; Mistura dos Gases – afeta diretamente a oferta de carbono na reação e auxilia na limpeza da superfície do material diminuindo a formação de grafite [1, 3, 5, 11].

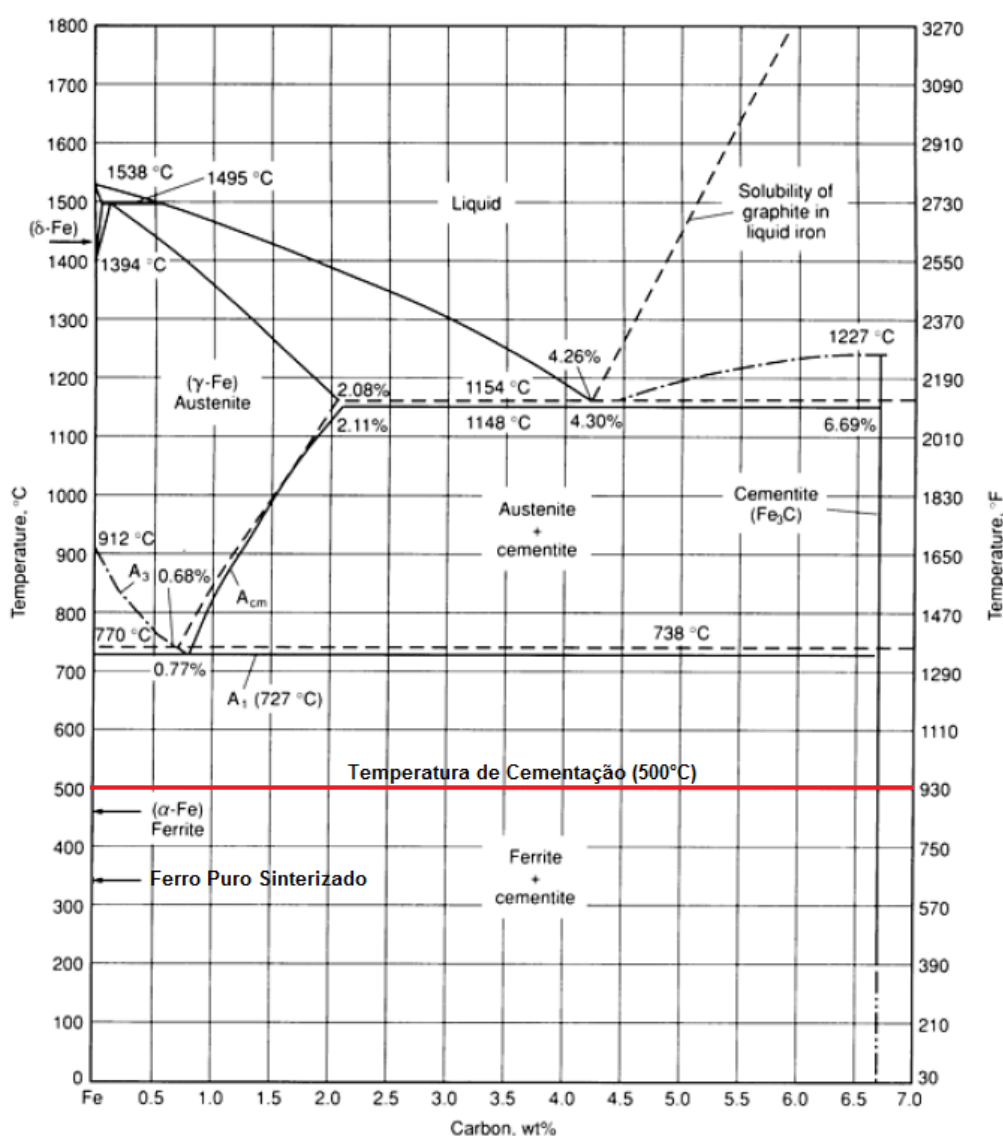
O mecanismo pelo qual ocorre a cementação a plasma a baixa temperatura ainda não é totalmente esclarecido, mas de estudos anteriores [1], sabe-se que as moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ) são dissociadas em  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  possibilitando a adsorção para a superfície do material a ser cementado, ofertando carbono através da decomposição e liberação do hidrogênio [1, 12, 13].

Na cementação de aços inoxidáveis austeníticos [4, 11], estes foram realizados para obtenção de camadas superficiais de cementita com alta resistência mecânica, mantendo a inoxidabilidade dos aços. O processo mostrou-se eficiente também na cementação, a 500 e 700°C, de ferro puro sinterizado e aço baixo-carbono, obtendo camadas de cementita pura da ordem de 1 a 2  $\mu\text{m}$  em ferro puro [2, 3].

### **2.3 Cementação a Plasma a Baixa Temperatura**

A cementação a plasma acontece na faixa de temperaturas de 900°C a 1000°C, onde a solubilidade do carbono é maior, devido à austenita ( $\gamma$ -Fe) que possui estrutura cristalina cúbica de face centrada onde as posições intersticiais são maiores que para

a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, sendo a solubilidade da ordem de 100x maior [7], Figura 2. Entretanto, nesta faixa de temperaturas podem ocorrer variações dimensionais no material, levando a uma perda do controle dimensional, além disso, é necessário realizar têmpera no material após a cementação contribuindo para uma possível variação dimensional durante o resfriamento [5]. Por exemplo, em engrenagens de transmissões de automóveis que exigem alto grau de precisão, o processo a alta temperatura poderá levar a uma perda do controle geométrico [14]. Sendo assim, o uso de baixas temperaturas no processo de cementação a plasma é apontado como uma solução [14, 15].



**Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe – C.**  
 Fonte: Adaptado de [16].



A cementação a plasma em baixas temperaturas tem seus estudos focados em tratamentos de aços inoxidáveis, pois a temperaturas menores evita-se a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, inibindo a sensitização. Isto é, em baixas temperaturas evita-se a movimentação do cromo em direção aos contornos de grão [17].

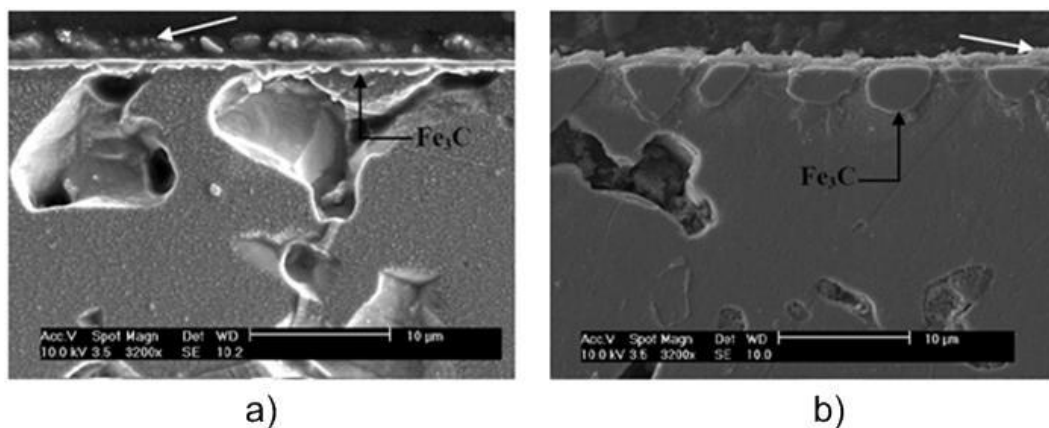
Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros utilizados em trabalhos anteriores que serão expostos com figuras nesta seção.

**Tabela 1 - Parâmetros utilizados em alguns estudos anteriores.**

Estudos Anteriores	Material	Temperatura (°C)	Mistura Gasosa (%)	Tempo (h)	Pressão (Torr)	DDP (V)	Fluxo (cm <sup>3</sup> /min)
[2]	Ferro Puro Sinterizado	500	80 H <sub>2</sub> - 20 CH <sub>4</sub>	3	5	500	240
[18]		700					
[4]	AISI 1005	500	98 H <sub>2</sub> - 2 CH <sub>4</sub>	3	5	500	240
[3]			95 H <sub>2</sub> - 5 CH <sub>4</sub>				

Fonte: Autoria própria.

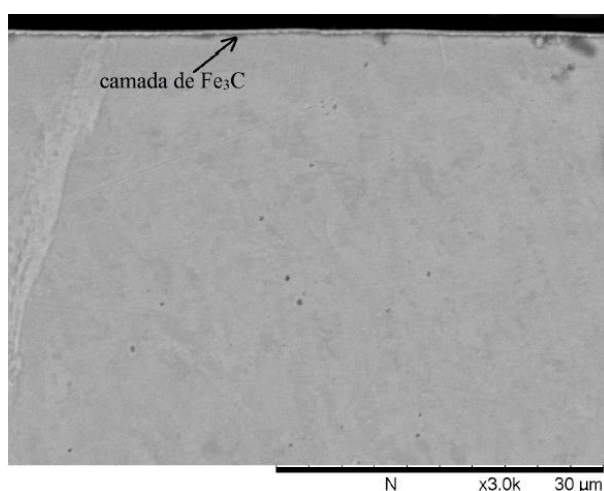
Para o ferro puro sinterizado, foram realizados estudos [2, 3], com ciclos de 3 horas e 20% CH<sub>4</sub> sob temperaturas de 500°C (Figura 3 a)) e 700°C (Figura 3 b)), nas quais ocorreu a formação de uma camada fina superficial mais dura que o ferro puro, mostrando que este processo pode ser aplicado a outros tipos de aço, além dos inoxidáveis [4].



**Figura 3 - Micrografia transversal por MEV de uma amostra cementada durante 3 horas com 20% CH<sub>4</sub>, a) 500°C e b)700°C.**

Fonte: [2].

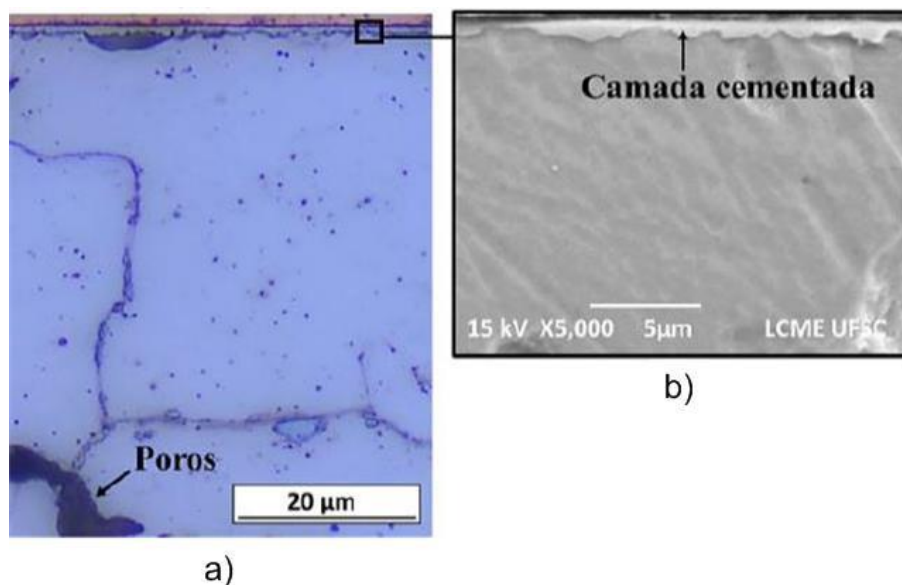
No estudo realizado por [DAMIN, 3] para o aço AISI 1005 utilizando os mesmos parâmetros de cementação de [LAMIM, 2] também foi observado a formação da mesma camada superficial endurecida de cementita conforme Figura 4.



**Figura 4 – Micrografia transversal por MEV adaptada de um aço AISI 1005 cementado com mistura gasosa de 5%CH<sub>4</sub> – 95%H<sub>2</sub>, pressão de 5 torr e tempo de tratamento de 3 horas.**

Fonte: [3].

Na Figura 5, é possível observar melhor a camada cementada formada conforme estudo de [LAMIM, 2], sendo a Figura 5 a) uma microscopia óptica e a Figura 5 b) uma microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 5 - Micrografia transversal do tratamento de cementação com mistura gasosa de 2%CH<sub>4</sub> – 98%H<sub>2</sub>, pressão de 5 torr e tempo de tratamento de 3 horas: a) MO e b) MEV.**

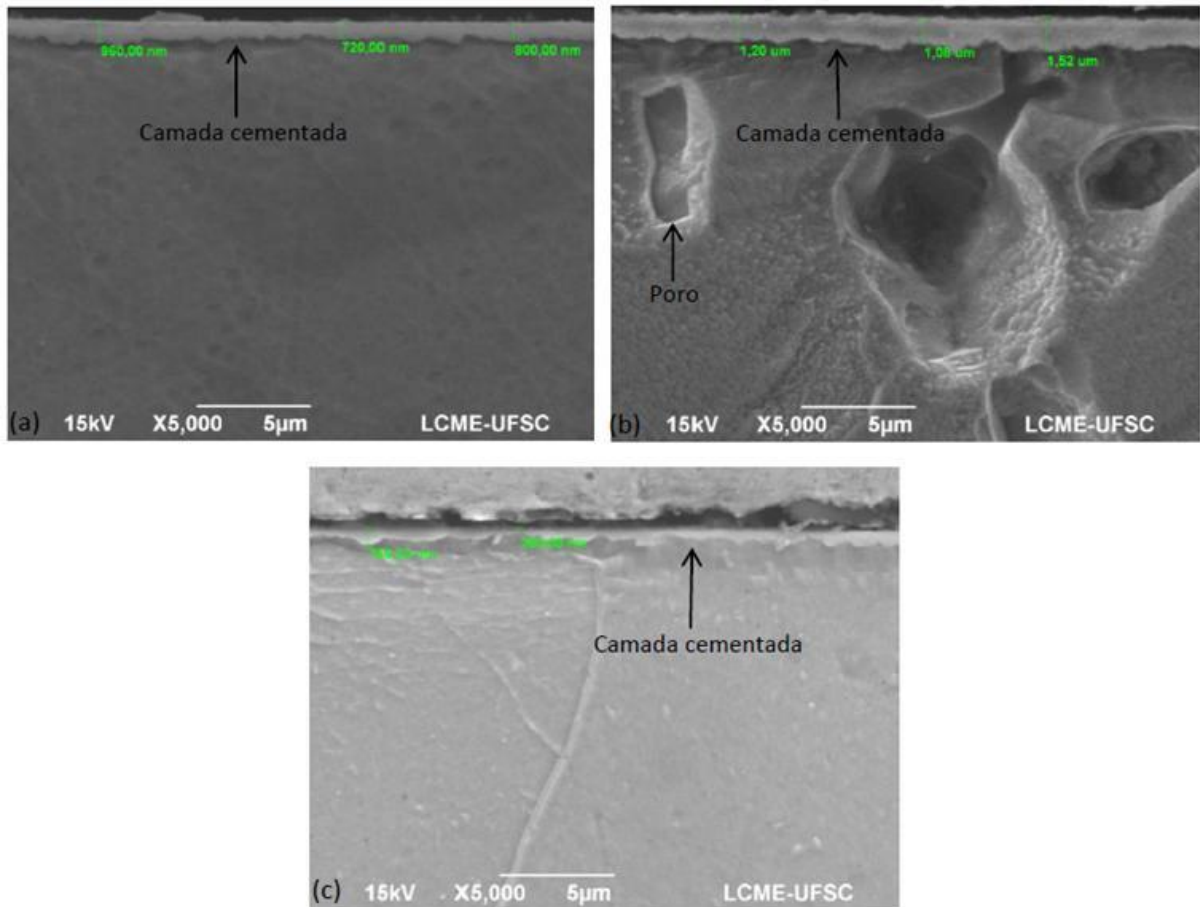
Fonte: [2]

No estudo realizado por [MELLO, 4] foram realizados ciclos de cementação a 500 °C com 2% de metano (CH<sub>4</sub>), na Figura 6 a) o processo de cementação foi realizado com pulsos de hidrogênio (H<sub>2</sub>), na Figura 6 b) a cementação foi realizada com pulsos de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e na Figura 6 c) a cementação foi realizada sem pulso dos gases. Houve um leve aumento na espessura média de camada para os processos pulsados em relação ao tratamento sem pulso como descrito na Tabela 2. Indicando que a concentração de grafite sobre a superfície dificulta a difusão de carbono para o material tratado.

**Tabela 2 - Valores de espessura média da camada cementada formada referente a Figura 6.**

Figura	Espessura média [µm]
6 a)	0,8
6 b)	1,3
6 c)	0,7

Fonte: Adaptado de [4].



**Figura 6 - Micrografia transversal por MEV adaptada das amostras cementadas a 500°C, com 2%CH<sub>4</sub>, pressão de 5 torr e tempo de tratamento de 3 horas, a) com pulso de hidrogênio, b) com pulso de nitrogênio e c) sem pulso.**

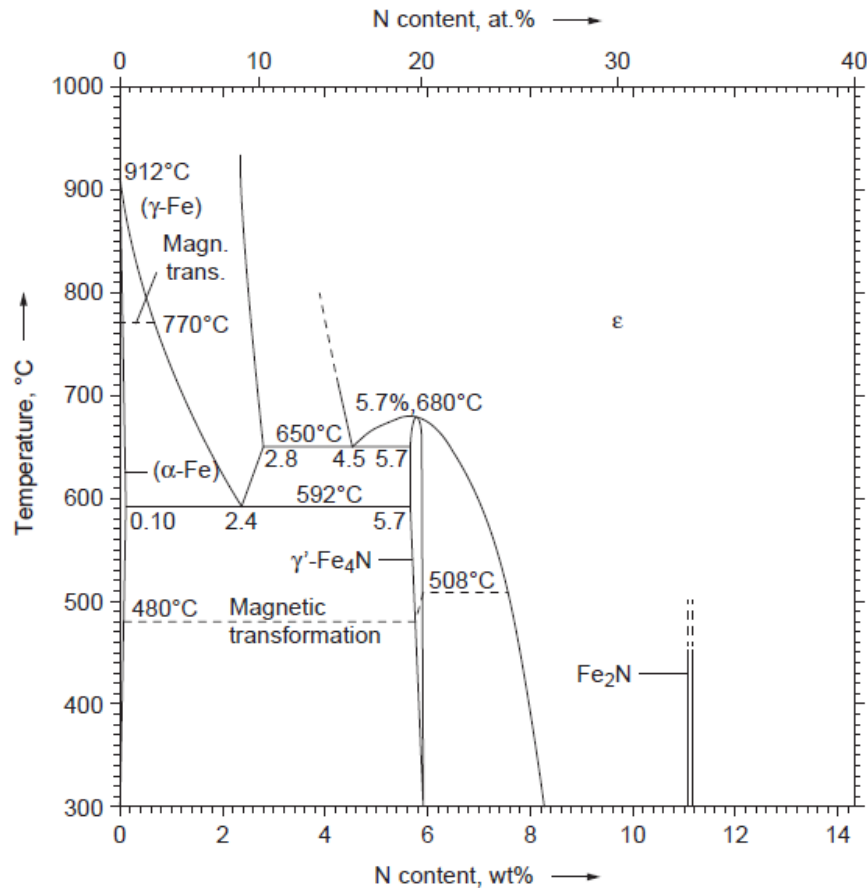
Fonte: [4].

## 2.4 Nitretação a plasma

Nitretação a plasma é um tratamento termoquímico que consiste na adição de nitrogênio na forma iônica para o interior de um material metálico (geralmente aço). O processo consiste na aplicação de um potencial elétrico sobre a peça, contida num meio nitretante composto geralmente por uma mistura de gases H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a baixa pressão (na faixa de 1 a 20 Torr) [18, 19].

No caso dos aços, o nitrogênio difundido no metal combina-se com o ferro ou nos demais elementos de liga presentes formando uma camada superficial de nitretos, responsáveis por conferir a peça elevada dureza superficial, resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga [7, 19].

O endurecimento se dá por solução sólida e precipitação, sendo que a formação das fases presentes na camada depende da concentração em massa de nitrogênio e da temperatura no material, como mostrado na Figura 7 [20].



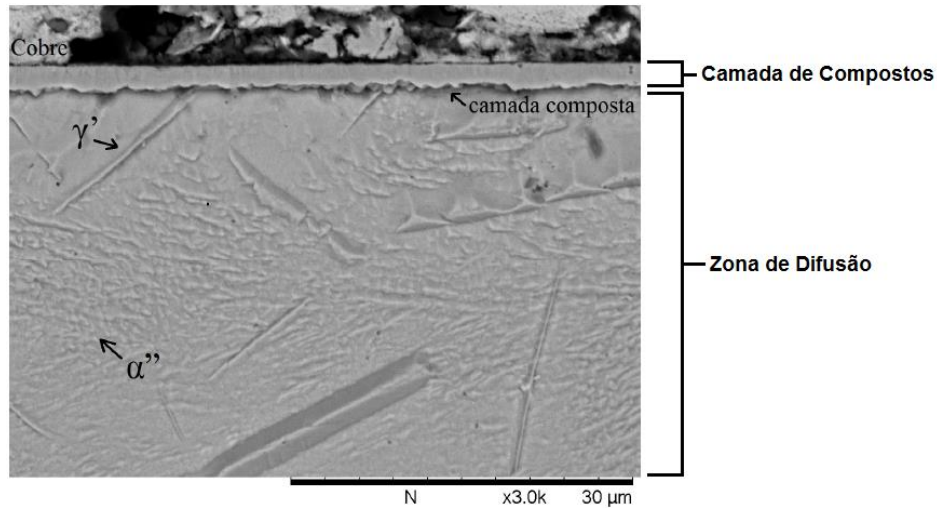
**Figura 7 - Diagrama Ferro-Nitrogênio.**

Fonte: [20].

A microestrutura se caracteriza por duas zonas, a primeira é chamada de camada de compostos e a segunda é chamada de zona de difusão [16, 20]. A camada de compostos forma-se sobre a camada de difusão, conforme mostrado na Figura 8. Dependendo do tempo de tratamento, da temperatura e do potencial de nitrogênio, pode-se formar uma mistura das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (Figura 9), ou não ter formações de camada de nitretos [16, 18, 21].

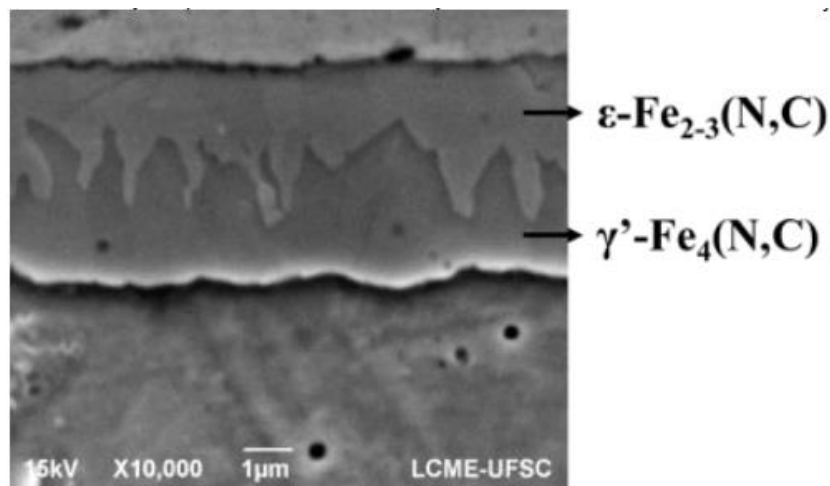
A zona de difusão formada logo abaixo da camada de composto consiste na precipitação de nitretos ( $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) em forma de agulhas e placas finas,

devido a saturação de nitrogênio da fase  $\alpha$ -Fe. Esses precipitados causam distorções na rede cristalina levando ao aumento da resistência e do desgaste da superfície tratada. [16, 18, 21].



**Figura 8 – Micrografia transversal por MEV de um aço AISI 1005 nitretado com mistura gasosa de 5%N<sub>2</sub> – 95%H<sub>2</sub>, pressão de 3 torr e tempo de tratamento de 3 horas.**

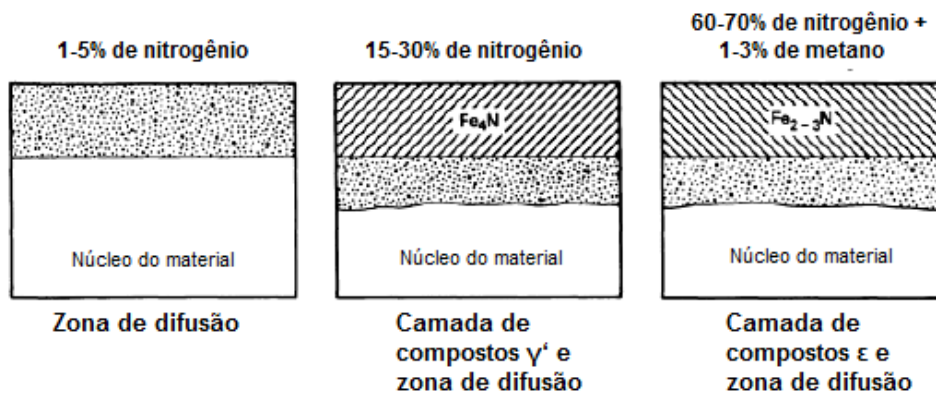
Fonte: [3].



**Figura 9 – Micrografia transversal por MEV de um ferro puro sinterizado nitretado com mistura gasosa de 90%N<sub>2</sub> – 9%H<sub>2</sub> – 1%CH<sub>4</sub>, pressão de 3 torr e tempo de tratamento de 3 horas.**

Fonte: [18].

A formação das fases na camada de compostos está ligada diretamente a concentração de nitrogênio presente na atmosfera de tratamento, como apresentado na Figura 10. Para concentrações 1 – 5% de  $N_2$ , quase nenhuma formação de camada de compostos é encontrada, em alguns casos uma pequena precipitação de nitretos  $\gamma'$ -  $Fe_4N$  pode ocorrer, como observado por [MITTEMEIJER, 20]. Elevando a concentração para 15 – 30% de  $N_2$  a camada de compostos se apresenta mais espessa, predominando a presença da fase  $\gamma'$ -  $Fe_4N$ . Para concentrações de  $N_2$  na ordem de 60–70%, junto com a presença de 1-3% de metano na formação da atmosfera de tratamento, obtém-se a nitretos  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  [16, 22].



**Figura 10 - Relação da concentração de  $N_2$  com a formação das regiões nitretadas.**

Fonte: Adaptado [16].

Na zona de difusão, a precipitação de nitretos depende da temperatura, do tempo de tratamento, do potencial de nitretação da atmosfera (quantidade de nitrogênio ou de espécies nitretantes que estão presentes na superfície tratada), e da presença de elementos de liga [21, 22]. Sendo que próximo a camada de compostos tem-se uma quantidade mais elevada de nitretos  $\gamma'$ -  $Fe_4N$ . [22]. Os nitretos  $\alpha''$ -  $Fe_{16}N_2$  localizam-se geralmente mais distantes da camada de compostos, sua formação precede a dos nitretos  $\gamma'$ -  $Fe_4N$  e  $\alpha$ -Fe [22]. Sua temperatura de formação é de 450 a 500 °C, seu aspecto é fino e disperso na matriz de ferro [18, 22].

Os parâmetros de tratamento que influenciam na formação da camada são: temperatura, tempo de tratamento, pressão, mistura de gases, diferença de potencial elétrico (ddp), tempo da fonte ligada/desliga ( $t_{on}/t_{off}$ ) e taxa de resfriamento.

A temperatura e o tempo influenciam diretamente a espessura tanto na camada de compostos quanto na zona de difusão, devido a esses parâmetros estarem relacionados com a difusividade atômica.

A composição da mistura gasosa altera a formação das espécies de nitretos formados na camada. Porém a adição de metano com o objetivo de formar  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, acarreta na diminuição da espessura da camada de compostos por causa da redução da atividade do nitrogênio na atmosfera nitretante [23].

A taxa de resfriamento tem grande influência na concentração das fases na camada de compostos, resfriamentos rápidos aumentam a precipitação da fase  $\epsilon$ , enquanto taxas mais lentas favorecem a precipitação de  $\alpha$ -Fe e a transformação de  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N em  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, reduzindo a fase  $\epsilon$  na região de compostos [18, 19, 24].



### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

#### 3.1 Obtenção das amostras

Todas as amostras utilizadas nos experimentos foram produzidas pelo Laboratório de Materiais da UFSC, seguindo o procedimento padrão de processamento, de mistura, compactação e sinterização.

As amostras foram preparadas com pó de ferro tipo AHC 100.29 atomizados em água com partículas de tamanho médio de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Este foi ainda escolhido por propiciar uma continuação da linha de pesquisa, cementação a baixa temperatura de ferro puro sinterizado, onde este trabalho está inserido.

Para diminuir o atrito entre as partículas da matriz foi usado ácido esteárico, na proporção de 0,8% (em peso), misturados junto às partículas de pó de ferro num misturador Y por 45 minutos, sendo posteriormente compactada a 500 Mpa numa prensa hidráulica unidirecional. As amostras utilizadas possuem diâmetro de 20 mm, altura de 6 mm e densidade de 6,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

As amostras, depois de compactadas, foram sinterizadas com o uso do reator de plasma com aquecimento resistivo auxiliar, utilizando os parâmetros descritos na Tabela 3.

**Tabela 3 - Parâmetros de sinterização das amostras.**

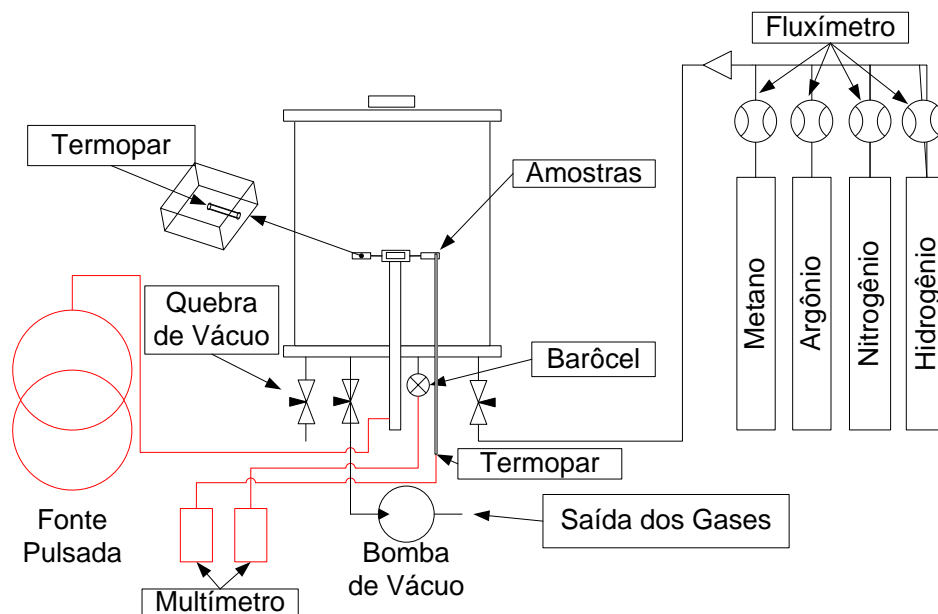
Temperatura (°C)	Mistura Gasosa (%)	Tempo (h)	Pressão (Torr)	DDP (V)	Fluxo ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	ton ( $\mu\text{s}$ )
1125	80 H <sub>2</sub> - 20 Ar	1	1	400	500	20

Fonte: Autoria própria.

#### 3.2 Reator de Plasma

Para os experimentos de cementação foi utilizado um reator de plasma em escala laboratorial, como mostra o esquema da Figura 11. O sistema é composto pelos seguintes equipamentos:

- Câmara de plasma;
- Bomba de vácuo;
- Válvulas para o controle e ajustes dos fluxos de gases e suas misturas;
- Termopares;
- Linhas de gases;
- Fonte pulsada;
- Válvulas de controle de pressão.



**Figura 11 - Representação esquemática do reator a ser utilizado nos tratamentos de cementação.**

Fonte: [25].

### 3.3 Processo de Cementação

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de estudo. Durante o tratamento de cementação a atmosfera foi composta por 78% de hidrogênio, 20% de argônio e os 2% restantes foram compostos ou pelo gás cementante (metano) ou pelo gás de limpeza (nitrogênio). Esse controle foi feito por fluxímetros, ligando ou desligando o fluxo gasoso com alternância de tempo de pulso durante o patamar de cementação, sendo que os pulsos utilizados foram 3 min de limpeza e 7 min de cementação (Figura 12 a)), 5 min de limpeza e 5 min de cementação (Figura 12 b)) e 7 min de limpeza e 3

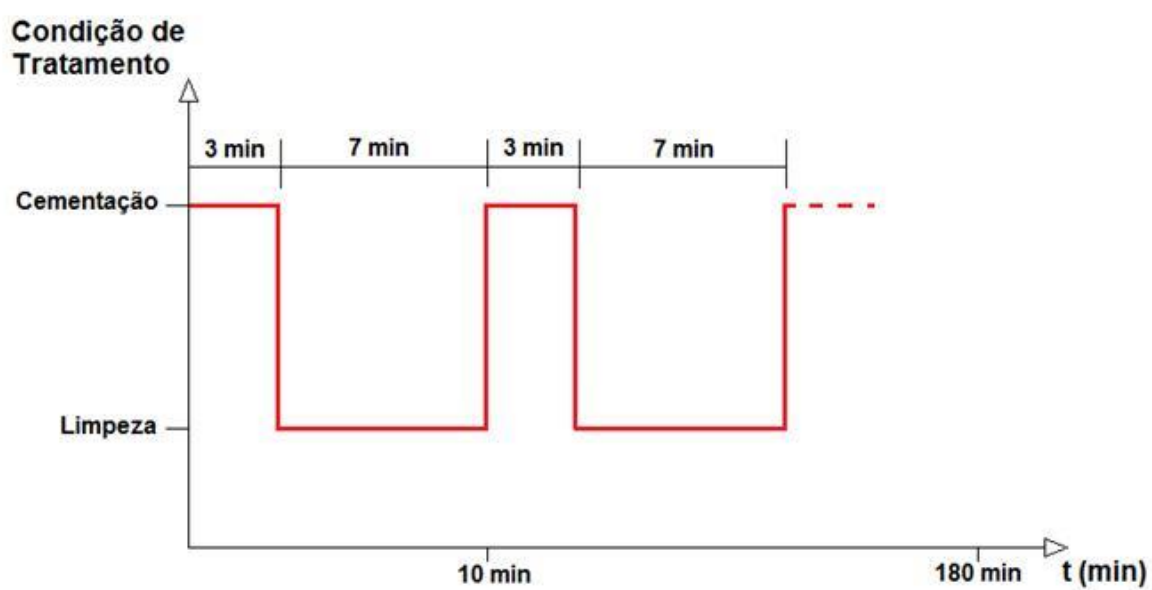
min de cementação (Figura 12 c)). Outros parâmetros do reator como temperatura, tempo, tensão e pressão se mantiveram fixos durante o experimento.

**Tabela 4 - Parâmetros para a realização dos tratamentos de cementação.**

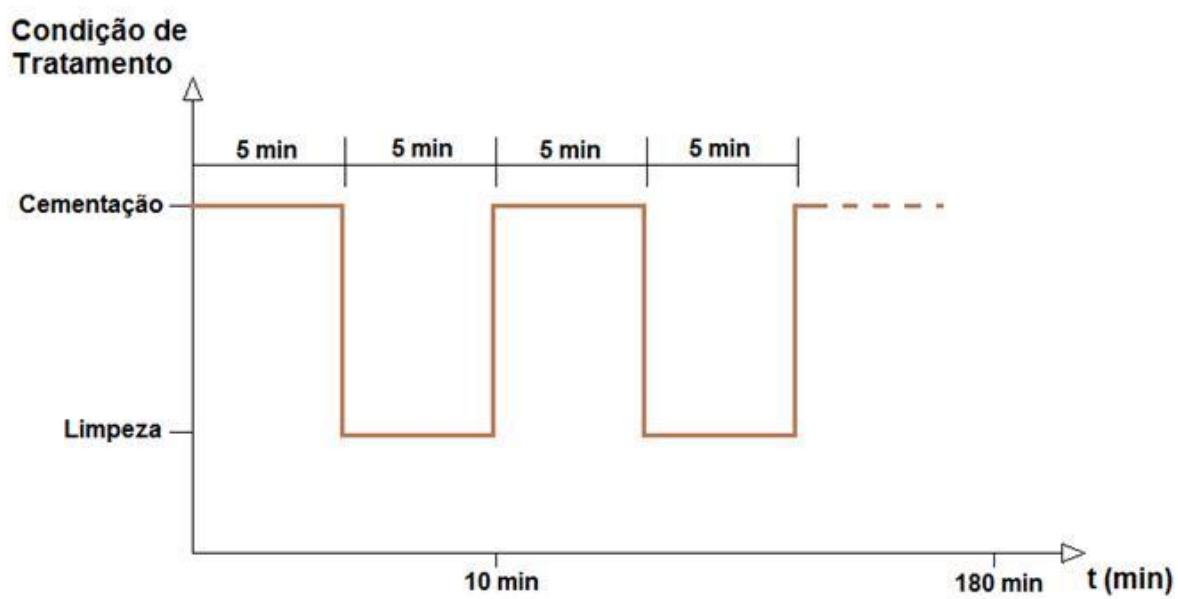
Amostras	Temperatura (°C)	Mistura Gasosa (%)	Tempo (h)	Gases de Limpeza	Gases de Cementação (%)	Pressão (Torr)	DDP (V)	Fluxo (cm <sup>3</sup> /min)
9CSP 9C7L3	500	2CH <sub>4</sub> - 78H <sub>2</sub> 20Ar	9	Ar - H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> - Ar - H <sub>2</sub>	5	700	200
3CSP 3C3L7			3					
3C5L5 3C7L3								
3C3N7 3C5N5 3C7N3			2CH <sub>4</sub> - 78H <sub>2</sub> 20Ar - 2N <sub>2</sub>					

Fonte: Autoria própria.

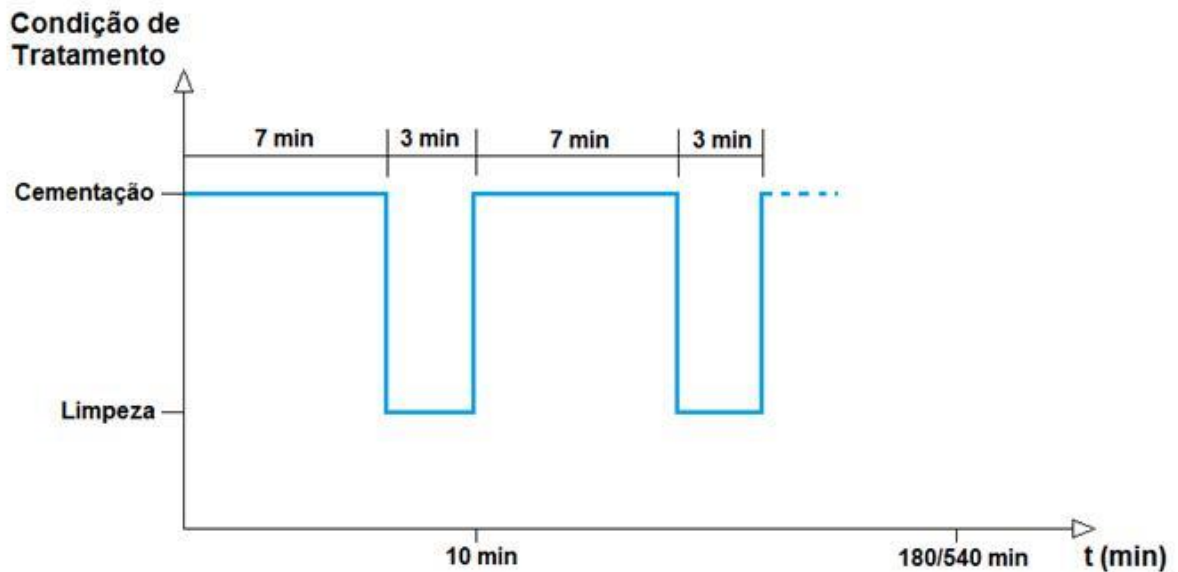
Os códigos utilizados para a identificação das amostras mostrados na Tabela 4 seguem o padrão “xCyLz”, “xCyNz” e “xCSP”, sendo “x” o tempo total de tratamento, “y” o tempo de pulso de metano e “z” o tempo de pulso de hidrogênio ou nitrogênio. A letra “L” indica pulso de hidrogênio, “N” indica pulso de nitrogênio e as letras “SP” indicam o processo sem pulso. Por exemplo, a amostra 3C3L7 refere-se ao ciclo de cementação de 3 horas com pulsos de metano de 3 minutos e pulsos de hidrogênio de 7 minutos.



a)



b)



c)

**Figura 12 - Gráfico esquemático do tempo de pulso dos gases durante os tratamentos pulsados.**

Fonte: Autoria própria.

### 3.3.1 Ciclo de cementação de 3 horas

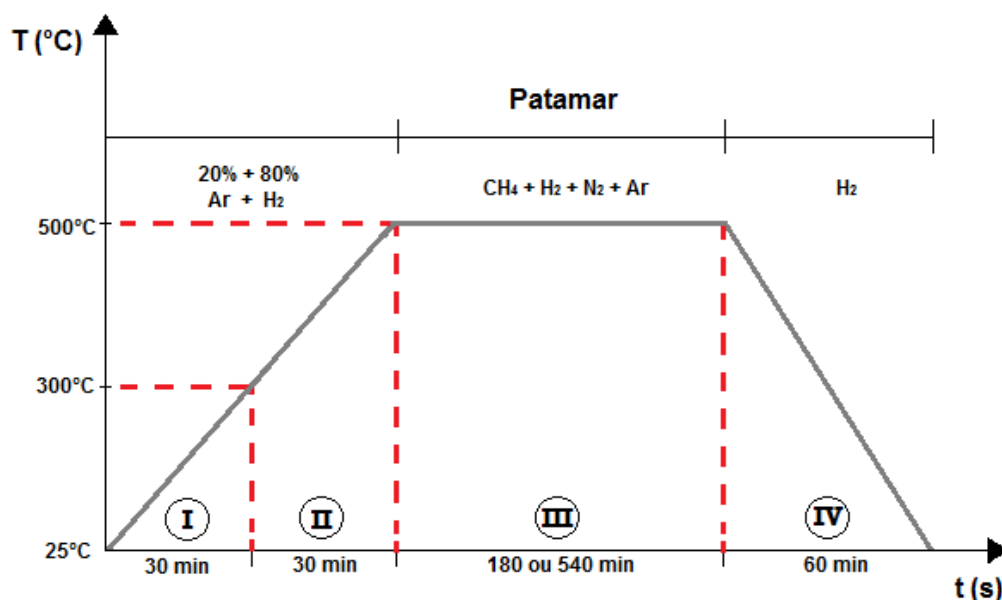
A cementação foi realizada com as superfícies das amostras previamente lixadas e polidas com o objetivo de diminuir a quantidade de poros na superfície além de deixá-las planas, facilitando a observação da camada cementada.

Na Figura 13, estão descritas as quatro etapas do processo de cementação. A região I descreve o aquecimento inicial das amostras no reator que varia da temperatura ambiente de 25°C até a temperatura de 300°C, sendo o tempo necessário de aquecimento de 30 minutos.

Na região II, com o aumento gradual da pressão a temperatura de 300°C é elevada durante 30 minutos, chegando ao patamar de cementação de 500°C. Nessa região ocorre a limpeza superficial da peça através de um plasma de hidrogênio e argônio [10], sobre a superfície das amostras retirando vestígios de oxidação e impurezas. Sendo utilizada para ambas as regiões (I e II) a atmosfera de %Ar e 80%H<sub>2</sub>.

Na região III foi efetuada a variação da concentração dos gases da atmosfera do reator (Metano, Hidrogênio, Nitrogênio e Argônio), com os tempos de cementação de 3, 5 e 7 minutos para o fornecimento do gás cementante (metano) e 7, 5 e 3 do gás de limpeza (hidrogênio ou nitrogênio), sendo a duração total do patamar de cementação de 180 minutos (3 horas).

Por fim, na região IV ocorre o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente de 25°C, sendo utilizado somente o fluxo de hidrogênio no reator, à baixa pressão para evitar a oxidação na superfície das mesmas. O fluxo de gases foi de 200 cm<sup>3</sup>/min durante todo o processo.



**Figura 13 - Esquema do Processo de Cementação a Plasma a Baixa Temperatura.**  
 Fonte: Autoria própria.

### 3.3.2 Ciclo de cementação de 9 horas

Esse ciclo foi realizado com os mesmos parâmetros das regiões I, II e IV do ciclo de cementação de 3 horas, conforme descrito na Figura 13, sendo que na região III o tempo total do patamar foi de 540 minutos (9 horas).

A variação de gases utilizada na fase de tratamento corresponde a 7 minutos de cementação com gás metano e 3 minutos de limpeza com gás hidrogênio, esses tempos foram definidos após os resultados obtidos no ciclo de 3 horas.

### **3.4 Análise visual**

Durante o processo de cementação de 9 horas, foram realizadas fotografias a cada 30 minutos das amostras no interior do reator, afim de avaliar o progresso da formação e limpeza do grafite acumulado sobre a superfície das amostras.

Após os tratamentos as amostras pulsadas foram visualmente comparadas com as amostras sem pulso, com a finalidade de se observar a melhora ou não da limpeza superficial das mesmas. Utilizou-se o estereomicroscópio OLYMPUS SZX10 com auxílio de luz artificial.

### **3.5 Preparação Metalográfica**

A preparação metalográfica consistiu no corte das amostras em disco adiantado, revestindo as mesmas com fita de cobre de 0,066 mm de espessura para evitar o abaulamento e proteger contra deslocamento da camada durante as operações de lixamento e polimento. Em seguida foi realizado o embutimento com baquelite de alta dureza; lixamento gradual com lixas 220, 320, 400, 600 e 1200, seguido de ataque com nital 2% por 50 segundos. Este primeiro ataque é realizado para fazer a abertura dos poros. Para o polimento foi utilizado alumina de 1  $\mu\text{m}$  seguido de ataque com nital 2% por 50 segundos.

Tanto o corte quanto o lixamento foram realizados com cuidados especiais em relação ao posicionamento das amostras, devido ao fato da camada cementada ser dura e frágil em comparação a matriz de ferro puro, correndo o risco de danificá-la durante a fase de preparação, buscou-se então, deixar o sentido de lixamento e direção de corte contra a camada formada.

### **3.6 Caracterização da microestrutura**

A caracterização foi realizada através de microscopia óptica e eletrônica de varredura. As imagens da microscopia óptica foram obtidas pelo microscópio OLYMPUS BX51M com ampliação de 1000x. Para as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado um microscópio CARL ZEISS - EVO MA15.

### **3.7 Análise das fases formadas**

Foi realizada a análise de fases através da difração de Raios-X (DRX) com o difratômetro SHIMADZU XRD-7000 usando alvo de cobre. Os parâmetros utilizados foram: DDP 40kV, corrente de 30mA e uma faixa de varredura de 30 a 90 graus. A velocidade de varredura foi de 2 graus/min e um campo de amostragem de 0,02 graus.

Devido a camada formada ser delgada, foi utilizado a técnica de ângulos rasantes com ângulo de incidência de 10 graus, permitindo uma melhor precisão das fases obtidas.

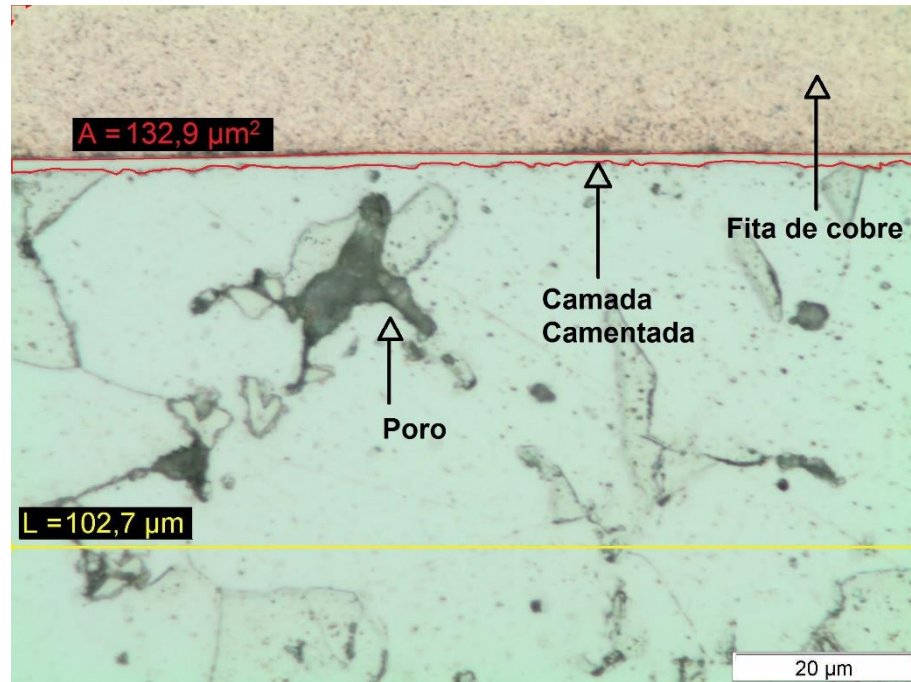
### **3.8 Avaliação da Microdureza**

A avaliação da microdureza foi realizada na superfície superior (topo) das amostras através do microdurômetro SHIMADZU HMV-2 com identador *Vickers* e carga de 0,01 kgf, onde o tempo de aplicação foi de 10s para tentar minimizar a influência da matriz de ferro puro no resultado da dureza da camada.

### **3.9 Determinação da espessura de camada**

A média da espessura de camada cementada aproximada das amostras foram obtidas através da técnica de medição por número de pixels no software Olympus AnalySIS, onde a área total da camada foi dividida pelo comprimento da imagem na ampliação de 1000x, mostrado na Figura 14.





**Figura 14 - Imagem da amostra 9CSP exemplificando como foi realizada a técnica de medição da espessura média de camada cementada para todas as amostras.**

Fonte: Autoria própria.

Em seguida é apresentada a equação utilizada para calcular a espessura média da camada cementada para todas as amostras:

$$e = \frac{A}{l}$$

onde,

$e$  = espessura média da camada cementada [ $\mu\text{m}$ ];

$A$  = área total da camada cementada [ $\mu\text{m}^2$ ];

$l$  = comprimento longitudinal da imagem [ $\mu\text{m}$ ].

## 4 RESULTADOS

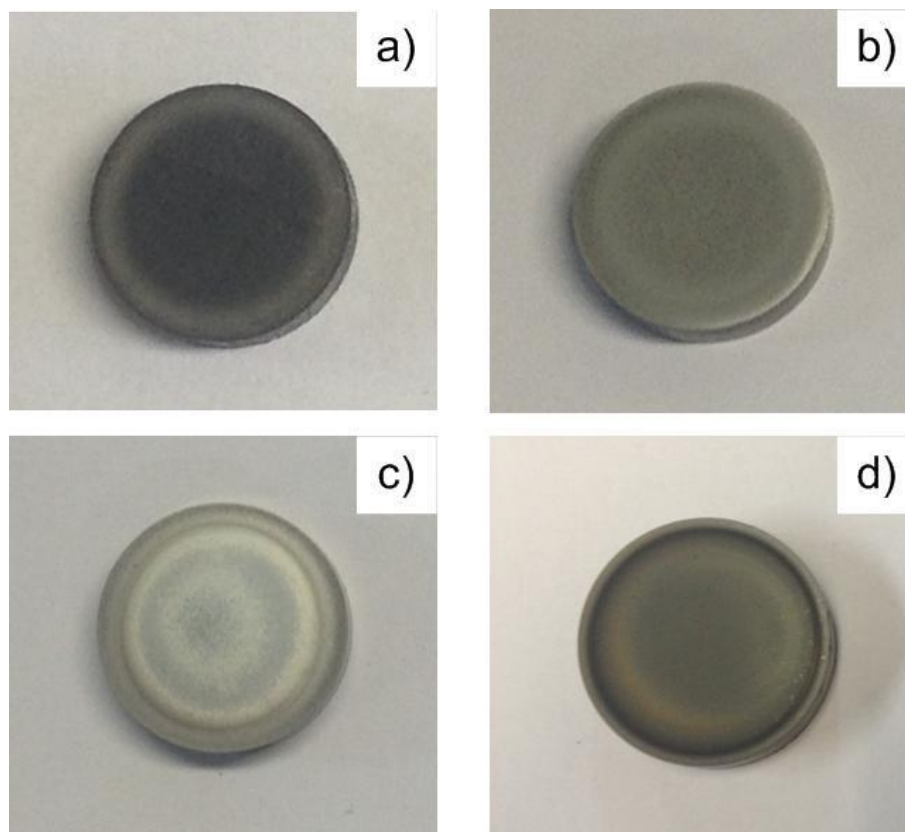
### 4.1 Análise da formação do grafite

Pelo fato da baixa solubilidade e difusividade do carbono a 500°C e a atmosfera do processo de cementação a plasma ser altamente carbonetante, existe a propensão de formação de grafite neste tipo de tratamento, tanto na amostra quanto na própria câmara do reator [2, 4].

A escolha da concentração de metano utilizada nesta pesquisa se deve aos resultados obtidos no trabalho de [MELLO, 4], no qual foi observado que para a concentração com 2% de metano houve uma diminuição na formação de grafite na superfície da peça em comparação as concentrações de 0,5% e 1% de metano. A deposição excessiva de grafite sobre a superfície da peça durante o tratamento pode dificultar a adsorção de carbono ativo para a camada em formação, levando a uma diminuição da espessura e dureza como observado pelos trabalhos [MELLO ,4 SCHEUER, 17].

#### 4.1.1 - Grafite no tratamento de 3 horas

A formação de grafite foi observada em todas as amostras tratadas. Entretanto, as amostras 3C3L7 e 3C3N7, Figura 15 b) e c), respectivamente, apresentaram a menor formação de grafite em relação as demais, isso devido ao maior tempo de pulso de limpeza ou nitretação do que cementação. Em comparação ao ciclo sem pulso, Figura 15 a), houve um ganho no desempenho de limpeza em todas as amostras pulsadas.



**Figura 15 - Imagem de topo das amostras cementadas durante 3 horas, a) 3CSP, b) 3C3L7, c) 3C3N7 e d) 3C5N5.**

Fonte: Autoria própria.

#### **4.1.2 - Grafite no tratamento de 9 horas**

Com base nos resultados dos processos de cementação de 3 horas, foram definidos os parâmetros de tempo de pulso para os tratamentos de 9 horas. Escolhendo-se assim os tempos de pulso do tratamento 3C7L3, que apresentou a maior espessura de camada formada.

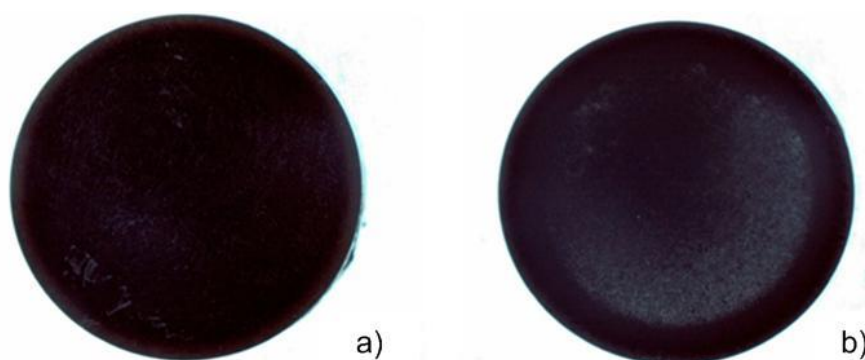
Foram realizadas fotos a cada 30 minutos do processo, tanto no tratamento pulsado quanto no sem pulso, a fim de avaliar a formação de grafite ao longo do tratamento.

É possível observar que durante o ciclo 9CSP (Figura 17 a)) o acúmulo de grafite ocorre com elevada intensidade, nos primeiros 90 minutos de tratamento a superfície das amostras já é totalmente coberta pelo grafite. Para o ciclo 9C7L3 (Figura 17 b)), a superfície das amostras apresenta uma deposição de grafite com menor

intensidade, onde a partir dos 180 min de tratamento uma concentração considerável de grafite pode ser observada.

Estes resultados mostram que a etapa de limpeza é suficiente para diminuir a formação de grafite. Entretanto, para tratamentos mais longos, por exemplo, acima de 180 minutos, ocorre a formação de grafite mesmo nos ciclos com etapa de limpeza.

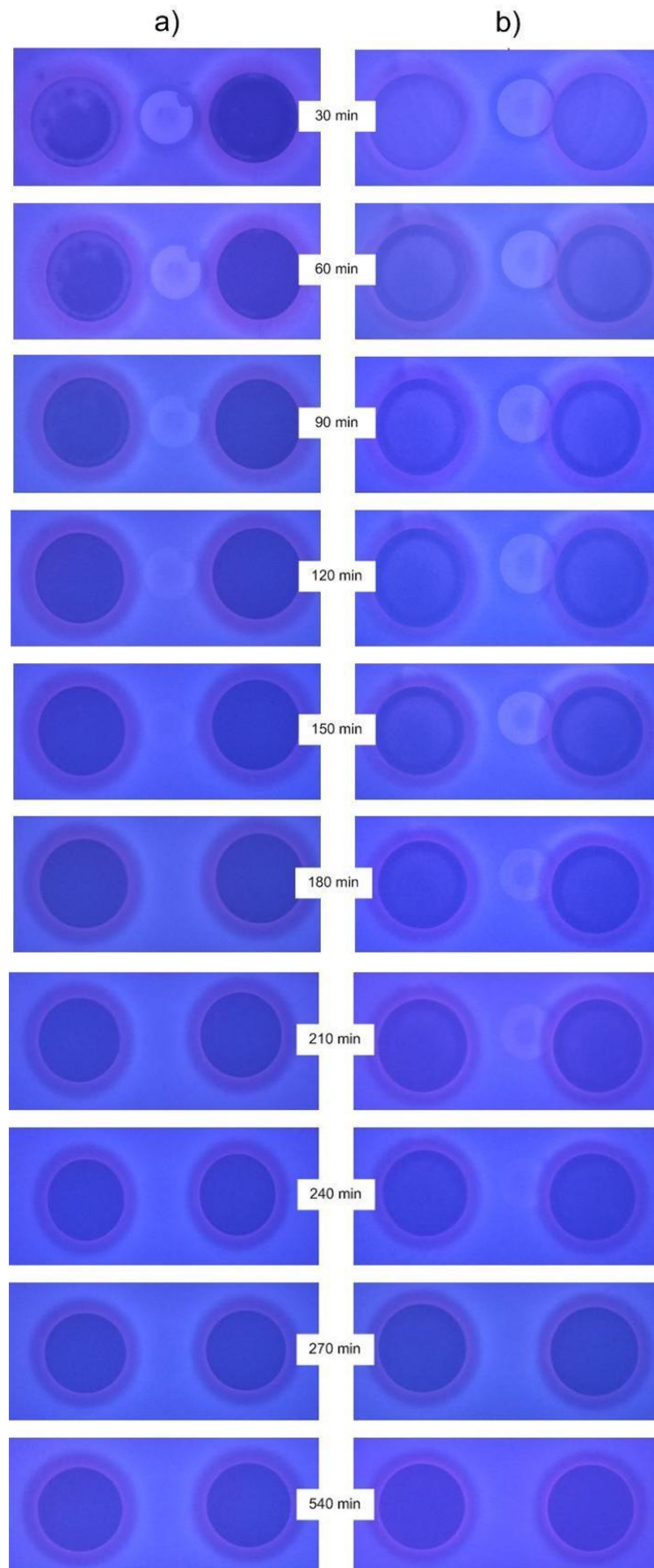
A Figura 16 apresenta as amostras após o fim do tratamento de 9 horas. Devido ao fato do tempo de cementação ser elevado em comparação aos demais ciclos realizados durante 3 horas, a deposição de grafite na superfície foi maior, tanto nas amostras sem pulso quanto nas pulsadas. Entretanto as amostras do ciclo com pulso (Figura 16 b) 9C7L3) apresentaram uma limpeza ligeiramente melhor ao fim do tratamento do que as sem pulso (Figura 17 a) 9CSP).



**Figura 16 - Imagem de comparação da deposição de grafite na superfície das amostras cementadas durante 9 horas, a) 9CSP e b) 9C7L3.**

**Fonte: Autoria própria.**

Nota-se uma quantidade de fuligem maior nas bordas de todas as amostras, como também foi observado por [MELLO, 4]. Como o plasma é gerado diretamente sobre a superfície das amostras tratadas, elas acabam sujeitas a um elevado potencial catódico, podendo gerar distorções do campo elétrico em regiões de canto vivo, bordas ou em superfícies de geometria complexa. Uma característica observada do resultado desse efeito é a presença de anéis de cor diferenciada e em alguns casos erosões sobre a superfície no entorno da peça tratada [4, 5].

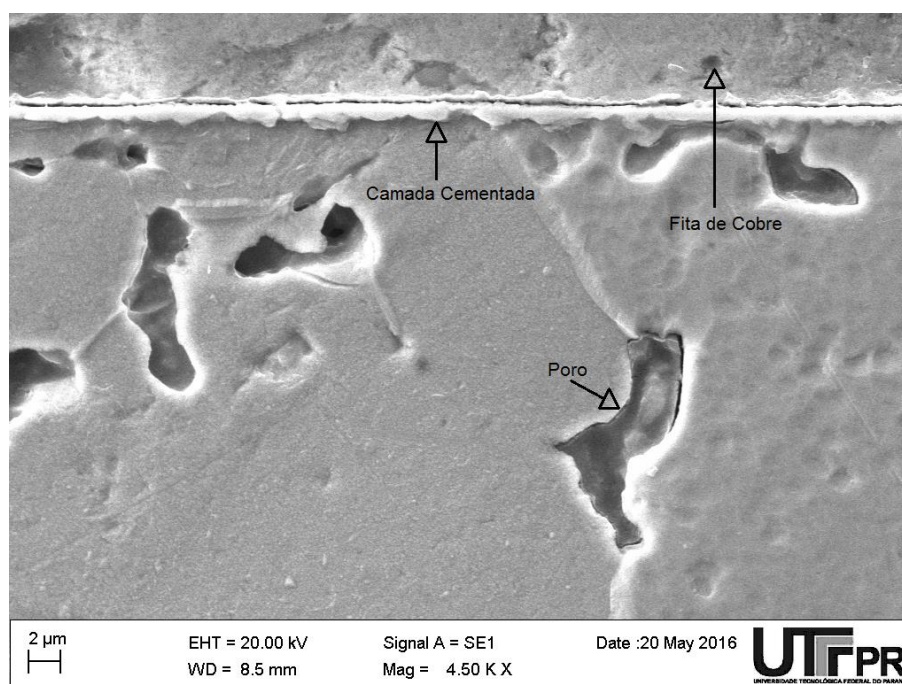


**Figura 17 - Imagem da evolução na formação de grafite durante os tratamentos de 9 horas, a) 9CSP e b) 9C7L3.**

**Fonte: Autoria própria.**

## 4.2 Análise da Microestrutura dos tratamentos de 3 horas

Foram realizados vários processos de cementação sendo apenas um contínuo, para este observou-se uma camada regular e não uniforme ao longo da superfície conforme Figura 18. Esses resultados também foram observados por [LAMIN, 2; MELLO, 4].



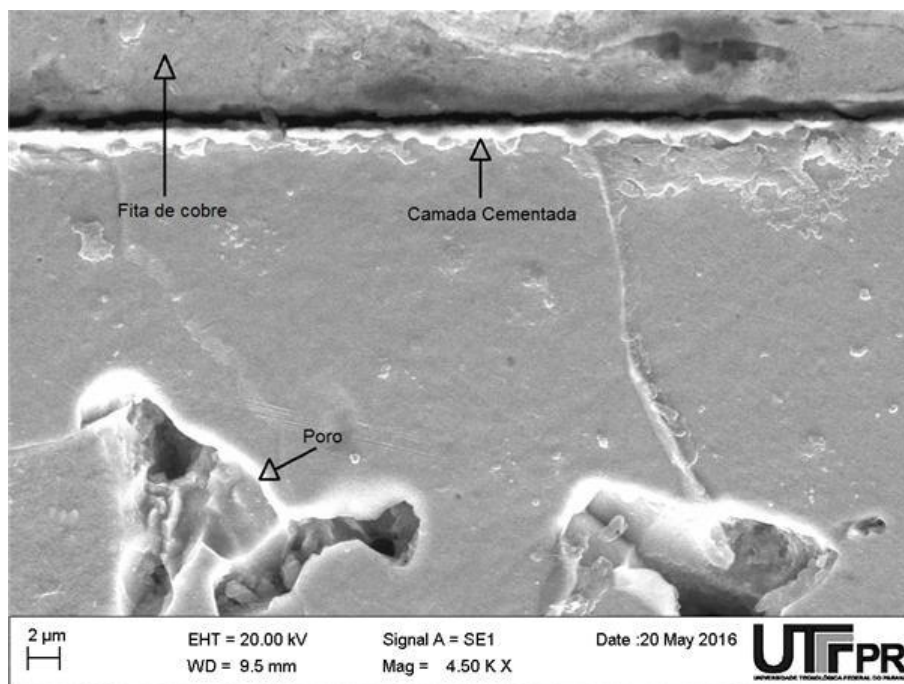
**Figura 18 - Micrografia MEV amostra cementada sem pulso dos gases durante 3 horas.**

**Fonte: Autoria própria.**

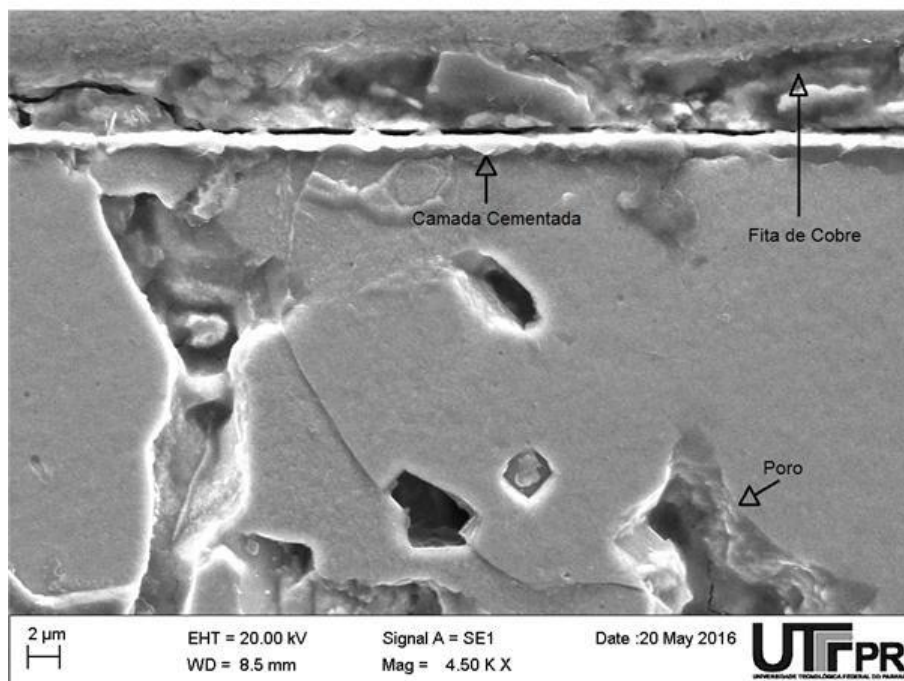
Em relação as amostras pulsadas com hidrogênio, a amostra com 7 minutos de pulso de cementação (Figura 19 c)) apresentou a camada com maior regularidade e uniformidade dentre as demais pulsadas com hidrogênio, além de uma espessura média de camada maior que as outras. A amostra com 3 minutos de pulso de cementação (Figura 19 a)) foi a que apresentou a menor regularidade de camada com diversos pontos de descontinuidade sobre o substrato, para espessura média de camada apresentou o menor valor conforme a Tabela 3. Já a amostra com 5 minutos de pulso de cementação (Figura 19 b)) obteve uma regularidade de camada superior



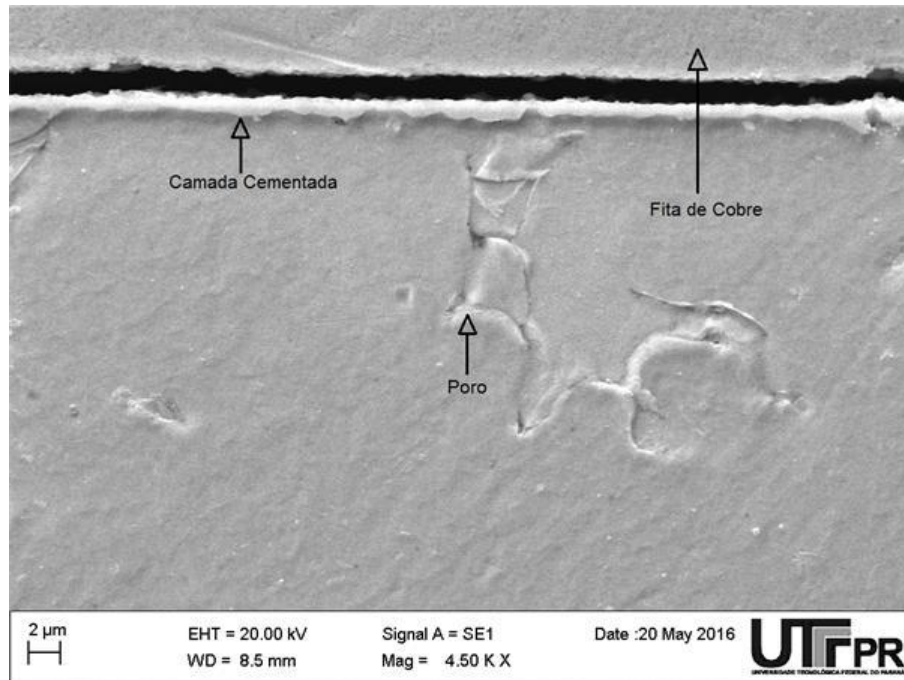
a com 3 minutos de pulso de cementação, e uma espessura média de camada próxima à da amostra sem pulso. Como não houve presença de nitrogênio nesse processo, não foi constatado a formação de uma zona de difusão e não houve precipitação de nitretos em nenhuma das amostras.



a)



b)



c)

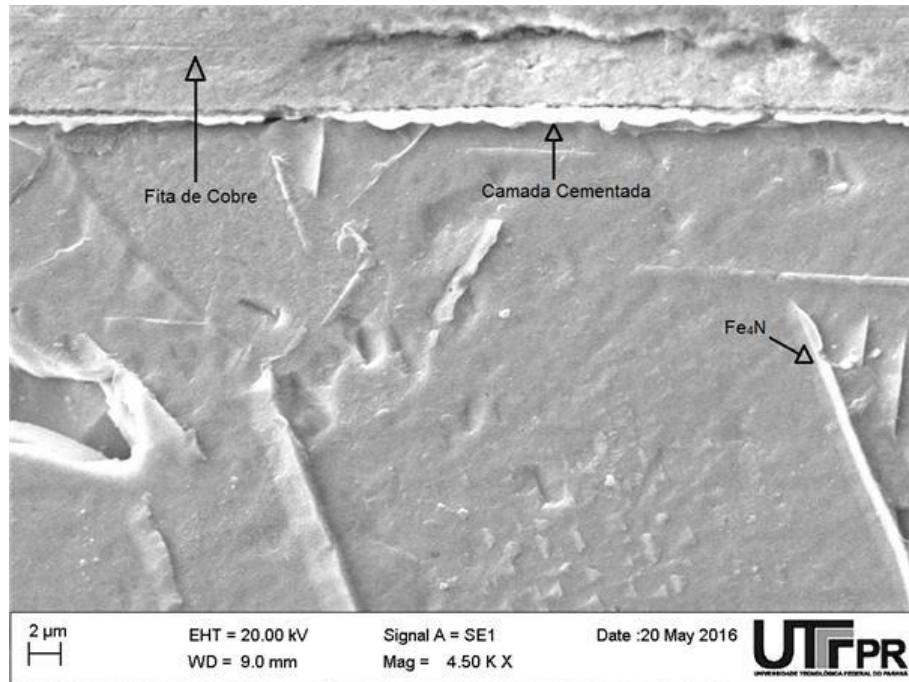
**Figura 19 - Micrografias MEV das amostras cementadas pulso de gases durante 3 horas, a) 3C3L7, b) 3C5L5 e c) 3C7L3.**

**Fonte: Autoria própria.**

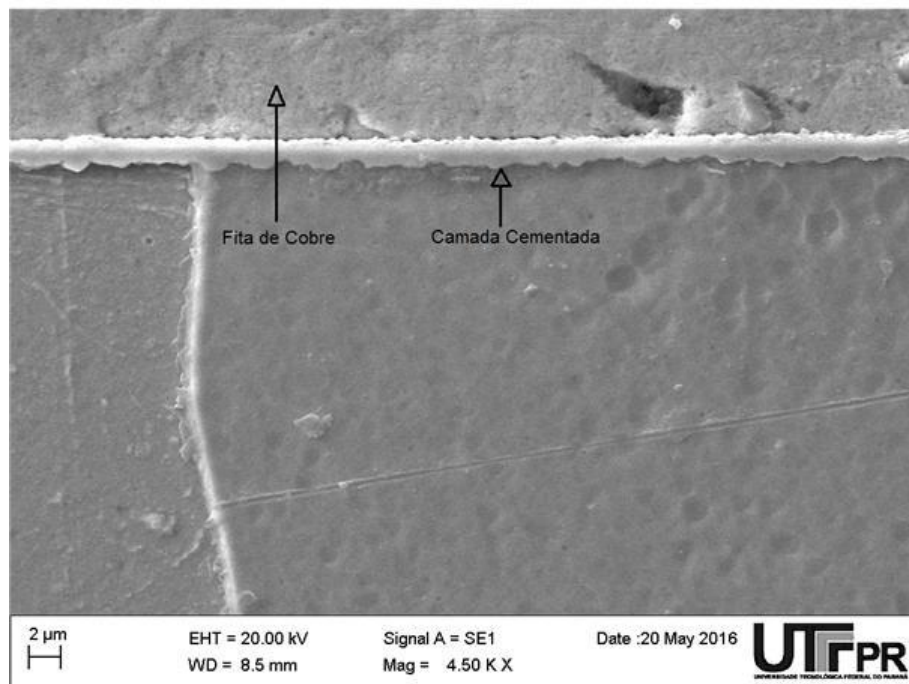
Em relação as amostras pulsadas com nitrogênio, nota-se pela Figura 20, que a amostra com 3 minutos de pulso de cementação (Figura 20 a)) obteve a menor regularidade e uniformidade de camada, e conseqüentemente uma espessura média de camada inferior aos outros tempos. Isso se deve pelo fato do tempo de pulso de cementação ser inferior ao tempo de pulso de limpeza, o que fez o tempo total de cementação ficar abaixo das demais amostras tratadas, como foi mostrado por estudos anteriores [5] o tempo de cementação influencia diretamente na espessura de camada obtida.

A amostra com 5 minutos de pulso de cementação (Figura 20 b)) foi dentre todas as pulsadas tanto com hidrogênio quanto com nitrogênio a que apresentou melhor regularidade e uniformidade de camada, além de uma espessura média de camada maior devido a precipitação de nitretos  $Fe_4N$ .

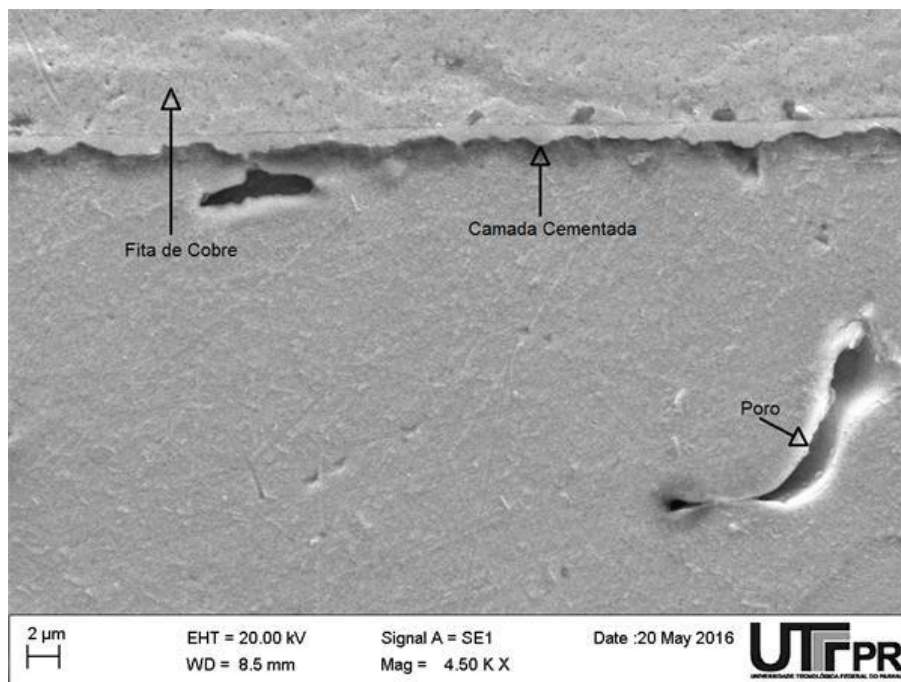




a)



b)



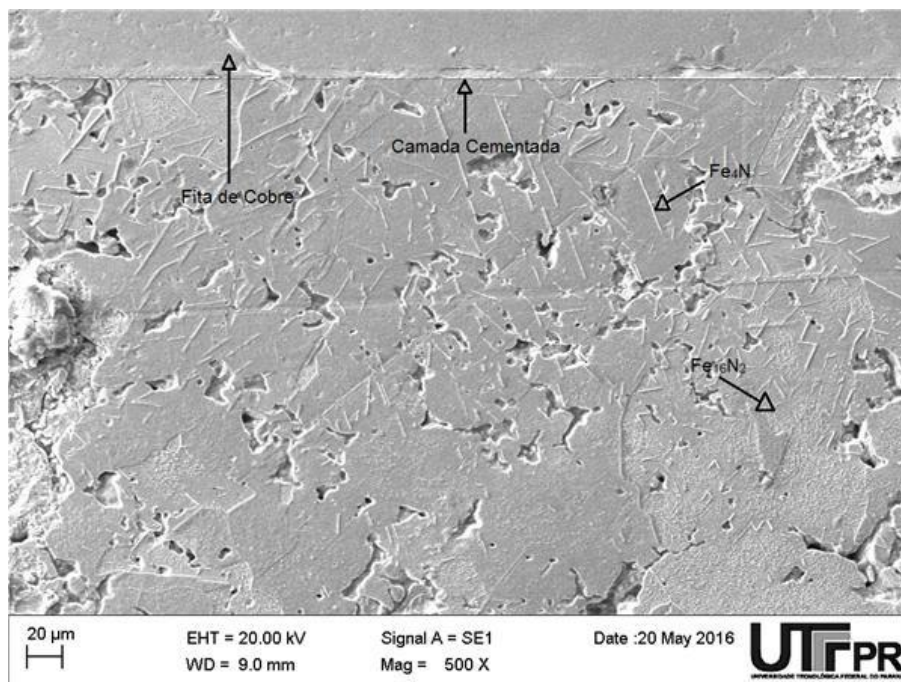
c)

**Figura 20 - Micrografia MEV amostras cementadas e nitretadas durante 3 horas, a) 3C3N7, b) 3C5N5 e c) 3C7N3.**

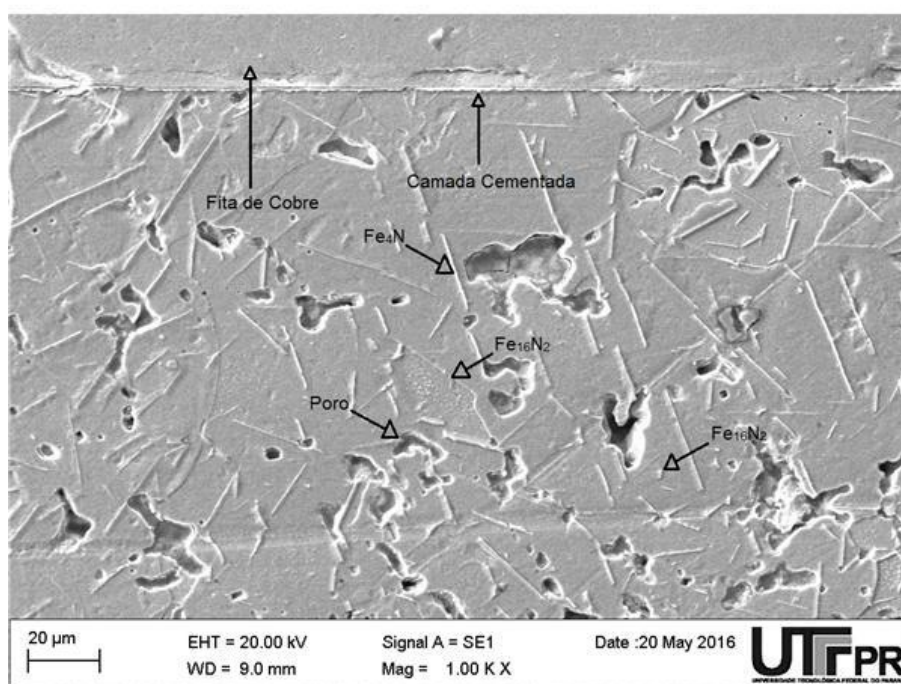
Fonte: Autoria própria.

A amostra com 7 minutos de pulso de cementação (Figura 20 c)) apresentou uma camada cementada regular e não uniforme ao longo da superfície, e a espessura de camada obtida foi menor do que a pulsada com hidrogênio para a mesma relação de tempos de pulso. O que pode ter influenciado este resultado foi o baixo tempo de pulso com nitrogênio, podendo ter sido insuficiente para a precipitação de nitretos na camada cementada conforme será evidenciado nos difratogramas da Figura 24.

Como pode-se observar na Figura 21, para os ciclos pulsados com nitrogênio, a amostra com 3 minutos de pulso de cementação, apresentou diversas discontinuidades ao longo da superfície. Houve também a formação de uma zona de difusão no substrato apresentando nitretos ( $\alpha''$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  e  $\gamma'$ -  $\text{Fe}_4\text{N}$ ).



a)



b)

Figura 21 - Micrografia MEV da amostra 3C3N7 cementada e nitretada durante 3 horas, a) 3C3N7 com ampliação de 500x e b) 3C3N7 com ampliação de 1000x.

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 5 – Valores de espessura média da camada cementada formada para todas as amostras tratadas durante 3 horas.**

<b>Amostra</b>	<b>Espessura média [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
3CSP	0,7
3C3L7	0,6
3C5L5	0,8
3C7L3	0,9
3C3N7	0,4
3C5N5	0,9
3C7N3	0,8

**Fonte: Autoria própria.**

### **4.3 Microestrutura Cementação de 9 horas**

Foram realizados dois tratamentos de 9 horas, sendo um sem pulso e outro pulsado com 7 min de cementação e 3 min de limpeza durante todo o processo. Este tempo de pulso foi escolhido por ter resultado a maior espessura média de camada dentre os tratamentos de 3 horas com pulsos de hidrogênio.

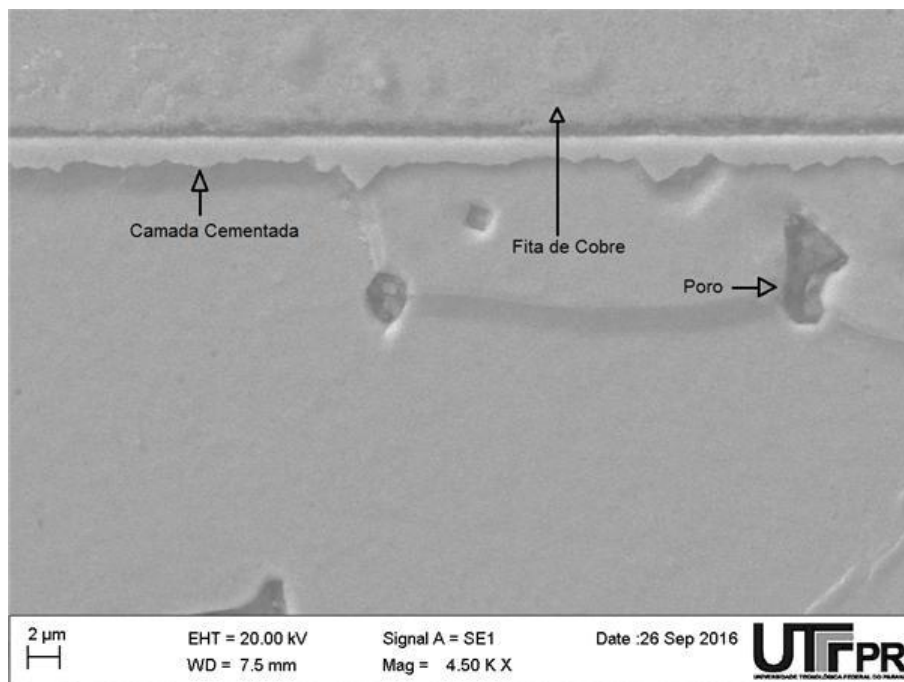
Na Figura 22 e na Tabela 5, é possível observar uma maior espessura média de camada se comparado com as amostras 3CSP (Figura 18) e 3C7L3 (Figura 19 c)) que apresentam os mesmos tempos de pulso. Conforme descrito por [EDENHOFER, 1 ARAÚJO, 5] a espessura da camada cementada varia com a raiz quadrada do tempo. Comparando entre elas não houve diferença na espessura média de camada, isso pode ter acontecido pelo fato de que no processo sem pulso o tempo de cementação é 42% maior que no processo pulsado aumentando assim a disponibilidade de carbono durante todo o tratamento.

**Tabela 6 – Valores de espessura média de camada cementada para as amostras tratadas durante 9 horas.**

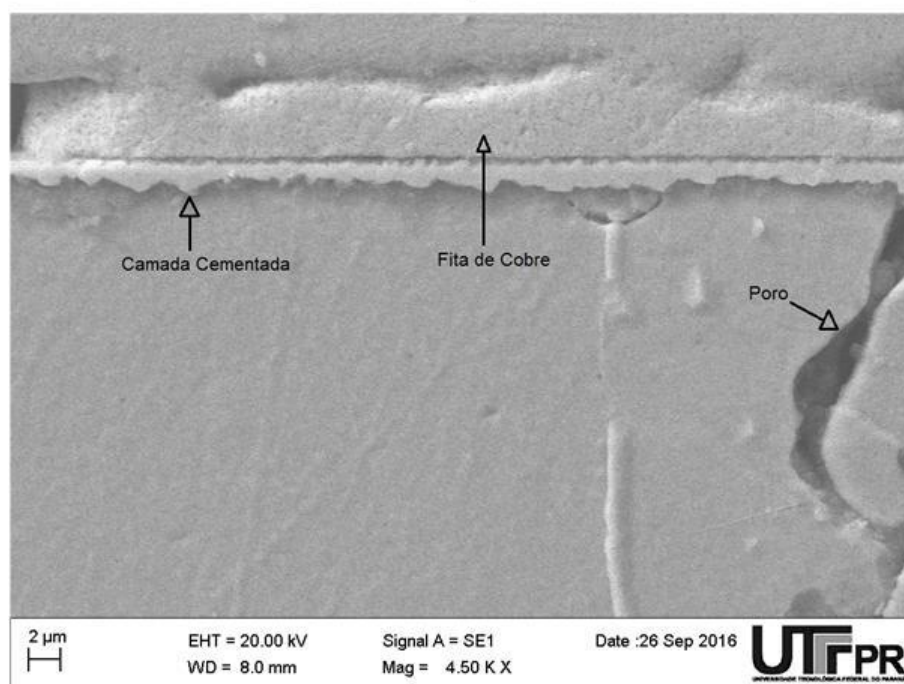
<b>Amostra</b>	<b>Espessura média [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
9CSP	1,2
9C7L3	1,2

**Fonte: Autoria própria.**





a)



b)

Figura 22 - Micrografia MEV das amostras cementadas pulsando os gases durante 9 horas, a) 9CSP e b) 9C7L3.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 Dureza

A média das durezas obtidas são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 7 - Dureza de topo, desvio padrão e intervalo de confiança para todas as amostras tratadas.**

Amostras	Dureza [HV]	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança
3CSP	198,20	22,11	19,38
3C3L7	203,80	15,00	13,15
3C5L5	213,20	14,04	12,31
3C7L3	224,40	24,35	21,34
3C3N7	182,00	6,40	5,61
3C5N5	253,20	23,98	21,02
3C7N3	233,80	24,49	21,47
9CSP	234,60	31,78	27,86
9C7L3	257,60	26,35	23,09

**Fonte: Autoria própria.**

Os valores das durezas para as amostras pulsadas são levemente maiores se comparado com as amostras não pulsadas, conforme observado em trabalhos anteriores [2, 4]. Comparando as três amostras com pulsos de hidrogênio com as com pulsos de nitrogênio nota-se que uma tendência de acréscimo no valor da dureza para as amostras com pulsos de nitrogênio, com exceção da amostra 3C3N7 que pode ser explicado pelo maior tempo de nitretação, onde a camada formada não se apresenta de forma regular ao longo da superfície.

Avaliando as durezas dos tratamentos de 9 horas de duração, podemos afirmar que ocorreu um ligeiro aumento na dureza em relação aos valores para os tratamentos de 3 horas, devido ao fato da camada cementada ser mais espessa e mais uniforme por toda a superfície da amostra, e observando-se apenas os tratamentos de 9 horas a dureza é maior para a amostra pulsada 9C7L3 do que para a amostra sem pulso 9CSP.

Os valores de dureza no geral ficaram muito parecidos, isso pode ter ocorrido devido a técnica de dureza utilizada como evidenciado por [LAMIM, 2] onde o substrato da amostra influenciou nos resultados de dureza. A nano dureza é mais

recomendada neste caso, como foi observado por [LAMIM, 18] a dureza da camada formada aumenta substancialmente chegando a ser até 12 vezes maior que a encontrada para micro dureza.

#### 4.5 Análise de Fases

Na Figura 23 são mostrados os espectros de Raios-X, para as todas amostras cementadas. As identificações das fases presentes na superfície das amostras, foram realizadas com bases nas seguintes cartas: 87-722 para  $\alpha$ -Fe (ferrita), 85-1317 para  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita), 77-2006 para  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (nitreto) e 76-0091 para  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (nitreto), todas pertencentes ao banco de dados do software Crystallography Search-Match.

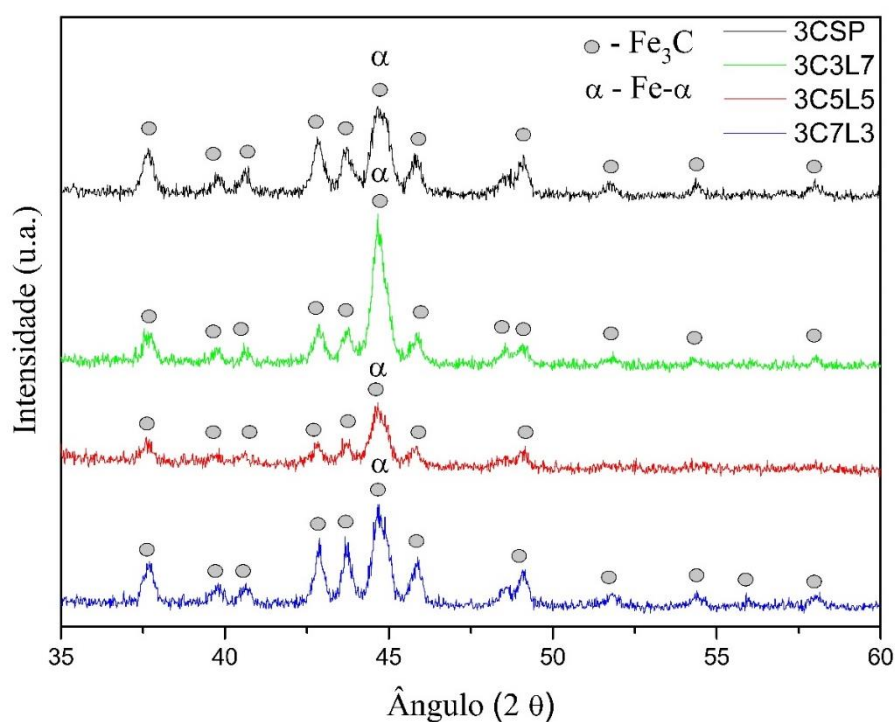


Figura 23 - DRX das amostras cementadas com pulsos de hidrogênio por 3 horas em comparação com a amostra sem pulso

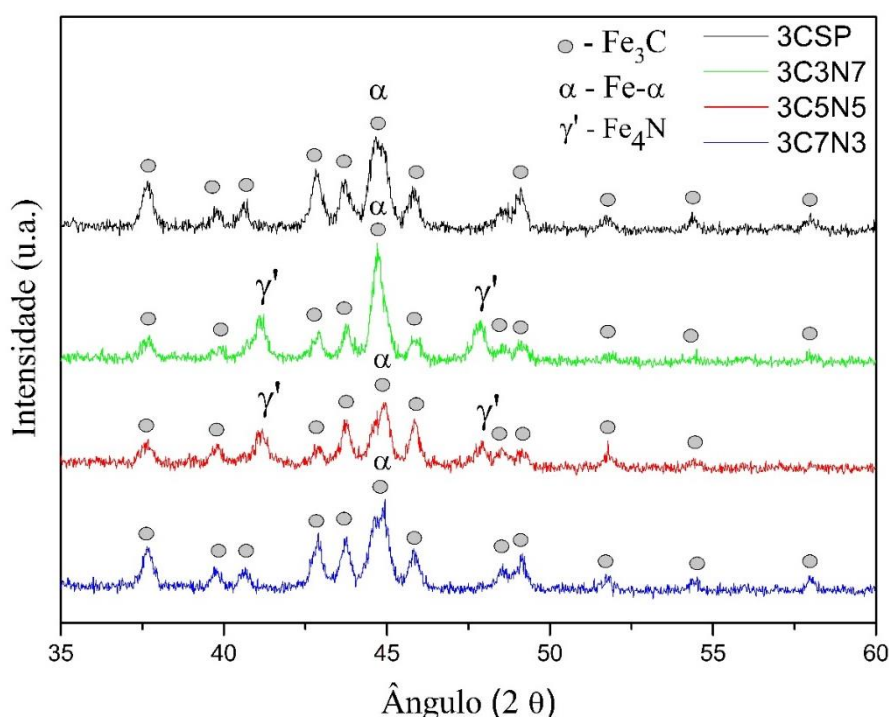
Fonte: Autoria própria.

Em todas as amostras verifica-se a presença de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , evidenciando a formação da camada de cementação sobre a superfície, fato observado pelos trabalhos de [LAMIM, 2; DAMIN, 3; MELLO, 4]. Além disso houve também a identificação da fase

$\alpha$ -Fe, em todos os espectros, como a camada cementada e delgada, e em algumas amostras irregular, a irradiação do DRX alcançou a profundidade do substrato, também foi constatado por [LAMIM,18].

Na Figura 24 segue os espectros de Raios-X, para as todas amostras cementadas e nitretadas em comparação com a amostra sem pulso. Nas amostras C3N7 e C5N5, foram encontrados picos referentes a fase  $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N, mostrando que houve a estabilização desta fase.

No estudo de [MELLO, 4] foi evidenciado a formação dessa fase para um tratamento de cementação pulsado com nitrogênio, isso corrobora a ocorrência de nitretação junto ao processo de cementação. Devido à baixa concentração de nitrogênio na mistura gasosa houve apenas a formação da fase  $\gamma'$ , não sendo encontrado picos da fase  $\epsilon$  [16]. Para a amostra C7N3, houve apenas a identificação da formação de Fe<sub>3</sub>C, como o tempo de nitretação foi muito reduzido em comparação a cementação, não houve a precipitação de nitretos na superfície.



**Figura 24 - DRX das amostras cementadas com pulsos de nitrogênio por 3 horas em comparação com a amostra sem pulso.**

Fonte: Autoria própria.



## 5 CONCLUSÕES

Considerando que o objetivo geral deste trabalho era evitar a formação de grafite na superfície das amostras durante o tratamento de cementação a plasma e assim aumentar a eficiência deste processo, pode-se concluir que:

- A etapa de limpeza durante os ciclos de cementação mostrou-se eficiente para diminuir a formação de grafite na superfície das amostras.
- Os processos com pulso de gases tiveram maior uniformidade de camada cementada em relação ao processo contínuo, além de economizar o gás cementante (metano) durante todo o processo.
- Nos tratamentos realizados por 9 horas, pulsos de 7 minutos de cementação e 3 minutos de limpeza tem uma boa eficiência na remoção de grafite durante as 3 primeiras horas de tratamento, após esse tempo não apresenta melhora até completar as 9 horas de tratamento.
- O tempo de pulso dos gases de limpeza influencia no acúmulo de grafite na câmara de plasma após o término do tratamento, onde para maiores tempos de pulso tem-se um menor acúmulo de grafite.
- Para os processos apenas cementados, com a elevação do tempo de pulso (3, 5 e 7 minutos) cementante obtêm-se um aumento nas espessuras e uniformidade da camada cementada. Entretanto, para os processos cementados e nitretados não foi observado esse comportamento.
- O tempo de pulso do nitrogênio é um fator determinante para obtenção de zona de difusão no substrato, além da precipitação de nitretos junto à camada cementada.
- Os ciclos realizados com 5 min de cementação e 5 minutos de limpeza, seja com ou sem nitrogênio, apresentaram a melhor uniformidade de camada.
- Para o processo de 9 horas foi obtido uma espessura de camada cementada aproximadamente 45% maior que para o processo de 3 horas.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Variar o tempo de patamar de cementação para ver o tamanho de camada;
- Realizar a cementação pulsada em superfície encruada, pois, o encruamento pode aumentar a difusão de carbono pelo substrato;
- Usar um reator com aquecimento auxiliar para um melhor controle da manutenção da temperatura durante o processo;
- Fazer Nano Dureza de perfil para melhor avaliação da dureza de camada visto que o substrato é muito dúctil.

## 7 REFERÊNCIAS

- 1 EDENHOFER, B. U., GRAFEN, W. Plasma-carburising a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**. Germany, v. 142, p. 225–234, 2001.
- 2 LAMIM, T.S. BERNARDELLI, E. A. BINDER, C. KLEIN, A. N. MALISKA, A. M. Plasma Carburizing of Sintered Pure Iron at Low Temperature. **Materials Research**. v. 18(2), p. 320-327, 2015.
- 3 DAMIN, Keli V., S. **Tratamento Termoquímicos Sequenciais por Plasma do aço AISI 1005**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- 4 MELLO, C.H. **Estudo da concentração de metano na atmosfera de tratamento de cementação à plasma em baixa temperatura de ferro puro sinterizado**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Curso Superior em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- 5 ARAÚJO, Valdir B. **Estudo das potencialidades do processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- 6 COSTA E SILVA, André L.; MEI, Paulo R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2006.
- 7 CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 6. ed. São Paulo: A. B. de Metais, 1988.
- 8 A. S. M. International, ASM METALS HANDBOOK Volume: 4 Heat Treating, 1999.
- 9 OKUMIYA, M. TSUNEKAWA, Y. MATSUMOTO, T. TANAKA, K. NAGAI, T. Carbon content control in plasma carburizing using process parameter and probe methods. v. 175, p. 1171–1174, 2003.

- 10 JACOBS, M. H. The mechanism and kinetics of carbon transport into iron and steel during plasma carburizing. **6th International Plasma Chemistry Society**. Montreal, p. 737–742, 1983.
- 11 RIE, K.T. MENTHE, E. WAHLE, J. Optimization and control of a plasma carburizing process by means of optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**. Germany, v. 98, p. 1192-1198, 1998.
- 12 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.
- 13 STAINES, A. M.; BELL, T.; BERGMANN, H. W. Carbon mass transfer effects during plasma carburizing. In: Heat Treatment '84. **The Metals Society**. London, p 48.1-48.9, 1984.
- 14 BAEK, J. M. U. CHO, Y. R. KIM, D. J. LEE, K. H. Plasma carburizing process for the low distortion of automobile gears. **Surface and Coatings Technology**. South Korea, v. 131, p. 568–573, 2000.
- 15 GRÄFEN, W; EDENHOFER, B. New developments in thermochemical diffusion processes. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p. 1830-1836, 2005.
- 16 A. S. M. International, ASM METALS HANDBOOK Volume: 4 Heat Treating. 1991.
- 17 SCHEUER, Cristiano J. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- 18 LAMIM, Thiago S. **Cementação e Nitretação-Cementação a Plasma em Baixa Temperatura em Ferro Puro Sinterizado**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- 19 JÚNIOR, Clodomiro A. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Editora UFRN, Natal, 2001.
- 20 MITTEMEIJER, E. J. Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing. **ASM International**. Stuttgart, v.4. 2013.

- 21 SHIOGA, P. H. T. **Efeito de condições de nitretação na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono.** 2013. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- 22 BENDO, Tatiana. **Caracterização estrutural e microestrutural de camadas obtidas em ferro puro sinterizado, enriquecido superficialmente e nitretado por plasma.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- 23 SKONIESKI, A. F. O. Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.** v27, p. 175–182, 2008.
- 24 BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. *Vacuum*, v. 59, p. 14–23, 2000.
- 25 BERNARDELLI, Euclides A. **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável 15-5 ph.** 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.