

Tratamentos termoquímicos

Cementação

Profa Dra Lauralice Canale

Tratamentos Termoquímicos

- Os tratamentos termoquímicos promovem um endurecimento superficial pela modificação da composição química e microestrutura em regiões superficiais.
- Seu objetivo é o aumento de dureza e resistência ao desgaste de uma camada superficial, mantendo-se a microestrutura do núcleo dúctil e tenaz.
- Os tratamentos termoquímicos mais importantes industrialmente são:
 - ✓ Cementação
 - ✓ Nitretação
 - ✓ Carbonitretação
 - ✓ Cianetação
 - ✓ Boretação

Tratamentos Termoquímicos

- Coeficiente de Difusão

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

D – coeficiente de difusão

*D*₀ – constante característica

*Q*_d – energia de ativação para a difusão

R – constante dos gases = 1,987 cal/mol.K

- ↑ T → melhora a difusão



Energia de ativação é a energia requerida para mover o átomo.

O átomo que se difunde precisa passar na vizinhança de outros átomos para alcançar um novo sítio.

Com isso energia deve ser suprida para forçar o átomo ir para nova posição (vacância ou interstício).

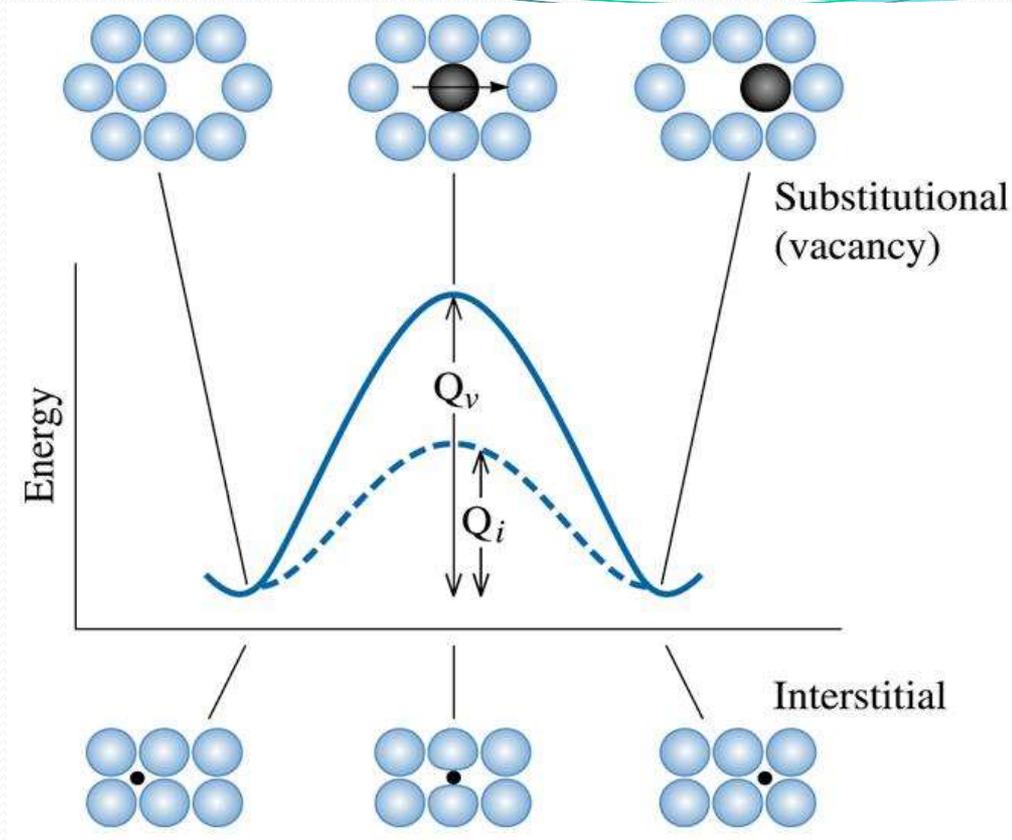


Quando o átomo está relativamente estável, ele está numa energia baixa.

Para forçá-lo a se mover para uma nova localização é necessário vencer uma barreira de energia.

Essa barreira de energia é chamada de “Energia de Ativação”.

O calor fornece ao átomo esta energia.



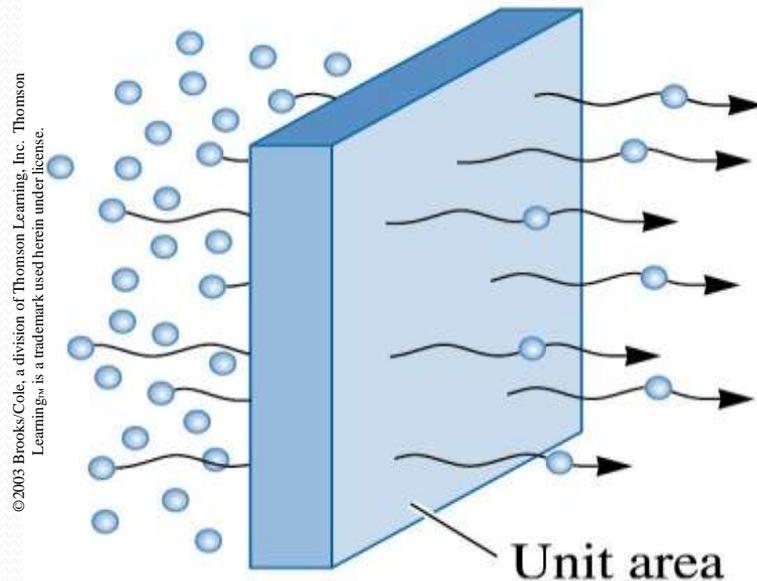
Átomos substitucionais exigem maior energia do que os intersticiais.

OS VALORES DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DEPENDEM DE MUITAS VARIÁVEIS, DAS QUAIS AS SEGUINTE SÃO IMPORTANTES:

- 1. O tipo de mecanismo de difusão
- 2. A temperatura onde a difusão tem lugar
- 3. O tipo de estrutura cristalina do solvente
- 4. O tipo de defeitos cristalinos presentes
- 5. A concentração do tipo do elemento a difundir

TABLE 5-1 ■ *Diffusion data for selected materials*

Diffusion Couple	Q (cal/mol)	D_0 (cm²/s)
Interstitial diffusion:		
C in FCC iron	32,900	0.23
C in BCC iron	20,900	0.011
N in FCC iron	34,600	0.0034
N in BCC iron	18,300	0.0047
H in FCC iron	10,300	0.0063
H in BCC iron	3,600	0.0012



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

The flux during diffusion is defined as the number of atoms passing through a plane of unit area per unit time

DIFUSÃO

- Máxima Solubilidade na Austenita



N	→	2,8% a 650°C
C	→	2,11% a 1148°C
B	→	0,1% a 1149°C

Por meio das Leis de Difusão obtêm-se uma equação que descreve o perfil de distribuição do soluto em uma matriz qualquer.

Processo de Difusão

- 2ª Lei de Fick

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

- Coeficiente de Difusão

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

Esta lei estabelece que a velocidade de variação da composição é igual ao produto do coeficiente de difusão pela taxa de variação do gradiente de concentração.



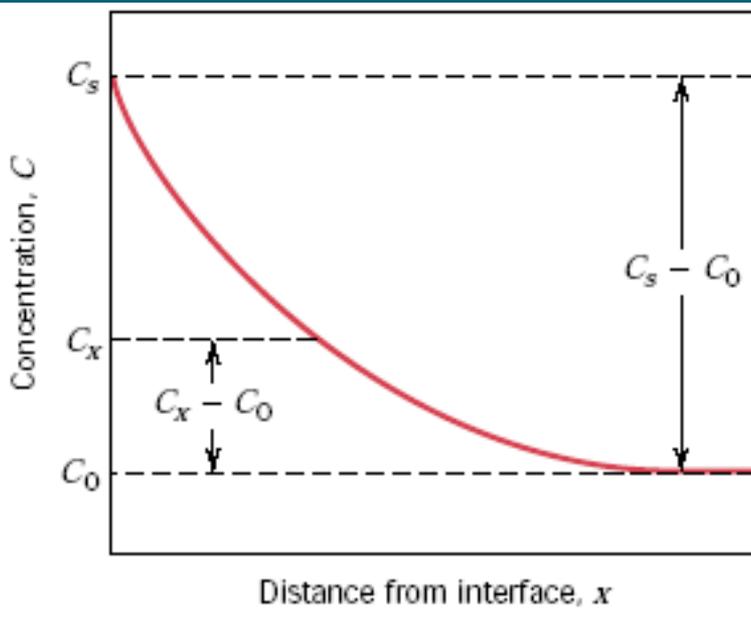
A solução particular desta equação, referente ao caso da difusão de um gás num sólido, é da maior importância em alguns processos de difusão relevantes em engenharia, inclusive em alguns problemas práticos relacionados às aplicações industriais da difusão.

UMA solução da segunda lei

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

- Sólido semi-infinito de superfície plana
- $C = C_0$ para qualquer x quando $t = 0$
- Para $t > 0$, $C = C_s$ para $x = 0$ e $C = C_0$ para $x = \text{infinito}$

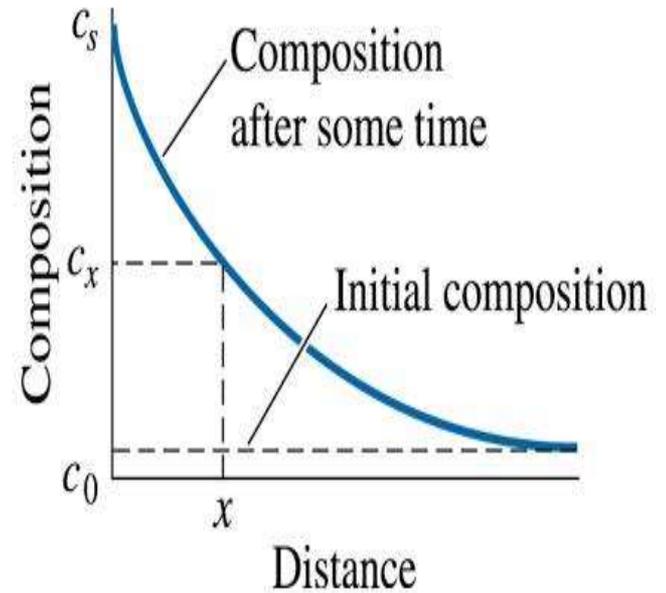
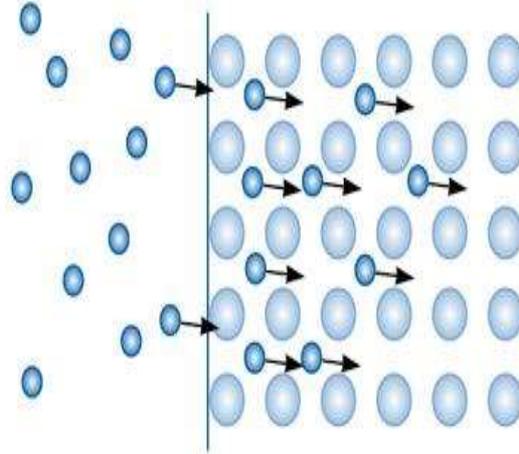
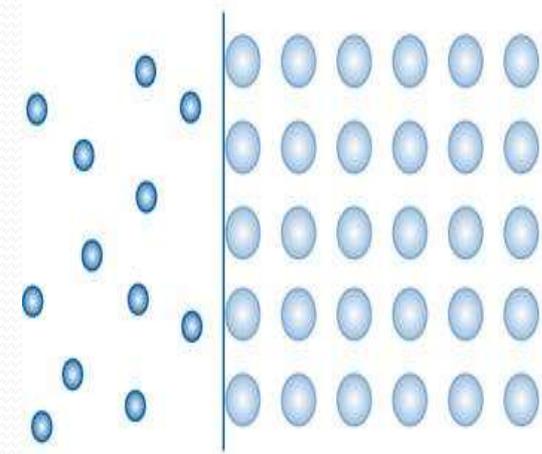
UMA solução da segunda lei



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

Função erro de GAUSS

- Sólido semi-infinito de superfície plana
- $C = C_0$ para qualquer x quando $t = 0$
- Para $t > 0$, $C = C_s$ para $x = 0$ e $C = C_0$ para $x = \text{infinito}$



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Diffusion of atoms into the surface of a material illustrating the use of Fick's second law

Equações utilizadas no cálculo do tempo de cementação

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

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

$$D_0 = 0.23 \text{ cm}^2/\text{s} \quad Q = 32.90 \text{ cal/mol} \quad R = 1.987 \text{ Kcal/mol}$$

T (graus K)

Função erro

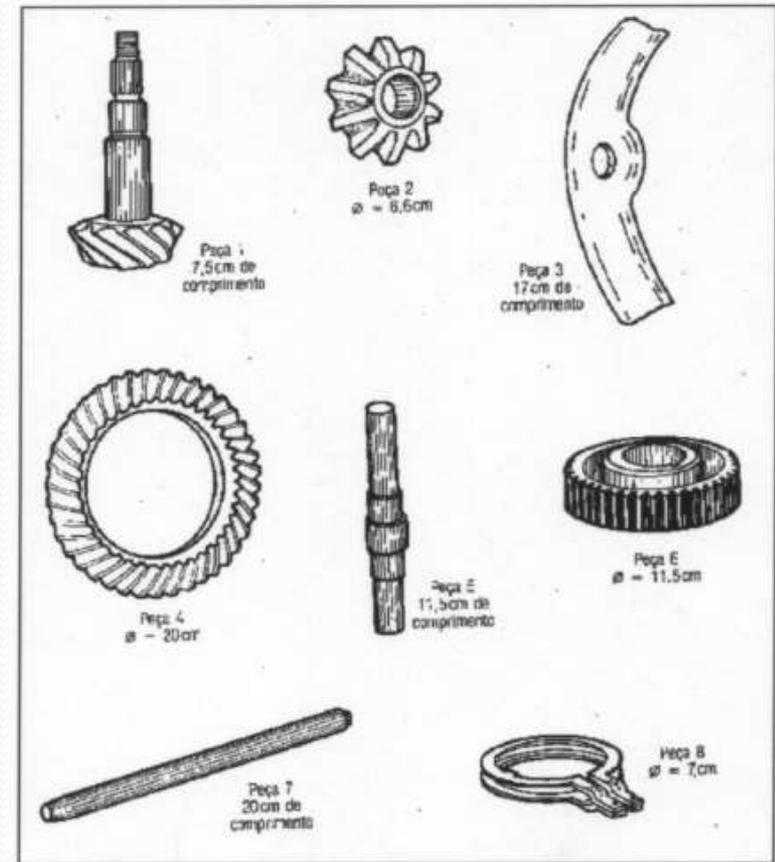
TABLE 5-3 ■ *Error function values for Fick's second law*

Argument of the error function $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	Value of the error function $\text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953

Note that error function values are available on many software packages found on personal computers.

Cementação

- Consiste na difusão de carbono para a superfície do componente, aquecido em temperaturas suficientes para produzir a microestrutura austenítica. A austenita é posteriormente convertida em martensita por meio de têmpera e subsequente revenimento.
- A cementação é realizada somente em aços ao carbono e aços baixa-liga com teores de carbono inferiores a 0,25%.
- O conteúdo na superfície fica próximo do eutetóide (0,8%C)

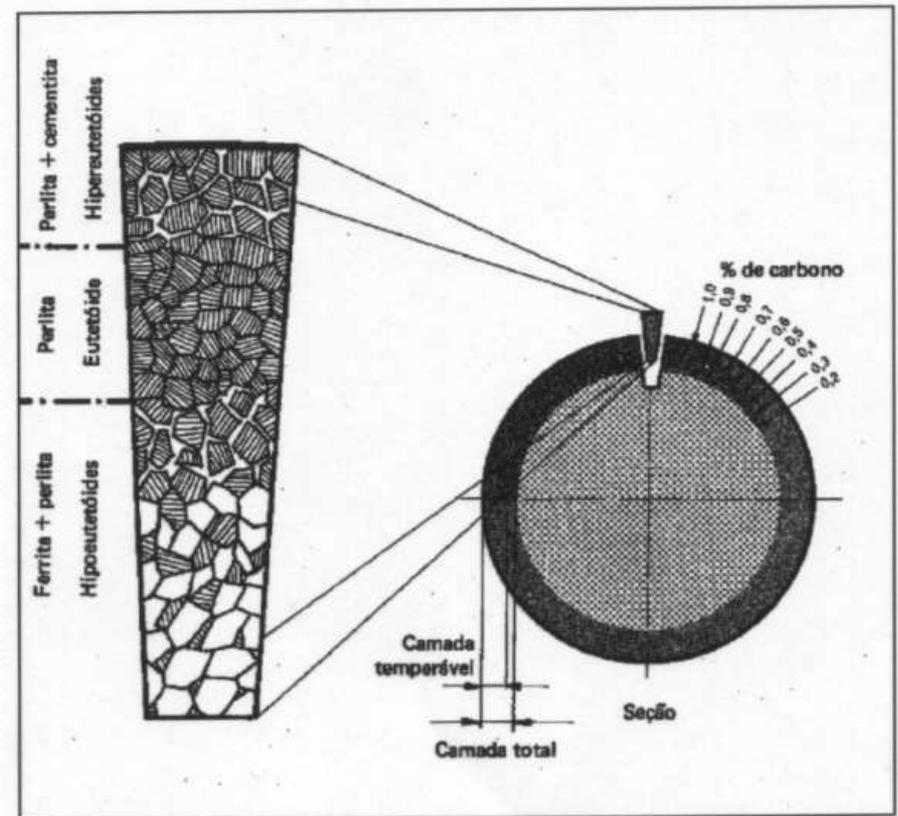


PEÇAS CEMENTADAS

Cementação

A profundidade da camada cementada depende:

- Do tempo
- Da temperatura
- Da concentração de Carbono inicial no aço (Quanto menor o teor de carbono mais fácil a cementação)
- Natureza do gás de cementação ou do agente carbonetante
- Velocidade do fluxo do gás (se for o caso)



CAMADA CEMENTADA

Cementação

A cementação pode ser realizada por quatro processos

- Por via gasosa
- Por via líquida
- Por via sólida
- Por plasma

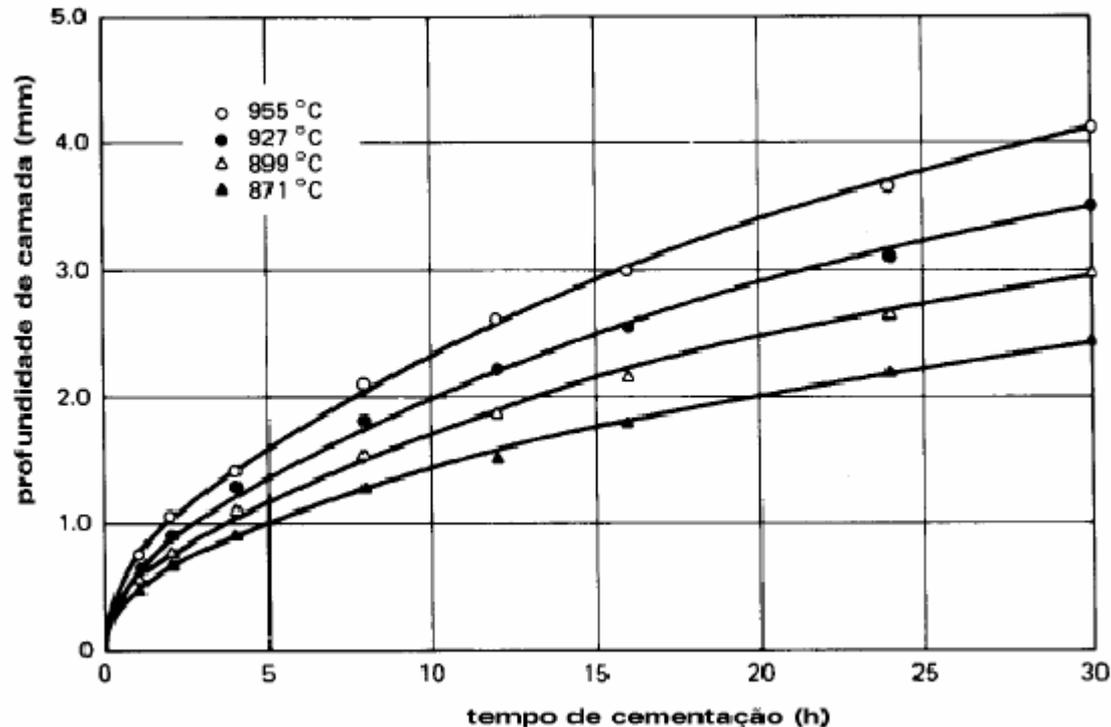
Cementação por Via Gasosa

- É o mais importante processo de cementação industrial.
- O aporte de carbono é fornecido pela atmosfera gasosa do forno, que inclui hidrocarbonetos, como o metano, propano e butano ou hidrocarbonetos líquidos vaporizados.
- A atividade de carbono é controlada de modo a produzir camadas superficiais com teores de carbono entre 0,8 e 1,0% de C
- As variáveis mais importantes do processo são a temperatura, o tempo e a composição da atmosfera.
- Outras variáveis incluem o grau de circulação da atmosfera no interior do forno e o teor de elementos de liga presentes no aço.

Cementação por Via Gasosa

- O coeficiente de difusão do carbono na austenita determina o tempo necessário para a obtenção de uma determinada profundidade de camada e depende fortemente da temperatura

Profundidades de camada cementadas obtidas em quatro temperaturas

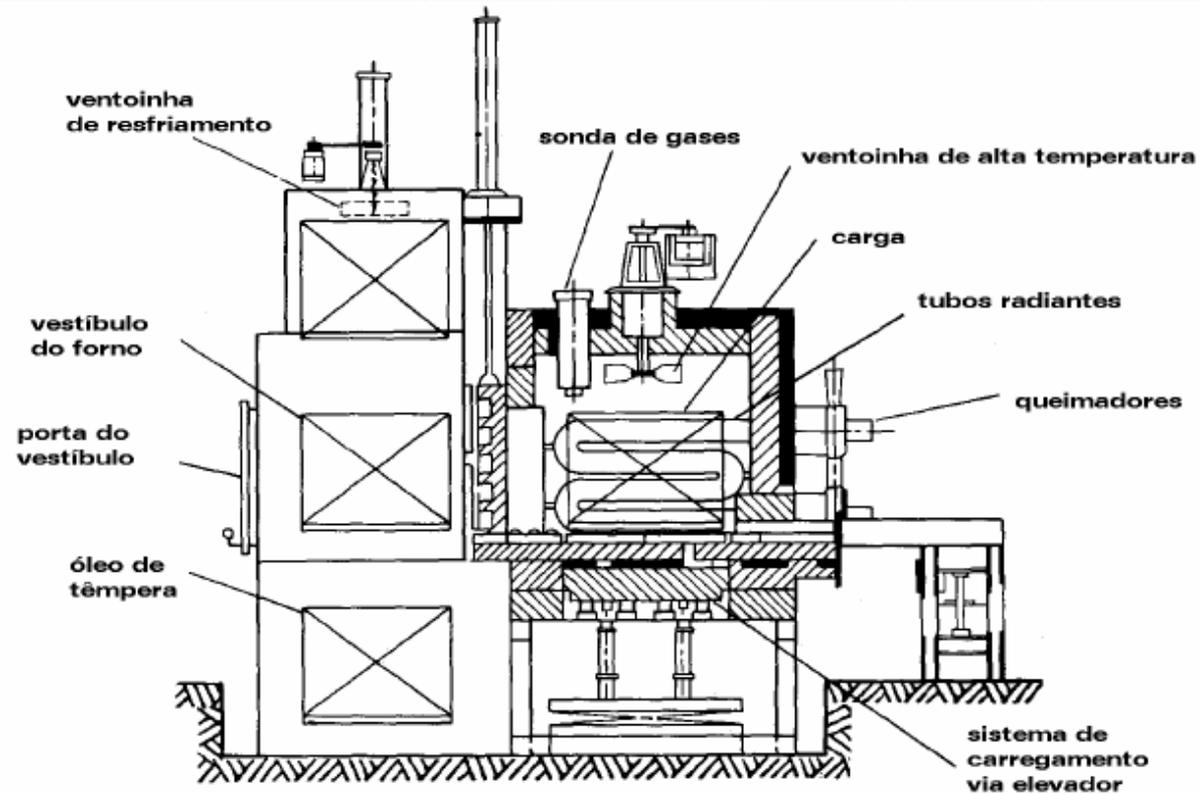


Cementação por via Gasosa - Vantagens

- mistura carbonetante permanece estável durante toda a cementação
- possibilita um melhor controle do teor de carbono e consequentemente da camada cementada
- facilita a cementação de peças delicadas
- permite a têmpera direta após a cementação (sem contato com o ar e sem reaquecimento)
- o processo é limpo (não precisa de limpeza posterior)
- a penetração do Carbono é rápida

Cementação por via Gasosa - Desvantagens

- A temperatura e a mistura carbonetante necessitam rígido controle durante o processo
- As instalações são complexas e dispendiosas
- As reações são complexas.



Cementação por via líquida

- As camadas cementadas pelo meio líquido são similares às obtidas com o meio gasoso, entretanto, os ciclos são mais curtos devido ao período de aquecimento ser mais rápido.
- Os banhos de sal apresentam coeficientes de transferência de calor muito elevados por apresentarem, simultaneamente, condução, convecção e radiação e são divididos em duas categorias:

Cementação por via líquida

- **Banhos de baixa temperatura** – operam em temperaturas entre 845 e 900°C e são indicados para camadas com profundidades entre 0,13 a 0,25 mm.
- **Banhos de alta temperatura** - operam em temperaturas entre 900°C e 955°C. São indicados para profundidades de camada entre 0,5 mm e 3,0 mm, entretanto, sua principal característica é o rápido desenvolvimento de camadas entre 1 e 2 mm

Cementação por via líquida - banhos

Composição dos banhos empregados em cementação líquida:

Constituinte	Composição dos banhos [%]	
	Banhos de baixa temperatura (entre 845°C e 900°C)	Banhos de alta temperatura (entre 900°C e 955°C)
Cianeto de sódio (NaCN)	10 a 23	6 a 16
Cloreto de bário (BaCl)	-	30 -55
Outros sais alcalinos terrosos (Cloreto de cálcio e estrôncio)	0 a 10	0 a 10
Cloreto de potássio (KCl)	0 a 25	0 a 20
Cloreto de sódio (NaCl)	20 a 40	0 a 20
Carbonato de sódio (NaCO ₃)	30 máx.	30 máx.
Aceleradores que não contenham metais alcalinos terrosos (dióxido de manganês, óxido de boro fluoreto de sódio e pirofosfato de sódio)	0 a 5	0 a 2
Cianato de sódio	1,0 máx.	0,5 máx.
Densidade do sal fundido	1,76 g/cm ³ a 900°C	2,0 g/cm ³ a 925°C

Cementação por via líquida - Vantagens

- melhora o controle da camada cementada
- a camada cementada é mais homogênea
- facilita a operação
- aumenta a velocidade do processo
- dá proteção quanto à oxidação e descarbonetação
- facilidade de manuseio das peças (uso de ganchos, ou cestas)

Cementação por via líquida - cuidados

- não deixar faltar cobertura de grafite no banho
- a exaustão dos fornos deve ser permanente, pois os gases desprendidos são tóxicos, os sais são venenosos e em contato com ácidos desprendem ácido cianídrico
- as peças devem ser introduzidas no banho secas e limpas.
- neutralização dos banhos via processamento químico após um determinado período de operação

Cementação por via sólida

- Neste processo, as peças de aço são colocadas em caixas metálicas (aço-liga resistente ao calor), ficando separadas umas das outras pelo cementante.
- As misturas cementantes ou preparados para cementação são compostos por: carvão vegetal e carbonatos como substâncias ativadoras (carbonato de bário, carbonato de cálcio, carbonato de potássio e carbonato de sódio).
- Temperaturas do processo entre 850 e 950°C

Cementação por via sólida

- Mecanismo da cementação sólida

1) $C + O_2 \xrightarrow{\leftarrow} CO_2$ (850-950 °C) O Carbono combina com o oxigênio do ar.

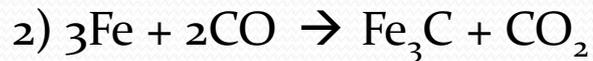
2) $CO_2 + C \xrightarrow{\leftarrow} 2CO$. O CO_2 reage com o carvão incandescente.

3) $3Fe + 2CO \xrightarrow{\leftarrow} Fe_3C + CO_2$

4) O CO_2 reage com o carvão incandescente e assim por diante.

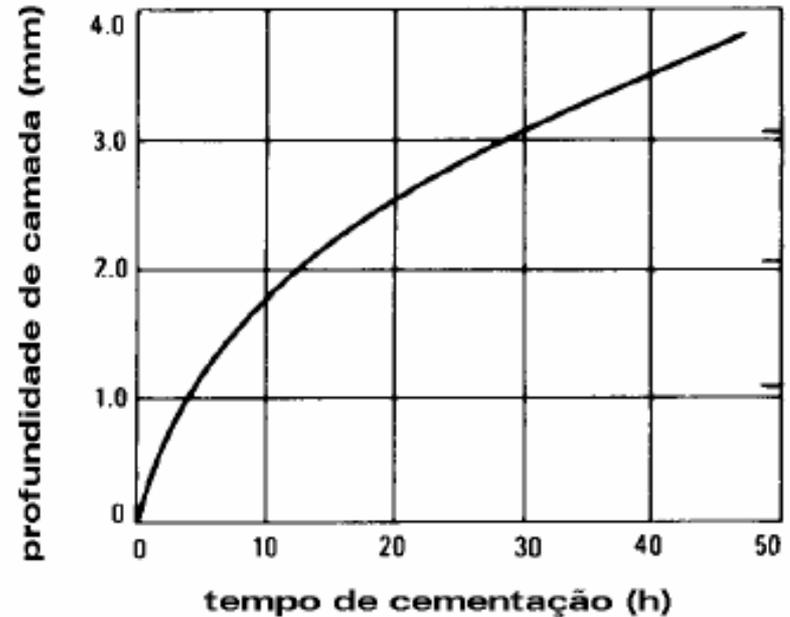
Cementação por via sólida - considerações

- O carbonato de bário é o principal ativador contribuindo para formação de CO



- A temperatura de operação é na faixa de 815°C a 925°C
- A profundidade da camada é dependente do tempo de cementação

Efeito do tempo na profundidade de camada cementada (cementação sólida) a 925°C



Cementação por via sólida - Vantagens

- Possibilidade de ser realizada em uma grande variedade de fornos;
- É mais adequado para peças que são resfriadas lentamente a partir da temperatura de cementação
- O processo oferece uma série de técnicas de isolamento de componentes submetidos à cementação seletiva.

Cementação por via sólida - Desvantagens

- É um processo mais lento que os processos de cementação líquida e gasosa;
- Não é adequada para a realização de têmpera diretamente da temperatura de cementação;
- Não é adequada para componentes com camadas finas e/ou com tolerâncias estreitas
- Exige um maior trabalho manual para montagem e desmontagem do aparato.

Cementação por plasma

- O plasma é criado por ionização do gás (metano) a baixa pressão. O carbono iônico é transferido para a superfície da peça.
- As vantagens da cementação por plasma são:
 - Tempos de processo menores (~30 % do à gás)
 - A peça não sofre oxidação, já que o processo é feito sob vácuo
 - Fácil automatização
 - Produz peças de alta qualidade.

Tratamentos Térmicos após Cementação

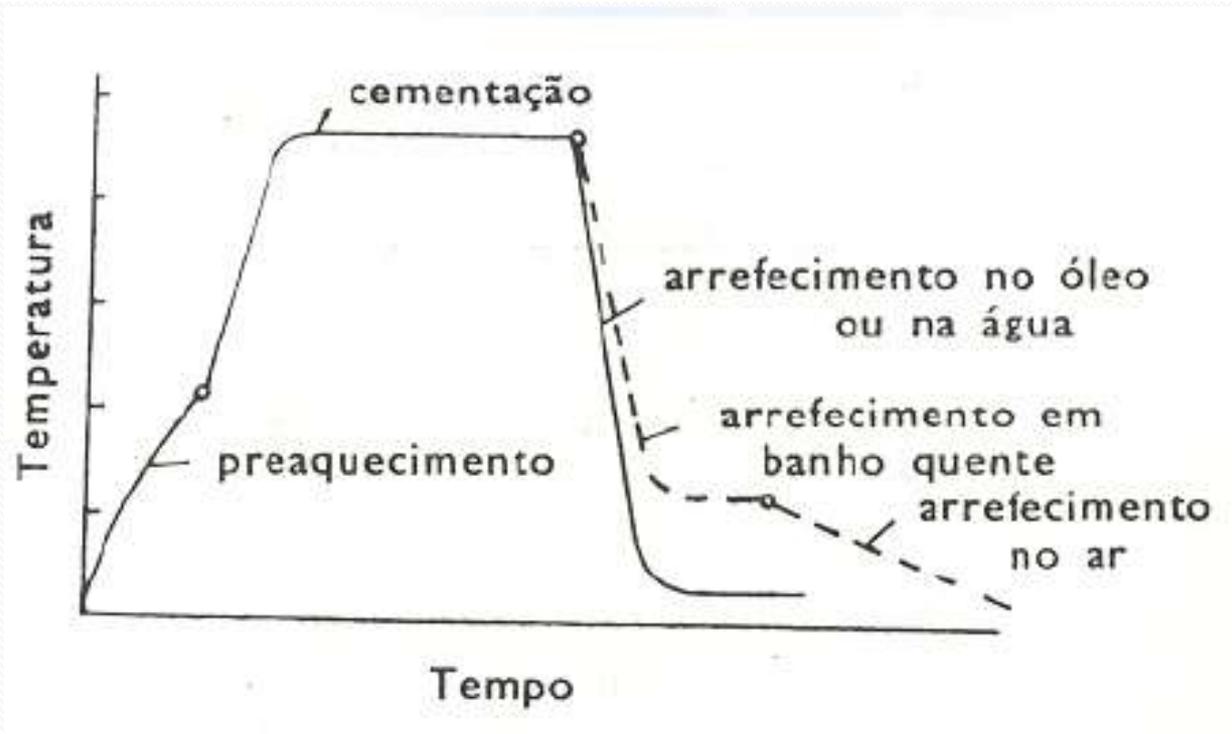
- O Tratamento Térmico para endurecimento deve levar em conta o aço e as especificações da peça.
 - ✓ Não esquecer que a peça tem duas composições distintas: um núcleo com baixo teor de Carbono ($<0,8$) e uma superfície com teor de carbono acima do eutetóide ($>0,8$).



Portanto, tem 2 temperaturas críticas: A_1 (camada cementada) e A_3 (núcleo da peça).

Têmpera direta simples

- Resfriamento lento da cementação e têmpera convencional entre 750 e 850°C

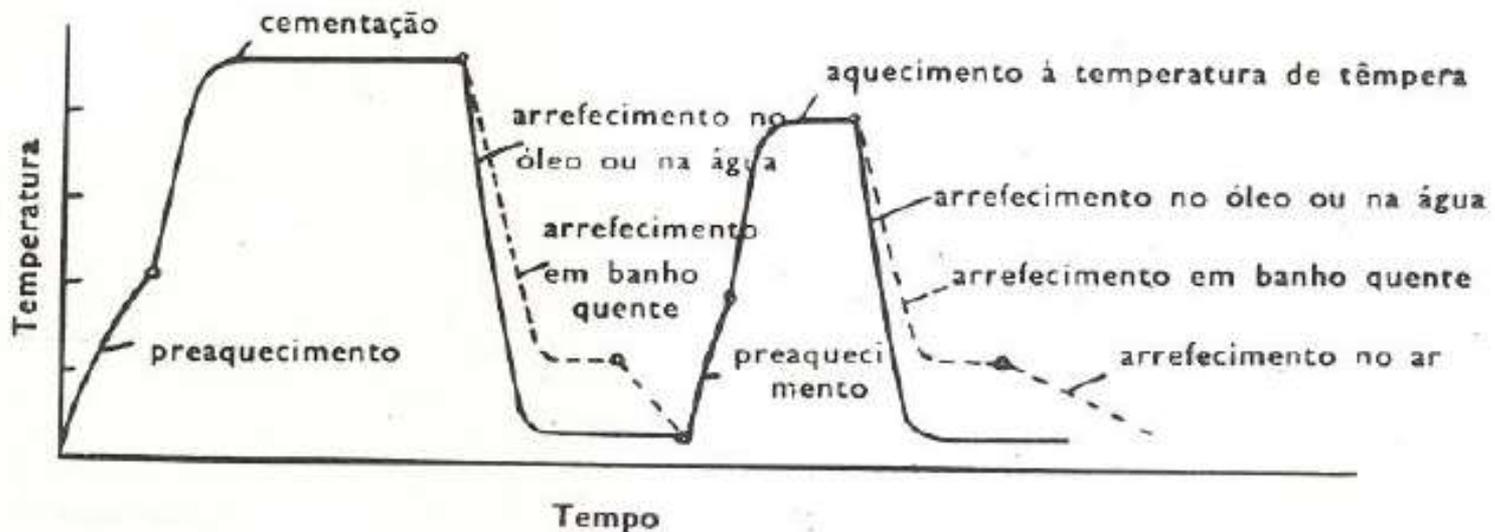


Têmpera direta simples - Considerações

- É o procedimento de têmpera após cementação mais empregado.
- A temperatura de austenitização para a têmpera fica entre 750 e 850°C e produz uma microestrutura de martensita na superfície (0,8%C) e martensita e ferrita no núcleo (0,2%C).
- Pode reter austenita na camada cementada facilitando a fragilização da peça e comprometendo a dureza

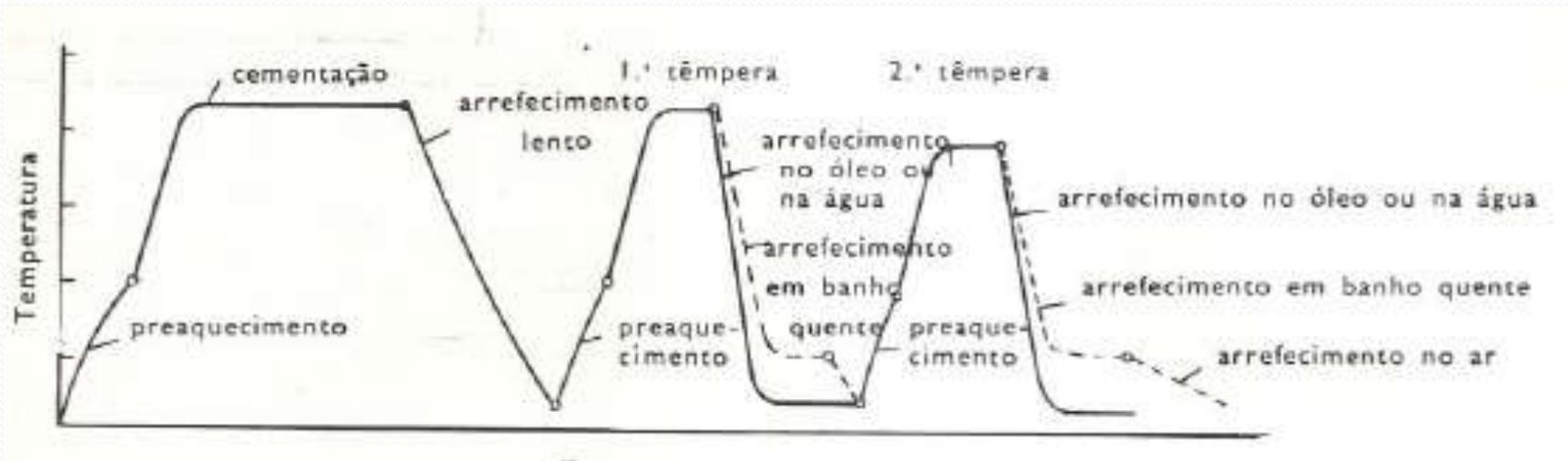
Têmpera direta dupla

- É uma segunda têmpera, realizada depois da direta. Parte de uma temperatura logo acima da linha A_1
- As vantagens são :
 - ✓ reduz a retenção da austenita e diminui a dureza do núcleo
 - ✓ elimina a fragilização da peça
 - ✓ produz granulação + fina



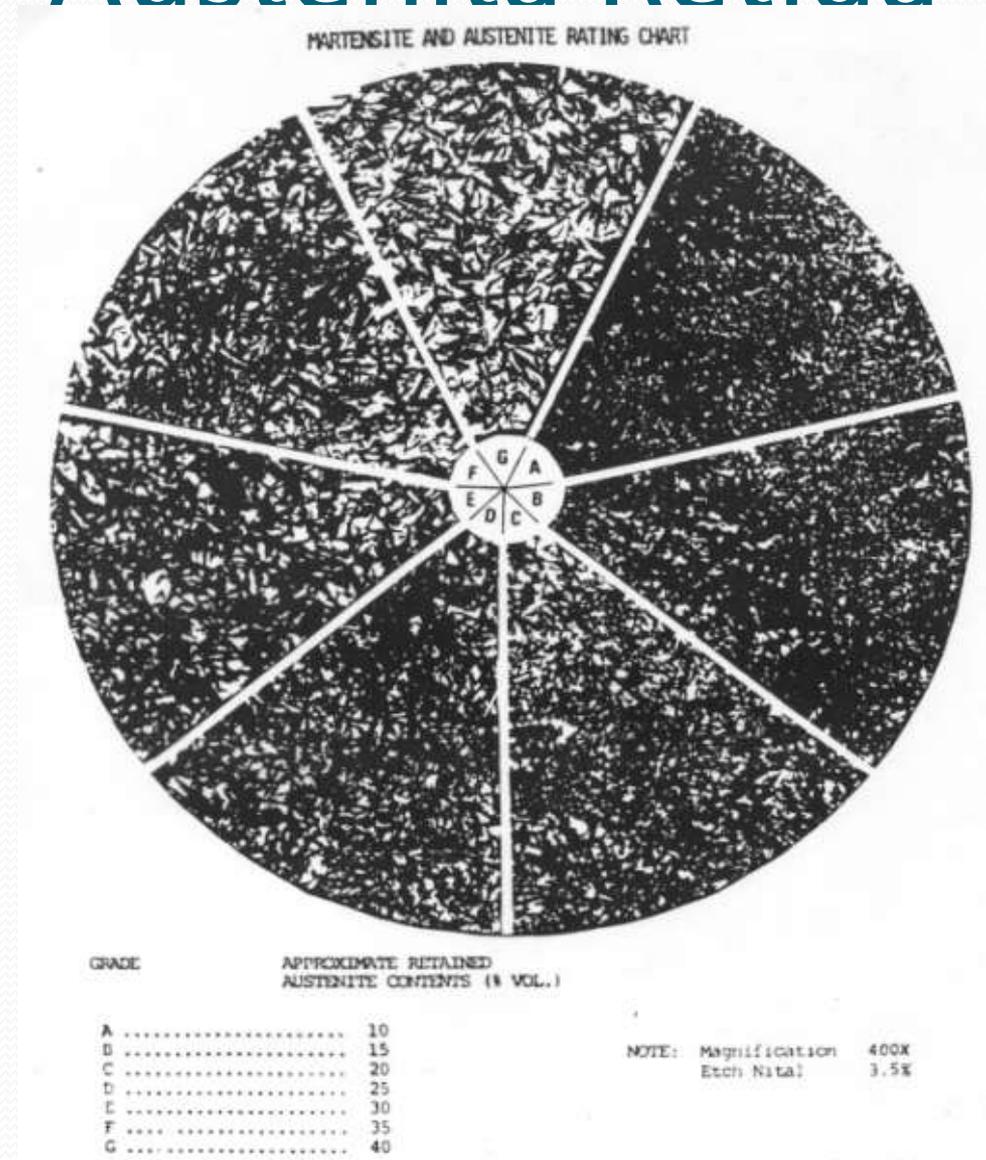
Têmpera Indireta Dupla

- Consiste no resfriamento da peça ao ar calmo. A seguir a peça é reaquecida acima das linhas A_3 e A_{cm} e retemperadas.
- É indicado para aços de granulação grosseira. A camada superficial fica dura e o núcleo mole. Há um refino do grão e diminui a austenita residual.



Cementação – Austenita Retida

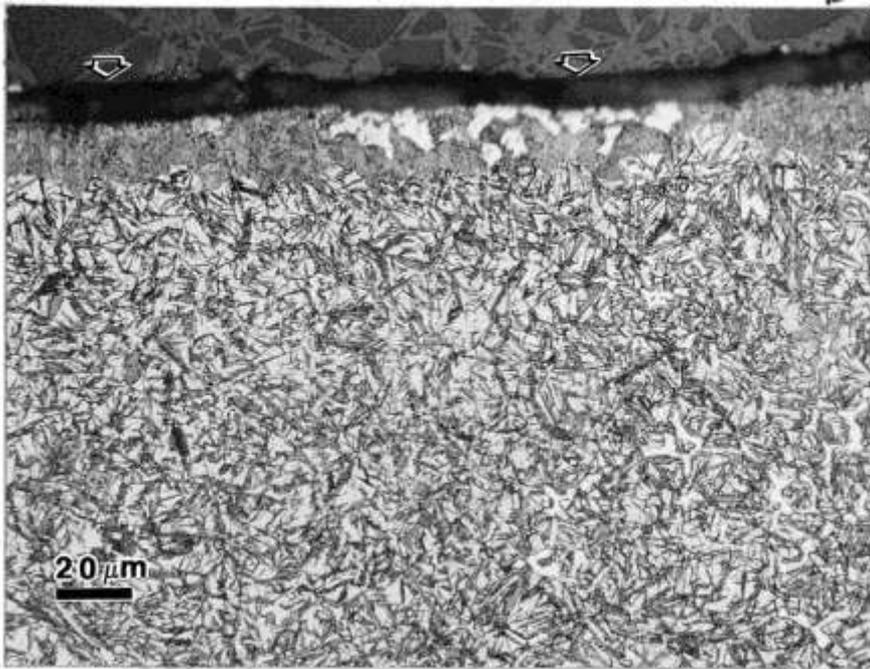
- Com a adição de carbono à superfície a região fica suscetível à formação de austenita retida.
- O grau de austenita retida pode ser verificado microscopicamente e comparado à figura ao lado

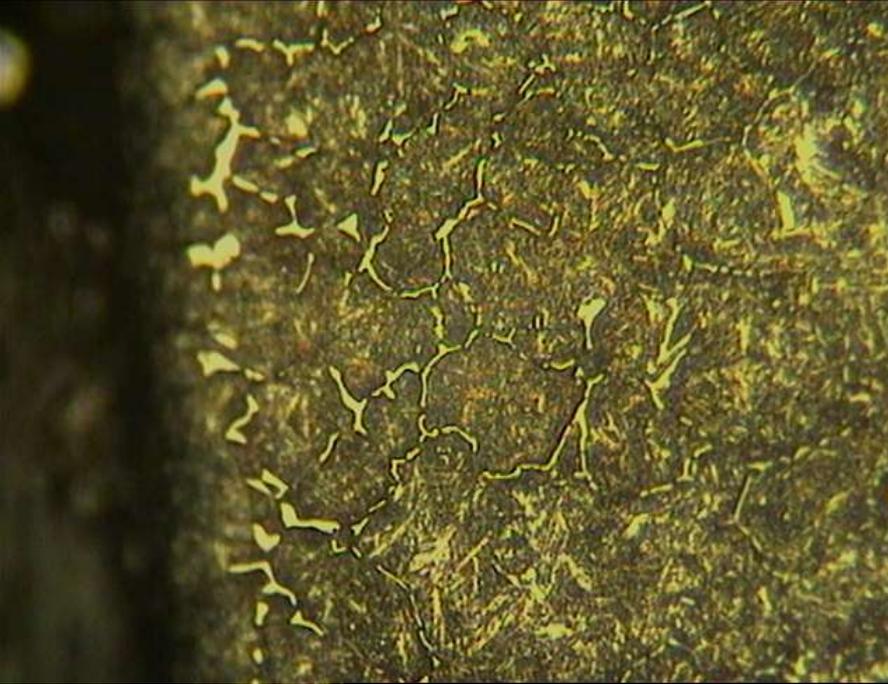


Cementação -D defeitos

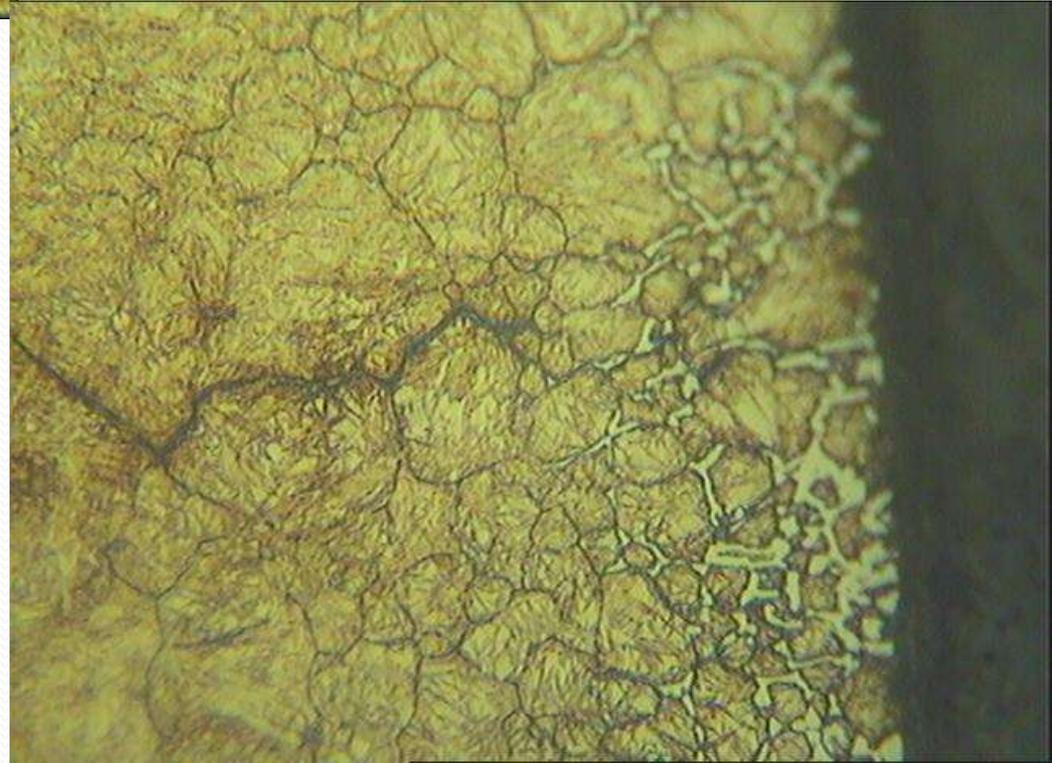
- Destacamento da camada: difusão C
 - ✓ Temperatura
 - ✓ Elemento de liga: Mn
- Fragilidade da superfície: Fe_3C
- Pontos Moles: óxidos
- Oxidação intergranular: processo
- Defeitos têmpera: trincas/distorção
- Proteção de zonas que não se deseja endurecer

Fig. 5A is the surface of the poorly carburized 8620 mold showing **decarburization** at the surface (note patches of ferrite and pearlite); below this zone is where the grain boundary carbides are seen, mag. Bar is 20 μm (500x);





Carbide network material - 20 MnCr5
processed in a pit type gas
carburizing furnace .
Etchant - picral
Case depth 1.2 mm



Etchant Nital

Mag

200x

Martensite matrix with coarse
carbide network. **Quench crack**
seen along the grain boundary



Unetched

Mag. 200 X

Grain boundary oxidation to a depth of 30 microns

Material 20 MnCr5

Problema - Exemplo

Considere uma liga que contenha inicialmente uma concentração uniforme de carbono de 0,25%p e que deva ser tratada a uma temperatura de 950 °C (1750 °F). Se a concentração de carbono na superfície for repentinamente elevada e mantida em 1,20%p, quanto tempo será necessário para se atingir um teor de carbono de 0,80%p em uma posição localizada 0,5mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão para o carbono no ferro a essa temperatura é de $1,6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$. Suponha que a peça de aço seja semi-infinita.

Equações utilizadas no cálculo do tempo de cementação

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

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

$$D_0 = 0.23 \text{ cm}^2/\text{s} \quad Q = 32.90 \text{ cal/mol} \quad R = 1.987 \text{ Kcal/mol}$$

T (graus K)

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0.00	0.00000	0.26	0.2869	0.52	0.5379	0.78	0.7300
0.01	0.01128	0.27	0.2934	0.53	0.5465	0.79	0.7361
0.02	0.02256	0.28	0.3079	0.54	0.5549	0.80	0.7421
0.03	0.03384	0.29	0.3183	0.55	0.5633	0.81	0.7480
0.04	0.04511	0.30	0.3286	0.56	0.5716	0.82	0.7538
0.05	0.05637	0.31	0.3389	0.57	0.5798	0.83	0.7595
0.06	0.06762	0.32	0.3491	0.58	0.5879	0.84	0.7651
0.07	0.07886	0.33	0.3593	0.59	0.5959	0.85	0.7707
0.08	0.09008	0.34	0.3694	0.60	0.6039	0.86	0.7761
0.09	0.1013	0.35	0.3794	0.61	0.6117	0.87	0.7814
0.10	0.1125	0.36	0.3893	0.62	0.6194	0.88	0.7867
0.11	0.1236	0.37	0.3992	0.63	0.6270	0.89	0.7918
0.12	0.1348	0.38	0.4090	0.64	0.6346	0.90	0.7969
0.13	0.1459	0.39	0.4187	0.65	0.6420	0.91	0.8019
0.14	0.1569	0.40	0.4284	0.66	0.6494	0.92	0.8068
0.15	0.1680	0.41	0.4380	0.67	0.6566	0.93	0.8116
0.16	0.1790	0.42	0.4475	0.68	0.6638	0.94	0.8163
0.17	0.1900	0.43	0.4569	0.69	0.6708	0.95	0.8209
0.18	0.2009	0.44	0.4662	0.70	0.6778	0.96	0.8254
0.19	0.2118	0.45	0.4755	0.71	0.6847	0.97	0.8299
0.20	0.2227	0.46	0.4847	0.72	0.6914	0.98	0.8342
0.21	0.2335	0.47	0.4937	0.73	0.6981	0.99	0.8385
0.22	0.2443	0.48	0.5027	0.74	0.7047	1.00	0.8427
0.23	0.2550	0.49	0.5117	0.75	0.7112	1.10	0.8802
0.24	0.2657	0.50	0.5205	0.76	0.7175	1.20	0.9103
0.25	0.2763	0.51	0.5292	0.77	0.7238	1.50	0.9661

Problema - Exemplo

Carbonetação

Considere uma liga que contenha inicialmente uma concentração uniforme de carbono de 0,25%p e que deva ser tratada a uma temperatura de 950 °C (1750 °F). Se a concentração de carbono na superfície for repentinamente elevada e mantida em 1,20%p, quanto tempo será necessário para se atingir um teor de carbono de 0,80%p em uma posição localizada 0,5mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão para o carbono no ferro a essa temperatura é de $1,6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$. Suponha que a peça de aço seja semi-infinita.

z	$\text{erf}(z)$
0.35	0.3794
z	0.4210
0.40	0.4284

$$\frac{z - 0.35}{0.40 - 0.35} = \frac{0.4210 - 0.3794}{0.4284 - 0.3794}$$

$$z = 0.392$$

Problema - Exemplo

Carbonetação

Considere uma liga que contenha inicialmente uma concentração uniforme de carbono de 0,25%p e que deva ser tratada a uma temperatura de 950 °C (1750 °F). Se a concentração de carbono na superfície for repentinamente elevada e mantida em 1,20%p, quanto tempo será necessário para se atingir um teor de carbono de 0,80%p em uma posição localizada 0,5mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão para o carbono no ferro a essa temperatura é de $1,6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$. Suponha que a peça de aço seja semi-infinita.

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$

$$t = \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} \right)^2 = 25,400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$