

CEMENTAÇÃO A PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE FERRO PURO SINTERIZADO: INFLUÊNCIA DO PULSO DE METANO E NITROGÊNIO

Rafhael De Nez, rafhael.denez@gmail.com¹

Alisson Prodocimo, aprodocimo@hotmail.com¹

Thiago de Souza Lamim, thiago.lamim@labmat.ufsc.br²

Cristiano Binder, cristiano.binder@ufsc.br²

Cristiano Brunetti, cristiano.brunetti@ifpr.edu.br³

Marcio Mafra, mafra@utfpr.edu.br¹

Euclides Alexandre Bernardelli, ebernardelli@utfpr.edu.br¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Curitiba, Av. Sete de Setembro, 3165, Curitiba-PR

²Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, SN, Florianópolis-SC

³Instituto Federal do Paraná – Campus Paranaguá, Rua Antonio Carlos Rodrigues 453, Paranaguá-PR

Resumo: A cementação a plasma a baixa temperatura vem sendo realizada em aços inoxidáveis com o objetivo de melhorar as propriedades mecânica sem reduzir a resistência à corrosão. Esta técnica apresenta como característica minimizar a perda dimensional e o baixo consumo de energia. Alguns trabalhos mostraram que ocorre a formação de uma camada de cementita, após o tratamento de cementação a baixa temperatura. Entretanto, a alta concentração de carbono durante o tratamento a plasma e a baixa temperatura promovem a deposição de uma camada de carbono/fuligem na superfície das amostras, a qual pode diminuir a eficiência do tratamento de cementação. Neste trabalho foi estudada a influência do pulso de CH₄ (3, 5, 7 min) durante a cementação a plasma (2%CH₄-78%H₂-20%Ar) e pulsos de CH₄ ou N₂ durante a cementação-nitretação (2%CH₄ or 2%N₂-78%H₂-20%Ar) na formação da camada e no controle da formação de uma camada de carbono/fuligem. Os tratamentos foram realizados a 500°C por 3 e 9 horas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza vickers (HV0,01). Os resultados mostram uma diminuição na formação da camada de carbono/fuligem em todas as condições estudadas, sendo o melhor resultado obtido nos tratamentos com nitrogênio. A espessura da camada de cementita e a dureza aumentam levemente nas amostras cementadas-nitretadas. Os difratogramas mostram a formação da fase cementita (Fe₃C) nas amostras cementadas, enquanto que as amostras cementadas-nitretadas apresentaram as fases cementita e nitretos. O pulso de gases, ambos CH₄ and CH₄-N₂, foram eficientes para reduzir a formação de camada de carbono/grafite e aumentar a eficiência do processo.

Palavras-chave: Cementação a Plasma, Baixa Temperatura, Ferro Puro Sinterizado, Nitretação.

1. INTRODUÇÃO

A cementação é um processo de tratamento termoquímico de superfície que visa aumentar a resistência mecânica, tribológica e à corrosão. Dentre os processos utilizados para cementação, a cementação a plasma apresenta grande potencial de desenvolvimento e aplicação.

Usualmente, os tratamentos de cementação realizados na indústria, consistem em elevar a temperatura do material acima de 900 °C, em um meio cementante (sólido, líquido ou gasoso) (EDENHOFER *et al.*, 2001). Após a cementação, o material passa por um tratamento térmico de têmpera e revenimento, que visa otimizar as propriedades mecânicas do material.

A dificuldade em se realizar o processo a alta temperatura, é manter o controle geométrico e dimensional da peça. Com isto, o trabalho de LAMIM *et al.* (2015) 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, neste trabalho a espessura de camada de cementita obtida é da ordem de 1 µm, o que pode inviabilizar o uso em determinadas aplicações.

Outro problema encontrado no tratamento de cementação em baixa temperatura (LAMIM *et al.*, 2015; DAMIN *et al.*, 2015; MELLO *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 1999) é a formação de camada de carbono/fuligem na superfície da peça devido a baixa solubilidade do carbono nessas temperaturas. Essa formação dificulta o mecanismo de formação da camada cementada, pois atua como uma barreira à difusão de carbono para o material que está sendo cementado, além

de inviabilizar tratamentos posteriores de superfície. Com isto, se faz necessária uma etapa de remoção da camada de carbono/fuligem após o tratamento de cementação (LAMIM *et al.*, 2015). 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 vem a contribuir para um melhor entendimento da técnica, das camadas formadas e para a diminuição do tempo de processamento.

Este trabalho tem por objetivo 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, buscando aumentar o desempenho deste tratamento através da diminuição da formação de camada de carbono/fuligem.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram preparadas com pó de ferro tipo AHC 100.29 atomizados em água com partículas de tamanho médio de 100 µm. 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 g/cm³. As amostras, depois de compactadas, foram sinterizadas com o uso de um reator de plasma com aquecimento resistivo auxiliar.

2.1. Reator de Plasma

Para os experimentos de cementação foi utilizado um reator de plasma de escala laboratorial, como mostra o esquema da Fig. (1). Este reator, diferente do reator utilizado na etapa de sinterização, não possui sistema auxiliar de aquecimento resistivo.

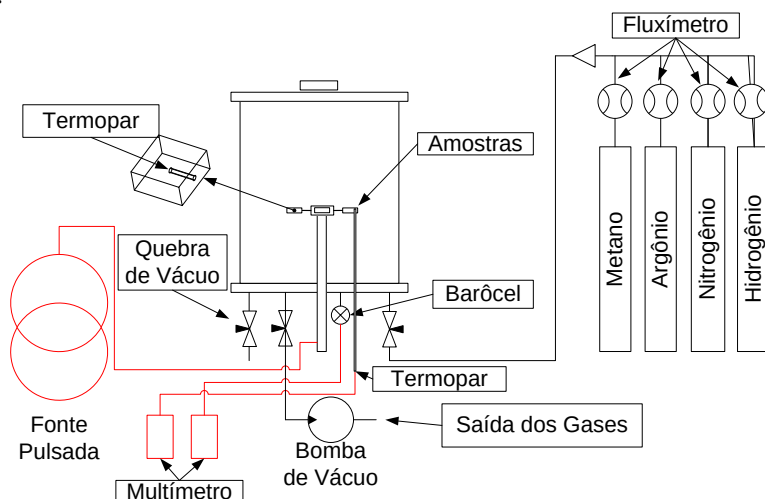


Figura 1. Representação esquemática do reator utilizado nos tratamentos de cementação (Bernardelli et al, 2005).

2.2. Processos de Cementação

A atmosfera de tratamento durante a cementação foi composta por 78% de hidrogênio, 20% de argônio e os 2% restantes foram compostos ou pelo gás cementante (metano) ou pelo gás nitrogênio ou pelo gás hidrogênio. 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, 5 min de limpeza e 5 min de cementação e 7 min de limpeza e 3 min de cementação. Outros parâmetros de processo como temperatura, tempo, tensão e pressão foram mantidos constantes durante o experimento.

Os parâmetros utilizados nos tratamentos de cementação e os códigos utilizados para a identificação das amostras são mostrados na Tab. (1) e 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.

A preparação metalográfica consistiu no corte das amostras em disco adiantado, revestindo-as com fita de cobre de 0,06 mm de espessura. Em seguida foi realizado o embutimento com baquelite de alta dureza; lixamento e ataque com nital 2% por 50 segundos. A etapa de ataque após o lixamento é realizada para fazer a abertura dos poros, os quais se fecham devido a deformação plástica da superfície na etapa de lixamento. Para o polimento foi utilizado alumina de 1 µm seguido de ataque com nital 2% por 50 segundos.

A morfologia das camadas formadas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As médias das espessuras de camada cementada das amostras foram obtidas através da técnica de medição por número de pixels, onde a área total da camada visualizada foi dividida pelo comprimento da imagem na ampliação de 1000x. 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 40 kV, corrente de 30 mA 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.

Tabela 1. Parâmetros para a realização dos tratamentos de cementação.

Amostras	Temp. (°C)	Mistura Gasosa (%)	Tempo (h)	Gases de Limpeza	Gases de Cementação (%)	Pressão (Torr)	DDP (V)	Fluxo (cm³/min)
9CSP 9C7L3	500	2CH ₄ - 78H ₂ 20Ar	9	Ar - H ₂	CH ₄ - Ar - H ₂	5	700	200
3CSP 3C3L7 3C5L5 3C7L3			3					
3C3N7 3C5N5 3C7N3								
		2CH ₄ - 78H ₂ 20Ar - 2N ₂		N ₂ - Ar - H ₂				

3. RESULTADOS

3.1. Análise da formação de camada de carbono/fuligem

A formação de uma camada de carbono/fuligem foi observada em todas as amostras tratadas. Entretanto, as amostras 3C3L7 e 3C3N7, apresentaram a menor formação de grafite em relação às demais, isso devido ao maior tempo de pulso de limpeza ou nitretação se comparado ao tempo de cementação. Em comparação ao ciclo sem pulso, 3CSP, percebe-se uma melhora significativa na limpeza das superfícies em todas as condições de fluxo de gás pulsado.

Foi possível observar durante o ciclo 9CSP que o acúmulo carbono/fuligem ocorreu com elevada intensidade, onde nos primeiros 90 minutos de tratamento a superfície das amostras já estavam totalmente cobertas por uma camada de carbono/fuligem. Para o ciclo 9C7L3, a superfície das amostras apresentou uma deposição de uma camada de carbono/fuligem com menor intensidade, onde a partir dos 180 min de tratamento uma concentração considerável de uma camada de carbono/fuligem pôde ser observada.

Devido ao fato do tempo de cementação das amostras 9CSP e 9C7L3 ser superior aos demais ciclos realizados durante 3 horas, a deposição de camada de carbono/fuligem na superfície foi maior, tanto nas amostras sem pulso quanto nas pulsadas. Entretanto, as amostras do ciclo com pulso, 9C7L3, apresentaram uma menor formação de camada de carbono/fuligem ao fim do tratamento do que as sem pulso, 9CSP.



Figura 2. Imagem de topo das amostras cementadas durante 3 horas, a) 3CSP, b) 3C3L7, c) 3C3N7 e d) 3C5N5.

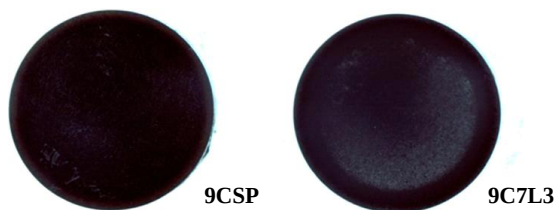


Figura 3. Imagem de comparação da deposição de uma camada de carbono/fuligem na superfície das amostras cementadas durante 9 horas.

3.2. Cementação de 3 horas

Conforme apresentado na Fig. (4), a mostra 3CSP apresenta uma camada regular e não uniforme ao longo da superfície. Esses resultados também foram observados por LAMIM *et al* (2015) e MELLO *et al* (2015). Em relação às amostras pulsadas com hidrogênio, a amostra 3C7L3 apresentou uma camada mais regular e uniforme, além de uma maior espessura camada (Tab. (2)). A amostra 3C3L7 foi a que apresentou a menor regularidade de camada, com diversos pontos de descontinuidade sobre o substrato, e uma menor espessura de camada (Tab. (2)). Já a amostra 3C5L5 obteve uma maior regularidade de camada se comparada a amostra 3C3L7, e uma espessura de camada próxima à da amostra sem pulso (Tab. (2)).

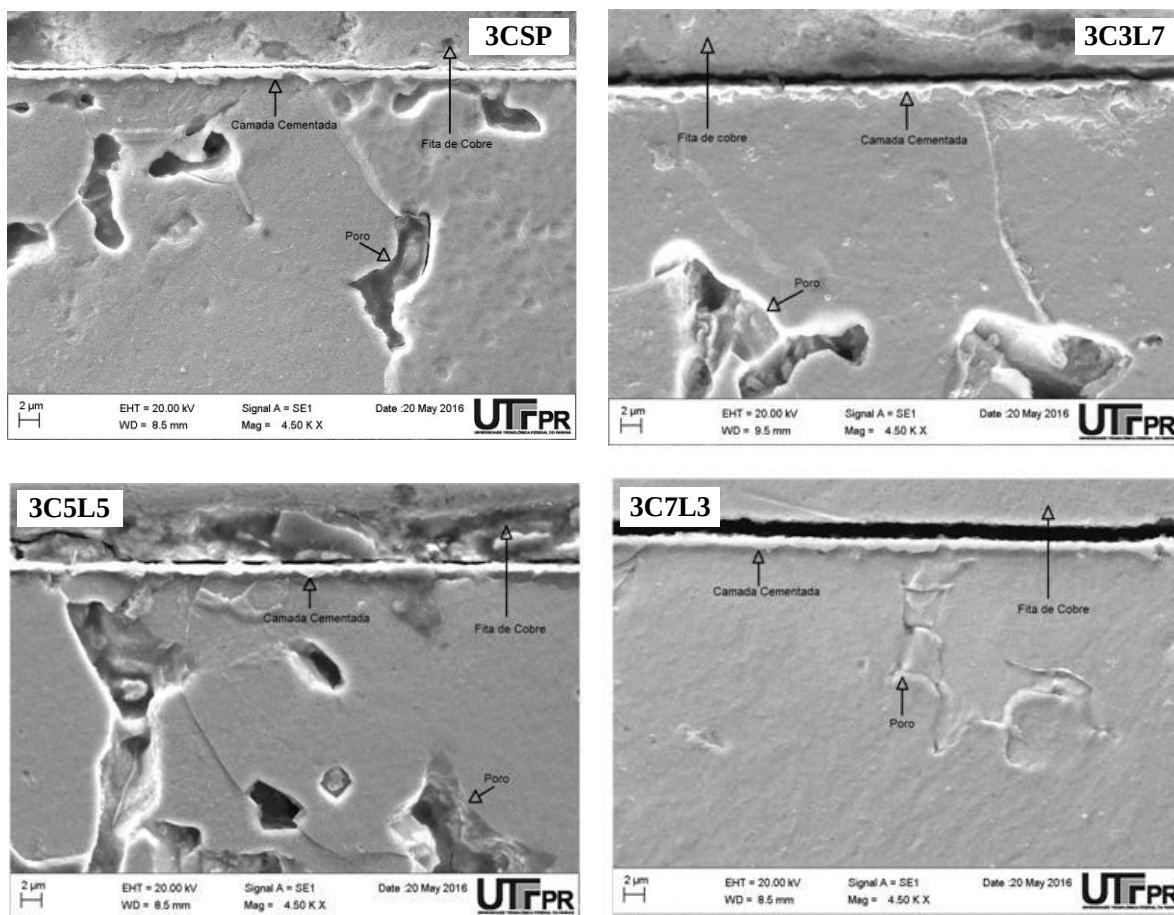


Figura 4. Micrografias MEV das amostras cementadas sem pulso de gases e pulsando durante 3 horas.

Tabela 2. Valores de espessura média da camada cementada formada.

Amostra	Espessura média [µm]
3CSP	0,7±0,1
3C3L7	0,6±0,1
3C5L5	0,8±0,1
3C7L3	0,9±0,1
3C3N7	0,4±0,1
3C5N5	0,9±0,1
3C7N3	0,8±0,1
9CSP	1,2±0,1
9C7L3	1,2±0,1

Em relação aos ciclos pulsados com nitrogênio (Fig. (5)), nota-se que a amostra 3C3N7 apresentou a menor regularidade e uniformidade de camada, e consequentemente uma menor espessura de camada (Tab. (2)). Isso se deve ao fato do tempo de pulso de cementação ser inferior ao tempo de pulso com nitrogênio, o que fez o tempo total de

cementação ficar abaixo das demais amostras tratadas. Tal resultado foi observado por ARAÚJO *et al* (1999), o qual mostrou que o tempo de cementação influencia diretamente na espessura de camada obtida.

A amostra 3C5N5 (Fig. (5)) foi a que apresentou melhor regularidade e uniformidade, e maior espessura de camada (Tab. (2)). Nesta condição, observa-se que a etapa de limpeza com nitrogênio e a formação de nitretos de ferro, contribuíram para tal resultado. A amostra 3C7N3 apresentou 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 (Tab. (2)). Como pode-se observar, a amostra 3C3N7 apresentou diversas discontinuidades ao longo da superfície e a formação de uma zona de difusão no substrato apresentando nitretos (α' -Fe₁₆N₂ e γ' -Fe₄N).

Observa-se pelos resultados apresentados na Fig. (5) que as condições 3C3N7 e 3C7N3 apresentaram camadas menos uniformes. Na condição 3C3N7, os resultados indicam que a etapa de pulso com nitrogênio, foi eficiente em realizar a limpeza e formar nitretos, entretanto, o tempo da etapa de pulso com metano não foi suficiente para formar a camada de cementita. Já a condição 3C7N3, o tempo de pulso com metano é suficiente para formar cementita, entretanto, a etapa de pulso com nitrogênio não foi eficiente para efetuar a limpeza da superfície e nem para formar nitretos.

Comparando os ciclos com hidrogênio e com nitrogênio, a utilização de hidrogênio é eficiente para efetuar a limpeza da superfície, ou seja, mesmo diminuindo o tempo de limpeza e elevando o tempo de cementação, aumenta-se a espessura da camada de cementita (Fig. (4) e Tab. (2)). Dentre as condições com pulso de nitrogênio, o tempo de pulso de 5 min (metano-nitrogênio) mostrou-se a melhor, sendo que para tempos maiores ou menores do que 5 min com nitrogênio, tem-se uma diminuição na eficiência do tratamento.

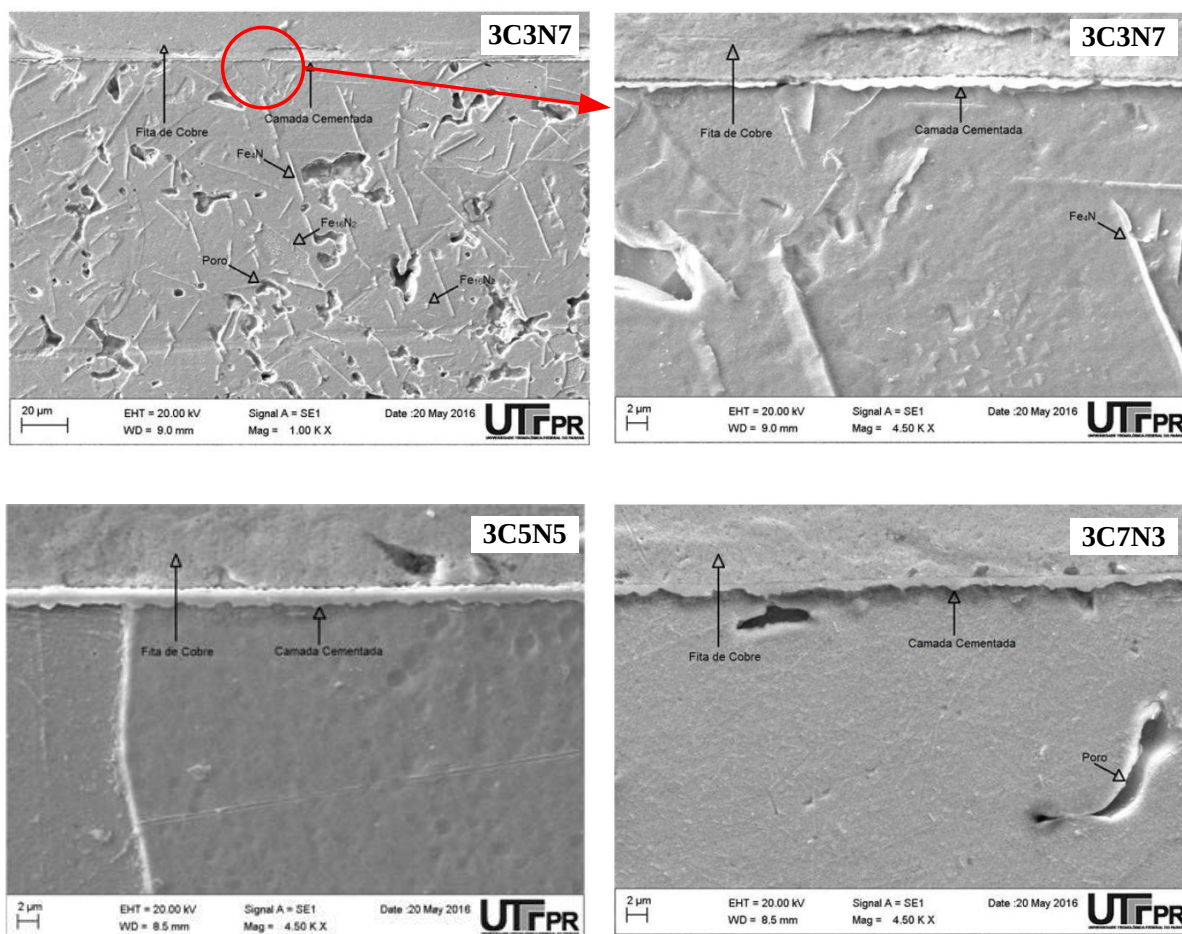


Figura 5. Micrografia MEV amostras cementadas e nitretadas durante 3 horas.

3.3. Cementação de 9 horas

Na Tab. (2) é possível observar uma maior espessura de camada das amostras cementadas durante 9 horas (Fig. (6)) se comparado com as amostras cementadas durante 3 horas (Fig. (4)). Comparando as amostras 9CSP e 9C7L3, não houve diferença na espessura média de camada, onde mesmo diminuindo em 42% o tempo de disponibilidade de carbono, condição pulsada, a cinética de formação da camada de cementita tende a ser a mesma. Entretanto, observa-se que no ciclo pulsado (9C7L3) a regularidade da camada de cementita é menor.

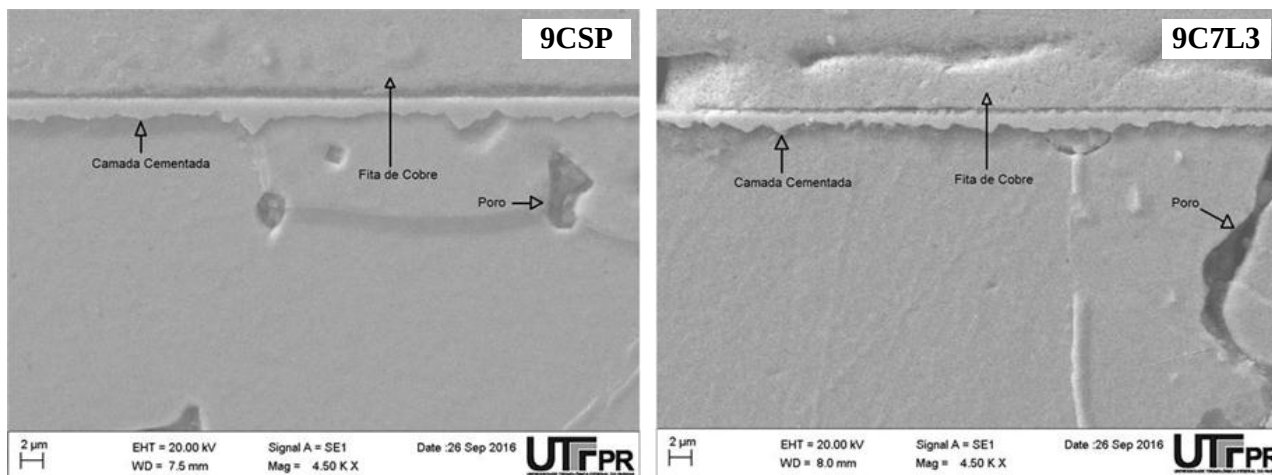


Figura 6. Micrografia obtida por MEV das amostras cementadas durante 9 horas.

3.4. Análise de Fases

Nas Fig. (7) são mostrados os espectros de difração de Raios-X. Em todas as condições estudadas, verifica-se a presença de Fe_3C , evidenciando a formação da camada de cementita. Além desta fase, observa-se também a fase $\alpha\text{-Fe}$, evidenciando que o substrato influenciou na análise por difração de Raios-X.

Conforme Fig. (7), nas amostras C3N7 e C5N5, foram encontrados picos referentes à fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, mostrando que houve a estabilização desta fase, fato também evidenciado no estudo de MELLO *et al* (2015) para um tratamento de cementação pulsado com nitrogênio, o que mostra a ocorrência de nitretação junto ao processo de cementação. Na amostra C7N3, houve apenas a identificação da fase Fe_3C , indicando que para tempos de nitretação muito reduzidos em comparação a cementação, não há a formação de nitretos na superfície.

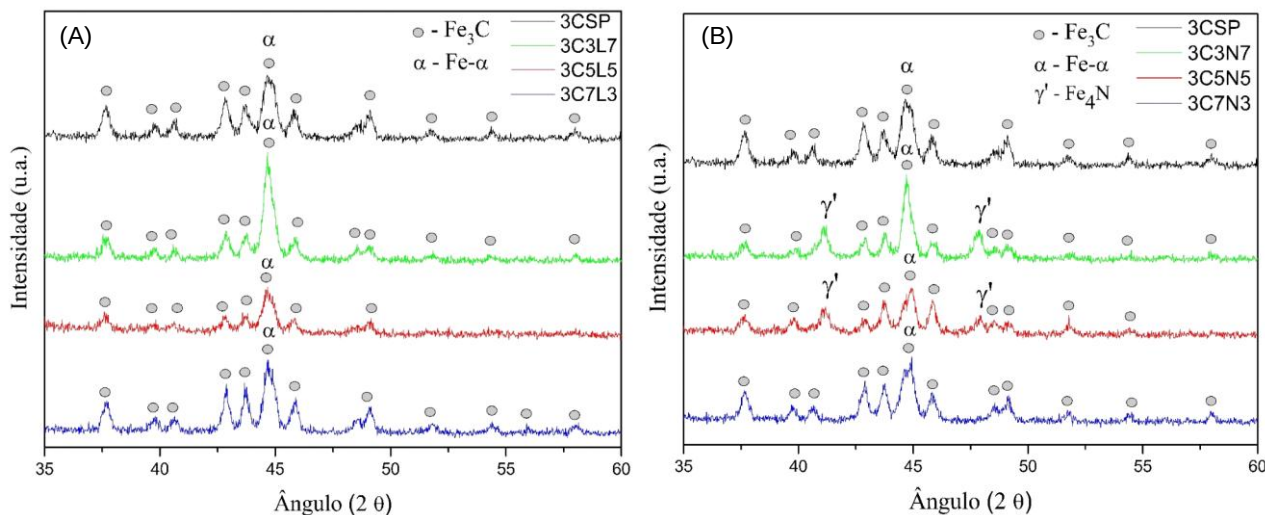


Figura 7. Espectros de difração de Raios-X das amostras cementadas por 3 horas: A) amostras 3CSP, 3C3L7, 3C5L5 e 3C7L3; B) 3CSP, 3C3N7, 3C5N5 e 3C7N3.

4. CONCLUSÃO

Considerando que o objetivo geral deste trabalho foi evitar a formação de uma camada de carbono/fuligem na superfície das amostras durante o tratamento de cementação a plasma e, assim aumentar a eficiência deste processo, pode-se concluir que nos ciclos de 3 horas, pulsando o fluxo de hidrogênio ou nitrogênio é possível diminuir a formação de uma camada de carbono/fuligem, sendo mais eficiente para tempos maiores de pulso. Observa-se nos ciclos com pulso de hidrogênio, que o aumento do tempo de cementação em relação ao tempo de limpeza, promove um aumento da espessura da camada de cementita. Os ciclos com pulso de nitrogênio favorecem a formação

de uma camada cementada composta por cementita e por nitretos, sendo que para a condição 3C5N5 tem-se uma camada mais regular e uniforme. Nos ciclos realizados por 9 horas, as amostras 9C7L3 apresentaram uma formação de uma camada de carbono/fuligem menos intensa na superfície se comparadas as amostras 9CSP. Entretanto, a etapa de limpeza com hidrogênio diminui com o tempo de tratamento e, a camada formada é menos uniforme.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Laboratório de Plasma da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Curitiba, pelo conhecimento e disposição em fornecer os materiais necessários a esta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro

6. REFERÊNCIAS

- Araújo, V.B., 1999, “Estudo das potencialidades do processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar”. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Damin, K.V.S., 2015, “Tratamento Termoquímicos Sequenciais por Plasma do aço AISI 1005”. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Edenhofer, B. U., Grafen, W., 2001, “Plasma-carburising a surface heat treatment process for the new century”, Surface and Coatings Technology, Vol. 142, pp. 225–234, Germany.
- Lamim, T.S., Bernardelli, E.A., Binder, C., Klein, A.N., e Maliska, A.M., 2015, “Plasma Carburizing of Sintered Pure Iron at Low Temperature”, Materials Research, Vol. 18, pp. 320-327.
- Mello, C.H., 2015, “Estudo da concentração de metano na atmosfera de tratamento de cementação à plasma em baixa temperatura de ferro puro sinterizado”, Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Curso Superior em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

LOW-TEMPERATURE PLASMA CARBURIZING OF SINTERED PURE IRON: INFLUENCE OF METHANE AND NITROGEN PULSE

Rafhael De Nez, rafhael.denez@gmail.com¹

Alisson Prodocimo, aprodocimo@hotmail.com¹

Thiago de Souza Lamim, thiago.lamim@labmat.ufsc.br²

Cristiano Binder, cristiano.binder@ufsc.br²

Cristiano Brunetti, cristiano.brunetti@ifpr.edu.br³

Marcio Mafra, mafra@utfpr.edu.br¹

Euclides Alexandre Bernardelli, ebarnardelli@utfpr.edu.br¹

¹Federal University of Technology – Parana, Av. Sete de Setembro, 3165, Curitiba-PR

²Federal University of Santa Catarina, Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, SN, Florianópolis-SC

³Federal Institute of Paraná, Rua Antonio Carlos Rodrigues 453, Porto Seguro – Paranaguá-PR

Abstract: Plasma carburizing at low temperature has been applied on stainless steel to enhance the mechanical properties without reduce the corrosion resistance. Additional advantages of this technique are the better dimensional control and the lower energy consumption. Some works shown the formation of a thin cementite layer after plasma carburizing at low temperature. However, the high carbon concentration during plasma treatment and the low temperatures promote a soot deposition over the samples, which may difficult the carburizing. In the present work was studied the influence of CH₄ pulse (3; 5; 7 min) during plasma carburizing (2%CH₄–78%H₂–20%Ar) and CH₄ or N₂ pulses during carburizing-nitriding (2%CH₄ or 2%N₂–78%H₂–20%Ar) on the layers formation and to control the soot deposition over the surface. The treatments were carried out at 500 °C during 3 hours. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and Vickers micro hardness (HV0.01). Results indicate the decrease in the thickness of the soot layer in all conditions, being the best results for treatments with nitrogen. The cementite layer thickness and the hardness increased slightly for the samples carburized-nitrided. XRD analysis shows cementite phase (Fe₃C) on the carburized samples while on the carburized-nitrided samples were observed cementite and nitrides. The gas pulse, both CH₄ and CH₄-N₂, was efficient to reduce soot formation and increases the process efficiency.

Keywords: Plasma Carburizing, Low-Temperature, Sintered Pure Iron, Nitriding.