

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

COMPARAÇÃO ENTRE APARELHOS MEDIDORES DE POTENCIAL DE  
CARBONO EM FORNOS DE ATMOSFERA ENDOTÉRMICA PARA CEMENTAÇÃO

**Diego Wendt**

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Nestor Cezar Heck

Porto Alegre  
2010

Dedico esta dissertação a todas as pessoas que me ajudaram e apoiaram na conclusão desta etapa da minha vida: meus familiares, amigos e em especial à minha esposa que teve participação fundamental.

## AGRADECIMENTOS

É extremamente difícil escolher uma seqüência para apresentar os agradecimentos, pois cada grupo ou indivíduo citado colaborou de alguma forma para a realização deste trabalho.

Primeiramente, agradeço ao Professor Nestor Cezar Heck pela orientação dada. Um verdadeiro mestre que com todas as conversas e discussões esclarecedoras se tornaram um ingrediente importante para a realização deste trabalho.

Aos colegas da GKN do Brasil pela oportunidade de estágio e pela disponibilização de equipamentos. Em especial ao Rudinei Andreotti, Fernando Ruschel e Irno Secco pelas oportunidades e conhecimentos passados. Ao senhor Paulo e ao Anderson Kern pela enorme paciência e disposição nos esclarecimentos e recursos fornecidos. Aos colegas do tratamento térmico, aos técnicos metalúrgico da UMJD e ao laboratório central pelas imagens cedidas.

À minha esposa Danielle Ramos Garcia pela compreensão e apoio durante todos esses anos de estudo.

Aos colegas da UFRGS que de alguma forma me apoiaram ao longo de toda a formação. Em especial ao Rafael Ferrari e Patrick Ranzan, que se tornaram verdadeiros amigos nessa etapa.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	IX
RESUMO .....	X
ABSTRACT .....	XI
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Cementação.....	3
2.1.1 Processos de Cementação.....	8
2.1.2 Formação da atmosfera .....	9
2.1.3 Cuidados e efeitos indesejados .....	11
2.1.4 Fornos de Cementação .....	14
2.2 Controle de Atmosfera .....	15
2.2.1 Sonda de carbono.....	15
2.2.2 Medidor de ponto de orvalho .....	18
2.2.3 Analisador de gases .....	21
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	24
3.1 Montagem da carga .....	24
3.2 Forno de Cementação.....	25
3.3 Sonda de carbono .....	26
3.4 Medidor de ponto de orvalho.....	27
3.5 Analisador de gases.....	28
3.6 Preparação Metalográfica .....	28
3.7 Análise Metalográfica .....	29
3.8 Ensaio de Dureza .....	30

3.9	Procedimentos.....	31
3.10	Simulação Computacional.....	33
3.10.1	Sonda de carbono.....	33
3.10.2	Ponto de Orvalho.....	34
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Comparação dos Equipamentos.....	36
4.1.1	Sonda de carbono.....	38
4.1.2	Analisador de Gases.....	39
4.1.3	Medidor de Ponto de Orvalho.....	40
4.2	Perfil de Dureza.....	40
4.3	Microestruturas.....	41
5.0	CONCLUSÕES.....	42
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema de variação da microestrutura, da concentração de carbono e da taxa de resfriamento entre a camada cementada (topo) , a zona de transição (centro) e o núcleo (base da figura). À direita estão as curvas TTT para cada composição química. ....	5
Figura 2.2	Gráfico mostrando a influência da temperatura no tempo de cementação em um aço AISI 8620.....	6
Figura 2.3	Curvas mostrando a influência do tempo e da temperatura na penetração superficial do Carbono.....	7
Figura 2.4	Efeito da variação da quantidade de austenita retida no teor de carbono em ligas de ferro ao carbono.....	12
Figura 2.5	Forno do tipo poço.....	15
Figura 2.6	Forno de operação contínua. ....	15
Figura 2.7	Funcionamento da Sonda de carbono.....	16
Figura 2.8	Relação do teor de carbono e da diferença de potencial gerada pela sonda em diferentes temperaturas.....	18
Figura 2.9	Relação entre o ponto de orvalho e o potencial de carbono de um gás endotérmico derivado de metano. ....	20
Figura 2.10	Relação entre o teor de $CO_2$ e o potencial de carbono do gás endotérmico formado a partir de uma atmosfera de metanol.....	21
Figura 2.11	Relação entre o teor de $CO_2$ e o potencial de carbono formado a partir de uma atmosfera de metanol.....	23
Figura 3.1	Ilustração de uma carga de peças montada em três cestos. ....	24
Figura 3.2	Carga montada em cestos, pronta para entrar no forno .....	25
Figura 3.3	Forno de cementação da COMBUSTOL.....	26
Figura 3.4	Sonda de carbono semelhante à usada no experimento.....	27
Figura 3.5	Sonda de carbono conectada ao forno de cementação .....	27
Figura 3.6	Medidor de Ponto de Orvalho .....	28

Figura 3.7	Analisador de gases por raios infravermelho .....	28
Figura 3.8	Metalografia da extremidade da peça analisada. Aumento de 20x .....	29
Figura 3.9	Metalografia da camada cementada. Aumento de 100x .....	30
Figura 3.10	Metalografia do núcleo. Aumento de 100x .....	30
Figura 3.11	Junta fixa explodida, com a localização da gaiola .....	31
Figura 3.12	Junta fixa montada.....	31
Figura 3.13	Gaiola sem o tratamento de cementação .....	32
Figura 3.14	Variação do potencial do carbono (w) em função da atividade do carbono...34	
Figura 3.15	Variação do potencial do carbono (w) em função da diferença de potencial da célula.....34	
Figura 3.16	Variação da pressão da água em função da temperatura em um diagrama unário .....	35
Figura 4.1	Variação do potencial do carbono ao longo de todo o processo.....37	
Figura 4.2	Perfil de dureza da peça traçado à partir da superfície até valores de dureza aceitável para o núcleo.....41	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Simulação dos valores fornecidos pela sonda.....	33
Tabela 3.2	Simulação da variação da temperatura da água com a respectiva pressão .....	34
Tabela 4.1	Dados coletados dos aparelhos de medição .....	36

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ppm	Partes por milhão;
kg	kilogramas;
mm	milímetros;
HV	Dureza Vickers;
HRC	Dureza Rockwell C;
p.	página;
vol.	volume;
TTT	Transformação Tempo e Temperatura;
$CO$	Monóxido de Carbono;
$CO_2$	Dióxido de Carbono;
$N_2$	Nitrogênio,
$O_2$	Oxigênio;
$H_2O$	Água;
$CH_4$	Metano;
$CH_3OH$	Metanol;
$ZrO_2$	Dióxido de Zircônia;
aC	Atividade do carbono na atmosfera;
w	Potencial de carbono na austenita;
yC	Relação entre o átomo de carbono e o ferro;
Ecel	Diferença de potencial da célula;
R	Constante dos gases ideais;
F	Constante de Faraday;
n	Número de elétrons;
$\mu m$	micrômetros;
J	Joule;
K	Constante de equilíbrio;
T	Temperatura.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo comparativo entre três aparelhos medidores do potencial de carbono em fornos de tratamento termoquímico de cementação. São eles a sonda de carbono, o analisador de gases e o medidor de ponto de orvalho.

Foi realizado um acompanhamento de uma carga de uma das peças integrantes de um semi-eixo homocinético, desde a sua montagem, passando pelo controle da atmosfera cementante, até a sua devida preparação e análise metalúrgica.

O trabalho tem como foco o princípio de funcionamento dos aparelhos, a aplicação desses dispositivos, bem como a leitura e interpretação dos dados fornecidos pelos mesmos.

Ao final do trabalho, pode-se concluir que existe diferença da leitura dos aparelhos. Como a sonda utiliza uma base de cálculos a partir de valores constantes para a leitura do monóxido de carbono, implicando em erros para o potencial de carbono, pode-se atribuir uma confiança maior para valores fornecidos ao analisador de gás, visto que ele faz uma leitura real dos gases importantes para a cementação.

## ABSTRACT

This work presents a comparative study of three devices meters carbon potential in furnaces thermo-chemical treatment of carburizing. The advices are the carbon probe, the gas analyzer and dew point meter.

We conducted a follow-up of a load of one of the integral parts of a sideshaft since its assembly, passing through the atmosphere control carburizing, due to its preparation and metallurgical analysis.

The work focuses on the working principle of the devices, the application of these devices, as well as reading and interpretation of data supplied by them.

At the end of the work, one can conclude that a difference of reading devices. As the probe uses a basis of calculations from constant values for the reading of CO, resulting in errors for the potential of carbon, you can assign a higher confidence for values provided to the gas analyzer, since it makes a real reading gases important to the hardening.

## 1.0 INTRODUÇÃO

Os processos termoquímicos são utilizados constantemente nos dias de hoje. Dentre esses processos pode-se destacar o de cementação e carbonitreção. Cada vez mais a otimização desses processos vão sendo buscadas com o intuito de minimizar custos e tempo, aumentando a produção nas indústrias de fabricação de componentes automotivos.

É sabido que esses processos termoquímicos lidam com muitas reações e atmosferas ricas em substâncias que se deseja inserir nos componentes com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas e, conseqüentemente, seu desempenho. Porém, pouco se sabe sobre a formação dessas atmosferas, qual realmente é a seqüência das reações que ali ocorrem. Existem muitas teorias que tentam explicar o verdadeiro funcionamento dessas atmosferas. No entanto, quando se fala em prática, nem sempre a teoria se encaixa de uma forma perfeita.

Na otimização dos processos de cementação engenheiros e especialistas procuram combinar os parâmetros de processo de tal maneira que se consiga reduzir cada vez mais o tempo de cementação, enxugar os gastos do processo, ao mesmo tempo em que se mantém a qualidade do produto final em uma linha de produção. Na tentativa de auxiliar nessa otimização, esse trabalho visa estabelecer uma comparação entre os parâmetros de processo utilizados atualmente e os parâmetros termodinâmicos encontrados na literatura.

Relacionando teoria à prática, esse estudo busca efetuar uma comparação entre os aparelhos mais utilizados pela indústria na leitura dos constituintes das atmosferas de cementação, que tem como objetivo agregar carbono a uma determinada camada superficial dos componentes automotivos. Esse carbono que está na atmosfera de cementação, combinado com patamares de tempo e temperatura, é absorvido pela peça melhorando seu desempenho e durabilidade.

Na análise termodinâmica da atmosfera de cementação foram explicadas algumas das reações mais importantes que ocorrem no processo, relacionando os dados fornecidos pelos dispositivos e essas reações.

Finalizando o trabalho, foi efetuada análise metalográfica na camada cementada e no núcleo da peça, bem como um perfil de dureza para mostrarmos a influencia da camada cementada na ductilidade do material.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cementação

Os tratamentos termoquímicos são baseados na adição de um agente de endurecimento na superfície do material. Dentre os mais conhecidos estão o Nitrogênio para a nitretação, o Boro para a boretação e, no foco deste trabalho, o Carbono para a cementação. Ainda podem ser combinados mais de um agente, que é o caso do Carbono e do Nitrogênio para a carbonitretação. Dentre os diversos tratamentos de endurecimento superficial que são aplicados em peças e componentes mecânicos, um dos mais utilizados é o de Cementação.

Cementação se baseia na transformação de uma camada superficial de um determinado componente alterando sua microestrutura e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas. Normalmente, esse processo é aplicado em aços de baixo carbono devido à sua grande utilização no processo de fabricação de peças e componentes mecânicos. O objetivo central desse tratamento é a obtenção de uma camada dura e com boa resistência ao desgaste. Ao final do processo de cementação seguido de têmpera se tem uma peça que suportará a abrasão em sua superfície, aliado com a absorção de tensões externas à peça em seu núcleo.

Como já informado anteriormente, para obter essas propriedades o processo é finalizado com uma têmpera, ou seja, um tratamento térmico que consiste no aquecimento da peça até uma temperatura específica seguido de seu rápido resfriamento para que, na camada rica em carbono, se forme uma microestrutura martensítica que tem como principal propriedade sua alta dureza e fragilidade. Para amenizar a dureza e fragilidade excessiva da martensita, na grande maioria dos casos é utilizado ainda o revenido, que tem o objetivo de aumentar a tenacidade da martensita e reduzir sua dureza e resistência mecânica, formando uma microestrutura conhecida como martensita revenida.

Para a cementação, os parâmetros e procedimentos devem ser feitos de uma forma controlada, para que os resultados sejam mais próximos do objetivo. Primeiramente, o

processo é iniciado com o aumento da temperatura de uma liga ferrosa a ser cementada de forma que ela atinja o campo austenítico, normalmente numa temperatura entre 850 e 950°C, apesar de já existirem estudos indicando a possibilidade que essa faixa seja estendida entre 790 e 1095°C. Na maioria das vezes, esses extremos não são aplicados por prejudicarem a vida útil dos equipamentos, principalmente nos limites superiores. Outro empecilho causado pela utilização dos limites superiores é o crescimento de grão gerado na microestrutura do material, que acaba alterando suas propriedades mecânicas e comprometendo no funcionamento do componente.

Após ser alcançado a austenitização do material, através da injeção e combinação de alguns gases como nitrogênio e hidrocarbonetos gasosos, por exemplo, é formada uma atmosfera rica em carbono. Esse carbono em abundância na atmosfera é adsorvido pela superfície da peça gerando um gradiente de concentração entre a superfície e o núcleo do substrato. A Figura 2.1 é um esquema comparativo desse gradiente de concentração de carbono, bem como, a diferença na taxa de resfriamento entre estes setores.

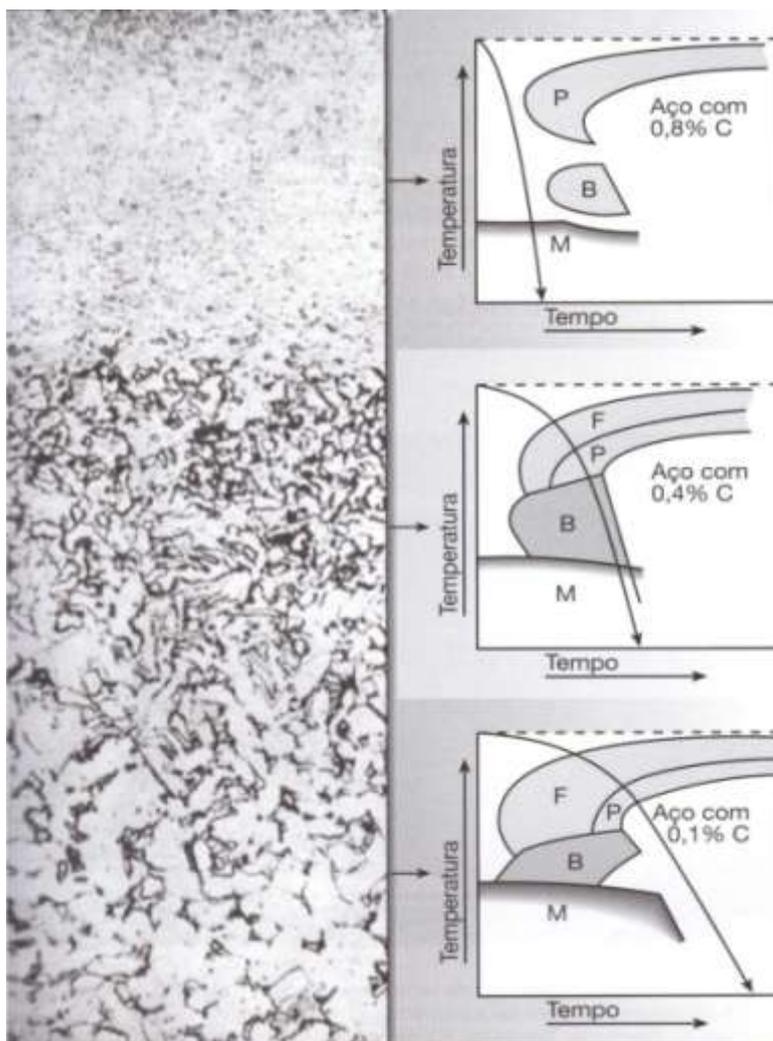


Figura 2.1 Variação da microestrutura, da concentração de carbono e da taxa de resfriamento entre a camada cementada (topo), a zona de transição (centro) e o núcleo (base). À direita estão as curvas TTT para cada composição química. (COLPAERT 2008)

A partir deste estágio, por difusão, o carbono é absorvido em direção ao núcleo da peça. Desta forma, fatores de influência da difusão, como por exemplo a temperatura, irão influenciar na concentração de carbono e velocidade de enriquecimento do mesmo na peça, e na profundidade da camada cementada.

Abaixo estão relacionados alguns dos principais fatores de influência nas propriedades supracitadas (CHIAVERINI 2008):

Temperatura: é o parâmetro mais importante por ter relação direta com a difusão. Com o aumento dela, aumenta a difusão do carbono na peça e, conseqüentemente, a concentração final de carbono na austenita. A taxa de adição de carbono em 925°C é de

cerca de 40% maior que a 870°C (ARAI et al. 2001). Pode ser verificado na Figura 2.2 como a temperatura influencia no tempo de cementação em um aço AISI 8620.

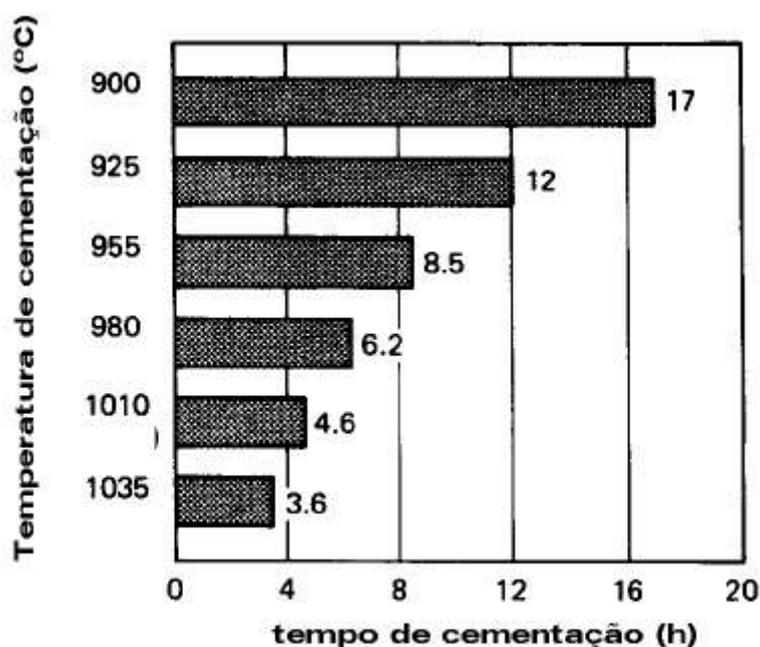


Figura 2.2 Gráfico mostrando a influência da temperatura no tempo de cementação em um aço AISI 8620. (ARAI et al. 2001)

Potencial de carbono da atmosfera é definido pelo teor de carbono do ferro puro em equilíbrio termodinâmico nessa atmosfera. Logo, o potencial do carbono na atmosfera deve ser maior que o potencial do carbono na superfície da peça a ser cementada, pois é essa diferença de potencial que forma a força motriz do processo.

Concentração inicial do carbono no aço: A concentração inicial do carbono no aço tem uma relação inversa com a velocidade, pois quanto menor for o teor inicial de carbono no aço, maior será a velocidade de carbonetação, desde que as outras variáveis permaneçam constantes. Em outras palavras, pode ser concluído que quanto menor for a concentração inicial do carbono no aço, maior será a variação dessa concentração no processo de cementação;

Tempo de cementação: esse fator, juntamente com a temperatura, tem uma relação direta com a profundidade da camada cementada, ou seja, quanto maior for o tempo disponibilizado para a cementação, mais o carbono poderá difundir em direção ao núcleo da peça. É possível perceber essa relação na Figura 2.3, onde se apresenta a profundidade expressa em milímetros e o tempo em horas.

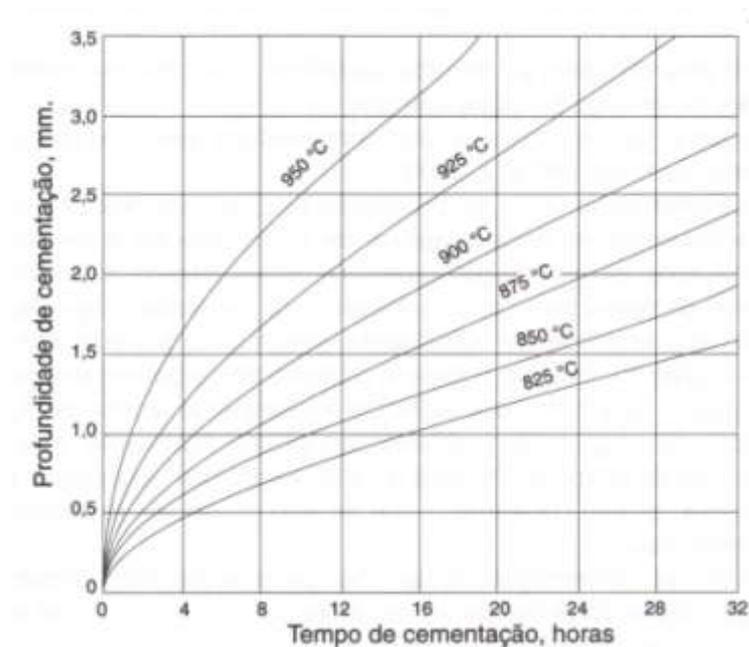


Figura 2.3 Influência do tempo e da temperatura na penetração superficial do Carbono. (CHIAVERINI 2008)

Levando em conta esses fatores de influência da cementação, é necessário se ter em mente que o teor de carbono final da peça e a profundidade da camada cementada serão controlados pela temperatura, pelo tempo de cementação e pelo potencial de carbono na atmosfera. Sendo assim, criam patamares de temperaturas, bem como os respectivos tempos e potenciais de carbono nessa temperatura, para poder variar a dureza na superfície da peça e a sua ductilidade e tenacidade do núcleo.

Um cuidado que se deve ter é quanto à mudança da camada cementada para o núcleo. Ela deve ser da forma mais gradual e suave possível, distribuindo o carbono entre os dois extremos com o melhor gradiente. Isso evita que seja gerado concentrador de tensões no interior do componente.

Outra informação importante é que, ao cementar um aço, está sendo melhorado o desempenho da vida em fadiga do material, pois na camada cementada são geradas tensões residuais de compressão que se opõem às tensões trativas que são prejudiciais para tal propriedade.

### 2.1.1 Processos de Cementação

Os processos de cementação são divididos em três principais maneiras: cementação sólida ou em caixa, cementação líquida (ou em banho de sais) e a cementação gasosa (ou a gás como também é conhecida).

A cementação líquida consiste em um banho de sal como principal fonte de carbono, tendo como vantagem a profundidade da camada que pode chegar até 6 mm para os banhos contendo cianetos, além da rapidez da operação. Porém, nela existe um problema relacionado com o descarte de produtos tóxicos que é exigido um tratamento especial. Outra opção para a cementação líquida é a utilização de um banho que não contenha cianetos, resolvendo o problema dos resíduos tóxicos, porém há a ausência do nitrogênio, que auxilia na dureza da camada.

A cementação sólida consiste na colocação de uma peça de aço em caixas metálicas na presença de uma mistura cementante, geralmente usa-se carvão de madeira. Logo é elevada a temperatura acerca de 850 à 950°C permitindo que o carbono reaja com o oxigênio do ar formando dióxido de carbono. Esse, por sua vez, reage com o carbono do carvão formando monóxido de carbono, que servirá como fonte primária de carbono para a cementação. Ao mesmo tempo em que o CO reage com o ferro do aço introduzindo carbono, ele forma mais dióxido de carbono. Novamente o dióxido de carbono irá reagir com o carbono do carvão gerando mais monóxido de carbono. Algumas substâncias ativadoras são adicionadas para aumentar a velocidade de fornecimento de CO. Esse processo tem como principal vantagem a não exigência de uma atmosfera preparada e operadores sem muita experiência. Como desvantagem é destacada a sujeira gerada pelo processo e a falta de controle na produção de camadas finas de cementação, principalmente quando se exige tolerâncias estreitas.

Para a cementação a gás, que é foco deste trabalho, há uma similaridade com o processo de cementação sólida, no que tange à fonte primária de carbono, ou seja, monóxido de carbono. Comparando com os processos anteriores, a cementação a gás larga com certa vantagem por se tratar de um processo limpo, estável, rápido e que permite um melhor controle da profundidade da camada cementada devido ao controle do potencial de carbono que se tem. No entanto, por possibilitar o controle da atmosfera de cementação, exige instalações e aparelhos de controle e segurança custosos, além de incluir reações de carbonetação complexas.

### 2.1.2 Formação da Atmosfera

O processo de cementação a gás consiste na inserção de uma peça, ou carga de peças, em um forno de cementação. Dentro desse forno, além de ser elevada a temperatura para que ocorra a austenitização da peça, são inseridos diversos gases carburizantes e derivados de hidrocarbonetos que irão originar o carbono necessário para a cementação. A combinação de monóxido de carbono e hidrogênio forma o gás conhecido como gás endotérmico.

Os principais gases adicionados nessa mistura são os ricos em hidrocarbonetos. Eles servem como enriquecedores e principal fonte de carbono dessa atmosfera cujo é, essencialmente, formada por  $CO$  e  $CO_2$ . Além dos gases supracitados que estão relacionados no equilíbrio da Reação 1, outros elementos compõem essa atmosfera como, por exemplo,  $N_2$  e  $O_2$ . (ARAI et al. 2001)



O  $N_2$  tem propriedades inertes à cementação e a sua função é de diluir a atmosfera tornando-a mais homogênea, buscando uma cementação estável e um controle maior da camada cementada. Já o  $O_2$ , que tem participação fundamental na análise da sonda de carbono, está presente em outras reações paralelas, como será visto posteriormente.

Se for desmembrado a Reação 1 encontra-se as principais reações dos gases cementantes que originam o carbono necessário para a adsorção na superfície da peça. Essas reações são:



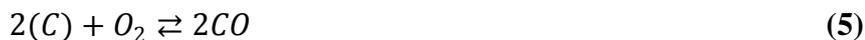
e



onde  $(C)$  é o carbono que será adsorvido pelo aço e, conseqüentemente, difundido para o seu interior. A Reação 2 é conhecida como reação de Boudouard, onde sua constante de equilíbrio para uma determinada temperatura pode ser lida como

$$K_2 = \frac{a_C \cdot p_{CO_2}}{p^2_{CO}} \quad (4)$$

Existem outras reações que podem ser analisadas, dependendo dos métodos de medição e/ou do que se deseja medir na atmosfera. Como exemplo, existe a reação



Na realidade, a seqüência correta de como as reações se sucedem não são sabidas em detalhes, no entanto, pode ser dito que a cementação depende unicamente das Reações 2 e 3. Porém, para se ter uma cementação apreciável, exige-se altas taxas de fluxos desses gases caso fossem utilizados apenas eles. (ARAI et al. 2001)

Para tornar o processo mais ágil e um tratamento eficiente, são adicionados os chamados elementos derivados de hidrocarbonetos que são, dentre os principais, o metano, o etano e o propano. O enriquecimento do metano na atmosfera de cementação é dado pelas reações



e



Essas reações diminuem as concentrações de  $CO_2$  e  $H_2O$  regenerando  $CO$  e  $H_2$  e fazendo com que as Reações 2 e 3 sejam deslocadas em direção da produção de  $(C)$ , colocando-o em solução sólida no aço.

Se analisar a soma, tanto das reações 2 e 6, como das reações 3 e 7, será percebido que a reação é reduzida para



Desta forma, com teores de  $CO_2$  e  $H_2O$  constantes, pode ser dito que a variação da composição da atmosfera durante a cementação resume-se na redução do teor de metano e na produção do teor de hidrogênio. Nota-se que a exigência da verificação da taxa do fluxo da atmosfera e a decomposição do metano são evidentes para que não haja um acúmulo excessivo do hidrogênio e, desta forma, controlar o potencial do carbono.

Ainda pode ser formado a atmosfera endotérmica de cementação a partir da inserção de metanol ( $CH_3OH$ ) como gás formador da atmosfera de cementação, devendo ser adicionado ainda, da mesma forma, o nitrogênio. E o metano, dessa forma, será

adicionado apenas como enriquecedor da atmosfera, de maneira que seja controlado o potencial de carbono dentro do forno.

Ao entrar no forno, para cada mol de metanol craqueado será formado um mol de monóxido de carbono e dois mols de hidrogênio, conforme reação abaixo:



onde esses produtos serão utilizados na Reação 3 para a formação de carbono atômico.

Até o momento foi falado apenas em atividade do carbono. No entanto, o foco desse trabalho está relacionado com a medição do teor de carbono na peça a ser cementada, ou seja, o potencial de carbono na austenita.

A relação entre a atividade do carbono e o teor de carbono da austenita é demonstrada na Equação 10. (ARAI et al. 2001)

$$\ln a_C = \ln y_C + \frac{(9167y_C + 5093)}{T} - 1,867 \quad (10)$$

e

$$y_C = \frac{4,65.w}{(100-w)} \quad (11)$$

Onde a temperatura ( $T$ ) é lida em Kelvin,  $w$  é a porcentagem de carbono na austenita em peso e  $y_C$  é a relação entre o átomo de carbono e o ferro.

Conforme os teores citados acima existem alguns aparelhos e técnicas necessárias para controlar essa atmosfera, como por exemplo, a medição do ponto de orvalho para a quantidade de vapor d'água, a análise de gases por infravermelho para o teor de  $CO_2$  e a sonda de carbono para o potencial de oxigênio. Esses controles são essenciais e serão discutidos nos próximos capítulos desse trabalho.

### 2.1.3 Cuidados e efeitos indesejados

Conforme já foi mencionado, não é conhecida a ordem em que as reações ocorrem dentro do forno. Isso, talvez, pode ser explicado devido às constantes variações existentes na atmosfera. Essa variação é produto de um sistema que está constantemente tentando entrar em equilíbrio, com a finalidade de reduzir a energia livre existente.

Mediante essas instabilidades existem diversos cuidados que devem ser tomados para manter a qualidade na cementação de peças. Dentre esses controles de qualidade de um processo de cementação destaca-se a quantidade de austenita retida na microestrutura das peças. A quantidade de austenita retida será determinada conforme a carga exigente na aplicação desse componente. No caso da cementação, a microestrutura da peça é uma variação entre martensita revenida e austenita retida, onde microconstituintes como carbonetos primários, perlita e bainita, geralmente são evitados. No caso de uma liga especial, a quantidade de austenita retida irá aumentar conforme aumenta o teor de carbono. Essa relação é mostrada na Figura 2.4.

Geralmente há uma queda significativa da dureza quando a quantidade de austenita retida excede a margem de 15% da microestrutura. No entanto, para casos de aplicações envolvendo cargas de contato, como por exemplo, elementos de rolamento, a vida em fadiga é aumentada para teores mais elevados, algo em torno de 30 a 40%. Já para casos onde a estabilidade dimensional é crítica, o teor de austenita retida deve ser baixo.

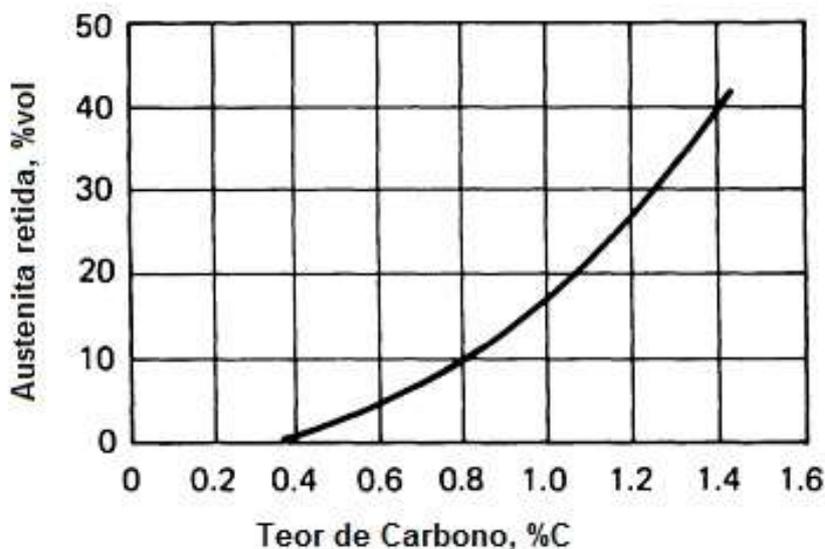


Figura 2.4 Efeito da variação da quantidade de austenita retida no teor de carbono em ligas de ferro ao carbono. (ARAI et al. 2001)

Outro cuidado que deve ser levado em conta quando for efetuada uma cementação se diz respeito ao controle dimensional da peça. Como a cementação é seguida de têmpera, no processo, parte de uma temperatura ambiente, logo após é elevado à temperatura por volta de 900 °C e então resfriado rapidamente a temperaturas próximas à do ambiente novamente. Essas variações de temperaturas influenciam fortemente nas distorções. Peças cementadas sofrem variações nas dimensões, porém, não é apenas o tamanho da peça e a

sua forma que irá influenciar nessas variações. Existe uma série de fatores que influenciam, tais como:

- tensões residuais nas peças;
- severidade da têmpera;
- temperabilidade influenciada pela composição do aço a ser cementado;
- forma de montagem das cargas de peças, dentre outros.

Existem diversos procedimentos que podem ser adotados para minimizar essas distorções, porém, cada procedimento deve ser aplicado conforme a necessidade e relação custo/benefício. Uma alternativa muito utilizada nas indústrias é a compensação desse crescimento das dimensões. Quando forem sabidos os valores de crescimento das dimensões de uma peça, deve usiná-la antes da cementação de forma que após o tratamento térmico ela atinja as dimensões finais desejadas. Uma alternativa é a utilização de endireitadeiras após a têmpera, no entanto, essa solução pode ser perigosa em peças cementadas devido à dureza elevada que apresenta a camada cementada, podendo ocasionar trincas nessas regiões. (ARAI et al. 2001)

Nesse capítulo, até o momento, discutiram-se apenas os cuidados ligados à qualidade da peça cementada, porém, um dos cuidados mais importantes num processo de cementação se diz respeito às precauções de segurança. As atmosferas de cementação, além de serem tóxicas, são inflamáveis. Os gases gerados na atmosfera de cementação, quando em contato com o ar, formam uma mistura explosiva. Por isso não é possível descartar a utilização de operadores muito bem treinados e capacitados a operar um forno de cementação, além, é claro, de uma manutenção preventiva dos equipamentos. Alguns procedimentos de segurança devem ser adotados na cementação, são eles:

1º) utilização de chama piloto nas aberturas do forno (linhas de ventilação e portas a serem abertas). Isso se deve, pois todo o gás da atmosfera do forno necessita ser queimado para garantir que o monóxido de carbono altamente venenoso seja queimado e convertido à dióxido de carbono. Segundo os órgãos governamentais regulamentadores, o valor limite de exposição para o monóxido de carbono é de 50 ppm. Concentrações próximas a 50.000 ppm de CO pode ser fatal ao ser humano;

2º) cuidados com a temperatura superior à 760 °C, ou superior a temperatura do gás endotérmico, pois quando em contato com o ar à temperaturas inferiores a essa, pode gerar risco de explosão. Caso esse contato ocorra em temperaturas superiores a 760 °C para os dois gases, o risco de explosão não ocorre, pois o gás endotérmico irá simplesmente queimar o oxigênio existente; (ARAI et al. 2001)

3º) por último, é conveniente utilizar um gás inerte, por exemplo o nitrogênio comprimido, em cada forno para purgá-lo em caso de falha de energia ou em outras emergências. O gás inerte fornece uma limpeza automática quando a temperatura do forno cai abaixo de 760 °C além de estabilizar a pressão do forno quando essa atinge valores críticos inferiores.

#### 2.1.4 Fornos de Cementação

Os fornos de cementação podem ser variados amplamente quanto a sua construção física, no entanto, eles podem ser divididos em duas categorias, forno de operação descontínua (forno de lote ou de poço), e forno de operação contínua.

Os fornos de operação descontínua mais conhecidos são os de poço horizontal. Normalmente são colocados abaixo do nível do chão de forma que sua tampa de carregamento/descarregamento fique no nível do chão. Eles são mais aplicados à peças grandes e que exigem um longo tempo de processamento. A desvantagem desse tipo de forno é que a carga deve ser removida do forno e deslocada pelo ar até o local onde será feita a têmpera. Como resultado, as peças podem oxidar e ficarem com aspecto queimado e com carepa na superfície. Dependendo da aplicação que exija a remoção dessa carepa, irá agregar mais uma etapa ao processo, que seria de decapagem ou jateamento para sua limpeza. Existem fornos que trabalham em câmaras isoladas do ar, deixando as peças livres dessa oxidação antes da têmpera, no entanto, normalmente são caros e considerados inviáveis em alguns processos.

Já os fornos de operação contínua são indicados a uma alta produtividade, pois o trabalho entra e sai do forno em um fluxo contínuo. Outro detalhe importante é na utilização desses fornos para peças semelhantes e com requisito de profundidades da camada cementada menor que dois milímetros. Os fornos de operação contínua têm a vantagem de serem bem fechados para que as pressões positivas sejam mantidas. Outra vantagem é de eles poderem ser construídos com o óleo de têmpera em um compartimento

no seu interior (conforme pode ser visualizado na Figura 2.6), isolando as peças do ar, possibilitando uma têmpera livre de oxidação.

Nas Figuras 2.5 e 2.6 existe uma comparação dos dois tipos de fornos:

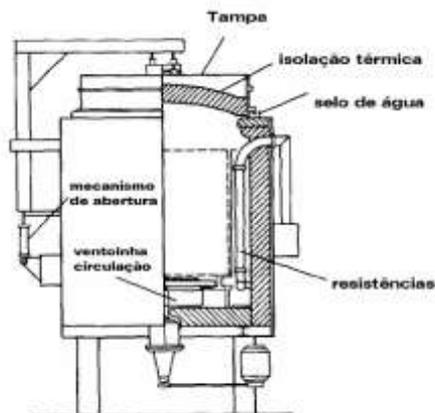


Figura 2.5 Forno do tipo poço (ARAI et al. 2001).

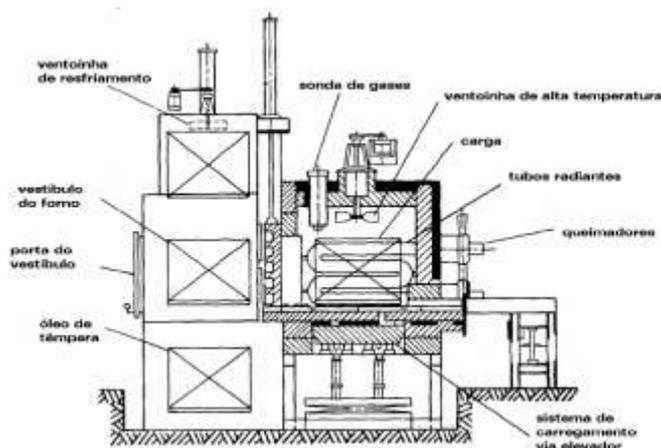


Figura 2.6 Forno de operação contínua (ARAI et al. 2001).

## 2.2 Controle de Atmosfera

### 2.2.1 Sonda de carbono

A sonda de carbono é um equipamento muito usado para o controle do potencial de carbono em fornos de cementação. Sua ampla versatilidade está atrelada a gama de informações que ela fornece, como por exemplo, temperatura, potencial de carbono, pressões parciais do oxigênio, diferença de potencial gerada pelo sistema e temperatura. Dessa forma, a sonda leva vantagem em comparação com os aparelhos em questão, pois para se ter um controle computadorizado do processo, esses parâmetros são essenciais.

O equipamento consiste em uma célula de medição da concentração de oxigênio ( $O_2$ ) em altas temperaturas. Ele é constituído de dióxido de zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizada que atua como um eletrólito sólido para os íons de oxigênio, onde esse eletrólito é colocado entre dois eletrodos especiais de platina, um interno e outro externo. O eletrodo externo é exposto ao gás de medição, para o nosso caso a atmosfera de cementação. Já o eletrodo interno fica em contato com o gás de referência, onde normalmente é utilizado o próprio ar atmosférico. O esquema de funcionamento é mostrado abaixo:

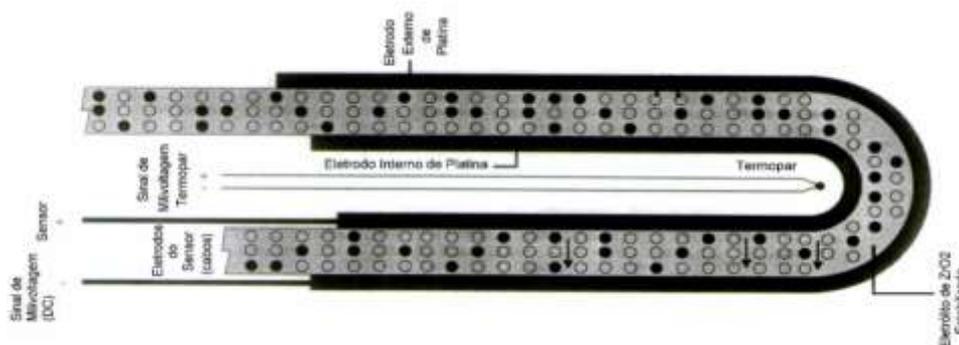


Figura 2.7 Funcionamento da Sonda de carbono. (ANÔNIMO)

Para que o equipamento forneça os valores corretos, a temperatura de trabalho deve estar entre  $700^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Quando o dispositivo é colocado em funcionamento, a atmosfera onde se deseja efetuar a medição, caso fosse utilizado um sistema contendo apenas  $O_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ , possui uma pressão parcial do oxigênio muito baixa, ou seja, baixo teor de oxigênio. Para o ar atmosférico se tem aproximadamente 21% de  $O_2$ . Desta maneira, pode ser percebido que para o sistema em equilíbrio ocorre a reação



Quando o sistema está em equilíbrio e entra em contato com o ar atmosférico de referência, é gerado um desequilíbrio nele de tal forma que a Reação 12 seja deslocada para a esquerda para que esse sistema busque o equilíbrio novamente, sendo assim, elétrons são deslocados através do eletrólito de zircônia e então é gerada uma diferença de potencial através da célula. Essa diferença de potencial pode ser lida através da equação de *Nernst* a seguir:

$$E_{cel} = -\frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \quad (13)$$

onde  $E_{cel}$  é a diferença de potencial (V) gerado pela célula,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin (K) lida pelo termopar,  $F$  é a constante de Faraday,  $P_1$  e  $P_2$  são as pressões parciais de oxigênio nos dois eletrodos, ou seja, na atmosfera a ser medida e no gás de referência (normalmente o ar), respectivamente, e  $n$  é o número de elétrons. Se considerar como a pressão parcial do oxigênio presente no ar de 0,21, ficará com uma equação que irá relacionar a pressão parcial do  $O_2$  e a diferença de potencial gerada pela célula.

Se for analisado outro equilíbrio de gases existente no forno, será encontrado a reação



Considerando como a pressão do sistema para uma atmosfera e a constante de equilíbrio do sistema ( $K_{14}$ ) como sendo conhecida, então

$$pCO + pCO_2 + pO_2 = 1 \quad (15)$$

e

$$K_{14} = \frac{pCO_2}{pCO} \cdot \frac{1}{p^{1/2}O_2} \quad (16)$$

Na análise da Reação 14, pode ser comprovada a existência do oxigênio e a importância desse gás. Com ele é possível ter um controle da produção de  $CO_2$  e do consumo de  $CO$ , deslocando a Reação 14 para a esquerda ou para a direita. Esse efeito terá ligação direta com a produção do carbono atômico na atmosfera, e, conseqüentemente, no processo de cementação.

Como informado anteriormente, uma reação que ocorre na atmosfera de medição é a Reação 5. Se for deduzido e conhecido o valor da constante de equilíbrio ( $K_5$ ) dela chegará a equação

$$K_5 = \frac{p^2CO}{aC^2 \cdot pO_2} \quad (17)$$

Onde  $aC$  é a atividade do carbono. Ao isolar  $aC$  ficará

$$aC^2 = \frac{p^2CO}{K_5 \cdot pO_2} \quad (18)$$

Se forem substituídas as Equações 10 e 11, juntamente com a 13, 16 e 18, restará uma expressão que relaciona a pressão parcial do oxigênio (fornecido pela sonda através da leitura da diferença de potencial gerada) e o potencial do carbono ( $w$ ).

Dessa maneira, podem ser construídos gráficos e tabelas que relacionam a atividade do carbono e a diferença de potencial gerado pela célula para diferentes temperaturas, como é o exemplo do gráfico abaixo:

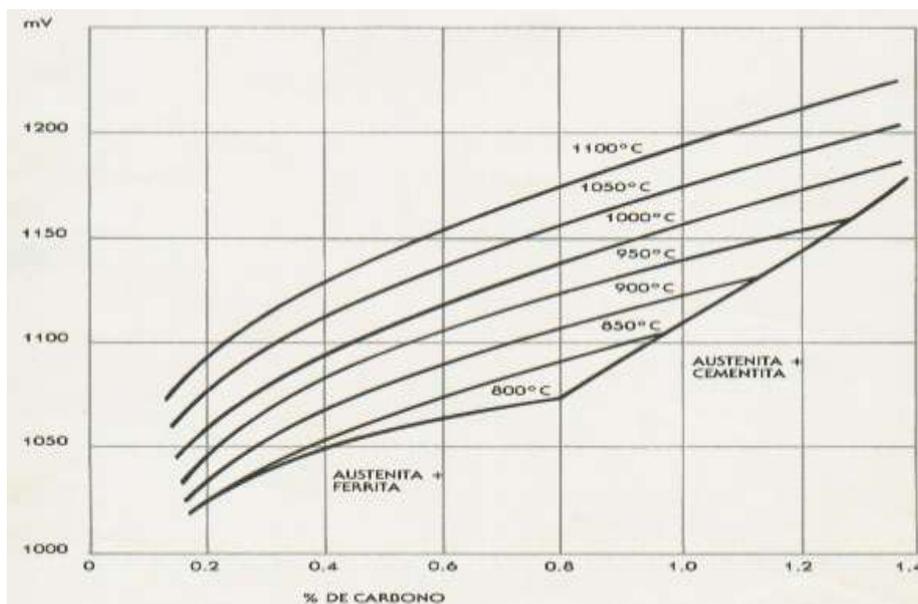


Figura 2.8 Relação do teor de carbono e da diferença de potencial gerada pela sonda em diferentes temperaturas (ANÔNIMO).

Para alguns casos, podem ser criadas tabelas que podem ser adicionadas outras informações nessa relação, como são usadas freqüentemente com o ponto de orvalho que será visto posteriormente.

### 2.2.2 Medidor de ponto de orvalho

O medidor de ponto de orvalho é um aparelho cuja finalidade é a mediação do teor do vapor d'água através da temperatura em que a mesma condensa nas condições de concentração de outros gases presentes. Normalmente os aparelhos medidores de ponto de orvalho são considerados robustos, práticos e de fácil manuseio.

O princípio de funcionamento está baseado na análise de uma amostra de gás que passa por uma câmara de medição que possui um espelho iluminado. Através do

acionamento de um botão, esse espelho é resfriado por um elemento de resfriamento termo-elétrico que provoca a condensação da água presente na amostra. Alguns aparelhos mostram essa condensação em forma de anel sobre o espelho. A temperatura absoluta do sistema é mostrada no painel do dispositivo. No exato momento do aparecimento do anel d'água condensado sobre o espelho, a temperatura que se apresenta no painel é chamado de ponto de orvalho do gás em medição. Quanto maior for o teor d'água na atmosfera, maior será a temperatura do ponto de orvalho. Utilizando o mesmo raciocínio, quanto maior for a concentração de outros gases nessa mesma atmosfera, mais o ponto de orvalho será alterado.

O princípio termodinâmico da medição do ponto de orvalho é analisado através da Reação 3 que ocorre na atmosfera de cementação. Os reagentes em questão podem ser visualizados como produtos do craqueamento do metanol (Reação 9), onde na Reação 3 interagem entre si formando o carbono que será adsorvido pelo aço.

Quando for analisado o craqueamento do metanol será visto a reação de um mol de  $CH_3OH$  formando um mol de  $CO$  e dois mols de  $H_2$ . Se considerar a pressão total com sendo uma atmosfera, pode se afirmar que existem  $1/3$  para a pressão parcial do monóxido de carbono e  $2/3$  para a de hidrogênio. Em termos percentuais ficaria, aproximadamente, 33% de  $CO$  para 66% de  $H_2$ .

Agora, se analisar a constante de equilíbrio ( $K_3$ ) da Reação 3, encontrará

$$K_3 = \frac{p_{H_2O} \cdot a_C}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} \quad (19)$$

Isolando  $a_C$ :

$$a_C = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2} \cdot K_3}{p_{H_2O}} \quad (20)$$

onde  $p_{H_2O}$ ,  $p_{CO}$  e  $p_{H_2}$  são as pressões parciais da água, do monóxido de carbono e do hidrogênio, respectivamente.

Se for conhecido a constante de equilíbrio e utilizado as pressões parciais de  $CO$  e  $H_2$  deduzidas acima, terá uma relação entre a pressão parcial d'água e a atividade do carbono.

Para a medição do potencial de carbono através da leitura do ponto de orvalho da água, a relação entre a pressão parcial da água e o seu respectivo ponto de orvalho, é mostrada pelo diagrama unário da água.

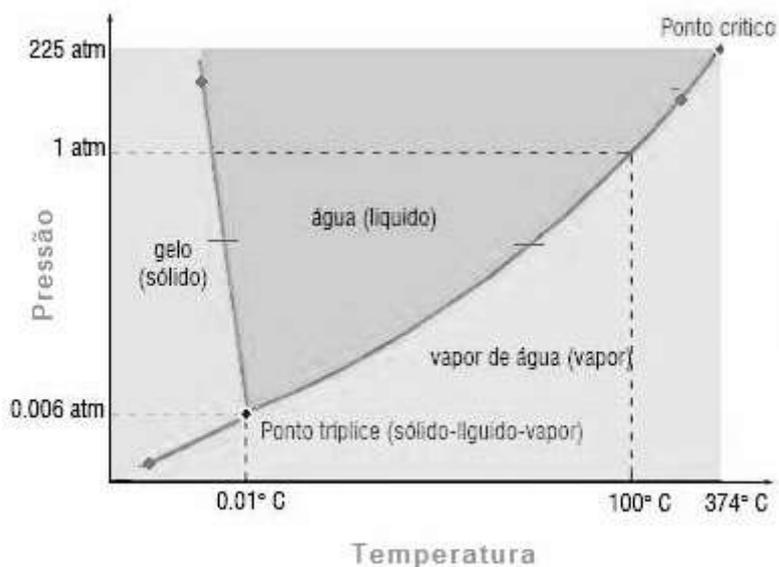


Figura 2.9 Diagrama unário da água. (CIÊNCIA DOS MATERIAIS)

Nesse diagrama é possível verificar a relação existente entre as duas variáveis que determinam em qual fase a água se apresenta, ou seja, a pressão e a temperatura. Utilizando desse diagrama e das Equações 10 e 11 é possível relacionar o potencial do carbono com o ponto de orvalho.

Dessa forma, tabelas e gráficos podem ser construídos estabelecendo esta relação, por exemplo, como é mostrado na Figura 2.10 abaixo.

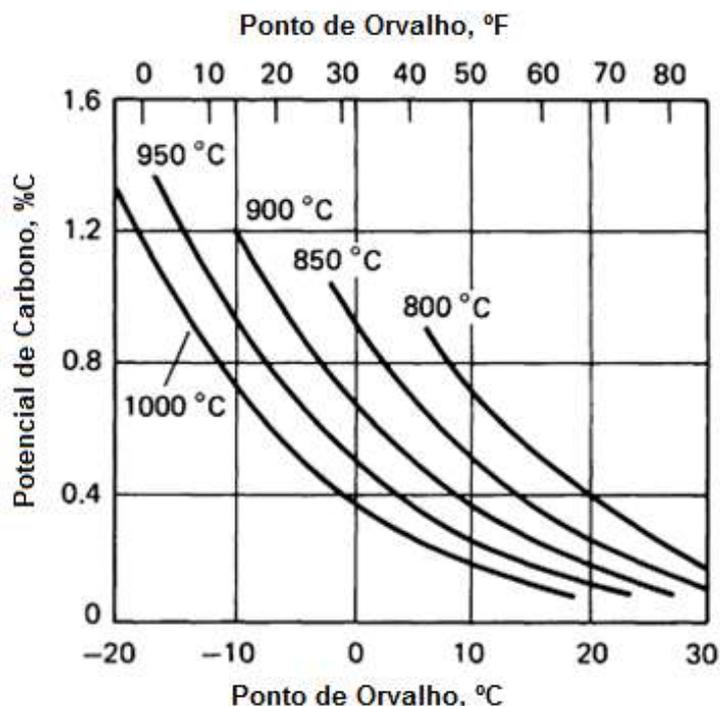


Figura 2.10 Relação entre o ponto de orvalho e o potencial de carbono de um gás endotérmico derivado de metano. (ARAI et al. 2001)

A grande maioria dos fabricantes desses aparelhos de controle de atmosfera gasosa já fornece, junto ao equipamento e manual, essas tabelas e gráficos, com o intuito de facilitar a utilização e manuseio por parte dos clientes.

Muitos dos aparelhos em utilização nos dias de hoje, são, de certa forma, manuais. Isso porque é necessária a prática de reduzir a temperatura do dispositivo apertando um botão ao mesmo tempo em que se observa a formação do anel de vapor d'água condensada. Esse procedimento requer ao operador uma determinada prática e sensibilidade, pois a formação do anel se dá de forma quase instantânea, ao passo que a redução da temperatura se comporta de maneira acelerada. Isso pode agregar à medição alguns erros que poderão influenciar nos resultados obtidos.

Aparelhos mais sofisticados possibilitam a leitura automática do ponto de orvalho, sem depender da habilidade do operador no momento da medição.

### 2.2.3 Analisador de gases

Os analisadores de gases são aparelhos que tem a finalidade de medir a composição dos teores de gases em uma atmosfera. A medição é feita por absorção dos raios infravermelhos emitido por cada componente. São aparelhos considerados mais

sofisticados, versáteis e precisos que os medidores de ponto de orvalho. Sua alta versatilidade está atrelada na capacidade de medição do teor de mais de um gás ativo ao infravermelho ao mesmo tempo, como por exemplo,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$ , dentre outros.

O princípio de medição do analisador de gases está relacionado com a absorção de radiação infravermelha. Cada componente possui suas determinadas propriedades de absorver, de forma seletiva, energia de radiação infravermelha, ou seja, cada substância consegue absorver determinadas frequências de radiação diferentes. Através da análise dessa faixa do espectro consegue ser determinado qual a substância e a quantidade dela que está presente em uma determinada atmosfera.

Para a atmosfera de cementação, no caso do analisador de gases, deve ser efetuada uma análise sobre a reação de Boudouard apresentada nesse trabalho como sendo a Reação 2. Nela existem dois mols de monóxido de carbono reagindo e formando um mol do carbono que será adsorvido pelo aço na cementação, e um mol de dióxido de carbono.

A partir desse raciocínio é possível utilizar a constante de equilíbrio  $K_2$  da Reação 2, explicitada na Equação 4. Se for seguido o mesmo raciocínio de isolamento da atividade do carbono  $a_C$  da Equação 18, e conhecendo a constante de equilíbrio  $K_2$  restará uma equação que relaciona a atividade do carbono e os gases  $CO$  e  $CO_2$ .

Dessa forma, o analisador de gases entra com a contribuição dos teores dos gases em questão. Através das deduções das equações 10 e 11, consegue-se determinar o potencial de carbono presente em uma atmosfera de cementação.

Da mesma forma que os aparelhos descritos acima, podem ser construídos gráficos e tabelas que relacionam os teores de  $CO/CO_2$  com o respectivo valor do potencial de carbono, como mostrado na Figura 2.11 abaixo:

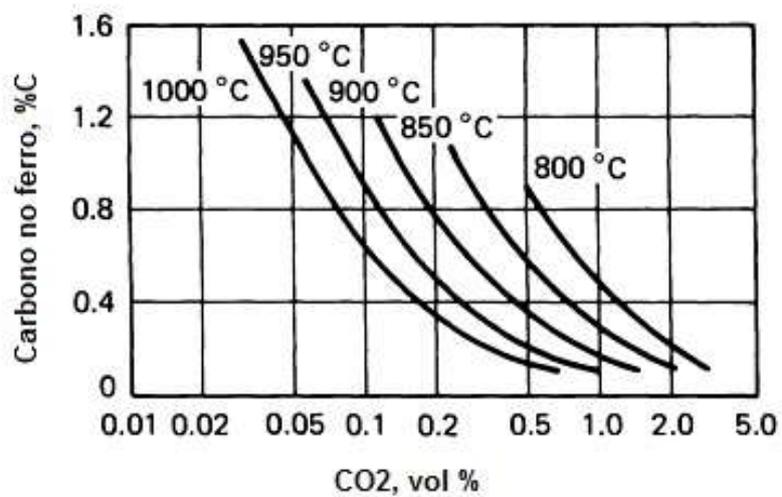


Figura 2.11 Relação entre o teor de  $CO_2$  e o potencial de carbono formado a partir de uma atmosfera de metanol. (ARAI et al. 2001)

### 3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente serão apresentados alguns equipamentos, insumos e materiais utilizados no experimento.

#### 3.1 Montagem da carga

Para a montagem da carga foram utilizados cestos retangulares de forma que a carga fique organizada em camadas dentro de cada cesto, com um espaçamento específico entre as mesmas. Essa organização é mostrada na Figura 3.1. Os espaços mantidos entre as camadas das cargas e entre cada peça servem de tal maneira que o gás de cementação consiga estar em contato com todas as superfícies das peças, atingindo assim, camadas de cementação com profundidade semelhante em todas as partes.

Essa organização faz, também, com que uma peça não sofra carga elevada de outras peças. Isso pode causar deformações ou imperfeições em sua superfície. São utilizados batoques com dimensões específicas, usados como “pilares” para garantir a sustentação das camadas.

Testes de homogeneidade são efetuados periodicamente nos fornos de cementação de tal maneira que se controle e garanta uma atmosfera homogênea em seu interior.

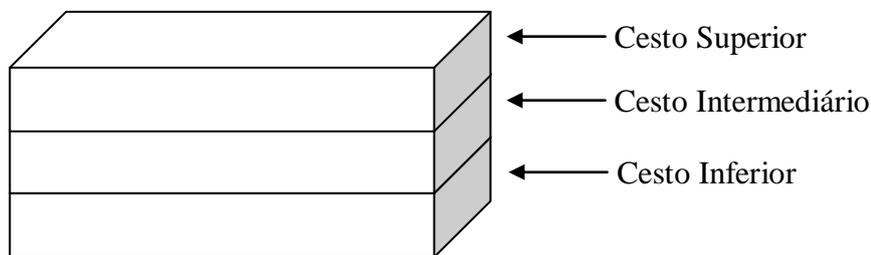


Figura 3.1 Ilustração de uma carga de peças montada em três cestos.



Figura 3.2 Carga montada em cestos, pronta para entrar no forno.

### 3.2 Forno de Cementação

Na etapa de cementação foi utilizado um forno de operação contínua com atmosfera controlada, semelhante ao forno ilustrado na Figura 2.5.

O forno tem a fabricação da COMBUSTOL, sua atmosfera foi regenerada e homogeneizada, comprovada por testes de homogeneidade, para evitar erros oriundos da contaminação da atmosfera.



Figura 3.3 Forno de cementação da COMBUSTOL.

### 3.3 Sonda de carbono

O controle da atmosfera no forno de cementação é feita por uma sonda de carbono que se localiza acoplada na parede lateral do forno. A localização da sonda é um fator muito importante, pois ela não deve ficar próxima a entrada de injeção do gás de cementação para se evitar erros de leitura do potencial real de cementação.

Como a sonda de carbono não possui a leitura de potencial de CO na atmosfera de cementação e a mesma necessita desse valor em seus cálculos, o valor de 33% é fixado no programa. Esse valor foi estimado devido a teste de calibração da sonda e da própria atmosfera de cementação por sistemas rígidos de metrologia.

Na outra ponta da sonda temos a conexão com um painel controlador que fornece as informações do sistema e controla todo o programa de cementação. O monitoramento desses valores foi acompanhado através desse painel de controle.

A sonda de carbono utilizada é de fabricação da COMBUSTOL Ind. e Com. LTDA e tem como número de série 030304-261.



Figura 3.4 Sonda de carbono semelhante à usada no experimento.



Figura 3.5 Sonda de carbono conectada ao forno de cementação.

#### 3.4 Medidor de ponto de orvalho

O medidor de ponto de orvalho utilizado no experimento foi o modelo/série nº 0143/01 da COMBUSTOL IND. E COM. LTDA. O equipamento tem uma faixa de medição de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $+20^{\circ}\text{C}$  e pressão máxima de entrada de 30 mmCA. A visualização do vapor de água condensada é apresentada no formato de um anel.

O dispositivo foi devidamente calibrado e testado antes da sua utilização para garantir a sua funcionalidade minimizando possíveis erros.



Figura 3.6 Medidor de Ponto de Orvalho.

### 3.5 Analisador de gases

Para a análise dos gases foi utilizado um analisador de gases de mesa de marca SIEMENS e modelo ULTRAMAT 23 7MB2334. Ele tem a capacidade de analisar três gases ativos de medição infravermelhos simultaneamente, sendo eles o  $CO$ ,  $CO_2$  e o  $CH_4$ , para esse modelo. A pressão absoluta do gás de entrada precisa estar entre 0,5 a 1,5 bar e com fluxo de 1,1 a 2 l/min.



Figura 3.7 Analisador de gases por raios infravermelho.

### 3.6 Preparação Metalográfica

Após o tratamento termoquímico de cementação, seu acompanhamento com os aparelhos e o seu devido resfriamento (têmpera), a peça foi cortada transversalmente. Para

a preparação superficial da área cortada, foram usadas lixas 60, 240 e 400. O polimento foi realizado com pasta de alumina de 1 $\mu$ m e pano de polimento. Para a visualização da sua microestrutura, a amostra foi atacada com solução Nital 5%. Logo após foi lavada com álcool e secada com ar quente para evitar oxidação.

### 3.7 Análise Metalográfica

Para a análise metalográfica foi utilizado microscópio óptico marca Olympus e modelo BX51M, com lentes de magnificação de 20X e 100X. Com esse procedimento é possível analisar as microestruturas formadas na camada cementada e a microestrutura no núcleo da peça.

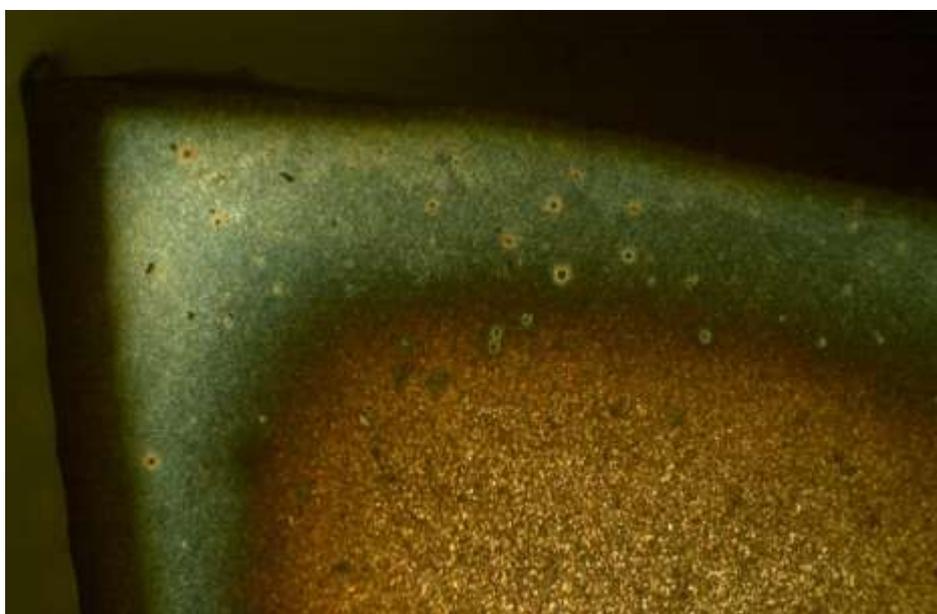


Figura 3.8 Metalografia da extremidade da peça analisada. Aumento de 20x.

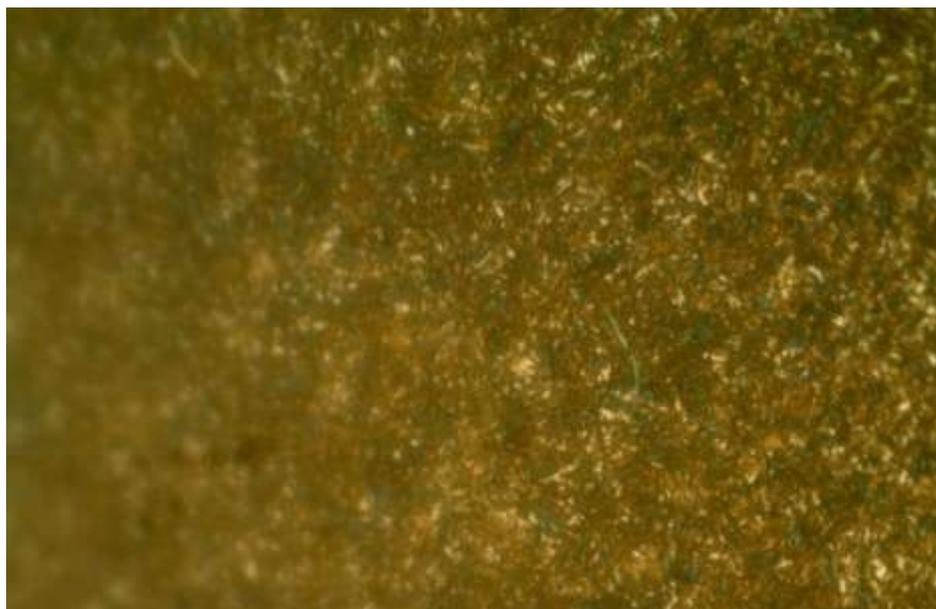


Figura 3.9 Metalografia da camada cementada. Aumento de 100x.

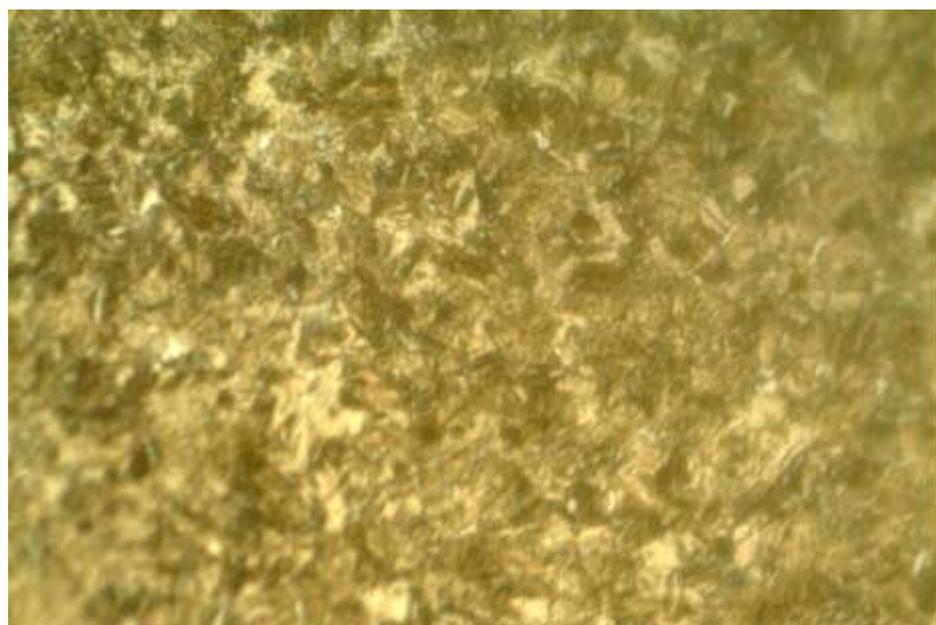


Figura 3.10 Metalografia do núcleo. Aumento de 100x.

### 3.8 Ensaio de Dureza

Os ensaios e perfis de dureza foram realizados em um microdurômetro marca MATZUZAWA e modelo MXT70. Foram utilizados cargas de 0,5 Kg e, 20 pontos de medição foram realizados para poder traçar o perfil de dureza do componente.

### 3.9 Procedimentos

Para a análise experimental, foi utilizada uma carga de peças de gaiolas. Gaiola é um componente interno de um semi-eixo homocinético que tem a função de posicionar as esferas do semi-eixo de forma que elas mantenham uma distancia específica entre as mesmas. Suas dimensões variam conforme o modelo do semi-eixo.



Figura 3.11 Junta fixa explodida, com a localização da gaiola. (Amortece Car 2008)



Figura 3.12 Junta fixa montada. (GKN Driveline 2010)



Figura 3.13 Gaiola sem o tratamento de cementação.

A gaiola é um componente que sofre atrito e desgaste quando em funcionamento, no entanto não é exigido absorção de impacto. Para garantir sua funcionalidade, a gaiola mostrada na Figura 3.13 necessita de uma camada cementada entre 0,7 e 1,2 mm.

Inicialmente a carga foi montada em cestos conforme ilustrado na seção 3.1. Foram utilizados três cestos subdivididos em cinco camadas em cada cesto. Após a montagem a carga foi lavada para eliminar o óleo oriundo da usinagem, e então colocada dentro do forno de cementação.

Através de um programa de cementação específico para essa peça, incluindo controle de tempo, temperatura e patamares para essas duas variáveis, o potencial de carbono foi monitorado simultaneamente pela sonda de carbono, pelo medidor de ponto de orvalho e pelo analisador de gases.

O modelo da sonda de carbono em questão fornece diversas informações, porém como o foco desse trabalho é a leitura do potencial de carbono, serão analisados apenas os dados relacionados a ele, ou seja, a temperatura fornecida por um termopar, a diferença de potencial da sonda gerada pelo oxigênio e o potencial de carbono. Para o analisador de gases foi considerado as concentrações de  $CO$ ,  $CO_2$  e o  $CH_4$ . Já para o medidor do ponto de orvalho, apenas o ponto de orvalho instantâneo da atmosfera.

O programa completo de cementação para esse experimento teve o tempo total de 255 minutos. Não incluindo os patamares de austenitização, têmpera e de resfriamento. No decorrer do processo foram coletados os dados para análise de 10 em 10 minutos.

Após o tratamento termoquímico de cementação foi recolhido uma amostra da carga para verificação de suas propriedades. Esse corpo de prova foi cortado e preparado conforme o item 3.6. Ao terminar a preparação o corpo de prova foi levado para análise metalúrgica.

A análise metalúrgica dessa peça constituiu em traçar o perfil de dureza a partir da superfície da peça e em direção ao seu núcleo. Utilizando o microdurômetro especificado no item 3.8 foram efetuados pontos de medição de dureza, a partir da superfície e em direção ao núcleo do componente, e foi elaborado o perfil de dureza.

Com o auxílio do microscópio descrito na seção 3.7 foram verificadas as microestruturas formadas na camada cementada e no núcleo do corpo de prova.

### 3.10 Simulação Computacional

As constantes de equilíbrio das reações podem ser adquiridas através dos Diagramas de Ellingham. Esses diagramas são representações gráficas das funções de energia livre ( $\Delta G$ ) e da temperatura. Para esse, com o intuito de facilitar os cálculos, foi utilizado o software FactSage 6.1 na verificação das constantes de equilíbrio das reações. Foi utilizado o método de minimização da energia de Gibbs através do módulo de equilíbrio do software. Com esse software, basta fornecer as substâncias que constituem o sistema, bem como, em quais condições de temperatura e pressão o mesmo se encontra.

#### 3.10.1 Sonda de carbono

Para a sonda de carbono foram determinadas aleatoriamente pressões parciais para o oxigênio. A partir desses valores, foram encontrados os valores para diferença de potencial do sistema, com referência ao ar atmosférico; a atividade do carbono e conseqüentemente, o potencial do carbono.

Dessa forma foi construída a Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1 Simulação dos valores fornecidos pela sonda.

<b>pO<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>cel</sub> (mV)</b>	<b>a<sub>C</sub></b>	<b>w</b>
3,38E-23	1316,5	2,25E+01	5,62
8,46E-22	1232,0	4,51E+00	3,06
8,62E-20	1110,7	4,46E-01	0,73
1,04E-17	985,0	4,06E-02	0,08

Com base na Tabela 3.1 forma construídos os gráficos abaixo.

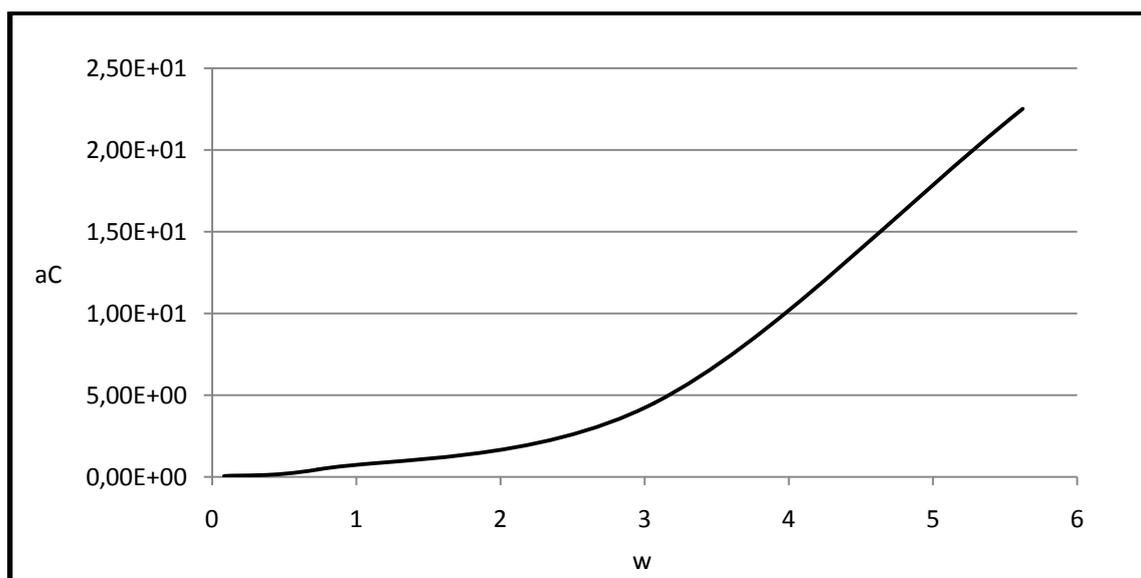


Figura 3.14 Variação do potencial do carbono (w) em função da atividade do carbono.

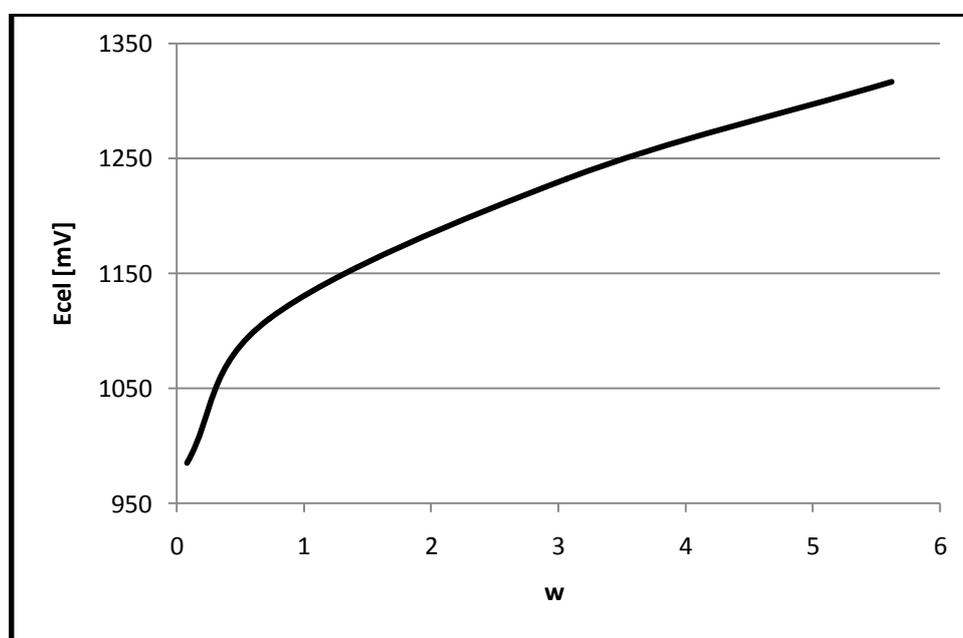


Figura 3.15 Variação do potencial do carbono (w) em função da diferença de potencial da célula.

### 3.10.2 Ponto de Orvalho

Com o uso do software foi estabelecido como componente único de um sistema, a água. Foram atribuídas diferentes temperaturas para esse sistema para que, dessa maneira, construísse uma tabela relacionando as temperaturas e as devidas pressões da água.

Tabela 3.2 Simulação da variação temperatura da água com a respectiva pressão.

T [°C]	p H2O[atm]
10	1,22E-02
9	1,14E-02

8	1,06E-02
7	9,92E-03
6	9,26E-03
5	8,64E-03
4	8,06E-03
3	7,51E-03
2	6,99E-03
1	6,51E-03
0	6,06E-03
-1	5,58E-03
-2	5,13E-03
-3	4,72E-03
-4	4,34E-03
-5	3,98E-03
-6	3,65E-03
-7	3,35E-03
-8	3,07E-03
-9	2,81E-03
-10	2,58E-03

A partir da Tabela 3.2 foi construído o gráfico abaixo (Figura 3.16), que representa um trecho do diagrama unário da água, apresentado nesse trabalho na subseção 2.2.2., através da Figura 2.9.

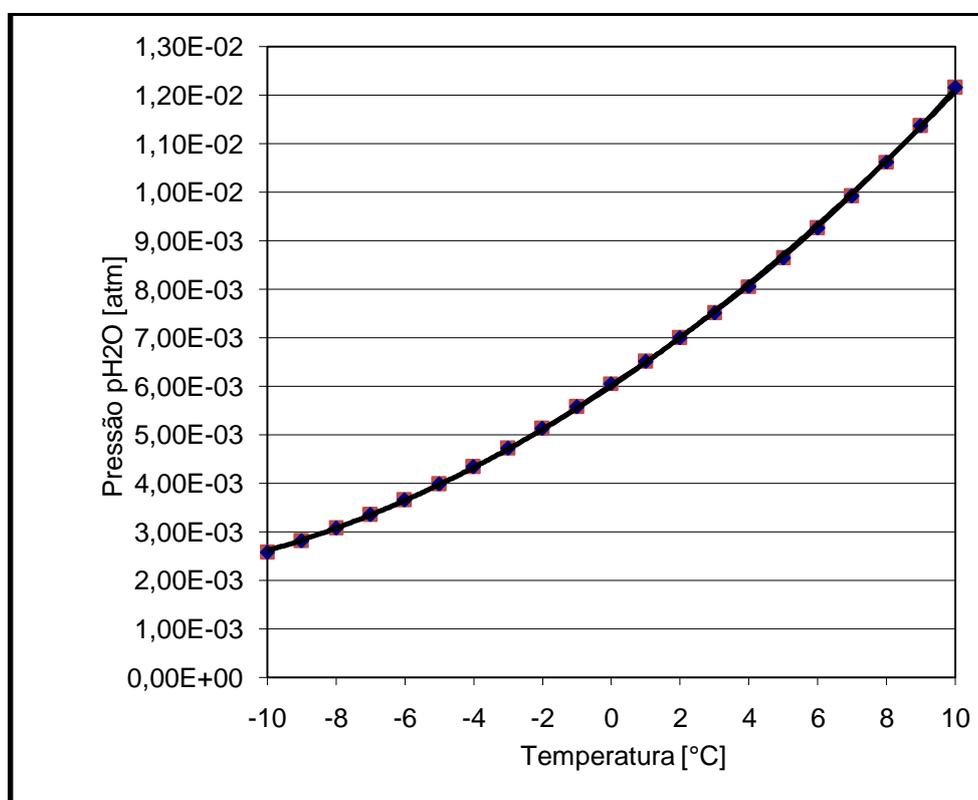


Figura 3.16 Variação da pressão da água em função da temperatura em um diagrama unário.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Comparação dos Equipamentos

Durante o tratamento termoquímico de cementação foram coletados os dados dos aparelhos medidores do potencial de carbono. Esses valores estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Dados coletados dos aparelhos de medição.

Tempo (min)	Patamar	Temperatura (°C)	Sonda		Analisador de Gases			Ponto de Orvalho (°C)
			%C	mV	%CO	%CO <sub>2</sub>	%CH <sub>4</sub>	
0	1	931	0,93	1123	31,6	1,09	4,77	
10	1	948	0,96	1127	32,69	0,829	2,47	
20	2	946	1,17	1145	32,90	0,645	2,53	
30	2	945	1,23	1143	33,06	0,482	2,19	
40	2	945	1,22	1144	33,19	0,484	1,69	
50	2	945	1,19	1143	33,23	0,455	1,84	
60	2	945	1,23	1145	33,32	0,359	1,72	
70	2	945	1,2	1145	33,50	0,351	1,67	
80	2	945	1,19	1142	33,55	0,323	1,60	
90	2	945	1,21	1143	33,60	0,33	1,54	
100	2	945	1,17	1145	33,77	0,319	1,50	
110	2	945	1,19	1145	33,87	0,333	1,46	
120	2	945	1,19	1143	33,85	0,309	1,44	
130	2	945	1,22	1145	33,82	0,310	1,40	
140	2	945	1,18	1143	33,97	0,309	1,39	
150	2	945	1,22	1144	34,15	0,355	1,36	

160	2	945	1,19	1142	34,14	0,353	1,30	
170	2	944	1,22	1144	34,14	0,292	1,30	
180	2	945	1,22	1143	34,22	0,346	1,29	
190	2	945	1,22	1143	34,28	0,385	1,27	
200	2	945	1,19	1143	34,22	0,310	1,24	
210	2	945	1,2	1144	34,26	0,333	1,24	
220	2	945	1,19	1144	34,30	0,343	1,20	
230	2	945	1,19	1145	34,20	0,327	1,24	
235	3	945	1,09	1135	33,70	0,281	0,99	
245	3	945	0,87	1121	33,80	0,351	0,93	
255	3	943	0,83	1116	34,01	0,422	0,68	

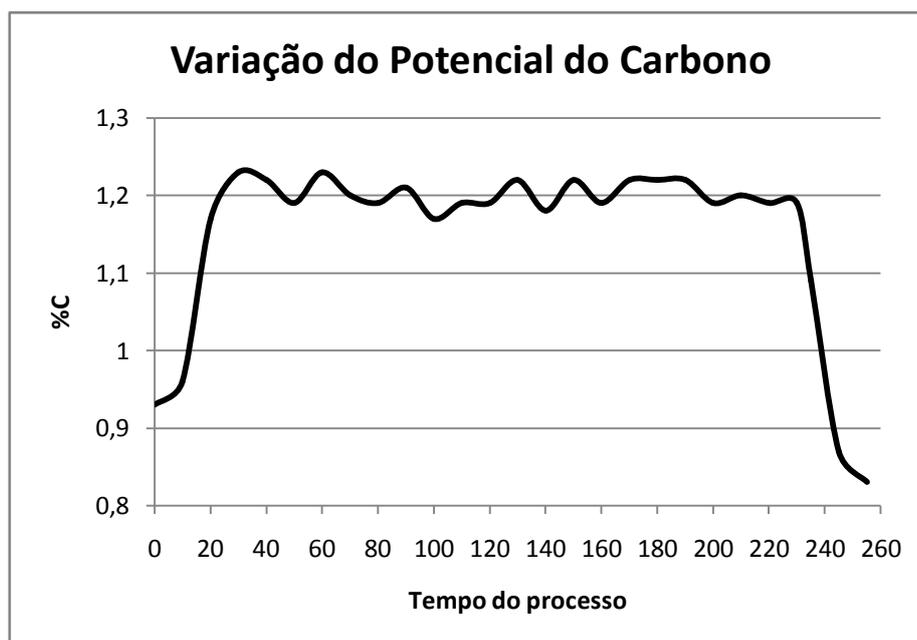


Figura 4.1 Variação do potencial do carbono ao longo de todo o processo.

Após os 255 minutos do processo de cementação, a carga permanece dentro do forno até atingir a temperatura de 880°C. Quando essa temperatura é atingida são contados 5 minutos para homogeneização da temperatura da carga, para então, a mesma ser temperada em óleo sob agitação e com temperatura próxima de 60 °C.

Na Figura 4.1 é possível perceber a variação do potencial do carbono ao longo de todo o processo de cementação, bem como, verificar os patamares de cementação juntamente com seu respectivo percentual de carbono.

Para comparar os dados fornecidos por cada aparelho foi escolhido a coleta realizada aos 200 minutos de tratamento. Nesse tempo o programa está no segundo patamar e a sua situação está estável quanto ao potencial de carbono.

Nessa faixa selecionada a temperatura do sistema dada pelo termopar é de 945°C, a sonda de carbono fornece uma diferença de potencial de 1143 mV e um potencial de Carbono de 1,19%.

#### 4.1.1 Sonda de carbono

Primeiramente foi analisada a Reação 5 juntamente com sua respectiva constante de equilíbrio  $K_5$  (Equação 17). Isola-se a atividade do carbono  $aC$  (Equação 18).

O passo seguinte será efetuar uma verificação sobre a equação de *Nernst* (Reação 13). Para a constante dos gases ( $R$ ) foi utilizado  $8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $n$  igual à 4,  $F$  igual à 96500 Coulombs, pressão atmosférica do ar igual à 21% e pressão parcial de  $CO$  fixado pela sonda em 33%. Ao isolar a pressão parcial do oxigênio nessa equação e aplicar a diferença de potencial fornecida pela sonda, foi deduzido um valor de  $2,52 \cdot 10^{-20}$  para a  $pO_2$ .

Quando são aplicados os valores da pressão parcial do oxigênio, da pressão parcial do monóxido de carbono e a constante de equilíbrio  $K_5$  para a temperatura de 1218 K (945 °C), que vale  $6,4542 \cdot 10^{18}$  (BALE et al. 2002), sobre a Equação 18, encontra-se o valor de 0,82 para a atividade do carbono.

O próximo passo foi aplicar o valor da atividade do carbono sobre a equação 10 para encontrar o valor da relação do átomo de carbono ao ferro ( $\gamma C$ ) e, então substituí-lo na Equação 11 para encontrar o potencial de carbono. O resultado foi de, aproximadamente, 1,15 para o potencial de carbono.

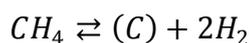
Outro cálculo que foi efetuado, para fins de comparação, foi utilizando o teor de  $CO$  fornecido pelo analisador de gás aplicado nos valores fornecidos pela sonda. Com o teor de 34,22% de  $CO$  foi encontrado um potencial de carbono de, aproximadamente, 1,17.

#### 4.1.2 Analisador de Gases

Para os dados fornecidos pelo analisador de gases, aos 200 minutos do processo, têm-se 34,22%; 0,310% e 1,24% para as pressões parciais de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , respectivamente.

Para encontrar o potencial do carbono a partir dessas informações pode ser feito de duas maneiras: a primeira é analisando a reação do metano ( $CH_4$ ) e outra através do percentual de  $CO$  e  $CO_2$  e a respectiva reação que relaciona esses gases.

A reação de equilíbrio do metano é, apresentada nesse trabalho como Reação 8 é



Onde sua constante de equilíbrio é

$$K_8 = \frac{aC \cdot p^2 H_2}{pCH_4} \quad (21)$$

Para essa equação,  $K_8$  é a constante de equilíbrio da reação, onde, por métodos computacionais, foi deduzido no valor de 72,582 (BALE et al. 2002) para a temperatura de 1218 K (945 °C),  $pH_2$  é a pressão parcial do hidrogênio na atmosfera (por convenção, 66%) e  $pCH_4$  é a pressão parcial do metano fornecido pelo analisador de gás.

Atribuindo os valores das constantes foi encontrado o resultado de 2,07 para a atividade do carbono ( $aC$ ). Utilizando as Reações 10 e 11 foi encontrado um valor para o potencial de carbono de, aproximadamente, 0,8.

Como, teoricamente, o potencial de carbono deve ser o mesmo para as duas reações, foram aplicados os valores práticos na análise da reação de *Boudouard*. Essa reação depende apenas das pressões parciais de  $CO$  e  $CO_2$  fornecidas pelo dispositivo.

Para a reação de *Boudouard* (Reação 2) analisada na seção anterior, e a sua respectiva constante de equilíbrio  $K_2$  foi definido a equação 15 como ponto de partida, mostrada abaixo.

$$K_2 = \frac{aC \cdot pCO_2}{p^2CO}$$

Com a simulação computacional encontrou-se o valor de 65,898 para  $K_2$  (BALE et al. 2002) na temperatura de 1218 K (945 °C). Usando os valores de  $pCO_2$  e  $pCO$ , foi encontrado o valor de 0,57 para a atividade do carbono. Utilizando as Reações 10 e 11 foi encontrado um valor para o potencial de carbono de, aproximadamente, 0,88.

#### 4.1.3 Medidor de Ponto de Orvalho

Com referência ao ponto de orvalho, foi iniciado o raciocínio a partir da Reação 3, apresentada no segunda capítulo desse trabalho. Através da análise da constante de equilíbrio dessa reação foi deduzido a Equação 19 e com alguns ajustes, a Equação 20. No entanto, como ocorreram problemas com as medições utilizando o medidor do ponto de orvalho, não foi possível realizar a análise do rendimento do medidor do ponto de orvalho.

Com a temperatura do ponto de orvalho da água fornecida pelo aparelho, através do diagrama unário da água é feito a leitura da pressão da mesma. O próximo passo é aplicar os valores na Equação 20.

Com a simulação computacional foi deduzido o valor de  $2,1567 \cdot 10^{-2}$  para  $K_3$  (BALE et al. 2002). Neste momento, se estabelecer o raciocínio usado na seção 2.2.2, onde foi estabelecido a  $pCO$  igual a 33% e a  $pH_2$  igual a 66%. Aplicando a pressão parcial da água deduzido pelo diagrama unário e as Equações 10 e 11 encontra-se o para a atividade do carbono. Ao ser aplicado o valor da atividade do carbono juntamente com as outras variáveis chega-se ao valor do potencial do carbono.

#### 4.2 Perfil de Dureza

Segundo as exigências do cliente, quanto à resistência mecânica e desgaste do componente, a camada cementada deve ficar com no mínimo 0,7 mm e no máximo 1,2 mm, com limite de dureza da camada de 550 HV. Além disso, deve ter uma dureza superficial entre 58 e 61 HRC e uma dureza do núcleo entre 345 e 465 HV. O ensaio deve ser executado com uma carga de 0,5 Kg.

Os resultados obtidos no perfil de dureza da peça estão apresentados no gráfico abaixo.

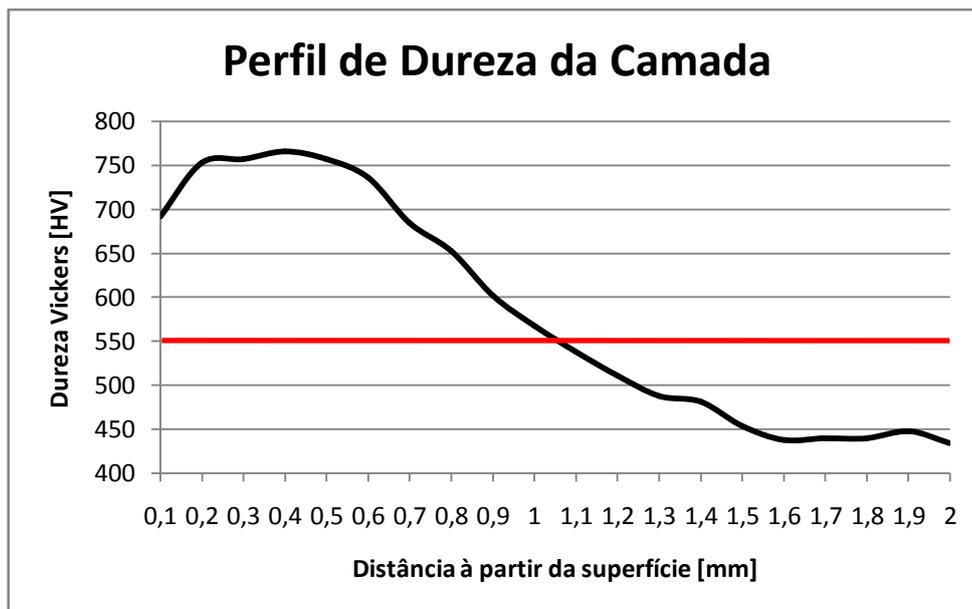


Figura 4.2 Perfil de dureza da peça traçado a partir da superfície até valores de dureza aceitável para o núcleo.

Pode ser verificado um limite de camada cementada, cujo é representado por uma linha vermelha na Figura 4.2, a uma distância, aproximadamente, de 1,05 mm da superfície da peça. A 0,1 mm da superfície foi encontrada uma dureza de 692,1 HV, onde, transformando para a unidade exigida, terá 59,7 HRC de dureza superficial. Para as exigências de esforços da peça, é considerada aceitável a medição da dureza superficial a essa distância. No núcleo, foi encontrado uma dureza superficial de 434,3 HV.

#### 4.3 Microestruturas

Na análise microestrutural da peça foram capturadas as figuras da microestrutura da camada cementada e do núcleo do componente, conforme as metalografias apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente.

Analisando a macrografia apresentada na imagem 3.10 pode ser avaliado a homogeneidade da camada e visualizar a sua profundidade. Na Figura 3.11 é possível perceber uma microestrutura similar àquela apresentada no topo da Figura 2.1, ou seja, uma estrutura martensítica. Mais para o núcleo da peça, onde a concentração de carbono diminui em relação à superfície, pode ser percebida uma microestrutura similar àquela apresentada no centro da Figura 2.1, ou seja, uma microestrutura com presença de ferrita e perlita.

## 5.0 CONCLUSÕES

Através das simulações pode-se concluir que, tanto a atividade do carbono na atmosfera quanto a diferença de potencial na célula da sonda, estão ligados diretamente com o potencial do carbono na austenita.

Na análise do potencial de carbono feita pela sonda de carbono foi encontrado o valor de 1,15. Levando em conta erros estatísticos nos cálculos pode-se concluir que o valor encontrado pelos cálculos é próximo ao valor da sonda.

Através do cálculo elaborado usando o teor de  $CO$  fornecido pelo analisador de gás, juntamente com os dados fornecidos pela sonda, foi deduzido um potencial de carbono de 1,17. Esse valor implica numa alteração de 0,02 no potencial. Esse valor pode, também, influenciar no andamento do processo de cementação, podendo ainda, melhorar os patamares, a fim de aperfeiçoar o processo.

Para da leitura dos dados a partir do analisador de gás, considerando o  $CH_4$ , foi encontrado o valor de, aproximadamente, 0,8 para o potencial de carbono e, considerando os cálculos a partir do  $CO$  e  $CO_2$  foi encontrado o valor de, aproximadamente, 0,88. Fazendo uma comparação entre esses dois resultados, levando em conta os erros estatísticos, puderam-se considerar resultados relativos. Ao serem comparados esses valores com a leitura da sonda ( $w = 1,19$ ), o potencial do carbono está bem distante. Isso, analisando a cementação, afeta diretamente no tempo de cementação e, conseqüentemente, na otimização do processo.

A partir desse trabalho pode-se comprovar a diferença da leitura dos aparelhos. Como a sonda utiliza uma base de cálculos a partir de valores constantes para a leitura do  $CO$ , implicando em erros para o potencial de carbono. Dessa forma, pode-se atribuir uma confiança maior para valores fornecidos ao analisador de gás, visto que ele faz uma leitura real dos gases importantes para a cementação.

Para o medidor do ponto de orvalho não foi possível efetuar análise devido à problemas com a calibragem do aparelho. No entanto, foi possível deduzir e interpretar os

valores fornecidos pelo medidor do ponto de orvalho, transformando-os em potencial de carbono.

## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORTECE CAR. *Homocinéticas: como funcionam.* 2008  
<<http://amortececar.blogspot.com/2008/03/homocinticas-como-funcionam.html>> Acesso em 10 Nov 2010.

ARAI, T., et al. *Heat Trating*. ASM HANDBOOK. Vol 4. ASM International – The Materials Information Company. 1994

BALE, C. W. et al. FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, v. 26, n. 2, p. 189-228, jun. 2002

CHIAVERINI, VICENTE: *Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. 7.ed. ampl e rev. - São Paulo, ABM, 2008, 599 p.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS. *Diagramas de Equilíbrio*. Capítulo 8 – Tópico 8.3  
<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=14&top=28>> Acesso em 21 Nov.2010

COLPAERT, HUBERTUS: *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns; revisão técnica André Luiz V. da Costa e Silva*. – 4ª edição – São Paulo: Edgard Blucher, 2008, 652 p.

COMBUSTOL & METALPÓ. *Tratamento Térmico*.  
<<http://www.combustol.com.br/conteudo.php?cod=16>> Acesso em 11 Nov.2010

EUROTHERM CONTROLE DE PROCESSOS E SOLUÇÕES DE AUTOMAÇÃO. 2008  
<[http://www.eurothermltda.com.br/pages/prod\\_serv\\_cprobe.htm](http://www.eurothermltda.com.br/pages/prod_serv_cprobe.htm)> Acesso em 17 Nov.2010

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. <<http://www.fe.up.pt/>> Acesso em 17 Nov.2010

GKN DRIVELINE. *Juntas Fixas*. 2010  
<<http://www.gkndriveline.com/drivelinecms/opencms/pt/products/cvj-sideshafts/sideshaft-cv-joints/fixe-joints.html>> Acesso em 10 Nov 2010.

HECK, N.C.: *Avaliação termodinâmica de atmosferas de fornos industriais; parte I: cementação*, In: Congresso Nac. da Assoc. Bras. de Metal. e Materiais (56º, 2001, julho 16-19 : Belo Horizonte); Anais, São Paulo, ABM, 2001, p.452-461.

HECK, N.C.: *Avaliação termodinâmica de atmosferas de fornos industriais; parte II: nitretação e nitrocarburação*, In: Congresso Nac. da Assoc.

Bras. de Metal. e Materiais (56º, 2001, julho 16-19 : Belo Horizonte); Anais, São Paulo, ABM, 2001, p.502-509

KWIETNIEWSKI, C.E.F.; KISS, F.J.: *Metalografia e tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos*.

Escola de Engenharia, Laboratório de Metalurgia Física – UFRGS - 1ª Edição - Porto Alegre, 2009, 353 p.

MOREIRA, M. F. *Endurecimento Superficial*.

<<http://www.dalmolim.com.br/EDUCACAO/MATERIAIS/Bibliomat/endursup.pdf>>

Acesso em 05 Out.2010

PARRISH, GEOFFREY: *Carburizing: microstructures and properties*; Materials Park, Ohio: ASM International, c1999. Vii, 247 p.: il., gráfs.