UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**ESTUDOS PARA VIABILIZAÇÃO DA CEMENTAÇÃO GASOSA
ATRAVÉS DA DISSOCIAÇÃO DO ETANOL DILUÍDO
COM GÁS NITROGÊNIO**

LUIZ PAULO CADIOLLI

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ovídio Richard Crnkovic

**São Carlos
1998**

EESC
1018
T290/98

980504

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

C124e Cadiolli, Luiz Paulo
Estudos para viabilização da cementação gasosa
através da dissociação do etanol diluído com gás
nitrogênio / Luiz Paulo Cadiolli. -- São Carlos,
1998.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de
Engenharia de São Carlos-Universidade de São
Paulo, 1998.

Área: Interunidades, IFSC, IQSC, EESC.
Orientador: Prof. Dr. Ovídio Richard Crnkovic.

1. Cementação gasosa. 2. Álcool etílico. 3.
Atividade de carbono. 4. Coeficiente de
velocidade de transporte de carbono (β).
I. Título.

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LUIZ PAULO CADIOLLI APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO, EM 02/04/1998

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Ovídio Richard Crnkovic (EESC-SMT-USP)

Prof. Dr. Luis Carlos Casteletti (EESC-SMT-USP)

Prof. Dr. José Angelo Rodrigues Gregolin (UFSCar-DEMa)

Aos meus pais, pelos
esforços e dedicações
A minha esposa, Guilherme e
ao Gabriel, pela paciência e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
I INTRODUÇÃO.....	1
I.1 Cementação.....	1
I.2 O processo de cementação no meio gasoso.....	2
I.2.a Introdução.....	2
I.2.b Gás cementante.....	3
I.3 O álcool - Fonte de carbono.....	4
II REVISÃO DA LITERATURA.....	6
II.1 O processo de cementação a gás.....	6
II.1.a Reações químicas na fase gasosa.....	8
II.1.b Difusão na fase gasosa.....	11
II.2 Reações química na interface gás/sólido.....	12
II.2.a Equilíbrio termodinâmico.....	12
II.2.a.1 Atividade.....	15
II.2.b Cinética do processo.....	29
II.3 Difusão na fase sólida.....	35
II.4 Microestrutura da camada cementada.....	45
II.4.a Martensita.....	45
II.4.a.1 Formas da martensita.....	47
II.4.b Austenita retida.....	49
II.4.b.1 Controle da austenita retida.....	51
II.4.c Inclusões e oxidações intergranulares.....	52
III MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
III.1 Aço utilizado.....	54
III.2 Descrição do equipamento utilizado.....	55
III.2.a Forno tipo poço.....	55
III.3 Métodos para diluição da atmosfera.....	59
III.4 Controle automático da atmosfera.....	60
III.5 Medição do potencial de carbono.....	62
III.6 Cálculo das atividades do carbono.....	63

III.7 Cálculo para determinação do coeficiente de velocidade de transporte do carbono(β) no sistema Fe-C.....	66
III.8 Microscopia ótica.....	67
III.9 Profundidade da camada.....	68
IV RESULTADOS.....	69
IV.1 Análises químicas da atmosfera.....	69
IV.2 Cálculos teóricos.....	71
IV.3 Coeficiente de transporte da atmosfera - (β).....	75
IV.4 Documentação metalográfica.....	75
V DISCUSSÃO.....	81
V.1 Análise química.....	81
V.2 Cálculos teóricos.....	82
V.3 Coeficiente de transporte da atmosfera.....	83
VI CONCLUSÕES.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo de transferência de carbono.....	7
Figura 2 - Fluxograma do mecanismo das reações de craqueamento do etanol.....	9
Figura 3 - Curva de penetração de carbono versus atividade do carbono na superfície e na atmosfera à 925 ⁰ C.....	22
Figura 4 - Diagrama de equilíbrio do sistema metaestável Fe-Fe ₃ C.....	24
Figura 5 - Curva isoatividade do carbono na austenita.....	26
Figura 6 - Modelo Cinético do gás cementante.....	29
Figura 7 - Perfil total do processo de cementação.....	31
Figura 8 - Influência do coeficiente de velocidade de transferência no perfil do carbono.....	32
Figura 9 - Influência da composição do gás no coeficiente de transferência do carbono(β).....	33
Figura 10 - Representação da variação da concentração do carbono com relação a profundidade(x) e Tempo(t) de cementação....	37
Figura 11 - Curvas de penetração de carbono em função do tempo, em fornos contínuos, para, 0,5, 2, 8 e 24.....	38
Figura 12 - Diagrama de equilíbrio Fe-C, mostrado a linha Acm para vários tipos de aços.....	41
Figura 13 - Teor de carbono em função da atividade de carbono para aços Fe-C e para alguns aços cementados a 1000 ⁰ C.....	44
Figura 14 - Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado da martensita em ligas de Fe-C. Os átomos de carbono são localizados (Z) nos espaços intersticiais octaédricos.....	46
Figura 15 - Martensita lenticular e austenita retida em aços cementados.....	48

Figura 16 -	Martensita em formas de ripas, caracterizado por médio e baixo carbono em aços cementados.....	49
Figura 17 -	Vista geral do forno tipo poço, onde um operador abre a tampa e retira peças após o tratamento térmico.....	56
Figura 18 -	Esquema do forno tipo poço.....	56
Figura 19 -	Esquema das instalações do forno.....	58
Figura 20 -	Curva de potencial de carbono em função da diluição de nitrogênio à 870 ⁰ C.....	73
Figura 21 -	Curva de potencial de carbono em função da diluição de nitrogênio à 900 ⁰ C.....	74
Figura 22 -	Curva de potencial de carbono em função da diluição de nitrogênio à 930 ⁰ C.....	74
Figura 23 -	Microestrutura da camada cementada, com 0% de diluição.....	76
Figura 24 -	Microestrutura da camada cementada, com 6% de diluição.....	77
Figura 25 -	Microestrutura da camada cementada, com 14,5% de diluição.....	78
Figura 26 -	Microestrutura da camada cementada, com 20% de diluição.....	79
Figura 27 -	Microestrutura da camada cementada, com 30% de diluição.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Relação dos aços com seus respectivos valores de m	42
Tabela II - Relação dos aços com seus respectivos potenciais e atividades carbonetantes.....	43
Tabela III - Composição química nominal da aço SAE 1020.....	54
Tabela IV - Resultados das análises à 870 ⁰ C.....	69
Tabela V - Resultados das análises à 900 ⁰ C.....	70
Tabela VI - Resultados das análises à 930 ⁰ C.....	70
Tabela VII - Resultados calculados à 870 ⁰ C.....	71
Tabela VIII - Resultados calculados à 900 ⁰ C.....	72
Tabela IX - Resultados calculados à 930 ⁰ C.....	72
Tabela X - Resultados experimentais à 900 ⁰ C da espessura da camada e do cálculo do coeficiente de transporte.....	75
Tabela XI - Composição química da atmosfera cementante à 900 ⁰ C.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ASM	- American Society for Metals
[C]	- carbono em solução sólida na austenita
ΔG_1^0	- energia livre de Gibbs em seu estado "standard"
ΔG	-variação da energia livre de Gibbs
ΔH	- variação de entalpia
ΔS	- variação da entropia
T	- temperatura absoluta
p_i^0	- pressão parcial do componente i
g	- estado gasoso
p_i^e	- pressão parcial no equilíbrio
V	- volume
S	- entropia
p	- pressão
R	- constante dos gases
K	- constante de equilíbrio
K'	-coeficiente de velocidade da reação
a_i	- atividade do componente i
a_A^e	- atividade dos reagentes e produtos em equilíbrios
a_{g4}	- atividade do carbono na equação (4)
a_{g5}	- atividade do carbono na equação (5)
a_{g6}	- atividade do carbono na equação (6)
K_4	- constante de equilíbrio da reação (4)
K_5	- constante de equilíbrio da reação (5)
K_6	- constante de equilíbrio da reação (6)
Kw	- constante de equilíbrio da reação gás d'água
%C	- potencial de carbono

a_s	- atividade do carbono no aço
a_c^c	- atividade do carbono com relação à grafita
γ	- campo austenítico
S'E'	- linha de transformação entre o campo austenítico/grafita
CM	- cristais mistos
α	- campo ferrítico
X_c^c	- concentração molar do carbono
γ	- coeficiente de atividade
q	- expressão relacionado com as concentrações dos elementos de liga
J	- fluxo de carbono
φ	- peso específico do aço
β	- coeficiente de velocidade de transferência de carbono
D	- coeficiente de difusão
Cp	- potencial do carbono na atmosfera
m	- coeficiente igual 0 ou 1 dependendo do tipo da reação
μ	- coeficiente dependendo da forma da peça
x	- profundidade para interior da peça
erf(z)	- função erro de Gauss
Co	- concentração inicial de carbono da peça em peso %
C(x,t)	- concentração de carbono em peso após o tempo de cementação
m	- fator da relação C_c/C
LTT	- low - temperature - tempered
Ms	- temperatura de transformação inicial da martensita
Mf	- temperatura de transformação final da martensita
fm	- fração volume da martensita
Tq	- temperatura de têmpera
SAE	- society of automotive engineers
ρ	- densidade
F	- área da peça
acm	- média das atividades de carbono

RESUMO

CADIOLLI, L.P. Estudos para viabilização da cementação gasosa através da dissociação do etanol diluído com gás nitrogênio. São Carlos, 1998. 91p. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Devido a necessidade de redução do consumo dos derivados de petróleo, faz - se necessária a procura da substituição destes por outras fontes viáveis no processo de cementação. Este trabalho apresenta um estudo para viabilização da cementação gasosa através da dissociação do álcool etílico diluído com gás nitrogênio. Foram feitos estudos termodinâmico, com base em análise química das amostras dos gases retiradas do forno, analisados por um infra vermelho. Com análise dos gases CO, CO₂, CH₄ pode-se determinar as atividades do carbono nos gases (a_g) e o coeficiente de velocidade de transporte de carbono da atmosfera para a superfície metálica (β), nas temperaturas de 870°C, 900°C, 930°C, sendo que as atmosferas cementantes nestas temperaturas foram diluídas com diferentes porcentagens de gás nitrogênio. Com os resultados foi possível concluir que as diluições não interferiram no potencial de carbono, mas foi a grande responsável na diminuição no tamanho das camadas cementadas.

Palavras-chave: Cementação gasosa; Álcool etílico; Atividade de carbono; Coeficiente de velocidade de transporte de carbono(β).

ABSTRACT

CADIOLLI, L.P. Viability study of carburizing dissociation of ethanol diluted in nitrogen. São Carlos, 1998. 91p. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Nowadays, due to the need of reduction of the consume of petroleum derivative products, the substitution of these products for others sources is really necessary. This work presents a viability study of carburizing dissociation of ethanol diluted in nitrogen study gas. Thermodynamics studies were carried out with chemical analysis of gas samples from furnace using infrared analyser. CO, CO₂ and CH₄ gas analysis were used to determine the gas carbon activity (a_g) and the carbon coefficient of transport velocity from atmosphere to the metallic surface (β), for the temperature of 870⁰C, 900⁰C and 930⁰C. The carbuzing atmosphere for these temperatures were diluted with different percentages of nitrogen gas. With carbon potential, but it was the mean responsible for the size reduction of case carburized.

Key - words: Gas carburizing, ethyl alcohol, carbon activity, carbon coefficient of transport velocity (β).

ESTUDOS PARA VIABILIZAÇÃO DA CEMENTAÇÃO GASOSA ATRAVÉS **DA DISSOCIAÇÃO DO ETANOL DILUÍDO COM GÁS NITROGÊNIO**

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1) CEMENTAÇÃO

Cementação é um processo termoquímico no qual uma liga ferrosa austenitizada é levada a um meio com potencial de carbono suficiente para causar a sua absorção pela superfície e, por difusão, a temperaturas da ordem de 850°C - 950°C, causando um gradiente de concentração de carbono entre a superfície e o interior do metal.

O objetivo principal é o aumento da dureza e a resistência ao desgaste, que são função do teor de carbono. Então, após tratamento térmico posterior tem-se, na parte que sofreu cementação uma alta dureza, mantendo seu núcleo dúctil e tenaz. Devido a isso, a peça cementada poderá suportar maiores cargas superficiais de compressão e apresentará uma maior resistência à fadiga e ao desgaste.

Pode-se ter camadas normalmente entre 0,50mm e 2,50mm, que são consideradas como sendo camadas cementadas. Alterações na profundidade da camada são obtidas pelas variações do tempo e temperatura no meio cementante, que pode ser sólido, líquido ou gasoso.

Atualmente a cementação é muito usada em escala industrial no tratamento de peças automotivas principalmente eixos e engrenagens, peças submetidas à esforços de atrito e desgaste .

I.2) O PROCESSO DE CEMENTAÇÃO NO MEIO GASOSO

I.2.a - INTRODUÇÃO

Atualmente a cementação gasosa é o processo mais utilizado em escala industrial, onde um gás cementante é introduzido no forno por um gás veículo e sua função é promover as reações de cementação dando à atmosfera um determinado potencial de carbono.

O gás veículo tem como funções , preencher uniformemente todo o volume do forno, levar o gás cementante em todas partes da carga e, ainda, participar , com o gás cementante , das reações químicas de cementação , segundo BOYER (1987).

Segundo BOYER (1987) , o gás veículo comercialmente mais utilizado é um gás endotérmico ou o exotérmico purificado , que são compostos de N_2 , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , em diferentes proporções.

SILVA JUNIOR (1978) comenta , em sua dissertação, que os processos descritos acima exigem uma preparação anterior em geradores endo/exotérmicos, onde o gás veículo é obtido através do craqueamento de uma mistura não-estequiométrica, rica de hidrocarboneto e ar, em presença de um catalisador , em temperaturas ou não.

Atualmente tem-se outra opção para se obter gás cementante. Este processo resume-se em injetar no forno tipo poço, a temperaturas em torno de 900°C, sob gotejamento, o álcool diluído com nitrogênio. O álcool é craqueado no interior do forno, evitando-se a utilização de geradores para composição da atmosfera cementante.

1.2.b - GÁS CEMENTANTE

A principal função do gás cementante é promover um ambiente saturado de carbono , ocorrendo uma absorção e difusão deste no aço , sendo responsável pelas reações de cementação, dando à atmosfera um determinado potencial de carbono na câmara do forno.

BOYER (1987) relata que as fontes de carbono, mais usuais como gás cementante são normalmente hidrocarbonetos, sendo o gás natural (predominante o metano- CH_4), e certamente o propano- C_3H_8 mais utilizados no Brasil para fornos contínuos. Há ainda o butano - C_4H_{10} , embora menos usual. Os gases naturais e propano são os preferidos como fonte de carbono devido a sua alta pureza. Além disso, o propano obtido

pela derivação do gás natural é mais desejável do que obtido do petróleo, que frequentemente contém excesso de quantidade de etileno- C_2H_4 , propileno- C_3H_6 e outros hidrocarbonetos não saturados. Esses hidrocarbonetos não saturados, quando acompanham o propano na reação de formação do gás endotérmico, causam deterioração do catalisador de níquel empregado no gerador, levando à perda do controle do processo , segundo SILVA JUNIOR (1978).

KUHN(1993) estudou a viabilidade da cementação com introdução direta de mistura de gás natural e ar na câmara do forno, sem o uso de um gerador de gás endo/exotérmico.

Outras fontes alternativas de carbono vem sendo utilizadas para o processo de cementação como o álcool etílico- C_2H_5OH no Brasil e álcool metílico- CH_3OH na Alemanha.

I.3 - O ÁLCOOL - FONTE DE CARBONO

Devido a necessidade de redução do consumo dos derivados de petróleo, tornou -se necessária a procura , por outras fontes viáveis ao processo de cementação.

Baseado nesta circunstância, surgiu o álcool etílico para a utilização em cementação a gás em fornos tipo poços. Este processo em si resume-se em injetar no forno tipo poço, quando este estiver a uma temperatura em torno de $900^{\circ}C$, sob gotejamento, o álcool etílico. Nesta temperatura,

ocorrerá um craqueamento das moléculas do etanol, que reagem entre si provocando um enriquecimento do potencial de carbono na câmara do forno , elemento necessário à cementação.

O objetivo deste trabalho é verificar a viabilidade da utilização do álcool etílico como fonte alternativa de carbono na cementação gasosa , em substituição do gás propano, a nível industrial. Estes estudos , servirão como parâmetro no estudo da viabilização do processo de cementação.

CAPÍTULO II - REVISÃO DE LITERATURA

II.1) O PROCESSO DE CEMENTAÇÃO A GÁS

Segundo COLLIN et al. (1969) o processo de cementação a gás foi tratado em inúmeras investigações. O processo de transferência de carbono, do gás envolvido, para a superfície do aço, pode ser dividido em várias etapas :

- (a) reações químicas na fase gasosa e difusão na atmosfera gasosa homogênea
- (b) difusão gasosa para a interface gás / metal
- (c) adsorção de gases e reações químicas na interface gás / metal
- (d) difusão no estado sólido do carbono na estrutura do metal
- (e) desadsorção de alguns gases (H_2O , CO_2 e H_2) da interface.

FIGURA 1 - Modelo de transferência de carbono (RIMMER et al., 1975)

A FIGURA 1 mostra a transição do carbono da atmosfera gasosa para a superfície do metal (na temperatura austenítica), nas suas várias etapas.

É na primeira etapa que as reações químicas acontecem garantindo a formação e o balanceamento químico de uma atmosfera homogênea .

II.1.a)- REAÇÕES QUÍMICAS NA FASE GASOSA

Segundo a ASM Committee on gas carburizing (1955) estima-se que nas atmosfera de cementação ocorram mais de 180 reações químicas, porém , somente algumas são importantes para o processo.

Nas condições de temperatura e pressão da câmara de aquecimento, com ligeira sobre pressão para evitar entrada de ar, o craqueamento do C_2H_5OH , dará para uma molêcula de CO , uma de CH_4 e uma de H_2 . A partir disto , após o craqueamento, acontecem as principais reações na fase gasosa :

Segundo NEUMANN & WYSS (1970) pode-se prever as reações que ocorrem na câmara do forno e,segundo eles, o mecanismo da reação de craqueamento do álcool etílico se dá na seguinte maneira :

FIGURA 2 - Fluxograma do mecanismo das reações de craqueamento do etanol

A importância das equações Eq.(1) e Eq.(2) é diminuir os níveis de CO_2 e H_2O , que são gases descarbonetantes. Para isto as equações

precisam deslocar-se para direita, fazendo com que se aumente o nível de CO, que é a fonte de carbono para que ocorra a difusão no metal.

A reação mais estudada por ter uma grande importância no controle do processo de cementação, é conhecida como a reação do gás d'água, pois os teores dos principais gases envolvidos são controlados através dela. A reação é :

Como é a reação mais rápida da fase gasosa, é muito utilizada para o controle do processo de cementação, devido as relações $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e CO_2/CO , representada na equação.

Assim, o potencial de carbono na atmosfera pode ser avaliado pelo teor de CO_2 , através da análise de absorção de radiação infra vermelho ou pelo vapor $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, medido pelo ponto de orvalho.

COLLIN et al. (1972) ressalta que as reações na atmosfera gasosa não influenciam na cinética final do processo de cementação, opinião esta compartilhada por FRUEHAN (1973).

Sabe-se que em condições industriais isso pode não ser verdade, quando a circulação da atmosfera no interior da câmara é forçada por ventilador, havendo uma forte influência na cinética de cementação e na qualidade do gás cementante, MIKHALOV (1989).

II.1.b)- DIFUSÃO NA FASE GASOSA

Nesta etapa onde as reações químicas são homogêneas, segundo GUANNARSON (1971), a difusão das moléculas na fase gasosa, depende da pressão interna da câmara do forno, a qual é determinada pela entrada e saída de gases, dificultando o controle da difusão. COLLIN et al. (1972) afirmou ainda que a difusão na fase gasosa pode ser negligenciada, não tendo nenhuma influência no processo.

SILVA JUNIOR (1978), afirma também no seu trabalho, que a difusão gasosa não tem merecido muitos estudos por ser uma etapa simples. Em escala industrial, não interfere na cinética do processo, devido a utilização de circulação forçada dos gases no interior do forno. E que o processo pode ser prejudicado se a vazão de gases for insatisfatória, ter cargas muito compactas e ainda a falta de circulação forçada no interior do forno.

II.2)- REAÇÕES QUÍMICAS NA INTERFACE GÁS/SÓLIDO

II.2.a) EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A adsorção de carbono na interface atmosfera-metal é um processo complexo envolvendo a interação de numerosos gases. Os principais constituintes presentes na atmosfera do forno são os gases CO, N₂, H₂, CO₂, H₂O, CH₄. O gás monóxido de carbono é o mais ativo deste seis constituintes da atmosfera e é diretamente responsável pela transferência do carbono, da atmosfera da interface gás-metal para a fase austenítica.

COLLIN et al.(1972); GUARNNARSON1971) e NEUMANN & WYSS (1970) sugeriram que o sistema que melhor representa a transferência do carbono para o aço , é o resultante da interação do CO com Fe ou ainda da resultante da interação do CO e H₂ na interface, como mostrado nas equações(4) e (5).

onde [C] denota-se como sendo o carbono em solução sólida na austenita.

Segundo SCHIMIDT (1990) pelo fato das reações das equações (4) e (5) serem reversíveis, implica que o balanço destas reações podem ser mantidas entre as pressões parciais dos gases CO e CO₂ e as dos gases H₂ e H₂O. Assim as reações das equações (4) e (5) devem ser balanceadas propriamente para que as reações se processem no sentido da esquerda para direita e assim a cementação possa ocorrer. Como, CO₂ e H₂O são fortes descarbonetantes, quando estes compostos em excesso, as equações (4) e (5) se processam a esquerda, ocorrendo uma perda de carbono na superfície da peça. Mas, os teores destes constituintes são controlados, permitindo um equilíbrio entre as equações (4) e (5) devido a reação do gás d'água.

SCHIMIDT (1990) ressalta ainda que o processo de cementação é auto-sustentável a medida que se alimenta o forno de gás e, que a soma dos reagentes das equações (1),(2),(4) e (5) pode ser reduzida para:

Ele afirma que esta reação do gás CH₄ é a última fonte de carbono durante a cementação e que o gás CO é o único agente de transferência de carbono para superfície do metal.

Sobre a equação (6), alguns autores como GRAKE (1970) e COLLINS et al. (1969) estudaram o gás CH₄ como fonte de carbono e controle do processo, chegando a conclusão que esta reação nunca atinge

o equilíbrio, devido a baixa velocidade da reação $\text{CH}_4 \leftrightarrow [\text{C}] + 2\text{H}_2$. Assim a atividade do carbono para esta equação é extremamente alta, mas resulta numa pequena absorção de carbono na superfície.

Em outro artigo COLLINS et al(1972) afirma que a velocidade de reação da equação (4) e (6) fica muito abaixo do esperado, ou seja, em experiência realizada, estes valores ficaram entre 1/10 e 1/100 do calculado. Para estes autores existe a necessidade de se ter uma outra reação de cementação e foi sugerida como sendo a equação (5):

Para se ter um bom estudo termodinâmico das reações responsáveis pelo processo de cementação, um dos pontos básicos é a determinação da atividade do carbono no aço e na atmosfera.

II.2.a.1)- ATIVIDADE

Considerando-se uma reação isotérmica entre fases sólidas (índice s) em seus estados “padrão” (definido para cada temperatura) com mudança de energia livre ΔG_1^0 :

Sob o ponto de vista termodinâmico, o sinal da variação da energia livre governa a viabilidade da reação. Se ΔG^0 (energia livre de Gibbs) for negativa ($\Delta G^0 < 0$) provavelmente a reação pode ocorrer. Neste caso, dependendo da temperatura, muitas vezes a reação não se processa devido a uma barreira energética ou há uma lentidão cinética. Sabe-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad , \text{ para pressões constantes} \quad (8),$$

onde

ΔH = Variação de entalpia

T = Temperatura absoluta

ΔS = Variação da entropia

Nesta reação, assume-se que cada componente esteja em equilíbrio com o seu próprio vapor à sua particular pressão parcial p_i^0 .

Assim

$\Delta G_2 = \Delta G_3 = \Delta G_4 = \Delta G_5 = 0$ porque $p_A^0, p_B^0, p_C^0, p_D^0$ foram escolhidos de tal maneira que correspondam aos valores de equilíbrio com os componentes puros (estado "padrão" definido).

Somando as reações (1) até a reação (5) tem-se

Considerando - se agora a reação (6) no estado de equilíbrio (índice "e").

Na mudança de (6) para (7) houve uma variação de p_i^0 para p_i^e .

Assim:

$$dG = Vdp - Sdt \quad (9)$$

onde

V = Volume

Assumindo T = constante e vapor ideal ($pV = RT$),

tem-se

$$dG = Vdp - Sdt \quad (10)$$

Resultando

$$dG = RT/p dp \quad (11)$$

Integrando

$$\Delta G = RT \ln p_i^e/p_i^0 \quad (12)$$

Portanto

$$(8) \quad aA(g, p_A^e) = aA(g, p_A^0) \quad \Delta G_8 = aRT \ln p_A^0/p_A^e$$

$$(9) \quad bB(g, p_B^e) = bB(g, p_B^0) \quad \Delta G_9 = bRT \ln p_B^0/p_B^e$$

$$(10) \quad cC(g, p_C^0) = cC(g, p_C^e) \quad \Delta G_4 = cRT \ln p_C^e/p_C^0$$

$$(11) \quad dD(g, p_D^0) = dD(g, p_D^e) \quad \Delta G_5 = dRT \ln p_D^e/p_D^0$$

Somando (6) + (8) + (9) + (10) + (11) tem-se a equação (7) com

$\Delta G_7 = 0$, devido ao estado de equilíbrio

Portanto :

$$\Delta G_7 = 0 = \Delta G_6 + \sum_{i=8}^{12} \Delta G_i \quad (13)$$

Substituindo pela fórmula integrada tem-se :

$$0 = \Delta G_6 + RT \ln \left[\frac{(p_c^e / p_c^0)^c (p_d^e / p_d^0)^d}{(p_A^e / p_A^0)^a (p_B^e / p_B^0)^b} \right] \quad (14)$$

Mas $\Delta G_6 = \Delta G_1^0$ e a expressão entre colchetes é chamada de constante de equilíbrio (K) . Assim ,

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K \quad \text{ou genericamente}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (15)$$

O valor p_i / p_i^0 é definido como a atividade - a_i do componente i.

Então :

$$a_i = p_i / p_i^0, \text{ onde} \quad (16)$$

a_i = atividade do componente i na solução

p_i = pressão de vapor do componente i dissolvido

p_i^0 = pressão de vapor do componente i puro

$a = 1$, num sólido puro e estável

Define -se K como :

$$K = \frac{(a_c^e)^c (a_d^e)^d}{(a_A^e)^a (a_B^e)^b} \quad (17)$$

onde

a_A^e , a_B^e , a_C^e , a_B^e representam as atividades quando reagentes e produtos estão em equilíbrio.

Desta maneira, a definição de atividade é puramente matemática mas ela é muito útil na determinação de parâmetros termodinâmicos, principalmente no equilíbrio.

As atividades dos componentes de uma solução são indicadores úteis do quanto esta solução se afasta da situação ideal. Assim, no caso da cementação, atividade do carbono é a quantidade de carbono, que uma atmosfera carbonetante cede à superfície de um metal em condições reais.

A determinação da atividade do carbono no gás, e também na superfície do aço, dará quais dos sistemas contribuem de forma mais expressiva na oferta de carbono.

Primeiramente, será definido a atividade do carbono na fase gasosa

COLLINS et al. (1972) desenvolveu um estudo através das reações de equilíbrio dos três sistemas (reações) principais numa cementação a gás e, através dos cálculos das reações, obteve a atividade do carbono no gás.

GUNNARSON (1971) disse que ação das três principais reações são independentes numa cementação, mas tendo um ação somatória na atmosfera.

O equilíbrio do gás pode ser calculado pelas seguintes equações:

$$a_{g4} = \frac{p\text{CO}^2}{p\text{CO}_2} \cdot K_4 \quad (18)$$

$$a_{g5} = \frac{p\text{CO} \cdot p\text{H}_2}{p\text{H}_2\text{O}} \cdot K_5 \quad (19)$$

$$a_{g6} = \frac{p\text{CH}_4}{p\text{H}_2^2} \cdot K_6 \quad (20)$$

onde a_{g4} , a_{g5} , a_{g6} , são as atividades do carbono nas equações (4), (5) e (6) respectivamente. Nota -se que o gás não precisa estar no equilíbrio com o carbono no aço. Portanto atividade do carbono pode ser maior que 1 na fase gás.

Segundo GUMZ (1950), o valor da constante de equilíbrio (K) para a reação de Boudouard (eq. 4) foi expressa como sendo :

$$\log_{10}K_4 = 3,26730 - 8820,690/T - 0,001208714 \cdot T + 0,153734 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 2,295483 \cdot \log_{10}T \quad (21)$$

Para a reação de formação do metano a relação é a seguinte:

$$\log_{10}K_6 = - 13,06361 + 4662,8/T - 2,09594 \times 10^{-3} \cdot T + 0,3862 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 3,034338 \cdot \log_{10}T \quad (22)$$

A constante de equilíbrio da equação (5), pode ser obtida através da relação :

$$\log_{10}K_w = \log_{10}K_4 - \log_{10}K_5 \quad (23)$$

ou seja,

$K_5 = K_4 \cdot K_w$, onde K_w é a constante de equilíbrio da reação gás d'água (eq. 3).

$$\log_{10}K_w = 36,72508 - 3994,704/T + 4,462408 \times 10^{-3} \cdot T - 0,671814 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 12,220277 \cdot \log_{10}T \quad (23a)$$

GUMZ (1950), observou ainda que estas relações só valem para as temperaturas intermediárias de 427 °C a 1227 °C.

GUANNARSON (1971) plotou curvas para 1h, 8h e tempo infinito de penetração bem como para atividade do carbono no gás e no aço , conforme Figura (3).

Figura(3) :- Curva de penetração de carbono versus atividade do carbono na superfície e na atmosfera à 925°C (Guannarson , 1971)

a_{g4} = atividade do carbono no gás para reação (4)

a_{g5} = atividade do carbono no gás para reação (5)

a_{g6} = atividade do carbono no gás para reação (6)

a_s = atividade do carbono na aço

Verifica - se através da figura , que o valor de a_{g6} é muito maior do que a_{g4} e a_{g5} ; que são 3,72 e 0,59 respectivamente. Depois de um longo tempo a superfície do aço atinge o equilíbrio $a_{s\infty}$. Este valor está pouco acima de $a_{g4} = a_{g5}$ devido ao baixo coeficiente da reação da equação (6), que contribui muito pouco na oferta de carbono. Sobre o alto valor de a_{g6} , ele explicou que a reação de formação do metano, com 0,60% de CH_4 está muito acima do valor do equilíbrio.

Outro caso de interesse para este trabalho é a atividade do carbono dissolvido no aço à temperatura de cementação, onde autores como BANYA et al.(1969), NIXON(1972), MOISEEV(1974) e CHIPMAN(1971), entre outros, consideram atividade do carbono como sendo unitária ($a_C = 1$) quando a concentração de carbono aumenta saturando a austenita, fazendo com que precipite uma nova fase.

Assim tem - se

$$a_C^C = 1 ,$$

onde a_C^C = atividade do carbono para o estado estável “padrão” para o carbono na grafita.

Segundo NEUMANN & PERSON(1968), explicaram sobre atividade do carbono , no sistema metaestável (Fe - Fe_3C) Figura (4), em particular no campo austenítico, a solução de carbono no campo γ está limitada por um campo polifásico. No campo γ , a linha de transformação S'E', é o

limite de saturação de carbono que a austenita pode manter em solução. Passada a linha S'E', um aumento de concentração de carbono fará com que este precipite, formando assim uma nova fase. Na cementação a linha S'E' é considerada a máxima atividade do carbono ($a_C^C = 1$) que uma atmosfera carbonetante possa ter.

Figura (4) - Diagrama de Equilíbrio do Sistema metaestável Fe - Fe₃C, segundo NEUMANN & PERSON, (1968).

ELLIS et al.¹ apud GUANNARSON (1967) definiu uma relação entre atividade e o teor de carbono no campo austenítico de um sistema puro Fe - C como sendo :

¹ ELLIS, T. et al. Some thermodynamic and properties of carbon in austenite; J. Iron stell inst. 201 (1963) S. 582 apud GUARNARSON, St (1967) Einfluss von Leigierungsstoffen auf den Kohlenstoffgehalt von aufgekohlten Einsatzstählen. Härterei- techn. Mitt p.293-295.

$$\log a_C^C = \log \left(\frac{X_C}{1 - 5X_C} \right) + \frac{2084}{T} - 0,6387 \quad (24)$$

onde ,

a_C^C = atividade do carbono no sistema Fe - C, relativamente à grafita

com $a_C = 1$

T = temperatura absoluta

X_C^C = concentração molar do carbono

HIRSCHHEIMER (1974) transformou a equação de ELLIS et al. de concentração molar de carbono em concentração em porcentagem em peso, onde se tem:

$$\log a_C^C = \log \left(\frac{14C_C}{300 - 59C_C} \right) + \frac{2084}{T} - 0,6387 \quad (25)$$

onde,

C_C = concentração de carbono em porcentagem em peso, no sistema binário.

Outros autores como NEUMANN & PERSON (1967); SHIRON BAN - YA et al(1964), calcularam da expressão da atividade de carbono no campo austenítico, onde mostraram curvas de isoatividades de carbono em função das frações atômicas, Figura (5).

Figura 5 : Curva isoatividade do carbono na austenita (NEUMANN & PERSON ,1967)

A curva de isoatividade do carbono mostra que há uma variação de atividade do carbono na região austenítica do diagrama Fe-C, que é a de interesse para a cementação. Mostra ainda uma relação de dependência entre a atividade do carbono e a concentração do carbono dada pela relação :

$$a_C^C = \gamma \cdot C_C \quad (26)$$

Na qual γ é chamado de coeficiente de atividade

O valor do coeficiente de atividade depende da composição química do aço e da própria concentração de carbono. Esta influência dos elementos de liga na atividade do carbono foi tratado por GUANNARSON (1967) e por NEUMANN & PERSON (1968). Para o coeficiente de carbono, ELLIS et al. apresentaram a seguinte equação :

$$\gamma = q \cdot 1,07 \cdot \exp\left(\frac{4798,6}{T}\right) \cdot \frac{C_c}{1 - 19,6C_c} \quad (27)$$

Onde o termo q é uma expressão de correção de acordo com as concentrações dos elementos de liga.

$$\begin{aligned} q = 1 + [\%S] \cdot (0,15 + 0,033 \cdot [\%Si]) + [\%Mn] \cdot 0,0365 - [\%Cr] \cdot \\ (0,13 - 0,0055 \cdot [\%Cr]) + [\%Ni] \cdot (0,03 + 0,00365 \cdot [\%Ni]) - [\%Mo] \cdot \\ (0,025 + 0,01 \cdot [\%Mo]) - [\%Al] \cdot (0,03 - 0,02 \cdot [\%Al]) - [\%Cu] \cdot \\ (0,016 + 0,014 \cdot [\%Cu]) - [\%V] \cdot (0,22 - 0,01 \cdot [\%V]) \end{aligned} \quad (28)$$

Apesar dos elementos de ligas atuarem diretamente nas linhas de transformação, na faixa austenítica, ou seja, alguns elementos de liga que aumentam o campo γ , provocam um abaixamento da linha A_3 (fig. 4) para temperaturas mais baixa, outros tem efeito ao contrário, estreitam o campo austenítico, ou seja, a temperatura de transformação A_3 é deslocada para

cima. Assim os elementos de liga não tem uma grande influência na cementação devido a estes tipos de fenômenos.

Entretanto COLLIN e seus colaboradores afirmaram que a maior influência dos elementos de liga se dá, através daqueles que são classificados como forte formadores de carbonetos , resultando num alto potencial de carbono. Os elementos de liga com grande afinidade pelo carbono, apresentarão altos teores de carbonetos complexos na superfície, após a cementação. Devido a isso, a austenita se tornará pobre em elementos de liga, aumentando assim, a difusibilidade de carbono, ou seja, maior será a profundidade a ser atingida pelo carbono.

O forte efeito negativo desses elementos de liga na atividade do carbono na austenita é explicado através da escassez do carbono livre na matriz γ . Analogamente, elementos de liga que possuem baixa afinidade por carbono, aumentam a atividade de carbono na austenita, diminuindo a difusibilidade e portanto, apresentam menor camada cementada.

Assim quando se trata de aços para cementação, deve -se considerar aqueles com aproximadamente 5% de elementos de liga. Aços com altos teores de elementos de liga, dificultam a difusão do carbono, devido à permanência elementos de liga solubilizados na austenita.

II. 2. b.) CINÉTICA DO PROCESSO

A cinética do processo de cementação da-se inicialmente em função de uma reação de superfície e posteriormente em função da difusão no estado sólido. A velocidade da cementação é mais influenciada pela velocidade de transporte dos gases da atmosfera para a superfície do metal do que pela difusão, devido a uma camada de turbulência de pequena espessura, conhecida como camada limite. Desta camada podem ocorrer a adsorção e ou absorção dos gases pelo metal. Nesta região de turbulência o transporte dos átomos ou moléculas, pode se transformar em um freio na cinética do processo.

COLLINS e seus colaboradores(1972) descreveram em forma de gráfico a cinética dos gases de cementação Figura (6).

FIGURA 6 : Modelo da cinética do gás cementante (COLLINS et al. 1972)

Eles definiram que a cinética do processo de cementação pode ser obtida através da quantidade de carbono por unidade de área e unidade de tempo (J) na interface.

$$J = \varphi \cdot \beta (c_g - c_s) \quad , \text{ onde} \quad (29)$$

J = fluxo de carbono em $\frac{g}{cm^2 \cdot s}$

φ = peso específico do aço

β = coeficiente de velocidade de transferência de carbono em cm/s

c_g = concentração de carbono na superfície do aço, correspondente atividade do carbono no gás

c_s = concentração de carbono na superfície

E o WÜNNING (1967), esquematizou a função acima em gráfico, onde exemplifica a ocorrência do processo de cementação, onde a concentração do carbono no gás (c_g) é dada por um valor maior que a concentração de carbono na superfície da peça, e que o tamanho da interface gás-metal é dada por:

$$D/\beta \quad , \text{ onde} \quad (30)$$

D = coeficiente de difusão , em $\frac{cm^2}{s}$

Pode-se observar que esta expressão acima é invariável com relação à temperatura, ou seja, aumentando -se a temperatura do processo, a oferta do carbono pela atmosfera será maior e, ao mesmo tempo a difusão do carbono da superfície da peça para o núcleo também aumentará e vice-versa.

FIGURA 7: Perfil total do processo de cementação (WÜNNING 1967).

Outra conclusão que foi verificada por EGGER(1995). Ele demonstrou que quanto maior o valor do coeficiente de velocidade de transferência de carbono (β), menor será a camada limite, ou seja, a

interface gás-metal . Com isto, maior será a oferta de carbono para superfície, devido a grande densidade de carbono nesta zona.

FIGURA 8 :- Influência do coeficiente de velocidade de transferência no perfil do carbono (EGGER ,1995)

EGGER (1995) apresentou ainda a influência da composição do gás no coeficiente de transferência de carbono , sendo afetado diretamente pelas pressões parciais de CO e H_2 . Com respeito ao gás nitrogênio ele afirma que este gás tem um efeito diluidor na atmosfera cementante, que pode ser avaliado através da Figura 9 (Wyss & Neumann). O que se verifica é que há uma influência no coeficiente de velocidade de transferência do carbono (β), que diminui com aumento da diluição por

nitrogênio. Isto não afeta diretamente a porcentagem de carbono no metal, mas sim na espessura da camada cementada e no tempo de cementação.

FIGURA 9 : Influência da composição do gás no coeficiente de transferência do carbono(β) (EGGER ,1995)

COLLINS (1972), ainda descreveu uma equação geral do fluxo de carbono (J), devido às reações heterogêneas na interface :

$$J = \varphi \sum_{i=1}^n \frac{K_i}{a_s^m} (a_{gi} - a_s) \quad (31)$$

onde K_i = coeficiente de velocidade da reação e m = coeficiente igual 0 ou 1 dependendo do tipo de reação.

GRAKE (1970) estudou os coeficientes de velocidades para os sistemas $\text{CH}_4 - \text{H}_2$, e o sistema $\text{CO} - \text{CO}_2$, conforme as equações $\text{CH}_4 \leftrightarrow [\text{C}] + 2\text{H}_2$ e $2\text{CO} \leftrightarrow [\text{C}] + \text{CO}_2$ respectivamente.

$$K_6 = 1,96 \times 10^{-2} \cdot (p_{\text{H}_2})^{3/2} \exp\left(\frac{-17600}{T}\right) \quad (32)$$

$$K_4 = 184 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right)^{-0,3} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot \exp\left(\frac{-22400}{T}\right) \quad (33)$$

Para o sistema $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ COLLINS et al. e NEUMANN e WYSS (1970) estudaram e determinaram na prática o coeficiente de velocidade da reação, encontrando os valores de $(1,25 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ e $1,79 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$, respectivamente.

Para o sistema $\text{CO} - \text{CO}_2$ NEUMANN e WYSS (1970) determinaram experimentalmente o coeficiente de velocidade da reação que ficou em torno de $0,54 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$.

Como apontado anteriormente por COLLINS et al. (1972), os coeficientes de velocidade do processo de cementação, das reações (4) e (6) são da ordem de 10 a 100 vezes menores do que da reação (5), os valores foram obtidos em fornos de produção. Para o sistema $\text{CO} - \text{H}_2$ o coeficiente da velocidade de reação :

$$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow [\text{C}] + \text{H}_2\text{O} \quad (5).$$

$$K'_5 = \frac{4,75 \times 10^5 \exp\left(\frac{-27150}{T}\right) p_{H_2O} / \sqrt{p_{H_2}}}{1 + 5,6 \times 10^6 \exp\left(\frac{-12900}{T}\right) \cdot p_{H_2O} / p_{H_2}} \quad (34)$$

E eles determinaram experimentalmente o valor do coeficiente de velocidade para o sistema CO - H₂, em torno de 128 x 10⁻⁷ cm/s.

II.3) DIFUSÃO NA FASE SÓLIDA

No processo de cementação a fase final se dá através do transporte do carbono da superfície para interior do metal, ou seja, por difusão.

A penetração do carbono através da difusão produzirá um gradiente do teor de carbono chamado de camada de cementação, ou ainda, profundidade de cementação. Este gradiente é influenciado pela temperatura, tempo, tipo do ciclo de cementação, potencial de carbono da atmosfera do forno e composição original do metal em tratamento, conforme afirmou BOYER (1987).

Segundo COLLINS (1972) a difusão no aço é descrita pela 2ª Lei de Fick, com a equação geral:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta C}{\delta t} \right) + \mu \frac{D}{r + \mu x} \frac{\delta C}{\delta x} \quad (35)$$

onde,

$\mu = -1$ para superfície convexa

$\mu = 0$ para superfície plana

$\mu = 1$ para superfície côncava

Para o centro do corpo tem-se,

$$\frac{\delta C}{\delta x} = 0 \quad (36)$$

enquanto que para o centro do corpo com a superfície convexa tem-se,

$$\frac{\delta C}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (37)$$

ou ainda

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (38)$$

onde D = coeficiente de difusão no material, em cm^2/seg , e dado pela expressão de Arrhenius:

$$[D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)]. \quad (39)$$

Considerando-se a difusão unidirecional em uma barra de aço, o gradiente de concentração varia com a profundidade da camada (x) e tempo (t) conforme o esquema abaixo (Figura 10).

FIGURA 10 :Representação da variação da concentração do carbono com relação à profundidade (x) e tempo (t) de cementação.

GUANNARSON(1971) demonstrou isto, com maior clareza e realidade. As curvas de penetração de carbono foram feitas em fornos contínuos para 0,5; 2; 8 e 24 horas respectivamente, Figura 11.

FIGURA 11 : Curvas de penetração de carbono em função do tempo, em fornos contínuos, para 0,5; 2; 8 e 24 horas à 925°C (GUANNARSON 1971).

FRISTCH & BERGAMANN (1986) e STUPNISEK (1986) admitiram uma barra semi-infinita , com a concentração na superfície (C_s) se mantendo constante e com as seguintes condições de contorno :

$$C(x=0, t) \Rightarrow C_s$$

$$C(x=\infty, t) \Rightarrow C_o$$

$$C(x, t=\infty) \Rightarrow C_s$$

onde

C_s = concentração de carbono na superfície

C_o = concentração inicial de carbono no aço

Para estas condições de contorno, desenvolveu-se a partir da equação (38) a seguinte equação :

$$C(x,t) = C_o + (C_p - C_o) \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp\left(\frac{\beta x + \beta^2 t}{D}\right) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \beta\sqrt{\frac{t}{D}}\right) \right] \right\} \quad (40)$$

onde:

$C(x,t)$ = concentração de carbono em peso, após o tempo de cementação t (em segundos), a uma distância x (em centímetros) da superfície da peça

C_o = concentração inicial de carbono da peça em peso %

C_p = potencial de carbono da atmosfera carbonetante em peso %

D = coeficiente de difusão , em cm^2/seg .

β = coeficiente de velocidade de transporte de carbono da atmosfera carbonetante para a superfície metálica, em cm/seg .

$\operatorname{erf}(z)$ = função de erro de Gauss, dada por

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (41)$$

λ = variável da integral

As características da função erro são :

$$-1 < \text{erf}(z) < 1$$

$$\text{erf}(0) = 0$$

$$\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$$

Nas primeiras investigações sobre cementação alguns autores supunham que o teor de carbono na superfície do metal em tratamento aumentava até atingir o potencial da atmosfera cementante, estabilizando neste potencial. COLLINS et al.(1969) citaram trabalhos experimentais feitos por BENGTON et al. e J.WÜNNING , em fornos de produção. Nestes trabalhos foi mostrado que a concentração de carbono na superfície aumentava com o tempo , havendo uma apreciável diferença entre o teor de carbono na superfície do material com a da atmosfera, e que este estaria coerente com a atividade do carbono na atmosfera cementante.

Com respeito a difusão os elementos de ligas nos aços também tem uma grande influência na cementação. BOYER (1987) afirma que a adição deste tendem a reduzir o limite de solubilidade do carbono, estreitando o campo austenítico (Figura 12).

FIGURA 12 : Diagrama de equilíbrio Fe-C, mostrando a linha Acm para vários tipos de aços (BOYER ,1987).

Neste diagrama observa - se qual é o melhor aço para se usar quando se deseja grandes profundidades de camada carbonetadas, a fim de que não se chegue ao extremo de precipitar carbonetos de ferro $(Fe,M)_3C$, de maneira a formar uma rede de carbonetos nos contornos dos grãos e dificultando a difusibilidade do carbono para o centro na peça.

Com relação aos elementos de liga GUANNARSON (1971) desenvolveu uma fórmula sobre os efeitos destes no aço a ser cementado.

$$\log \left[\frac{C_c}{C} \right]_{ac} = Si * 0,055 - Mn * 0,013 - Cr * 0,040 + Ni * 0,014 - Mo * 0,013 \quad (42)$$

onde : C_c = concentração de carbono em peso %, no sistema binário

C = concentração de carbono em peso %, aços-ligados

HIRSCHHEIMER (1974), calculou e tabelou para a fórmula de Guannarson o fator m ; onde $m = \frac{C_c}{C}$. Nesta tabela , ele supôs que os aços relacionados, após a cementação à 950°C apresentaram um teor de carbono na superfície em torno de 1% de carbono.

TABELA I-Relação dos aços com seus respectivos valores de m

Tipo de aço	Composição Química						m
	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	Ni	
SAE 1016	0.15	0.25	0.75	-	-	-	1.008
SAE 1020	0.20	0.25	0.45	-	-	-	1.017
SAE 4320	0.20	0.27	0.55	0.50	0.25	1.18	1.018
SAE 4820	0.20	0.28	0.60	-	0.25	3.50	1.112
SAE 5115	0.15	0.27	0.80	0.80	-	-	0.938
SAE 8620	0.20	0.28	0.80	0.50	0.20	0.55	0.976
SAE 9315	0.15	0.27	0.55	1.20	0.12	3.25	1.002
DIN 16MnCr5	0.16	0.25	1.15	0.95	-	-	0.914
DIN 20MnCr5	0.20	0.25	1.30	1.15	-	-	0.894
DIN 15Cr3	0.15	0.25	0.50	0.55	-	-	0.966
DIN 15CrNi6	0.15	0.30	0.50	1.50	-	1.50	0.935
DIN 14NiCr4	0.14	0.25	0.55	0.70	-	3.50	1.057

Ele concluiu ainda que os aços com um fator m menor que 1 apresentavam um maior teor superficial de carbono e uma maior profundidade de camada cementada do que aços com fator maior que 1, para o mesmo tempo e temperatura de cementação. Ele esclarece também que para se determinar o potencial de carbono necessário à atmosfera para

que as superfícies dos aços em discussão tenham uma concentração de carbono de 1%, basta multiplicar este valor requerido por m , pois no equilíbrio os potenciais de carbono da atmosfera cementante e da superfície da peça são iguais. Estes resultados são demonstrados na Tabela II.

TABELA II- Relação dos aços com os seus respectivos Potenciais e Atividades carbonetantes

Tipo de aço	%C(req.)	Potencial de carbono	(acg)
		$C_c = M.C$	
SAE 1016	1.0	$1.008 \times 1.0 = 1.008$	0.681
SAE 1020	1.0	$1.017 \times 1.0 = 1.017$	0.691
SAE 4320	1.0	$1.018 \times 1.0 = 1.018$	0.691
SAE 4820	1.0	$1.112 \times 1.0 = 1.112$	0.772
SAE 5115	1.0	$0.938 \times 1.0 = 0.938$	0.624
SAE 8620	1.0	$0.976 \times 1.0 = 0.976$	0.655
SAE 9315	1.0	$1.002 \times 1.0 = 1.002$	0.677
DIN 16MnCr5	1.0	$0.914 \times 1.0 = 0.914$	0.604
DIN 20MnCr5	1.0	$0.894 \times 1.0 = 0.894$	0.588
DIN 15Cr3	1.0	$0.966 \times 1.0 = 0.966$	0.647
DIN 15CrNi6	1.0	$0.935 \times 1.0 = 0.935$	0.621
DIN 14NiCr4	1.0	$1.057 \times 1.0 = 1.057$	0.724

Para o cálculo da atividade de carbono necessário na atmosfera cementante (acg), usou-se a fórmula (25).

GUANNARSON (1971) plotou tudo isto que foi descrito em forma de gráfico para vários tipos de aços.

FIGURA 13- Teor de carbono em função da atividade de carbono para aços Fe-C e para alguns aços cementados a 1000°C (GUANNARSON 1971).

A partir deste gráfico conclui-se que quando se atinge o equilíbrio, as atividades do carbono da fase gasosa e da fase sólida são iguais e suas concentrações de carbono são diferentes.

II.4) MICROESTRUTURA DA CAMADA CEMENTADA

Os aços cementados formam um sistema microestrutural complexo , onde ocorre uma mudança da microestrutura da superfície para o centro da peça. Esta mudança depende muito do tratamento térmico pós - cementação e da porcentagem de carbono adquirido na fase difusão da cementação.

KRAUSS (1995a), afirma que a microestrutura na camada de aços após a cementação a gás pode consistir de martensita temperada, austenita retida, carbonetos massivos, inclusões, carbonetos no contornos de grãos e ainda segregação de fósforos e óxidos na superfície da camada. A microestrutura no centro, dependendo da dureza, pode consistir em martensita temperada, bainita ou ainda ferrita e perlita.

II.4.a) MARTENSITA

KRAUSS(1995a) explica a formação da martensita, que é o componente microestrutural desejado em aços cementados. O carbono introduzido na austenita em torno de 930⁰C e devido a diferença de potencial de carbono, e um resfriamento rápido (têmpera) e subsequente reaquecimento à baixa temperatura (revenimento), produz martensita revenida . A martensita é formada da austenita por uma transformação de cisalhamento sem-difusão, obtida na têmpera através da rápida velocidade

de resfriamento, evitando a transferência por difusão dos átomos da estrutura. A transformação martensítica faz com os átomos de carbono fiquem presos entre os átomos de ferro dentro da estrutura cristalina martensítica. A estrutura cristalina martensítica é tetragonal de corpo centrado, e os átomos de carbono são locados nos espaços intersticial octaédricos entre os átomos de ferro.

FIGURA 14 - Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado da martensita em ligas de Fe-C. Os átomos de carbono são localizados (Z) nos espaços intersticiais octaédricos.

II.4.a.1) FORMAS DA MARTENSITA

KRAUSS(1995a) detalha que existem duas formas de martensita e que a principal microestrutura em camadas cementadas é a martensita de alto carbono revenida à baixa temperatura (LTT martensite -low-temperature-tempered-martensite). Os cristais de martensita de alto carbono que se formam abaixo da temperatura M_s são constituídos de plaquetas. Na geometria tri-dimensional tem a forma de lentilhas e são chamadas de microestrutura lenticular.

As plaquetas de martensita não são paralelas e a aparência da microestrutura vista pelo microscópio ótico é de um ZIG-ZAG de agulhas. A forma semelhante de agulhas são devido ao corte em secção transversal das lentilhas. A Figura 15 mostra uma micrografia de martensita, de alto teor de carbono de uma camada cementada.

Krauss(1993) afirma ainda que as áreas brancas entre as lentilhas são austenita retida, causada pela baixa temperatura do M_s e M_f associada com alta taxa de resfriamento. Os elementos de liga substitucionais como Mn, Ni, Cr, e Mo abaixam as temperaturas M_s e M_f e contribuem para a retenção da austenita .

FIGURA 15 - Martensita lenticular e austenita retida em aços cementados (KRAUSS, 1993)

Já a martensita que se forma a partir da austenita de médio e baixo carbono, segundo KRAUSS (1995a) assume uma morfologia completamente diferente da martensita lenticular. A aparência destes cristais de martensita tem a forma geométrica de ripas, os cristais são relativamente finos e planos de longa dimensão, como mostra a micrografia de martensita de baixo carbono do centro do aço cementado na Figura 16.

Krauss(1995a) complementa que devido a alta temperatura de M_s , da austenita de baixo carbono e a larga faixa de temperatura para a transformação da martensita, pode ocorrer durante a têmpera pouca ou nenhuma retenção da austenita retida. Com o aumento da porcentagem do carbono, a quantidade de austenita retida na microestrutura de martensita em forma de ripas aumentam, mas esta austenita é retida como finos filmes entre as ripas e que não são visíveis por microscopia óptica.

FIGURA 16 - Martensita em formas de ripas, caracterizado por médio e baixo carbono em aços cementados (KRAUSS ,1995a).

II.4.b) AUSTENITA RETIDA

Acima da temperatura de A_{cm} e A_{c3} os aços estão sob a forma de uma estrutura austenítica estável. Com resfriamento, formam - se novos constituintes, que dependem da composição química do aço e a taxa de resfriamento. Se esta for muito lenta, a transformação envolve o processo de difusão e ocorre a formação de ferrita, perlita ou bainita e ,com isto, não retendo austenita. Por outro lado, altas taxas de resfriamento possibilitam a formação de martensita e a remanescência de austenita na microestrutura final.

KRAUSS(1995b) em seu artigo explica que o início da transformação da austenita para martensita, numa taxa de resfriamento rápido, se dá numa temperatura M_s , que é função da composição da austenita

Esta temperatura M_s , pode ser calculada por uma equação empírica, levando em conta a composição química da austenita.

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo, \quad (43)$$

onde elementos são dados em porcentagem em peso.

Através desta equação, percebe-se que o M_s depende fortemente da porcentagem do carbono e bem menos dos elementos de ligas substitucionais como o manganês, cromo, níquel e molibdênio.

Em outra equação dada por KRAUSS(1995b) neste artigo, verifica-se que a quantidade de martensita esperada no resfriamento dada a temperatura de têmpera, $T_q (^{\circ}\text{C})$, pode ser calculada como :

$$f_m = 1 - \exp(0,011 \Delta T), \quad (45)$$

quando f_m é a fração volume da martensita, e ΔT é o resfriamento abaixo $M_s(\Delta T = M_s - T_q)$.

Ele faz ainda uma observação muito importante. A quantidade de martensita formada não é função do tempo, e que a porcentagem de austenita retida numa dada temperatura de têmpera pode ser estimada subtraindo f_m por 1.

PARRISCH (1980) mostra em seu artigo, que em aços com altas porcentagens de carbono (0,7 - 0,8), a temperatura M_f fica abaixo de 0°C , o

que impede que a transformação total da austenita em martensita se complete durante a têmpera.

Na camada cementada a porcentagem de austenita retida decresce com o distanciamento da superfície, devido à diminuição da porcentagem de carbono. A quantidade de austenita retida típica na superfície de uma peça cementada e temperada diretamente fica em torno de 20 a 30 Vol%, segundo KRAUSS(1995b).

II.4.b.1) CONTROLE DA AUSTENITA RETIDA

KRAUSS(1995b) indica que, na camada cementada após têmpera pode ocorrer um excesso de austenita retida, dependendo da aplicação da peça, precisa ser controlada ou eliminada. A grande quantidade de austenita retida nas camadas cementadas acontece em função da alta porcentagem de carbono da camada cementada, grande teor de elementos de liga substitucionais, elevada temperatura de cementação e geometria da peça. Segundo ele, austenita retida pode ser reduzida aplicando - se um revenimento, resfriamento "subzero", reaustenitização intercrítica, ou ainda aplicando - se jato de granalha.

II.4.c) INCLUSÕES E OXIDAÇÕES INTERGRANULARES

KRAUSS (1993), explica que toda atmosfera gasosa para cementação contém pressões parciais de oxigênio devido a presença de CO_2 e H_2O , e este oxigênio preferencialmente combina com alguns elementos de liga presentes no aço. Desses elementos em particular cromo, silício e manganês são os que mais facilmente se oxidam e enquanto o molibdênio, níquel e ferro são elementos não oxidáveis. A superfície de oxidação é dividida em duas zonas: zona de superfície rasa com óxidos de cromo que forma dentro dos grãos austeníticos na superfície da camada cementada, e uma zona profunda com óxidos de manganês e óxidos de silício que formam ao longo dos contornos de grãos da austenita.

Krauss(1995c), explica que a difusão do oxigênio é bem mais lenta do que a do carbono e que a zona superficial rasa tem em média uma espessura de $5\mu\text{m}$ de óxidos esferoidais, finos e intragranulares. A zona profunda com espessura de $30\mu\text{m}$, contém óxidos distribuídos ao longo dos contornos de grãos austeníticos.

Com relação as inclusões KRAUSS (1978) mostra que nas camadas cementadas ocorrem segregações de fósforo e formação de carbonetos, responsáveis pela nucleação de microtrincas nos contornos de grãos.

Krauss(1995c) enfatiza ainda que a oxidação severa, pode ocasionar uma diminuição da dureza, alterar a microestrutura superficial e resultar num baixo desempenho dos aços cementados. Estas situações são

resultados do oxigênio combinando-se com elementos de liga como cromo e manganês.

KRAUSS (1995c) indica que, para amenizar o problema de oxidação superficial deve-se controlar a atmosfera do gás cementante e selecionar aços altamente ligados que não sejam susceptíveis a formação de óxidos.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - AÇO UTILIZADO

Os corpos de prova utilizados foram de um aço SAE 1020, com microestrutura de laminação(normalizados). De acordo com HIRSCHHEMER (1975) não haveria diferença nos resultados da camada cementada se fosse um corpo de prova de microestrutura forjada. As dimensões do corpo de prova foram de 20mm de diâmetro por 70mm de comprimento.

TABELA - III :- Composição química nominal do aço SAE 1020

Aço tipo	ELEMENTOS (% em peso)			
	%C	%Mn	%P	%S
SAE 1020	0,17-0,23	0,30 - 0,60	0,40 max.	0,050 max.

III.2 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO

III.2.a) Forno Tipo Poço

As amostras foram cementadas num forno a gás tipo poço GSOe 50/80 - ATLAS COPCO com aquecimento elétrico (Figura 17).

A tampa do forno é atravessada por três tubos , dos quais um se destina à alimentação do forno para o gotejamento de álcool etílico cuja vazão foi controlada por um rotâmetro de ajuste manual e também por um visor de vidro na entrada do gotejador. Os outros tubos são para o termoelemento (verificação da temperatura interna do forno) e, também para uma sonda de oxigênio as quais são controlados por um painel de comando tipo armário. Além disso na tampa foi montado um manômetro, que monitora a estanquidade da câmara , para que durante o processo a pressão permaneça entre 50 a 150 mm C. A.. Além disso há também um bico para saída de gases, que deve ser queimado por uma chama piloto. Por último tem-se um dispositivo para permitir a introdução dos corpos de prova , geralmente amarrados por arames.

As dimensões úteis do forno são :

Diâmetro500mm

Altura800mm

Temperatura Máx.1000 °C

FIGURA 17 : Vista geral do forno tipo poço, onde um operador abre a tampa e retira peças após o tratamento térmico.

FIGURA 18 : Esquema do forno tipo poço

- 1-) Abertura de saída de gás
- 2-) Alimentador de gás carburante
- 3-) Bico de saída de gás
- 4-) Resistência elétrica
- 5-) Termoválvula
- 6-) Termostato
- 7-) Ventilador de circulação da atmosfera
- 8-) Cesto (porta-peça)
- 9-) Câmara do forno

A Figura 17 mostra um operador manuseando um forno tipo poço no momento da retirada da carga . Na Figura 18 pode -se observar com maior detalhe este tipo de forno.

A Figura 19 mostra o esquema completo de alimentação do forno , ou seja , os depósitos de gases, líquidos carburantes e as instalações complementares.

FIGURA 19 : Esquema das instalações do forno (Apostila Brasimet)

III.3 - MÉTODOS PARA DILUIÇÃO DA ATMOSFERA

O processo resume - se em injetar no forno poço , quando este estiver numa temperatura superior a 820 °C, o álcool etílico sob forma de gotejamento, sendo o controle de vazão realizado através de uma rotâmetro manual.

Devido às diferentes diluições pré-determinadas do gás nitrogênio na atmosfera cementante gerada a partir do gotejamento do álcool etílico em temperatura elevada , necessitou-se calcular as vazões necessárias para o álcool e gás nitrogênio , basendo -se no seguinte equacionamento :

Sabendo que C₂H₅OH tem um peso molar de 46g então,

C ₂ H ₅ OH :	46g do álcool	—	5 x 22,4 l do gás
	X	—	1000 l do gás

$$X = 410,71 \text{ g de etanol para } 1000 \text{ l do gás}$$

Sabendo -se que a massa específica do etanol à 25 °C é de :

$$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,7915 \text{ kg / l}$$

onde :-

$$\rho = m / V \quad \Rightarrow \quad 0,7915 = 0,41071 / V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

assim:

$$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,51 \text{ l de C}_2\text{H}_5\text{OH para se ter } 1\text{Nm}^3 \text{ do gás}$$

Baseado no cálculo acima foram estabelecidas a relação da vazão do álcool etílico para quantidade do gás cementante. A partir das diluições pré determinadas tem -se a vazão do gás nitrogênio necessária.

Deve -se ressaltar que a atmosfera no interior do forno é inicialmente saturada somente com o gotejamento do álcool , em seguida adiciona -se o gás nitrogênio. A observação da coloração da chama piloto do bico da saída dos gases é muito importante , pois este determina se a diluição esta completa ou não.

III.4 - CONTROLE AUTOMÁTICO DA ATMOSFERA

(Medição do teor de CO, CO₂ e CH₄)

Devido a grande quantidade de gases numa atmosfera cementante , a mensurabilidade torna-se imprescindível no controle do processo de

cementação, que se reflete na qualidade , produtividade e repetitividade das peças.

LELAND et. al² apud SILVA JUNIOR (1978) citaram em seu trabalho que os controles automáticos são mais confiáveis do que os controles manuais. Cita ainda que os tipos de controles automáticos mais conhecidos são a medição do ponto de orvalho , através da variação da resistência elétrica de um fio molhado em cloreto de lítio , sonda de oxigênio e a medição do teor de CO, CO₂ e CH₄ através da análise por absorção da radiação infra-vermelha.

MUELLER (1965), descreve que o controle por infra-vermelho tem uma resposta extremamente rápida, o que permite que os vários processos sejam controlados por um único analisador , usando-se um controlador individual. Também na prática , a análise por infra-vermelho do CO₂ é preferida à análise do vapor de água (ponto de orvalho).

HUGHES³ apud SILVA JUNIOR (1978) afirmaram que os controles automáticos de atmosferas por análise por absorção de radiação infra-vermelha constituem-se em uma ferramenta sensível, confiável e relativamente barata para controles de atmosferas de fornos. Recomendam-se ainda , o controle do teor de CO₂ , ao invés do ponto de orvalho levando assim uma maior precisão no controle do potencial de carbono .

² LELAND et al. (1964) . Control of Surface Carbon Content in the Heat Treatment of Steel. Metals Handbook , Vol. 2 , 8th Edition -ASM, P.85-92 APUD SILVA JUNIOR, J.V. Cementação a Gás em Fornos Contínuos. Dissertação -Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

³ HUGHES, R. L.(1964) . Designing Furnace Equipament for Infra- Red Controls. ASM Metal/ Materials Congress, Philadelphia.

MC MULLAN (1965), confirmou que a análise por infra-vermelho da atmosfera cementante é um método que tem sido eficiente e confiável.

Segundo VIEIRA (1990) os analisadores por infra-vermelhos operam quando a radiação infravermelha passa através de uma mistura gasosa. Os compostos gasosos presentes irão absorver a energia na proporção da concentração do composto. Os comprimentos de onda absorvidos são diferentes para cada composto e, assim, pode-se medir a porcentagens dos componentes da atmosfera gasosa.

Desta maneira optou - se, no presente trabalho, pelo uso do controlador por absorção da radiação do infra-vermelho, onde pôde-se verificar uma resposta muito rápida das análises, para as três temperaturas diferentes e com as suas respectivas variações de diluições pré-determinadas. Com o aparelho marca Brumark os gases da atmosfera foram analisados diretamente da câmara do forno, onde foi possível analisar CH_4 , CO_2 e CO para cada uma das temperatura fixadas (870°C , 900°C e 930°C).

III.5 - MEDIÇÃO DO POTENCIAL DE CARBONO

O potencial de carbono da atmosfera cementante foi medido de duas maneiras.

A primeira , através de um painel de comando onde registrou-se o potencial de carbono da atmosfera do forno , por meio de uma sonda de

oxigênio acoplada na tampa do forno. Esta sonda é fabricada pela própria Empresa BRASIMET S.A. com especificação BP- 600K - N^o 0080 , com registrador numérico no painel. Este tipo de equipamento leva em consideração, na sua calibração, que a relação das pressões parciais dos gases CO e CO₂ estejam sempre, quando somados no valor 23% da atmosfera analisada.

O outro tipo de controle do potencial de carbono da atmosfera cementante foi realizado a partir da suposição do teor de carbono medido de um corpo de prova de um aço SAE 1020 , com dimensões de 20mm de diâmetro por 70mm de comprimento. Os corpos de prova permaneciam no interior da câmara do forno por 2 horas e 30 minutos para cada temperatura especificada e com as suas respectivas variações de diluições por nitrogênio. A análise química do carbono foi feita a partir de cavacos do corpo de prova a profundidade de 0,1mm do diâmetro. Estas análises de carbono foram feitas em um analisador marca LECO CS 244.

III.6 - CÁLCULO DAS ATIVIDADES DO CARBONO

O cálculo das atividades do carbono é uma ferramenta útil num processo de cementação.

Podem ser calculados pelas reações químicas de cementação (4), (5) e (6) e pelas suas respectivas equações relacionadas a seguir :

$$a_{g4} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \cdot K_4 \quad (18)$$

$$a_{g5} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot K_5 \quad (19)$$

$$a_{g6} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \cdot K_6 \quad (20)$$

onde a_{g4} , a_{g5} , a_{g6} , são as atividades do carbono ; as constantes de equilíbrio são dadas pelas equações a seguir :

$$\begin{aligned} \log_{10} K_4 = & 3,26730 - 8820,690/T - 0,001208714 \cdot T + \\ & 0,153734 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 2,295483 \cdot \log_{10} T \end{aligned} \quad (21)$$

$$\log_{10}K_6 = -13,06361 + 4662,8/T - 2,09594 \times 10^{-3} \cdot T + 0,3862 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 3,034338 \cdot \log_{10}T \quad (22)$$

Para obter a constante de equilíbrio da equação (5), calcula-se através da relação :

$$\log_{10}K_w = \log_{10}k_4 - \log_{10}K_5 \quad (23)$$

ou seja,

$K_5 = K_4 \cdot K_w$, onde K_w é a constante de equilíbrio para reação gás d'água (eq. 3).

$$\log_{10}K_w = 36,72508 - 3994,704/T + 4,462408 \times 10^{-3} \cdot T - 0,671814 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 12,220277 \cdot \log_{10}T \quad (23a)$$

Com esses parâmetros , pode -se prever quais das reações contribuiu de uma forma expressiva para a oferta de carbono no processo de cementação.

A atividade do carbono foi somente calculado, segundo a equação (4) , para as três temperaturas e com as suas respectivas variações de diluições de nitrogênio.

III.7 - CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE VELOCIDADE DE TRANSPORTE DO CARBONO (β) NO SISTEMA Fe-C

Para uma melhor entendimento do processo de cementação , faz -se necessário o estudo da velocidade de cementação , que é influenciada pelo transporte dos gases para a superfície do corpo de prova.

O coeficiente de velocidade de transporte (β) , foi calculado a partir de uma fórmula desenvolvida por NEUMANN & WYSS (1970) , da seguinte maneira:

$$\beta = \frac{\%C_{(t2)} - \%C_{(t1)}}{(a_{cg} - a_{cm})} * V * \frac{1}{F * \Delta t} \quad (47)$$

onde :

V = volume, em cm³

β = coeficiente de velocidade de transporte do carbono, no sistema binário

Fe-C , em cm / seg

F = área da peça pela qual se deu o transporte de carbono , em cm²

$\%C_{(t1)}$ = teor de carbono na camada cementada da peça após o tempo de cementação (t1)

$\%C_{(t2)}$ = teor de carbono na camada cementada da peça após o tempo de cementação (t2)

a_{cm} = média da atividade de carbono na camada cementada da peça após os tempos t_1 e t_2

a_{cg} = atividade de carbono na atmosfera , relativamente à grafita , onde $a_c = 1$

Foi escolhida a temperatura de 900°C para se verificar a influência da diluição da atmosfera cementante pelo gás nitrogênio , na velocidade de transporte de carbono para a superfície do corpo de prova. Os testes foram realizados em uma atmosfera não-diluída e em uma atmosfera diluída em 14,5% de nitrogênio. Os tempos usados para a permanência dos corpos de prova na atmosfera cementante foram de 30min ,60min e 90min.

A espessura da camada cementada dos corpos de prova foi medida em microscópio ótico , após a preparação metalográfica que consistiu de embutimento,lixamento e polimento. O reativo utilizado , foi o NITAL 2%, e as espessuras das camadas foram medidas através de lentes graduadas de um microscópio LEICA.

III.8 - MICROSCOPIA ÓTICA

As amostras foram preparadas segundo procedimento já mencionado. A documentação metalográfica foi obtida através de um microscópio METALLOVERT - VARIOPHOT LEICA e com aumentos de 100x e 200x . As amostras utilizadas foram as de 900°C e diluições de 0% , 6% , 10% ,14,5% , 20% , 30 % , 37% e 50%.

III.9-) PROFUNDIDADE DA CAMADA

Os métodos empregados para se medir a profundidade da camada, podem ser do tipo químico , mecânico, ou visual. Sendo tal profundidade especificada em profundidade efetiva da camada cementada, ou ainda profundidade total da camada cementada. Segundo a ASM (1987), a profundidade efetiva da camada é definida como a distância perpendicular da superfície de uma camada endurecida (temperada) ao ponto mais distante no qual a dureza é igual a 50HRC.

A profundidade total da camada cementada é definida como sendo a distância medida perpendicular à superfície da camada endurecida ou não, até um ponto no qual a diferença nas propriedades químicas ou mecânicas da camada e do núcleo não sejam distinguidas ASM (1987).

Foi utilizado o método da profundidade total da camada cementada, devido as amostras serem recozidas após a cementação.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS

IV.1 - ANÁLISES QUÍMICAS DA ATMOSFERA

Os resultados obtidos para os gases analisados nas diversas temperaturas , bem como para cada situação de etanol diluído por nitrogênio , encontram -se nas tabelas IV , V , VI a seguir.

TABELA IV - Resultados das análises à 870⁰C

Diluição por N₂	% CO	% CO₂	% CH₄
0 %	24,7	0,74	35,8
6 %	26,0	0,93	36,4
10 %	23,0	0,87	28,7
14,5%	23,2	0,75	23,5
20 %	24,8	0,90	10,5
30 %	21,8	0,89	3,8
37 %	21,6	0,68	4,3
50 %	15,6	0,37	1,5

TABELA V - Resultados das análises à 900°C

Diluição por N ₂	% CO	% CO ₂	% CH ₄
0 %	26,8	0,46	22,9
6 %	27,0	0,76	19,6
10 %	23,0	0,80	12,3
14,5%	24,0	0,65	11,9
20 %	23,6	0,60	10,7
30 %	21,7	0,53	10,4
37 %	19,6	0,52	11,6
50 %	17,2	0,32	11,2

TABELA VI - Resultados das análises à 930°C

Diluição por N ₂	% CO	% CO ₂	% CH ₄
0 %	28,8	0,38	5,33
6 %	28,7	0,58	6,0
10 %	22,3	0,48	11,05
14,5%	20,7	0,51	12,7
20 %	19,2	0,38	10,9
30 %	20,8	0,54	3,0
37 %	17,1	0,41	4,1
50 %	14,9	0,39	0,7

Pode-se observar uma diminuição nas concentrações dos gases, CO_2 e CH_4 com o aumento das temperaturas.

IV.2 - CÁLCULOS TEÓRICOS

Através da composição química do gás, para cada atmosfera diluída houve uma avaliação termodinâmica, e determinou-se a atividade do carbono nos gases (a_g). Devido à grande dificuldade de se medir as porcentagens de H_2O e H_2 , calculou-se a atividade do carbono pela equação (4), ou seja, a_{g4} . Esses valores calculados estão listados na tabela abaixo juntamente com os potenciais de carbono analisado quimicamente dos cavacos retirados dos corpos de prova.

TABELA VII - Resultados calculados à 870°C

Diluição por N_2	% C	a_{g4}
0 %	0,97	0,33
6 %	1,05	0,29
10 %	0,92	0,24
14,5%	0,95	0,29
20 %	0,93	0,275
30 %	1,00	0,215
37 %	0,92	0,27
50 %	0,92	0,265

TABELA VIII - Resultados calculados para 900⁰C

Diluição por N ₂	% C	ag4
0 %	1,14	0,46
6 %	1,10	0,245
10 %	1,10	0,17
14,5%	1,04	0,25
20 %	1,09	0,34
30 %	1,07	0,22
37 %	1,05	0,145
50 %	1,02	0,217

TABELA IX - Resultados calculados para 930⁰C

Diluição por N ₂	% C	ag4
0 %	1,18	0,365
6 %	1,18	0,23
10 %	1,13	0,175
14,5%	1,17	0,14
20 %	1,16	0,16
30 %	1,06	0,13
37 %	1,06	0,12
50 %	0,97	0,096

Com o aumento da porcentagens do gás nitrogênio houve um decréscimo no potencial de carbono, não muito significativo. As figuras 20, 21, 22 mostram graficamente a variação do potencial de carbono versus diluição de N_2 , para as três temperaturas.

FIGURA 20 :- Curva de Potencial de Carbono em função da diluição por nitrogênio à 870⁰C.

TEMPERATURA = 900°C

FIGURA 21 :- Curva de Potencial de Carbono em função da diluição por

Nitrogênio à 900°C

TEMPERATURA = 930°C

FIGURA 22:- Curva de Potencial de Carbono em função da diluição por

Nitrogênio à 930°C.

Através dos gráficos percebe-se que com a diluição por nitrogênio da atmosfera de etanol, não houve uma grande variação no potencial de carbono. Observa-se também, que com a elevação da temperatura ocorre um aumento de potencial de carbono.

IV.3 - COEFICIENTE DE TRANSPORTE DA ATMOSFERA - (β)

A tabela abaixo apresenta os valores de β calculados para as condições já descritos anteriormente seguidos da profundidades total da camada medida.

TABELA X - Resultados experimentais a 900°C da espessura da camada e do cálculo do coeficiente de transporte

Diluição de N ₂	Espessura da camada (30min)	Espessura da camada (60min)	Espessura da camada (90min)	β 30-60- (cm/s)	β 30-90- (cm/s)
0 %	0,35mm	0,5mm	0,7mm	120x10 ⁻⁷	60x10 ⁻⁷
14,5 %	0,35mm	0,45mm	0,5mm	30x10 ⁻⁷	30x10 ⁻⁷

IV.4 - DOCUMENTAÇÃO METALOGRÁFICA

As fotomicrografias foram realizadas nas amostras cementadas à 900°C, para as atmosferas com as seguintes diluições: 0%, 6%, 10%, 14,5%, 20% e 30%. As amostras foram documentadas no estado recozido, onde se observou as fases presentes e a espessura da camada.

a)200X

b)100X

FIGURA 23 :- Microestrutura da camada cementada, com 0% de diluição. Profundidade total da camada : 0,9mm . Áreas de Ferrita e perlita. Ataque Nital 2%. a) aumento de 200x b) aumento de 100X.

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO

V. 1 - ANÁLISE QUÍMICA

A primeira observação relaciona -se a temperatura de cementação que, como foi verificado influi nas concentrações dos gases medidos. Ocorreu um aumento exponencial dos níveis de CO_2 e CH_4 com a diminuição da temperatura . Os estudos termodinâmicos realizados mostram que a presença 0,2% de CO_2 , a reação da equação (4) se desloca para a esquerda , provocando uma descarbonetação e , desta maneira, deve ser mantido a níveis baixos (SCHIMIDT ,1990). O metano (CH_4), na prática, fica em concentração bem acima daquelas previstas pelas equações termodinâmicas, mostrando que dentro das condições de ensaios adotadas, as reações (1), (2) e (6) não entram em equilíbrio (GRAKE ,1970 e COLLINS et al., 1969). Este gás atua no sentido de diminuir os níveis de CO_2 e H_2O , que são descarbonetantes. Além disso, se a concentração de CH_4 é alta, ocorre a formação de "fuligem", causando problemas nas tubulações e válvulas.

O monóxido de carbono , CO , agente de transferência do carbono para o metal tem seu efeito influenciado pelas quantidades de CO_2 e H_2O presentes no forno. O controle dos níveis de CO_2 e H_2O se dão segundo as

a)200X

b)100X

FIGURA 24 :- Microestrutura da camada cementada, com 6% de diluição. Profundidade total da camada : 0,8mm . Áreas de Ferrita e perlita. Ataque Nital 2%. a) aumento de 200x b) aumento de 100x

a)200X

b)100X

FIGURA 25 :- Microestrutura da camada cementada, com 14,5% de diluição. Profundidade total da camada : 0,45mm . Áreas de Ferrita e perlita. Ataque Nital 2%. a) aumento de 200x b) aumento de 100x

a)200X

b)100X

FIGURA 26 :- Microestrutura da camada cementada, com 20% de diluição. Profundidade total da camada : 0,4mm . Áreas de Ferrita e perlita. Ataque Nital 2%. a) aumento de 200x b) aumento de 100x

a)200X

b)100X

FIGURA 27 :- Microestrutura da camada cementada, com 30% de diluição. Profundidade total da camada : 0,35mm . Áreas de Ferrita e perlita. Ataque Nital 2%. a) aumento de 200x b) aumento de 100x

Faltando no exemplar original a página 81.

equações (1) e (2), e devem ser mantidos a níveis baixos. Observa-se uma diminuição da porcentagem do CO com a rarefação da atmosfera cementante, para as três temperaturas estudadas.

Comparando-se as composições química dos gases , para os diversos meios cementantes, da Tabela XI , pode-se concluir que há uma grande disparidade dos valores do gás metano (CH_4). Com relação aos outros gases, não houve uma diferença significativa nas suas porcentagens.

TABELA XI :- Composição química da atmosfera cementante à 900°C , (WYSS,1962).

MEIO					
CEMENTANTE	CO_2	H_2O	CH_4	CO	H_2
METANOL	0,35	0,96	0,68	32,35	65,66
ETILACETATO	0,35	0,96	0,68	32,35	65,66
ISOPROPANOL	0,13	0,695	1,025	19,42	78,73

V.2 - CÁLCULOS TEÓRICOS

Com relação à diluição da atmosfera cementante por nitrogênio os cálculos indicam que não houve um efeito muito significativo sobre a porcentagem de carbonetação no metal. As tabelas VII , VIII e IX mostram que a variação e o decréscimo nas porcentagens de carbono foram mínimas com a rarefação.

Os resultados da atividade do carbono são expressos como somatória das atividades deste elemento nas reações (4) , (5) e (6). Pelas equações termodinâmicas já descritas, os valores das atividades nas reações (4) e (5) são iguais ($a_{g4} = a_{g5}$), resultando num valor muito abaixo do esperado, que segundo trabalhos de COLLIN et al. (1972) e GUANNARSON (1971), seria em torno de 0,6. Para a atividade da reação (6), este valor ficaria em torno de 3,59 para um teor de metano (CH_4) entre 0,3% a 0,7%. No caso deste trabalho o teor do metano foi muito superior , apresentando como consequência, uma atividade muito mais expressiva.

A atividade do carbono referente a reação (6) é bem maior , enquanto que para as outras reações, as atividades são muito baixas. Portanto a soma de tais atividades estaria na faixa de 0,7 a 1,0.

V.3 - COEFICIENTE DE TRANSPORTE DA ATMOSFERA

O grande efeito da diluição da atmosfera cementante por nitrogênio, se dá no tamanho da camada cementada. Isto pode ser avaliado pelos valores da velocidade de transporte de carbono (β), calculado para temperatura de 900^0 C que é menor para atmosfera diluída em 14,5% de N_2 (TABELA X).

Pode-se observar que o tamanho da camada cementada para a atmosfera rarefeita é menor do que para não diluída, conforme afirma EGGER(1995) através da FIGURA 8. Isto pode ser confirmado nas

fotomicrografias, onde ocorre uma diminuição da camada para cada aumento de diluição da atmosfera.

O efeito da diluição por nitrogênio numa atmosfera cementante, também foi mostrado na FIGURA 9. Pode -se verificar que o coeficiente de velocidade de transporte de carbono (β), que é responsável diretamente no processo cinético da cementação , diminui com a rarefação da atmosfera por nitrogênio.

Alguns autores calcularam o coeficiente de transporte de carbono, para diferentes tipos de atmosfera. HIRSCHHEIMER(1974), utilizando uma atmosfera formada a partir da acetona arrastada por argônio chegou a valores da ordem de 308×10^{-7} cm/s.

Já NEUMANN & WYSS (1970) demonstraram, que para uma atmosfera de composição endotérmica, o valor do coeficiente de velocidade de transporte estaria em torno 114×10^{-7} cm/s.

Neste trabalho achou - se um valor do coeficiente de transporte de carbono (β) , coerente, se comparado a outros diversos gases formadores de atmosfera cementante, apresentados por outros pesquisadores.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

1. Com aumento da temperatura de cementação diminuiu consideravelmente o nível de CO_2 , que é um gás descarbonetante.
2. O gás metano(CH_4) fica níveis acima do equilíbrio, em relação a outros meios gasosos de cementação. Este em nível alto forma fuligem, prejudicando válvulas e tubulações.
3. Tem - se uma diminuição da porcentagem do CO (carbonetante) para as três temperaturas, com a rarefação da atmosfera cementante, através do gás nitrogênio.
4. A diluição da atmosfera cementante por nitrogênio indica que não houve um efeito significativo sobre a porcentagem de carbono na camada cementada.
5. As atividades do carbono para as três equações mais importantes(4,5 e 6), ficaram dentro do esperado, comparando-se com os dos outros trabalhos.

6. O grande efeito da diluição da atmosfera cementante por nitrogênio se dá na profundidade da camada cementada, para as três temperaturas.

7. Tecnicamente o álcool etílico, mostrou-se viável como meio cementante no processo de cementação. Recomendando o uso de uma temperatura superior à 900⁰C e um álcool anidro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGERMAN, H. H.; HÖRZ, G.(1991). Thermodynamics and Kinetics of Carburization /Decarburization of Nickel and Low-Chromium Ni - Cr Alloys in CH_4 - H_2/H_2 Atmospheres at high Temperatures. *Z. Metallkde*, v.82, n.11, p.846 -854.

ARKHIPOV, I.Y.; POLOTSKII, A.Y.; NOVIKOVA, S.A.; NIKONOV, V.F. (1971). The Increase in the Strength of Teeth of Carburizing and Carbonitrided Gears. *Institute of Technology and Mechanical Engineering* , p.867-871.

BAN -YA ,S; ELLIOT, J.F. ; CHIPMAN, J. (1970). Thermodynamics of Austenitic Fe-C Alloys . *Metallurgical Transactions A*. v.1, p 1313-1320, May.

BLUMENTHAL, R.N.; MELVILLE, A.T. (1975). Control of Carbon Potential in Heat Treating Atmospheres Using Carbon Sensor. *ASM - Heat Treating Conference*, September.

BOYER, H. E. (1987). Case Hardening of steel. *ASM Internacional - Committee on Case Hardness* , p. 1-70 , 151-283.

CADIOLLI, L. P.; CRNKOVIT, O. R.; CANALE, L. F.; YOSHIDA, S. (1994). Estudos para Viabilização da Cementação Gasosa através da Dissociação do Etanol com Nitrogênio .49^o Congresso Anual da ABM. v.3 p. 285-292, Outubro.

CHEN, Y.-C. (1992). Effect of H_2O Content in Air on the Carburizing Behavior of Charcoal Gas. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.1 (3), p.383 -392, June.

CHIPMAN, J. (1972) . Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C System . *Metallurgical Transactions A*. v.3, p.55-63, January.

COLLIN, R. ; BRACHACZEK, M. ; THULIN, D. (1969) . The Influence of Reaction Rate on Gas Carburizing of Steel in a CH_4 - H_2 - N_2 Atmosphere, *Journal of the Iron and Steel Institute* , v. 207, p.1122-1128, August.

COLLIN, R. ; GUNNARSON, S. ; THULIN, D. (1972) . Influence of Reaction Rate on Gas Carburizing of Steel in a CO-H_2 - CO_2 - H_2O - CH_4 - N_2 Atmosphere. *Journal of the Iron and Steel Institute* , v.210 ,p. 777-784 , October

COLLIN, R. ; GUNNARSON, S. ; THULIN, D. (1972). A Mathematical Model for Predicting Carbon Concentration Profiles of Gas Carburized Steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.210, p.785-789, October.

DOANE, D.V. (1990). Carburized Steel -Update on a Mature Composite. *Journal of Heat Treating*, v.8, n.1, p33-53.

DRESLER, W. (1989). Activities of Manganese and Carbon in the Liquid System Fe-Mn-C. *Transaction of the Institution of Mining & Metallurgy*, v.98, section c, p. C61 - C67, January - April.

EGGER, H. (1995) . Theory of Gas Carburizing - *Abar Ipsen*

ÉSTRIN, B.M. (1989). Interrelation Between the Catalytic Activity of the Surface of the Metal and the Carburizing rate of Gamma - Iron in a Nonequilibrium Gaseous CH_4 - H_2 - N_2 Mixture. *Metal Science and Heat Treatment*, v.31, n.1-2, p.141 -143.

FIESER - FIESER (1968). Química Orgânica . *Editora Grijalvo S/A*, México.

FRITSCH, H.U.; BERGMANN, H.W. (1986) . Ein Allgemeines Mathematisches Modell zur Beschreibung Thermochemischer Prozesse. *HTM 41*, Helf 1, p. 14-20.

FRUEHAN, R. J.(1973) . The Rate of Carburization of Iron in CO - H_2 Atmosfere : Part II . The Effect of H_2O and H_2S on the Rate of Carburization of Iron in CO - H_2 Atmospheres. *Metallurgical Transactions* , v.4, p 2129-2132, September.

FRUEHAN, R. J.(1973) . The Rate of Carburization of Iron in CO - H_2 Atmosfere : Part I . Effect of Temperature and CO and H_2 Pressures . *Metallurgical Transactions* ,v.4, p 2123-2139, September.

FRUEHAN, R.J. (1972). The Effect of Sulfur and of Phosphorus on the Rate of Decarburization of Solid Iron in Hydrogen. *Metallurgical Transactions*, v.3, n.6, p.1447 -1453, June.

FULLER, G. A. (1990). Atmosphere Carburizing at (927° F) for Distortion Control. *Journal of Heat Treating*, v.8, n.1, p. 21-26

GHIGLIONE, D. (1995). Reações provocadas pela Atmosfera em Cementação e Nitretação. *Fundição e Serviços*, p. 102 - 107, Junho.

GRABKE, H. J. (1970) . Evidence on the Surface Concentration of Carbon on Gamma Iron from the Kinetics of the Carburization in CH_4 - H_2 . *Metallurgical Transactions*. v.1, p.2972 -2975, October.

GRABKE, H.J. (1970) . Evidence on the Surface Concentration of Carbon on Gamma Iron from the Kinetics of the Carburization in $\text{CH}_4 - \text{H}_2$. *Metallurgical Transactions* , v.1,n.10, p.2972-2975, October.

GRIEVESON, P. (1972). Kinetics of Decarburization of Gamma - Iron - Carbon Alloys in Oxygen Potential Atmospheres. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.1, p. 231 -234.

GROSCH, J. (1993). Fundamentals of Carburising and Toughness of Carburised Components. *Quenching and Carburising, Melbourne, 1991 - The Institute of Materials*, p. 227-249.

GUMZ, W. (1950). Gas Producers and Blast Furnaces - Theory and Methods of Calculation. *Editora John Wiley & Sons, Inc*, New York, U.S.A.

GUNNARSON, S. (1971) . Automatic Control of Carburizing Atmosphere . *Metals Eng. Quart.* v.11, p.5-9 , February.

GUNNARSON,St. (1967). Einfluß von Leierungsstoffen auf den Kohlenstoffgehalt von Aufgekohlten Einsatzstählen. *Härterei -Techn-Mitt - HTM-22*, Helf 4, p. 293 - 295.

GÜSE, W.K.; OLIVEIRA, J.F.N. (1986). Mudança da Atmosfera Gasosa em Fornos de Tratamento Térmicos. *Mundo Mecânico*, p.74 -75, Março.

HIRSCHHEIMER, J. R. (1974). Aspectos Matemáticos da Cementação Gasosa . Influência da Textura de Forjamento sobre a Cementação de um Aço de Baixa Liga . *XXIX Congresso Anual da ABM*, Contr. Técnica 1231 , Julho.

HOFFMANN, R.; NEUMANN, F. (1972). Gedanken zum Kohlenstoffüergang beim Aufkohlen von Stahl. *Revue de Métallurgie Veroffentlicht*, p. 161 -162, Juni.

HUDSON, R. M.; ABEL, A.W.; STRAGAND, G.L. (1965). Equilibrium Studies for the Reaction $\text{C (in steel)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.233, p.879 - 883, May.

JANSEN, S. ; KOHLER, R.H. (1979). Heat Treating with Atmospheres Formed from Nitrogen and Methanol. *The Metals Society*, p.82 - 89, May.

KACZALA, P.; PEUGEOT, P.Y.; MEYNET, G.(1970). étude thermogravimétrique du comportement à la cémentation gazeuse d'aciers CD4, NC6 et MC5. *Revue de Métallurgie* -67, p.931 -943, Novembre.

KERN, R.F. (1991). Carburizing Calls for Careful Control. *Heat Treating*, v.23, n.7, p.24-30, July.

KRAUSS, G. (1993). Microstructure, Residual Stresses and Fatigue of Carburised Steels. *Quenching and Carburising, Melbourne, 1991 - The Institute of Materials*, p. 205-225.

KRAUSS, G. (1993). Microstructure of Carburized Steels. *Heat Treating*, v.25, n.4, p.12-15, April.

KRAUSS, G. (1995). Heat Treated Martensitic Steels : Microstructural Systems for Advanced Manufacture. *ISIJ international*, v.35, n.4, p.349-359, November.

KRAUSS, G. (1995a). Microstructure and Performance of Carburized Steel - Part I : Martensite. *Advanced Materials & Processes*. v.147, n.5, p.40Y - 40BB, May.

KRAUSS, G. (1995b). Microstructure and Performance of Carburized Steel - Part II : Austenite. *Advanced Materials & Processes*. v.148, n.1, p.48U - 48Y, July.

KRAUSS, G. (1995c). Microstructure and Performance of Carburized Steel - part IV : Oxidation & Inclusions. *Advanced Materials & Processes*. v.148, n.6, p.36Z- 36DD, December.

KRAUSS, G. (1995d). Microstructure and Performance of Carburized Steel - Part III : Austenite & Fatigue. *Advanced Materials & Processes*. v.148, n.3, p. 42EE-42II, September.

KÜHN, F. (1993). Carburising with Direct - feed Mixtures of Natural Gas and Air. *Heat Treatment of Metals*, v.20, p.39 -44, 1993.2.

MCMULLAN, O.W. (1965). Infrared Method of Controlling Carburizing Gases to Promote Quality in Roller Bearings. *Metals Engineering Quarterly - ASM*. V.5, p.51-53, February.

MIKHAILOV, L.A.; LITOVCHENKO, A.N.; KOZLOVA, A.N. (1989). Increasing the Production Capabilities of a Production Gas Carburizing Pusher Furnace. *Metal Science and Heat Treatment*, v.31, n.3-4, p.304 - 307, April.

MOISEEV, B.A.; BRUNZEL, Yu. M.; SHVARTSMAN, L.A. (1974). Thermodynamic Activity of Carbon in Recarburizing. *Institute of Ferrous Metallurgy*, p.23 -27.

MUELLER, C.A. (1965). Fundamental Principles of Automatic Atmosphere Control. *Metals Engineering Quarterly - ASM*. V.5, p.22 - 27, May.

NEUMANN, F. (1978). Der Potentialbegriff und seine Aussage im Rahmen Thermochemischer Prozesse. *HTM* 33, p.192 - 200, Helf 4 .

NEUMANN, F. ; WYSS, U. (1970) . Anfkohlungsirking Von Gasgemischen in System $H_2/CH_4/H_2O - CO/CO_2 - N_2$. *Hart - Tech Mitt* , v. 4, p.253-265.

NEUMANN, F.; PERSON, B. (1968). Beitrag zur Metallurgio der Gasaufkohlung. *Harterei Techn. Mitt*, Helf 4, p.296 -309, April.

NIXON, T.D.(1972). Modern Gas Atmospheres. *Metals Engineering Quarterly*, v.12, p.45 - 48, November.

PARRISH, G. (1980). The Influence of Microstructure on the Properties of Case - Carburized Components. *ASM* , Ohio.

PRZYLECKA, M.(1996). The Modeling of Structure and Properties of Carburized Low - Chromium Hypereutectoid Steels. *Journal of Materials Engineering and Performance - ASM-Intern.*, v.5(2), p.165-190, April.

RIMMER, K.; SCHWARZ-BERGGAMPF,E.; WÜNNING,J. (1975). Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bei der Gasaufkohlung. *ZWF 70* , Helf 6 - AWT,Helf 1 , p. 347 -355.

SCHMIDT, M.L. (1990). Preoxidation Prior to Gas Carburizing : Theory and Its Effect on Pyrowear[†]. *Journal of Heat Treating*, v.8, n.1, p.5-19.

SILVA JUNIOR, J. V. (1978). Cementação a Gás em Fornos Contínuos. Dissertação (Mestrado) - *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. São Paulo.

STUPNISEK, M. (1986). Stand der Anwendung von Mathematischen Modellen des Gasaufkohlungsprozesses. *HTM* 41, Helf 1. p. 21 -23.

SWALIN, R. A. (19) . Thermodynamics of Solids. *University of Minnesota - John Wiley & Sons* , 2^a Edição, p.105 -109.

VIEIRA, F.J.R. (1990). Controle de Potencial de Carbono em Fornos por Sonda de Oxigênio. *Máquinas e Metais*, p.102-106, Fevereiro.

WADA, T. ; WADA ,H.; ELLIOT, J. E. ; CHIPMAN, J. (1972). Activity of Carbon and Solubility of Carbides in the FCC Fe- Mo- C, Fe-Cr-C and Fe-V-C- Alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 3,n.11, p. 2865 -2872, November.

WELLS, C.; BATZ,W.; MEHL, R.F. (1950) Diffusion Coefficient of Carbon in Austenite. *Transaction AIME*. v.188, p.553-560, March

WILLIAMS, M.E. (1981). A Practical Approach to Carburizing Process Determination. *Journal Heat Treating - ASM*, v.2, n.1, p. 28 -34.

WÜNNING, J. (1968) . Weiterentwicklung der Gasaufkohlungstechnik. *Manuskript Eingegangen*, Februar.

WYSS, U. (1962). Grundlagen der Gasaufkohlung und Schutzgasglühung nach einem neuen Eintropfverfahren. *Härtereitechn-Mitt -HTM-17*, Helf 3, 160 -171.

ZINCHENKO, V.M.; GEORGIEVSKAYA,B.V.; OLOVYANISHNIKOV,V.A.; KUZNETSOV,V.V. (1984). New Methods of Gas Carburization and Nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*, v.26, n.9-10, p.775 - 781.