

FABRIZZIO LOPES GIOCONDO ROSSIN

EFEITO DO NI NA DESCARBONETAÇÃO DE LIGAS Fe-Ni-C

São Paulo  
2020

FABRIZZIO LOPES GIOCONDO ROSSIN

EFEITO DO NI NA DESCARBONETAÇÃO DE LIGAS Fe-Ni-C

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Franco  
de Monlevade

São Paulo  
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Rossin, Frabrizio Lopes Giocondo

Efeito do Ni na descarbonetação de ligas Fe-Ni-C / F. L. G. Rossin -- São Paulo, 2020.

54 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Difusão 2.Transformações de Fases 3.Descarbonetação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho só foi possível ter sido realizado graças à ajuda de inúmeras pessoas ao longo dos meus longos durante minha formação na Escola Politécnica. Agradeço muito à minha família, meu pai, minha mãe e minha irmã, por estarem do meu lado desde o começo da jornada. Agradeço minha namorada, Maria Stela, por ter me ajudado bastante durante a reta final da graduação, dando uma força quando eu mais precisei. Agradeço aos meus companheiros de Atlética e de futsal, por terem tornado esses anos de Poli mais leves. Agradeço muito meus companheiros do Tênis, que estiverem do meu lado quando mais precisei e me fizeram apreciar a Poli. Por fim, agradeço em especial o Professor Doutor Eduardo Monlevade, por ter sido meu orientador durante este trabalho e ter me ajudado bastante para finalizá-lo, além de ter sido como uma referência para mim.

## RESUMO

O presente trabalho estuda o efeito da variação dos teores níquel para a difusividade do carbono em um par de difusão Fe-Ni-C. Além disso também foi estudada a viabilidade da Segunda Lei de Fick para a cementação e descarbonetação, a partir da mesma equação para cada um dos casos. Para esses estudos, foi utilizado um par de difusão Fe-Ni-C, em que nele há uma concentração constante de carbono de 0,28%. Esse corpo de prova foi submetido a um processo de descarbonetação a 900°C exposto à atmosfera por cerca de 37,5 segundos. Inicialmente foi estudada a variação da profundidade de difusão ao longo da liga, uma vez que ela possuía uma variação gradual do teor de níquel. Na sequência foi realizado um estudo para confirmar o tempo que o par de difusão foi exposto ao tratamento e, após isso, foi encontrada a curva da variação da difusividade do carbono em função do teor de níquel. O que foi encontrado comprova a teoria apresentada de que, de fato, um aumento do teor de níquel, até um certo limite, reduz a difusividade do carbono em uma liga.

## ABSTRACT

The present work studies the effect of the variation of nickel levels for the carbon diffusivity in a Fe-Ni-C diffusion pair. In addition, the feasibility of the Second Fick's Law for cementation and decarburization was also studied, using the same equation for each case. For these studies, a Fe-Ni-C diffusion pair was used, in which there is a constant carbon concentration of 0.28%. This specimen was subjected to a decarburation process at 900°C exposed to the atmosphere for about 37.5 seconds. Initially, the variation of the diffusion depth throughout the alloy was studied, since it had a gradual variation in the nickel content. In the sequence, a study was carried out to confirm the time that the diffusion pair was exposed to the treatment and, after that, the curve of the variation of the carbon diffusivity was found according to the nickel content. What was found proves the theory presented that, in fact, an increase in the nickel content, up to a certain limit, reduces the diffusivity of carbon in an alloy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Par de difusão Cu-Ni após algum tempo do tratamento térmico, demonstrando a composição ao longo do par. Em vermelho o Cu e em cinza o Ni [3]	12
Figura 2 - Exemplo de peças de motor que passam pelo tratamento térmico, à esquerda, engrenagens, e à direita, um virabrequim .....	13
Figura 3- Corte de uma engrenagem cementada.....	15
Figura 4 - (a) mostra um gráfico $c(x)$ assumido; (b) mostra $J(x)$ para este gráfico; e (c) mostra o elemento de volume com o fluxo $J_1$ entrando e $J_2$ saindo [9] .....	19
Figura 5 - Gráfico da esquerda representa a correlação da entre a profundidade de difusão e o tempo para a carbonatação de ligas de baixo carbono a várias temperaturas, e o da esquerda representa a mesma correlação, mas para o aço inoxidável 304 [4] .....	22
Figura 6 - Microestrutura do aço baixo carbono sujeita a carbonatação por 8h a temperaturas de: (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C[4] .....	24
Figura 7 - Microestrutura do aço inoxidável 304 sujeita a carbonatação por 8h a temperaturas de: (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C[4] .....	25
Figura 8 - Perfil de descarbonatação para o par de difusão da liga Fe-Ni-C com tratamento a 775°C. Em a) o tempo de descarbonatação foi de 4 minutos e em b) esse tempo foi de 16 minutos. Em ambos os casos a faixa de ferrita termina a uma concentração de proximadamente 2% [2] .....	26
Figura 9 - Diagrama esquemático da profundidade de difusão total e da profundidade de difusão efetivo [1].....	27
Figura 10 - Concentração de carbono variando em função do tempo. Em (a) temos o início do processo, o carbono tem concentração $C_0$ ; em (b) a cementação está ocorrendo e a concentração de carbono está variando; em (c) temos a concentração final de carbono .....	28
Figura 11 - Parte do Diagrama de Fe- $Fe_3C$ ilustrando a máxima solubilidade de carbono para alguns aços AISI [1] .....	31
Figura 12 - Comparação entre a profundidade de difusão total e o efetivo a diferentes tempos de carbonatação [1].....	32
Figura 13 - Variação da razão de carbono na liga de aço 5160H com a profundidade da descarbonatação [5] .....	35
Figura 14 - Variação da razão de carbono na liga de aço 6150H com a profundidade da descarbonatação [5] .....	36
Figura 15 - Foto dos cadiinhos preenchidos com carvão. A seta indica onde está posicionada a amostra.....	39
Figura 16 - Cadiinhos preparados para o tratamento térmico. O da esquerda permaneceu aberto durante o processo.....	39
Figura 17 - Forno utilizado para o processo de carbonatação das amostras .....	40
Figura 18 - Amostras retiradas do forno. A da esquerda estava no cadiño fechado e a da direita no aberto .....	40

Figura 19 - Amostra da liga de aço após ter sido colocada na baquelite, nota-se a grande presença de rebarba.....	41
Figura 20 - Amostras após terem passado pelo processo de lixamento. A amostra da esquerda era a do cadiinho fechado e a da direita do aberto.....	41
Figura 21 - Imagem do par de difusão do professor doutor Eduardo Monlevade após ser retirado de seu tratamento [7] .....	43
Figura 22 - Imagem do par de difusão após a medição das distâncias entre a superfíci e o ponto em que a concentração de carbono é igual à original [7].....	43
Figura 23 - Imagem com menor aproximação do par de difusão, é possível observar com maior clareza a variação do teor de níquel [7].....	44
Figura 24 - Amostra após tratamento térmico. A linha no meio apresenta a variação da concentração de carbono .....	45
Figura 25 - Gráficos com a razão entre a concentração de carbono no ponto x e o carbono base. a) Caso 1; b) Caso 2; c) Caso 3; d) Caso 4; e) Caso5; f) Caso 6.....	48
Figura 26 - Difusividade do carbono em função da concentração de níquel .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das ligas de aço utilizadas (% massa) [4].....	21
Tabela 2 -Comparaçāo da carbonatação do aço baixo carbono e do aço inoxidável 304 [4] .....	23
Tabela 3 - Composição do aço utilizado no estudo de Elmi Houssini [1]. (porcentagem em massa).....	27
Tabela 4 - Composição das ligas 5160H e 6150H [5] .....	34
Tabela 5 - Parâmetros obtidos para as duas ligas após o procedimento experimental	34
Tabela 6 – resultado da distância para a concentração inicial de carbono.....	46
Tabela 7 - Resultado do cálculo do coeficiente de difusão para cada uma das distâncias.....	47
Tabela 8 - Posição do ponto X, difusividade e concentração de níquel.....	50

# **Sumário**

1.	Introdução.....	11
1.1 – Par de difusão.....	11	
1.2 – Difusão do carbono no ferro .....	12	
1.3 – Cementação .....	14	
1.4 - Descarbonetação .....	15	
1.5 – Difusão e Leis de Fick .....	16	
1.5.1 – Primeira Lei de Fick .....	17	
1.5.2 – Segunda Lei de Fick .....	17	
2.	Objetivo .....	20
3.	Revisão da Literatura.....	21
3.1. Efeito do Níquel na Liga de Aço .....	21	
3.2. Modelagem da Cementação na Liga (Cementação).....	26	
3.3 Modelagem do Processo de Descarbonetação .....	33	
3.4 Considerações Sobre os Métodos de Modelagem .....	36	
4.	Materiais e Métodos .....	38
4.1 Primeira Tentativa de Experimento.....	38	
4.2 Segunda Tentativa de Experimento.....	42	
5.	Resultados e Discussão .....	46
5.1 Cálculo do Coeficiente de Difusão.....	46	
5.2 Cálculo Para Da Difusividade em Função da Concentração de Níquel .....	49	
5.3 Efeito do Níquel no Par de Difusão.....	51	
6.	Conclusão.....	53
7.	Bibliografia.....	53

## 1. Introdução

A proposta inicial deste trabalho era o estudo do efeito níquel em um par de difusão Fe-Ni em um par de difusão Fe-Ni submetido ao tratamento termoquímico de cementação, ou seja, sendo submetido a tratamento térmico na temperatura de 900°C em uma atmosfera rica em carbono e, desta forma, avaliar a profundidade de penetração deste átomo intersticial na liga. Esta temperatura está no centro de uma faixa ideal para esse processo, que é entre 800°C e 1000°C. Nestas condições a austenita é a estrutura cristalina e apresenta uma alta solubilidade ao soluto [1]. Como o níquel apresenta uma relação de repulsão com o C [2], espera-se que o aumento de sua concentração reduza a difusividade do carbono no par de difusão. Além disso, o níquel reduz o potencial de formação de carbeto, devido a sua capacidade de retardar a difusão do carbono [6].

No entanto, não foi dada continuidade a este estudo devido aos problemas causados pelo atual cenário em que estamos inseridos. Desta forma, o foco do estudo passou a ser o efeito do níquel em um processo de descarbonatação, ou seja, a saída de carbono de uma liga de aço em faixas de temperatura similares às do processo de cementação. Os mesmos efeitos já citados do níquel são esperados nesse processo, adicionando-se que o metal é gamagênico o que aumenta o campo de estabilidade da austenita e reduz a formação de ferrita [2].

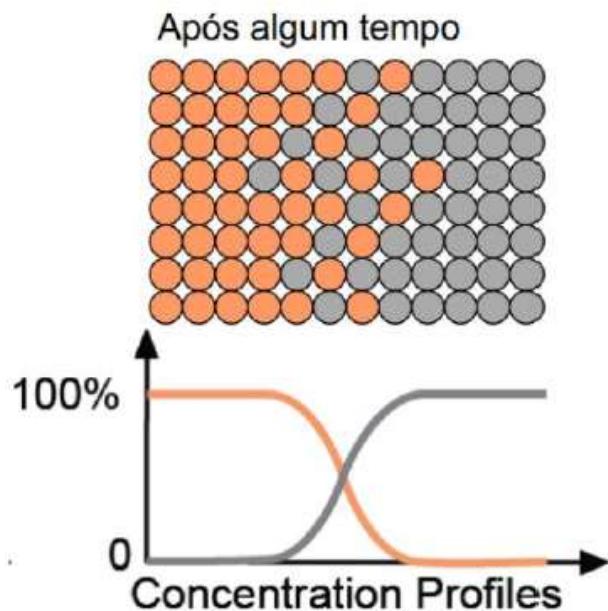
Assim, serão abordados os dois tópicos, com ênfase em métodos para se calcular a difusividade do carbono na descarbonatação. No entanto, antes de nos aprofundarmos nesses estudos, é importante entender o funcionamento dos processos que serão abordados no presente estudo.

### 1.1 – Par de difusão

O processo de difusão de materiais pode ser estudado a partir do par de difusão, que consiste em duas barras de materiais distintos, ou de mesmo material, mas de composições diferente, em contato íntimo e exposto em alta temperatura por um determinado tempo. No caso, o exemplo utilizado na Figura 1 foram as ligas de Ni e Cu, pois nos possibilitam ter uma melhor visão sobre esse fenômeno [3]. As duas barras são soldadas juntas e submetidas a tratamento térmico, sem ter havido troca de átomos nos metais anteriormente. O processo do par de difusão pode ser observado na Figura 1.

Quando iniciado o processo, a temperaturas elevadas, começa a ocorrer difusão entre os dois metais gerando uma troca de átomos entre eles e originando uma liga Cu-

Ni na região de contato [3]. A partir disso, é possível estudar, pela concentração de cada elemento ao longo da liga, a difusividade de cada um dos metais e determinar diversos parâmetros: sua velocidade de difusão, quantidade de metal difundido, corpo de difusão formado, dentre outros parâmetros.



**Figura 1- Par de difusão Cu-Ni após algum tempo do tratamento térmico, demonstrando a composição ao longo do par. Em vermelho o Cu e em cinza o Ni [3]**

As ligas metálicas são formadas ao adicionar-se intencionalmente elementos de impurezas aos metais, para conferir alguma melhoria de propriedade. Os elementos majoritários numa liga são chamados de solventes, enquanto os minoritários são chamados de soluto. Quando os solutos são adicionados dentro de um limite de solubilidade, a liga estará em solução sólida e caso contrário, surgirão partículas de uma segunda fase. As soluções sólidas, por sua vez, podem ser substitucionais, quando o soluto tem tamanho muito parecido com o solvente e o substitui em uma posição original de rede, ou ainda, intersticiais, quando o átomo de soluto é muito menor que o solvente e ao invés de substituí-lo em uma posição de rede, ocupa posições intersticiais. Este conhecimento é fundamental para entender os processos de difusão [6].

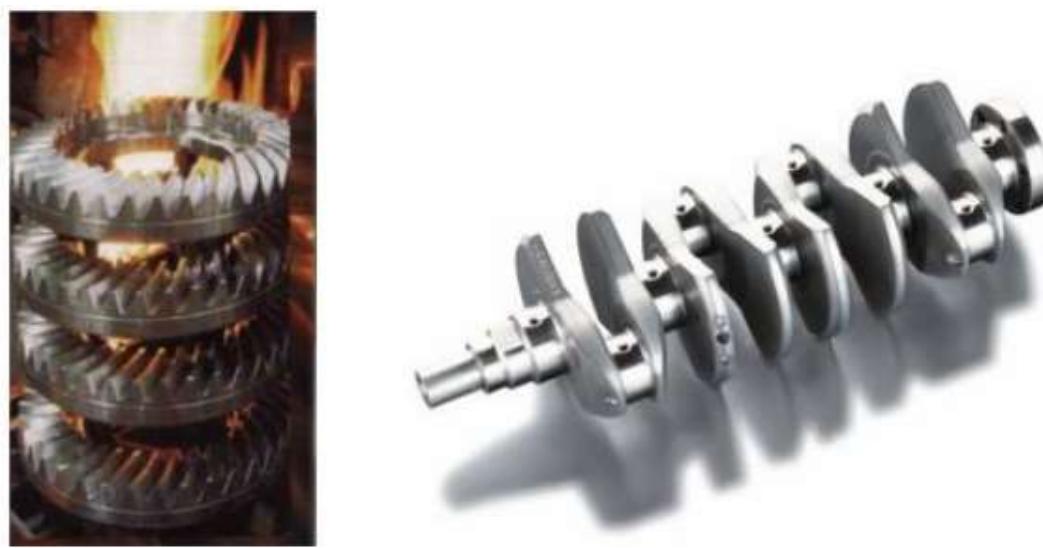
## 1.2 – Difusão do carbono no ferro

O carbono, por ter um raio atômico muito menor que o do ferro, se comporta como elemento intersticial na liga Fe-C, e então, o processo de difusão se dá pelos interstícios. Alguns fatores são bem importantes para a ocorrência desse processo, como

temperatura, concentração e presença de elementos de liga no aço e a estrutura cristalina da fase presente, já que isso pode aumentar ou diminuir os sítios e afetar no seu fator de empacotamento, o que, por sua vez, pode influenciar na facilidade do processo.

O tratamento térmico dos aços Fe-C faz com que ocorra uma variação na composição do carbono na liga, com temperaturas que alteram sua difusão. As fases do aço apresentam maior estabilidade para diferentes temperaturas, assim, nesses tratamentos os aços são levados à temperatura para atingir a fase desejada afim de, a partir dela, processá-los de acordo com o uso destinado. Utilizam-se diagramas de equilíbrios para a orientação em relação às fases possíveis com o resfriamento lento (em equilíbrio).

O tratamento com a saída de carbono, a descarbonatação, pode ser utilizado para amolecer o aço, quando se deseja reduzir a dureza, remover tensões residuais, melhorar a tenacidade ou quando se deseja refinar o grão do material. Enquanto o processo de cementação pode ser utilizado para endurecer o aço, com o intuito de aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste.



**Figura 2 - Exemplo de peças de motor que passam pelo tratamento térmico, à esquerda, engrenagens, e à direita, um virabrequim**

O processo de difusão do carbono em aços a altas temperaturas, nos casos apresentados em torno de 700°C a 1000°C, com baixo teor de carbono, condições nas quais a fase predominante é a austenita recebe o nome de cementação. É muito utilizado para endurecer as camadas mais externas da liga, enquanto seu interior mantém a composição inicial. Enquanto o processo de saída de carbono de um aço, em uma faixa de temperatura similar à da cementação, com teores mais elevados de

carbono, 1% ou mais, também com a austenita como fase predominante, recebe a denominação de descarbonatação.

### 1.3 – Cementação

Cementação é a adição de carbono a aços de baixo teor do elemento, normalmente a temperaturas de 800°C a 1000°C [4]. Nessas temperaturas a austenita, que apresenta uma boa solubilidade para o carbono e é a fase mais estável da liga [4]. A cementação causa a formação de uma camada de cementita, aumentando a dureza da liga nas regiões que passaram pela adição. No entanto é interessante notar que isso não quer dizer que toda a liga sofreu adição e aumentou sua dureza, o que faz com que se estude a profundidade da difusão do carbono e quais regiões da liga ele atingiu. Como dito anteriormente, as ligas que são submetidas a esse fenômeno apresentam um baixo teor de carbono, o que torna o processo possível e ajuda na velocidade de difusão.

Assim, a camada mais externa sofre cementação, com aumento do teor de carbono, e o interior da liga continua apresentando uma menor concentração de carbono e maior tenacidade, o que pode trazer benefícios na utilização da peça.

Esse método é muito utilizado em ligas que serão usadas em engrenagens, rolamentos, e usos que necessitam de uma maior dureza da peça, pois neles elas serão submetidas ao contato com outras peças, sofrendo impactos e fricções, sendo necessária uma maior dureza para aumentar suas vidas úteis. A cementação tem um importante destaque principalmente por permitir a utilização de aços de baixo custo, que após o processo apresentam elevada dureza superficial e excelente tenacidade no núcleo [4].



Figura 3- Corte de uma engrenagem cementada

#### 1.4 - Descarbonetação

A descarbonetação é uma perda de carbono na zona adjacente à superfície do material. Os fatores que contribuem são altas temperaturas e grandes quantidades de oxigênio na atmosfera de tratamento. Em temperaturas mais altas, a taxa de difusão do carbono é tão grande que os tempos de recozimento mais longos levam à descarbonetação. Aqui, os átomos de carbono migram da camada externa para a superfície e oxidam para CO ou CO<sub>2</sub>, que são gases voláteis e, portanto, permitem que o carbono escape da superfície. As características para uma descarbonetação são: frações aumentadas de ferrita e quantidade reduzida de carbonetos ou perlita lamelar em aços hipereutétoides recozidos esferoidizados. [8]

Descarbonetação é a soma da profundidade da descarbonetação parcial e completa. Descarbonetação completa significa uma área com remoção quase total de carbono. A descarbonetação parcial deve ser entendida como a área em que uma redução do teor de carbono está presente, mas claramente não é uma descarbonetação completa. Durante a avaliação microscópica, a profundidade da descarbonetação é determinada com base em uma mudança na microestrutura. As camadas de limite descarbonetadas (com uma profundidade usual de algumas centésimas a décimas de mm) são suaves e podem precisar ser removidas. Em fornos de atmosfera ou de vácuo,

a descarbonatação é menor ou até nula, pois o carbono não pode queimar devido à falta de oxigênio [8].

Para o presente estudo, foi considerada somente a descarbonatação total visualizada por um microscópio óptico, em que foi medida a distância da superfície do aço até sua mudança de fase da ferrita para a austenita.

A descarbonatação de um aço pode ser utilizada para se melhorar sua maleabilidade e tenacidade, conforme for o destino de seu uso. Além disso a ferrita apresenta boa condutividade elétrica, assim, pode-se preparar para algum uso voltando para aplicações elétricas.

## 1.5 – Difusão e Leis de Fick

A difusão do carbono em uma liga pode ser analisada a partir de suas concentrações medindo-se a profundidade de difusão, que é a profundidade, após a cementação ou a descarbonatação, onde sua concentração é igual à original, antes da ocorrência do processo, avaliando-se a composição. Também é possível calcular a profundidade de difusão a partir da dureza do aço, onde utiliza-se a distância em que a dureza é igual à inicial, após algum dos processos. Como sua superfície estará em contato com a atmosfera, ela deverá apresentar a máxima dureza e máxima difusão do carbono a partir de um certo tempo no processo de cementação. Já para a descarbonatação, o mesmo é válido, mas no sentido inverso. Ou seja, sua dureza será reduzida e a original será maior do que a presente em sua superfície. Assim, temos a mínima dureza e concentração de carbono na superfície e os teores máximos no interior do aço.

Com esses dados obtidos, será possível utilizar as Leis de Fick para determinar como ocorreu o fluxo de carbono e como sua concentração se distribuiu ao longo da liga. Essas leis são quantitativas, na forma de equações diferenciais que descrevem diversos casos de difusão de matéria ou energia em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico ou térmico. Recebem seu nome de Adolf Eugen Fick, que as derivou em 1855 [9].

Em situações nas quais existem gradientes de concentração de uma substância, ou de temperatura, se produz um fluxo de partículas ou de calor que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar a concentração ou a temperatura. O fluxo homogeneizador é uma consequência estatística do movimento aleatório das partículas que dá lugar ao segundo princípio da termodinâmica, conhecido também como movimento térmico casual das partículas.

Assim, os processos físicos de difusão podem ser vistos como processos físicos ou termodinâmicos irreversíveis. Vale lembrar que a difusão de partículas, por exemplo, não necessariamente ocorre de um meio mais concentrado para um meio menos concentrado, e sim devido a uma diferença no potencial químico da solução.

### 1.5.1 – Primeira Lei de Fick

A Primeira Lei de Fick pressupõe um fluxo estacionário através de um plano, no qual o fluxo de difusão seria proporcional ao gradiente de concentração que é visto nele [9]. Considerando um fluxo paralelo ao eixo X, teríamos que esse fluxo J pode ser descrito pela equação:

$$J = -D \left[ \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (1)$$

Onde, como dito anteriormente, J é o fluxo pelo plano, D é o coeficiente de difusão entre os dois elementos e c é a sua concentração ao longo do eixo. Conforme a espécie que está sofrendo difusão se aproxima de uma concentração homogênea do elemento, o fluxo tende a zero. Experimentos mostram que o coeficiente de difusão, D, é independente da magnitude do gradiente de concentração [9].

Apesar da Primeira Lei de Fick conseguir descrever bem fenômenos de difusão, o fato de ser necessário assumir um fluxo estacionário para que ela possa ser aplicada, além de não serem utilizados outros parâmetros importantes para o estudo da cementação, como o tempo do processo, ela pode não ser a melhor equação a ser utilizada para se medir a difusão. No entanto, como será visto mais adiante, se for possível fazer uma simplificação dos parâmetros e do fluxo envolvidos na difusão, ela pode ser utilizada com certa ressalva.

### 1.5.2 – Segunda Lei de Fick

A Primeira Lei de Fick é utilizada para regimes considerados estacionários, no entanto se esse regime não existir e a concentração apresentar variação com o tempo, a equação ainda valerá, mas não apresentará os melhores resultados e pode ser necessário buscar uma nova solução para a questão. Assim, para aprimorar a solução é necessário buscar a segunda derivada, a partir da equação (1) e de uma balança de material [9]. Considere uma área de seção transversal da unidade de barra com o eixo x ao longo de seu centro. Um elemento  $\Delta x$  espesso ao longo do eixo x tem o fluxo  $J_1$  de

um lado e  $J_2$  do outro, de acordo com a Figura 4. Se  $\Delta x$  é muito pequeno,  $J_1$  pode ser relacionado com precisão a  $J_2$  pela expressão [9]:

$$J_1 = J_2 - \Delta x \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Como a quantidade de material que entrou no elemento em tempo unitário ( $J_1$ ) é diferente da quantidade restante ( $J_2$ ), a concentração no elemento foi alterada. O volume do elemento é  $1 \times \Delta x$ , portanto o aumento líquido pode ser expresso por qualquer parte da equação [9]:

$$J_1 - J_2 = \Delta x \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) = -\Delta x \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Essa equação é válida a qualquer momento, mesmo que a concentração e o gradiente de concentração nesse ponto estejam mudando com o tempo. Portanto, podemos substituir na equação (1) e alcançar a Segunda Lei de Fick [9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (4)$$

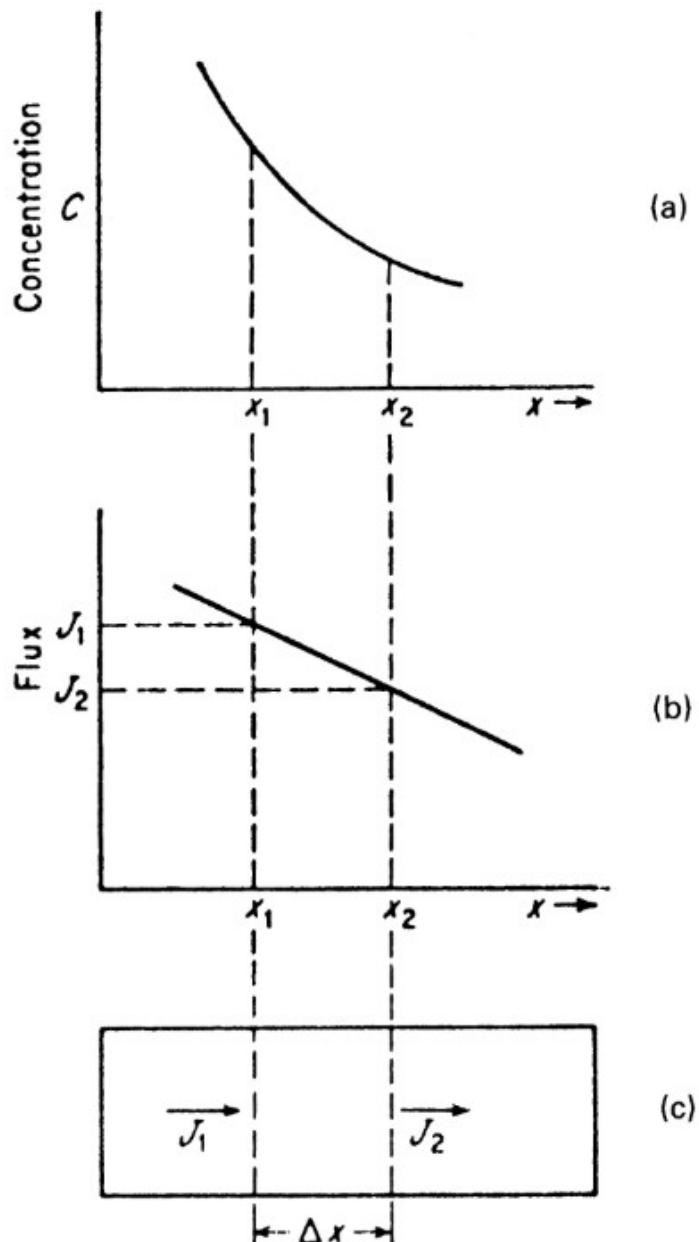


Figura 4 - (a) mostra um gráfico  $c(x)$  assumido; (b) mostra  $J(x)$  para este gráfico; e (c) mostra o elemento de volume com o fluxo  $J_1$  entrando e  $J_2$  saindo [9]

## 2. Objetivo

O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito do níquel em uma liga Fe-Ni-C que é submetida a um processo de descarbonatação. Além disso, também serão analisadas as modelagens a partir da Segunda Lei de Fick para os dois processos, a fim de se observar suas diferenças, semelhanças e o que seus resultados indicam.

### 3. Revisão da Literatura

#### 3.1. Efeito do Níquel na Liga de Aço

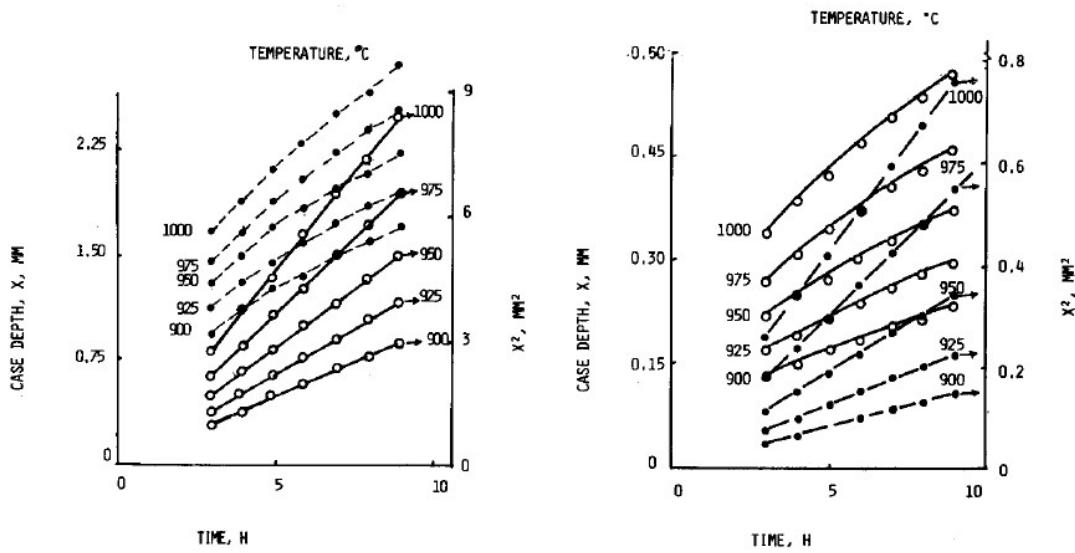
A carbonatação é o processo mais utilizado para se endurecer o aço, onde a dureza da superfície depende do seu grau de enriquecimento, o qual é determinado pelas condições de aquecimento e da atmosfera a que é submetido. No entanto essa quantidade de carbono nunca excede 1%, pois caso isso ocorra, será formada uma superfície frágil em decorrência da formação da microestrutura resultante [4].

Ismail et al [4] em seu estudo sobre carbonatação utilizou uma liga de baixo carbono e uma de aço inoxidável em seu experimento. As composições podem ser vistas na Tabela 1. As ligas foram cortadas em barras de aço de 20mm e colocadas em caixas cilíndricas preenchidas pelas misturas de carbonatação. Um forno mufla foi utilizado para o processo de carbonatação isotérmica dos experimentos e a profundidade de difusão dos corpos de prova cementados foram observados por técnica de microscopia, após terem sido resfriados a ar.

		C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni
<b>Aço</b>	<b>Baixo</b>	0,12	0,05	0,045	0,1	0,21	–	–
<b>Carbono</b>								
<b>Aço</b>	<b>Inoxidável</b>	0,075	0,03	0,045	0,6	1,45	19,12	10,44
<b>304</b>								

**Tabela 1** - Composição química das ligas de aço utilizadas (% massa) [4]

A dependência da difusão do carbono para a temperatura é mostrada na Figura 5, onde é possível observar que quanto maior ela for, maior será a taxa de difusão. Também se nota que a difusão do carbono em ambos os aços aumenta com o tempo.



**Figura 5 - Gráfico da esquerda representa a correlação da entre a profundidade de difusão e o tempo para a carbonatação de ligas de baixo carbono a várias temperaturas, e o da esquerda representa a mesma correlação, mas para o aço inoxidável 304 [4]**

O estudo de Ismail também envolveu a utilização de uma atmosfera líquida para a carbonatação, contendo 85% de nitrato de sódio, 5% cloreto e 10% de carbeto de silício, mas para o estudo desse trabalho ela não será considerada, uma vez que os experimentos realizados para o presente trabalho utilizou somente com a atmosfera preenchida por carvão vegetal sólido. No entanto, na Tabela 2 serão apresentados os dados obtidos tanto na atmosfera de carvão quanto da líquida. O importante a ser observado é o aumento da profundidade da profundidade de difusão com o aumento da temperatura e do tempo, além da diferença entre os índices de difusividade do carbono para cada uma das temperaturas. É apresentado na Tabela 2 os valores médios dos gráficos calculados pelas seguintes equações:

$$X^2 = 4Dt \quad (5)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde  $X$  é a profundidade de penetração em milímetros,  $t$  é o tempo em segundos,  $D$  é o coeficiente de difusão em milímetros quadrados por segundo,  $D_0$  é o fator de frequência em milímetros quadrados por segundo e  $Q$  é a energia de ativação em quilo joules por mol.

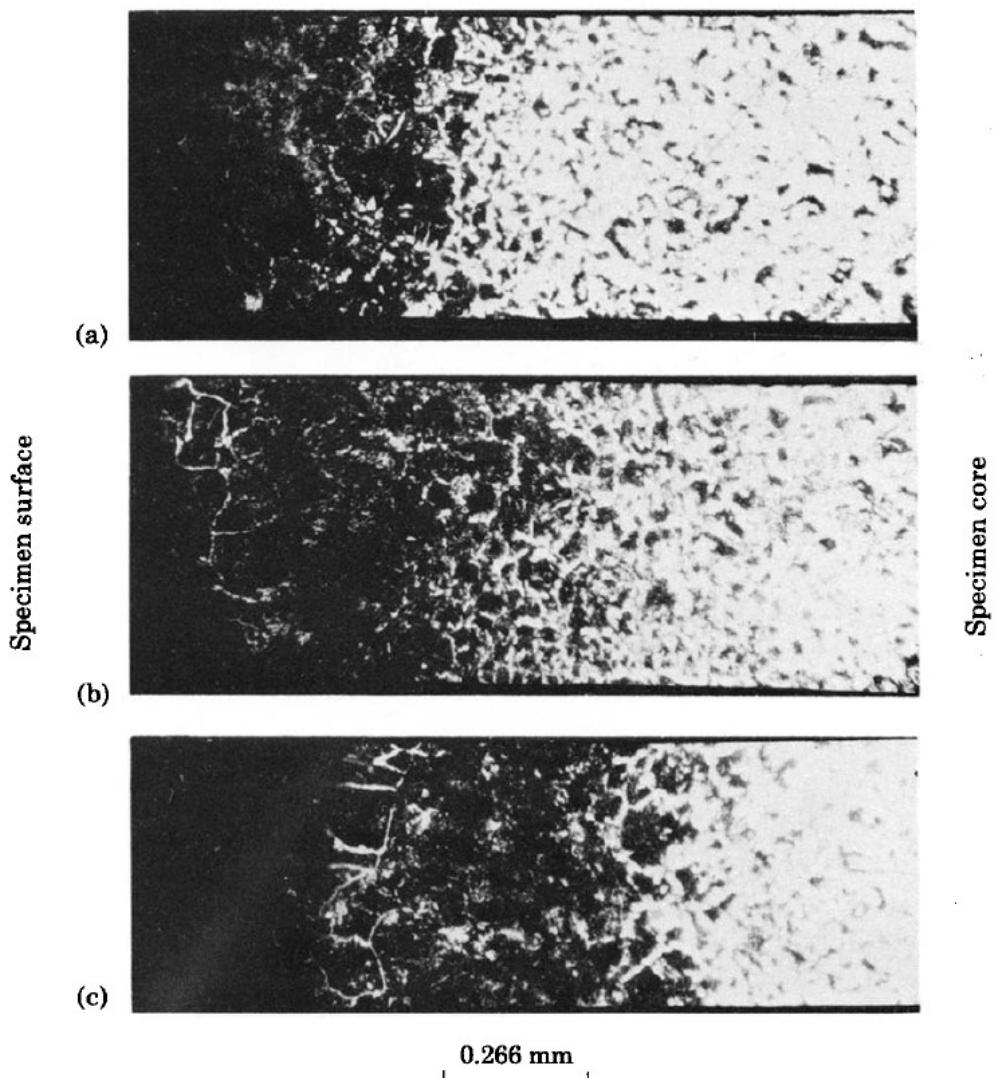
Aço Baixo Carbono	Aço Inoxidável 304
-------------------	--------------------

	Cementação líquida	Cementação Sólida	Cementação Líquida	Cementação Sólida
$D \times 10^{-5}$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )				
1)				
900°C	3,50	9,20	0,18	0,44
925°C	5,20	12,20	0,28	0,68
950°C	7,60	16,00	0,45	1,05
975°C	10,79	20,50	0,68	1,65
1000°C	15,50	26,00	1,05	2,30
Q (kJ mol <sup>-1</sup> )	180,59	127,95	218,58	205,57
$D_0 \times 10^{-2}$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	47,18	0,52	117,91	75,20
1)				

Tabela 2 -Comparação da carbonatação do aço baixo carbono e do aço inoxidável 304 [4]

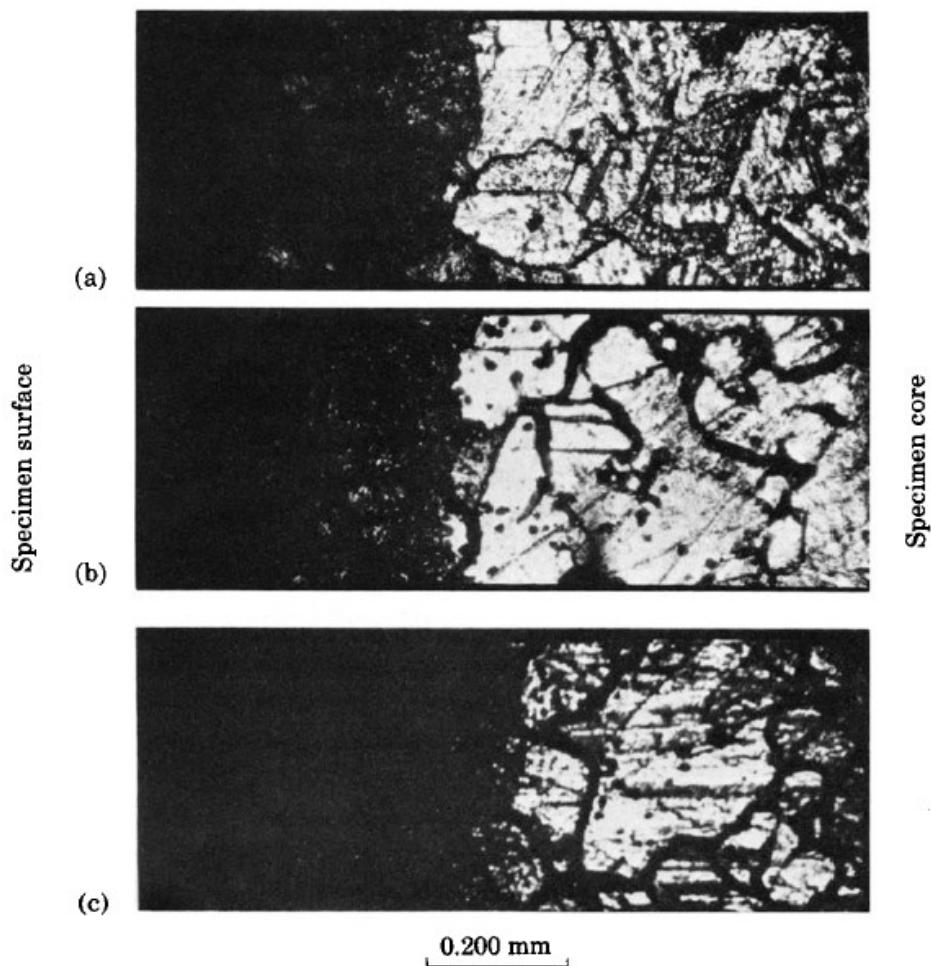
A presença de elementos de liga no aço inoxidável faz com que sua energia de ativação para formação de carbeto seja cerca de 20% superior em meio líquido e 40% superior em meio sólido, em comparação ao do aço baixo carbono. Isso ocorre pois o carbeto reduz a atividade termodinâmica da liga. Além disso, foi observado que quanto maior a espessura do corpo de prova utilizado, maior é o tempo necessário para que ele entre em equilíbrio.

A microestrutura do aço baixo carbono que sofreu cementação é mostrada na Figura 6, onde é possível observar a formação de carbeto (parte escura) a partir da austenita (parte clara). No caso em questão, observa-se que quanto maior a temperatura do tratamento térmico, maior é a taxa de carbonatação, o que é coerente com a taxa observada na Tabela 2.



**Figura 6 - Microestrutura do aço baixo carbono sujeita a carbonatação por 8h a temperaturas de:  
(a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C<sup>[4]</sup>**

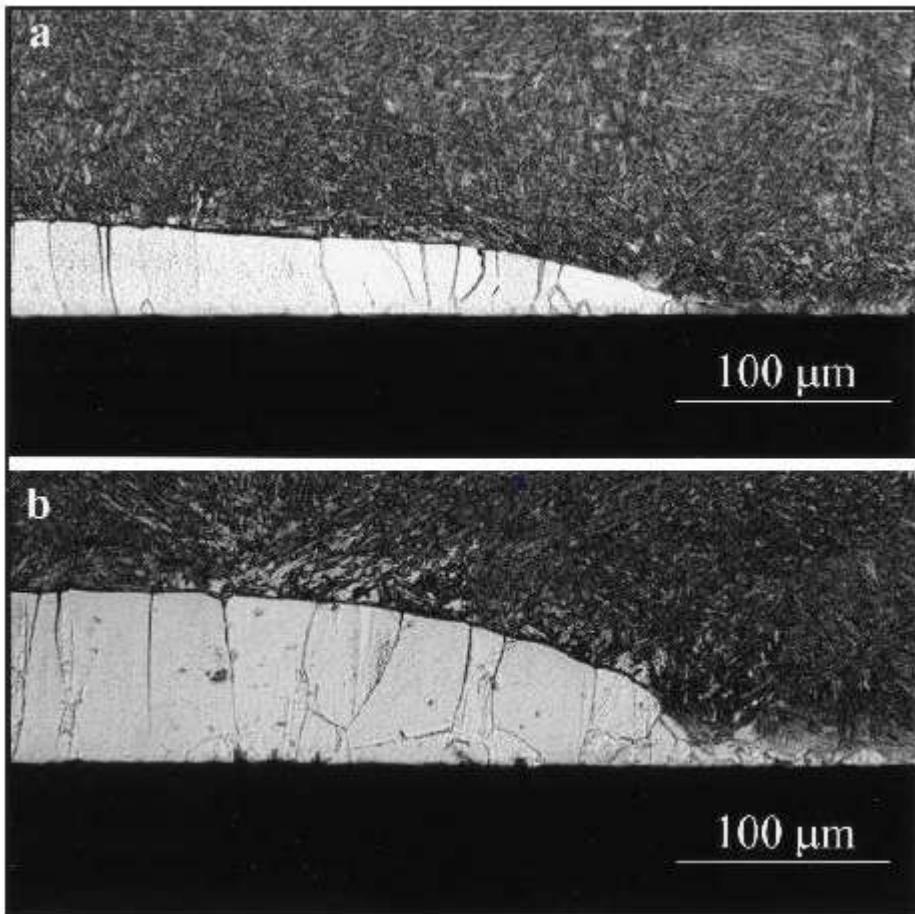
Já a Figura 7 apresenta o processo de carbonatação no aço inoxidável 304 e é possível observar a diferença na formação do carbeto em comparação com o aço baixo carbono. Na primeira imagem podemos observar que a taxa com que o processo de carbonatação ocorre é maior do que na segunda, devido à presença de elementos de liga no aço inoxidável. Esses elementos acabam dificultando uma maior difusão do carbono no aço, uma vez que eles dificultam a formação de carbeto e reduzem a difusão do carbono [6].



**Figura 7 - Microestrutura do aço inoxidável 304 sujeita a carbonatação por 8h a temperaturas de:  
(a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C[4]**

O níquel presente no aço inoxidável controla o tamanho de grão e produz uma estrutura de grãos finos [4], além de reduzir a difusão do carbono na liga [6]. Essa presença também pode causar uma distribuição não uniforme do carbono na microestrutura, resultando em uma reduzida atividade do átomo [4], como foi mencionado na Tabela 2. Além disso, na literatura é reportado que o aumento da temperatura faz com que a taxa de difusão do carbono seja maior, enquanto a presença do níquel e do cromo no aço inoxidável 304 reduz essa taxa.

É importante destacar evidências encontradas sobre a descarbonatação de diversas ligas Fe-Ni-C com diferentes concentrações de níquel e carbono em outro estudo [2]. É realizada uma análise de um par de difusão com variação da porcentagem de níquel de 1% a 5%. Essa amostra foi submetida a um tratamento térmico para descarbonatação a 775°C, sendo realizadas duas observações de sua microestrutura, uma após um período de 4 minuto de tratamento e outra após 16 minutos. Na Figura 8 é possível observar o resultado de ambos os tratamentos no par de difusão.



**Figura 8 - Perfil de descarbonatação para o par de difusão da liga Fe-Ni-C com tratamento a 775°C.**  
Em a) o tempo de descarbonatação foi de 4 minutos e em b) esse tempo foi de 16 minutos. Em ambos os casos a faixa de ferrita termina a uma concentração de proximadamente 2% [2]

A concentração de níquel nas imagens cresce da esquerda para a direita, assim temos que quanto maior o teor do metal, menor é a difusividade do carbono para que ele saia da liga. Além disso, o crescimento da ferrita termina na solubilidade limite para o níquel em ferrita [2]. Como o Ni reduz a mobilidade do carbono [6], é possível observar que ele influencia na redução do crescimento das fases de carbeto e austenita.

### 3.2. Modelagem da Cementação na Liga (Cementação)

A modelagem da difusão do carbono na liga de aço tem importância fundamental no processo de carbonatação, pois é a partir dela que se consegue prever como deverá ser o tratamento da liga e qual o resultado que se pode esperar. Para isso, os estudos utilizados para se obter a modelagem utilizam como base as Leis de Fick.

No estudo realizado por Elmi Houssini [1], o autor utilizou a liga de aço baixo carbono apresentado na Tabela 3, na qual é possível observar que temos uma significativa quantidade de níquel na liga. Os corpos de prova preparados apresentaram o formato de cubo com lados medindo 3 cm e foram colocados dentro de cadinhos com

a mistura de carburação (pó de grafita e carbonato de sódio como ativador). Após o tratamento a temperatura de 925°C, foram utilizadas a primeira e a segunda Lei de Fick para analisar a profundidade de difusão dos corpos de prova [1].

C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	P	S	V	Fe
0,210%	0,209%	0,455%	1,823%	1,911%	0,149%	0,027%	0,024%	0,011%	0,004%	0,004%	Balanço

Tabela 3 - Composição do aço utilizado no estudo de Elmi Houssini [1]. (porcentagem em massa)

Em um primeiro estudo, pode-se utilizar as Leis de Fick para se medir a profundidade de difusão atingido pelo tratamento. É possível calculá-la de duas maneiras, a partir da dureza do aço, onde se mediria a dureza de sua superfície antes do tratamento e, após o processo com medição da dureza em direção ao seu interior até encontrar uma medida, com até 15% de variação, próxima daquela inicial de sua superfície, onde teríamos o profundidade de difusão efetivo [1]. Outra forma de cálculo é a partir da concentração de carbono na liga. A profundidade de difusão seria a distância da superfície até o ponto interior em que a concentração é a mesma do teor inicial da liga. Essa é a profundidade de difusão total [1].

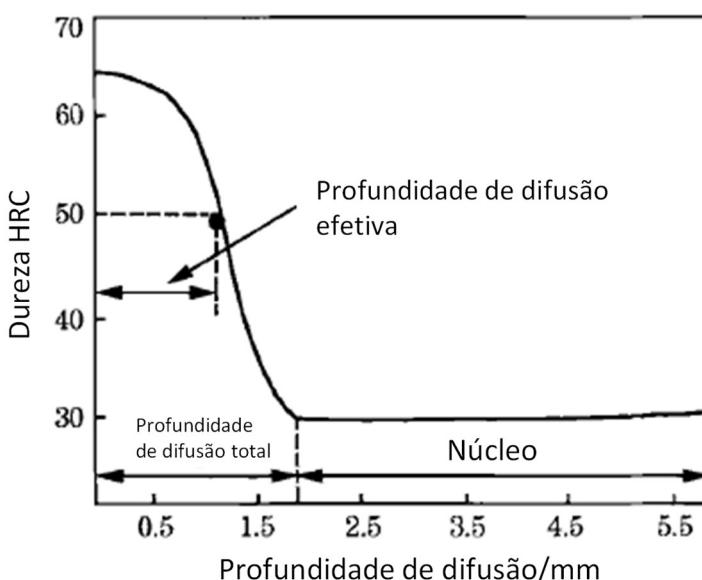
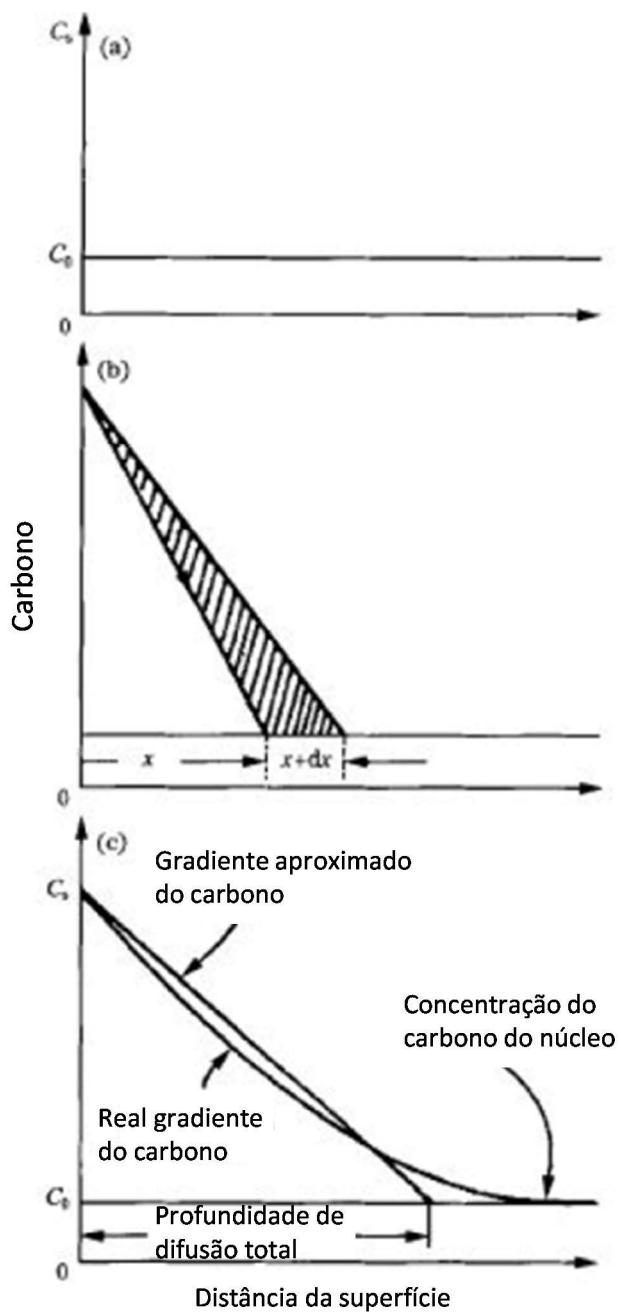


Figura 9 - Diagrama esquemático da profundidade de difusão total e da profundidade de difusão efetivo [1]

Na Figura 10 é possível observar, de forma esquemática, a diferença entre os dois modos de se calcular a profundidade de difusão. A profundidade de difusão total pode ser encontrada utilizando-se a Primeira Lei de Fick [1]. Nele, consideramos que a concentração de carbono na superfície do aço atinge o limite ( $C_s$ ) e se mantém constante durante o processo de carbonatação. Já a concentração de carbono no interior do aço

é igual à sua concentração inicial,  $C_0$ , e durante o processo temos que  $C_0$  se desloca cada vez mais para o interior, formando um gradiente de concentração, onde a superfície tem a concentração limite. Na Figura 4 é possível observar a evolução desse gradiente de concentração, onde a imagem (a) representa o início do processo, em que temos toda a liga com a concentração  $C_0$ , a imagem (b) representa a o processo de cementação e a imagem (c) nos mostra como ficou a concentração de carbono ao fim do processo.



**Figura 10 - Concentração de carbono variando em função do tempo.** Em (a) temos o início do processo, o carbono tem concentração  $C_0$ ; em (b) a cementação está ocorrendo e a concentração de carbono está variando; em (c) temos a concentração final de carbono

Após a superfície (ponto  $x = 0$ ) atingir o a quantidade máxima de carbono da superfície,  $C_s$ , num tempo  $t > 0$ , temos que a concentração do átomo passa a variar conforme a distância da superfície, o que de acordo com a imagem (b) da Figura 4 evidencia uma linearidade de comportamento e, conforme aumenta-se o tempo de exposição ao processo, essa distância varia em função do tempo. Assim, temos um tempo variando na forma  $t + dt$  e a distância variando em  $x + dx$ . A forma como a deposição de carbono ocorre no aço nesse caso foi calculado usando a primeira Lei de Fick da seguinte maneira:

$$J = -D_C^\gamma \frac{dC}{dx} = D_C^\gamma \frac{C_s - C_0}{x} \quad (7)$$

Onde temos que  $J$  é o fluxo de carbono por unidade de área por segundo,  $D_C^\gamma$  é o coeficiente de difusão do carbono na austenita.

Com a passagem do tempo de  $t$  para  $t + dt$ , temos um aumento da profundidade de difusão de  $x$  para  $x + dx$ , ou seja, conforme passa-se o tempo do processo, temos um aumento da quantidade de carbono na liga, uma vez que seu fluxo ( $J$ ) se mantém. Assim, para se calcular o aumento do carbono que é difundido na liga temos  $Jdt$ , que é uma evidência de que com a passagem do tempo a um fluxo constante, tem-se um aumento da fração de carbono dentro da liga. Desta forma, pode-se utilizar a seguinte fórmula para o cálculo da quantidade de carbono [1]:

$$Jdt = \frac{(C_s - C_0)(x + dt)}{2} - \frac{(C_s - C_0)x}{2} \quad (8)$$

Dessa equação é possível obter a área hachurada da imagem (b) da Figura 4. Utilizando a equação anterior e rearranjando os termos, é possível obter a variação de  $x$  a quaisquer temperaturas:

$$x_{total} = 2\sqrt{D_C^\gamma t} \quad (9)$$

A equação encontrada pode ser utilizada no cálculo da profundidade de difusão total, onde encontrariam a sua distância da superfície. É importante salientar que esse cálculo não vale para todos os casos, apesar de responder bem a esse estudo, e é importante o estudo de outros modelos. Por outro lado, algo que já se pode notar de semelhante no que é apresentado é que em todos os casos o aumento do tempo e da

temperatura faz aumentar a difusão do carbono na liga. No caso apresentado acima, as variáveis mais importantes são o tempo do processo e o coeficiente de difusão do carbono, que por sua vez é dependente da temperatura.

Para estudar como poderia ser estimado a profundidade de difusão efetiva, utilizou-se a Segunda Lei de Fick como princípio para formular a equação da difusão do carbono na liga [1]. Essa lei pode ser definida como:

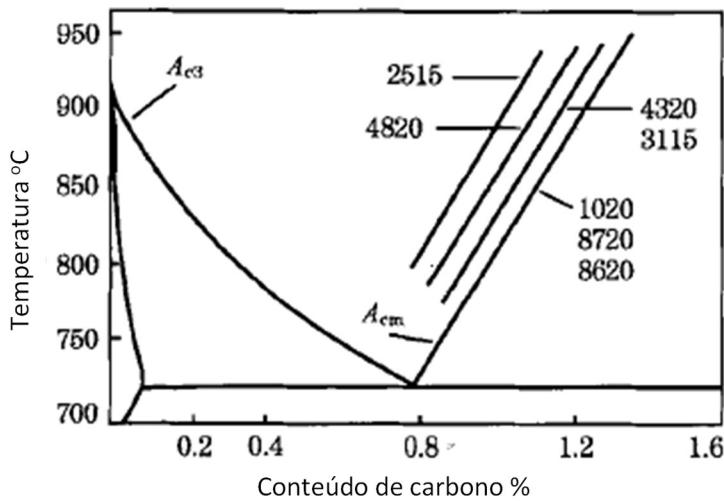
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c^\gamma \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

Enquanto a Primeira Lei de Fick é usada para regimes que são considerados estacionários, que é assumido na Figura 4, o processo de cementação pode ser considerado como um regime não estacionário, fazendo-se necessário o uso da Segunda Lei de Fick para poder obter a difusão do carbono na liga. Existem diversos modos para se usar o cálculo a partir dessa lei, já que são diferentes parâmetros que podem ser considerados, como a geometria, o tempo, a concentração de carbono, dentre outros. Além disso, existem alguns métodos para realizar esses cálculos, como o método das diferenças contínuas. No entanto, nesse exemplo, será utilizado um método mais simples, no qual não será considerada a geometria do corpo estudado.

Para o caso da difusão do carbono, tem-se:

$$\frac{(C_s - C_x)}{(C_s - C_0)} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_c^\gamma t}}\right) \quad (11)$$

Para se calcular a profundidade de difusão efetivo, foram considerados os seguintes pontos: a composição do aço utilizado no estudo, o DIN 18CrNi8, é aproximadamente igual à do aço AISI 8620; a composição de carbono nesse tipo de aço é  $C_0 = 0,2\%$ ; a temperatura do processo foi de  $925^\circ\text{C}$  [1]. A quantidade máxima que pode ser difundida de carbono no aço pode ser vista na Figura 9, que apresenta a máxima solubilidade para alguns tipos de aço em uma faixa de temperatura. Assim, vemos que a concentração máxima que a liga pode atingir de carbono é de cerca de 1,2% a 1,3%, mas adotaremos 1,3% pois o autor adotou essa concentração.



**Figura 11 - Parte do Diagrama de Fe-Fe<sub>3</sub>C ilustrando a máxima solubilidade de carbono para alguns aços AISI [1]**

A profundidade de difusão efetivo considera que a distância da superfície até o seu interior em que a dureza se mantém a níveis similares ao de sua superfície. Assim, para o AISI 8620, temos que a dureza superficial é 550 HV e que a concentração de carbono que gera essa dureza é 0,4%, assim  $C_x = 0,4\%$  [1]. Colocando os valores apresentados na equação da Segunda Lei de Fick, podemos chegar em:

$$x_{eff} = 1,9 \sqrt{D_C^\gamma t} \quad (12)$$

Para achar a difusividade do carbono na austenita tem-se a seguinte equação:

$$D_C^\gamma = 0,12 \exp\left(\frac{-32000}{RT}\right) \quad (13)$$

Então, na temperatura de carbonatação de 925°C em que é realizado o processo, considerando  $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ , o coeficiente de difusão do carbono pode ser dado por:

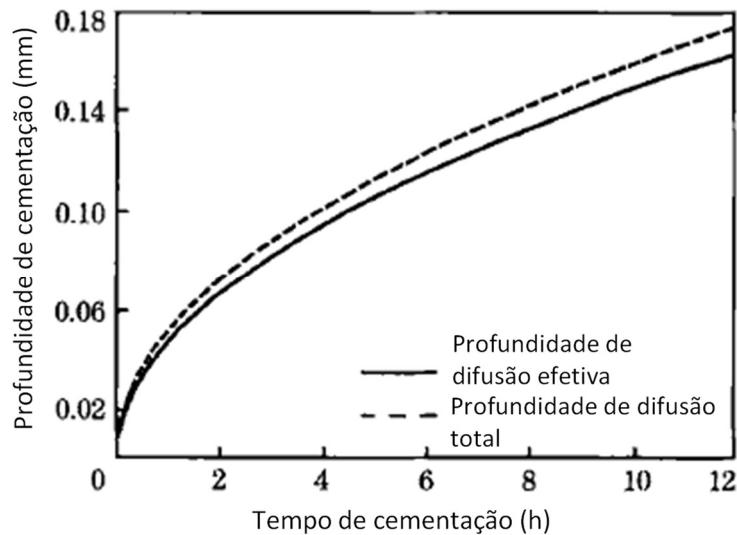
$$D_C^\gamma = 1,742 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (14)$$

Utilizando as equações da profundidade de difusão total e efetivo, chega-se em:

$$x_{total} = 8,34 \times 10^{-4} \sqrt{t} \quad (15)$$

$$x_{eff} = 7,84 \times 10^{-4} \sqrt{t} \quad (16)$$

É possível notar uma pequena diferença entre os dois valores, onde a profundidade de difusão total é maior que o efetivo, devido à forma como é considerado cada um deles. A relação entre o total e o efetivo fica em 1,06x e o gráfico obtido por eles é:



**Figura 12 - Comparação entre a profundidade de difusão total e o efetivo a diferentes tempos de carbonatação [1]**

É possível observar que a diferença entre a profundidade de difusão total e efetivo aumenta com o tempo, mesmo assim permanecem próximos. Nota-se, que apesar de aumentar a profundidade da profundidade de difusão, ele apresenta um avanço mais forte a tempos menores, mas à medida que se vai aumentando a duração do processo, a curva vai se estabilizando e formando um platô. Ou seja, o tempo exerce influência, mas depois a liga passa a ficar próxima do seu limite de difusão do carbono. Um fator que pode influenciar seu limite é a espessura do material, pois caso obtivesse rapidamente a difusão carbono no aço, o processo “terminaria” antes.

De forma geral, a Segunda Lei de Fick propõe uma melhor aproximação da difusividade do carbono no aço, uma vez que ela considera um maior número de fatores influenciando esse fenômeno e, mais importante, a cementação não é um processo estacionário, necessário para se usar a Primeira Lei de Fick. Assim, a melhor escolha para o processo de modelamento do processo de cementação é a Segunda Lei de Fick. Como abordado no próximo tópico, ela também pode ser utilizada no cálculo da descarbonatação.

### 3.3 Modelagem do Processo de Descarbonetação

Para calcular a descarbonetação, Baggerly e Drollinger [5] utilizaram uma programação de computador para se obter a relação entre a dureza do metal e a difusão do carbono a partir da Segunda Lei de Fick. No entanto, o que será analisado do estudo é como a modelagem matemática foi realizada, desconsiderando-se o estudo realizado sobre a dureza do material. A Segunda Lei de Fick já foi exposta como sendo a ideal para o cálculo da difusão do carbono em ligas de aço e, mais uma vez, ela serve de base para os autores do artigo. No entanto, como se está medindo a saída de carbono vemos uma diferença entre essa equação e a equação (11), uma vez que um ajuste se mostra necessário nesse caso, pois temos uma inversão do sentido que o carbono segue.

$$(C_x - C_s) = (C_0 - C_s) \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (17)$$

Onde  $C_x$  é a concentração de carbono na posição  $x$ ,  $C_s$  é a concentração de carbono na superfície,  $C_0$  é a concentração de carbono no centro,  $\operatorname{erf}$  é a função erro,  $x$  é a distância da superfície,  $D$  é difusividade do carbono na liga e  $t$  é o tempo de difusão.

Percebe-se que, devido a essa mudança de sentido do fluxo do carbono, temos uma mudança no cálculo das concentrações. Nesse caso, a concentração na superfície será menor do que a concentração no interior do aço, assim teremos um gradiente de concentração aumentando da superfície para o interior da liga. Reescrevendo essa equação podemos observar que ela fica praticamente igual à equação (11):

$$\frac{(C_x - C_s)}{(C_0 - C_s)} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (18)$$

Como dito anteriormente, o artigo aborda a micro carga aplicada no aço com a concentração de carbono de uma maneira linear, na forma de  $y = ax + b$ , em que a equação é:

$$H = m \times C + a \quad (19)$$

Onde  $H$  é a dureza, que no caso do estudo será o número de dureza de Knoop (HK),  $m$  é a inclinação da curva da relação linear,  $C$  é a porcentagem da concentração de carbono e  $a$  é o coeficiente linear.

A partir das duas equações e de substituições de valores entre elas, foi possível obter uma equação que demonstra relação entre dureza e concentração de carbono. Os passos para se obter essa equação não são relevantes para este trabalho, já que,

novamente, não foi estudada a variação da dureza do aço. No entanto, esse modelamento auxilia no entendimento da relação do carbono com a liga e evidencia o efeito que esse tipo de tratamento causa no aço. Assim, a equação obtida é:

$$\frac{C_s}{C_0} = \frac{H_s - a}{m \times C_0}$$

(20)

O que resulta em:

$$C_s = \frac{H_s - a}{m}$$

(21)

Onde  $H_s$  é a dureza do aço na superfície. A inclinação  $m$  e o coeficiente linear  $a$  entre a concentração de carbono e a dureza podem ser determinadas experimentalmente. O cálculo da concentração de carbono na superfície é realizado pela extrapolação do valor de dureza na superfície [5].

Caso a concentração de carbono seja conhecida em todos os pontos estudados, na superfície, no centro e no ponto  $x$ , é possível obter o coeficiente de difusão, sem a necessidade de se utilizar a correlação entre dureza e concentração.

No experimento apresentado, duas ligas foram utilizadas, a 5160H e 6150H, cujas composições são demonstradas na Tabela 4. As amostras foram submetidas a um processo de descarbonatação por austenitização em um forno de atmosfera de ar por 4 horas a 900°C. As amostras foram resfriadas em água.

Liga	Composição (%)							
	C	Mn	Si	Cr	P	S	Ni	Outros Elementos
5160H	0,586	0,85	0,19	0,769	0,013	0,022	0,07	0,216
6150H	0,543	0,81	0,20	0,926	0,012	0,019	0,07	0,31

Tabela 4 - Composição das ligas 5160H e 6150H [5]

Após esse procedimento, foram realizadas análises químicas e de dureza para se obterem os dados necessários para os parâmetros apresentados anteriormente. A partir disso é possível desenvolver as curvas de dureza e de concentração de carbono ao longo da liga ao se utilizar as equações ( $x$  e  $x$ ). Os dados obtidos são apresentados na Tabela 5.

	$H_0$	$H_s$	$C_0$	$C_s$	$m$	$a$	$C_s/C_0$
5160H	560,6	409,5	0,586	0,283	497,7	268,9	0,482
6150H	540,1	407,4	0,543	0,170	356,6	346,7	0,314

Tabela 5 - Parâmetros obtidos para as duas ligas após o procedimento experimental

As curvas apresentadas nas Figuras 13 e 14 correspondem à fração de carbono após o tratamento, sobre a fração de base, antes do tratamento, ao longo do aço. O que se pode observar é algo mais esperado, que a conforme se avança para o interior da liga, temos que essa fração se aproxima de 1, formando um gradiente em que a concentração vai aumentando quanto mais interno for o ponto. A maior presença de elementos de liga no aço 5160H faz com que ocorra uma menor saída de carbono e sua concentração superficial seja maior, quando comparada com a inicial, do que a do aço 6150H.

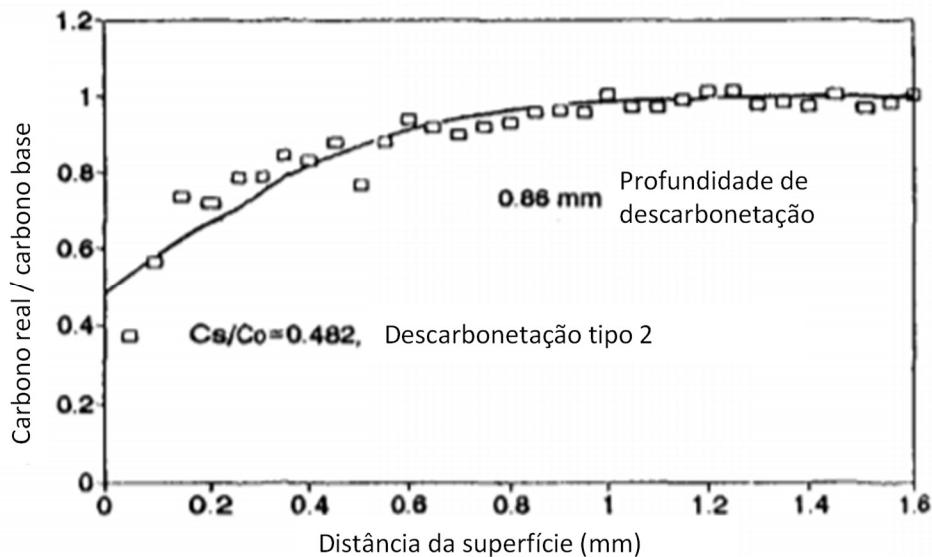


Figura 13 - Variação da razão de carbono na liga de aço 5160H com a profundidade da descarbonatação [5]

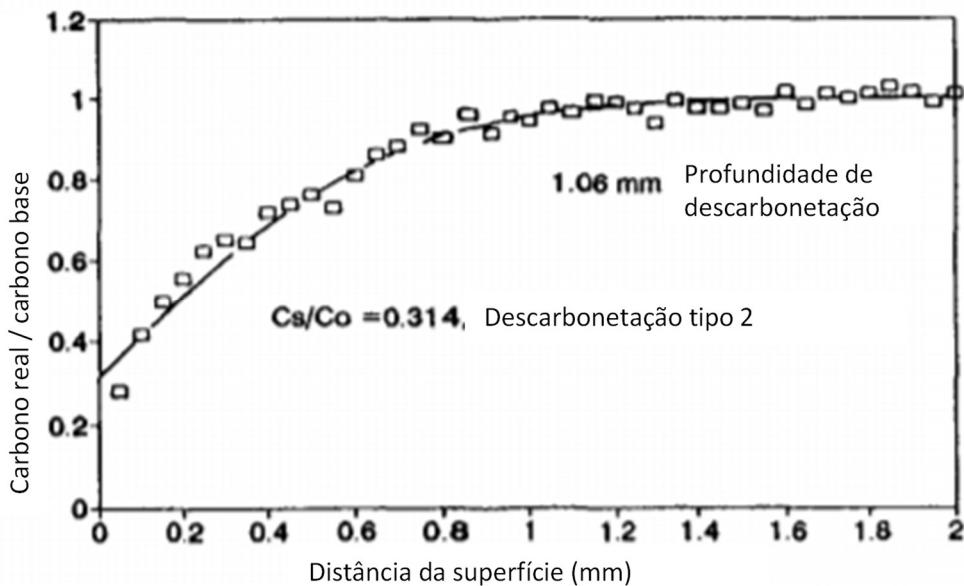


Figura 14 - Variação da razão de carbono na liga de aço 6150H com a profundidade da descarbonatação [5]

### 3.4 Considerações Sobre os Métodos de Modelagem

É possível observar que a presença de elementos ligantes dificulta a movimentação do carbono, tanto para ele entrar e se difundir na liga, quanto para que ele saia no processo de descarbonatação [4]. Esses elementos acabam influenciando na capacidade de difusão e mobilidade do carbono nas ligas em que eles estão presentes [6].

Já os gráficos apresentados demonstram efeitos da cementação com o tempo [1] (Figura 12), enquanto temos o efeito da descarbonatação com a distância da superfície apresentados nas Figuras 13 e 14. Assim, apesar da semelhança da curva dos gráficos, eles possuem interpretações diferentes. É de se esperar que as curvas seriam as opostas para os processos em cada uma das representações.

Outro ponto que é interessante de ser levantado, é que apesar das equações (11) e (18) apresentarem um fluxo oposto, de um ponto de vista matemático elas deveriam apresentar resultados iguais para qualquer um dos processos que elas fossem utilizadas. No primeiro caso, da cementação, é possível observar que o teor de carbono diminui conforme há um avanço da superfície para o interior do aço. Desta forma obtém-se a seguinte relação:  $C_s > C_x \geq C_0$ . Então, ao olhar o primeiro fator das duas equações, tem-se que:

$$\frac{(C_s - C_x)}{(C_s - C_0)} > 0$$

(22)

E, também:

$$\frac{(C_x - C_s)}{(C_0 - C_s)} > 0 \quad (23)$$

E o resultado entre os dois será igual.

O mesmo pensamento vale para o segundo caso da descarbonatação, onde há a mesma relação entre os dois fatores e o mesmo resultado em ambos os modos de se realizar o cálculo, já que, diferente do primeiro caso, tem-se:  $C_s < C_x \leq C_0$ . Isso será mais explorado na sessão de resultados.

## 4. Materiais e Métodos

O trabalho contava inicialmente com o objetivo de se observar a influência do níquel em um processo de cementação, onde seria utilizada uma liga com teor variável do átomo, de 5% a 10%, no entanto, não foi possível dar continuidade com esse experimento. Assim, foi traçada uma alternativa que contou com um processo de descarbonatação de um par de difusão com um valor também variável de níquel, com um teor de carbono constante de 0,28%. Assim, serão apresentados os dois métodos utilizados e o que foi possível obter com o primeiro.

### 4.1 Primeira Tentativa de Experimento

Para a primeira tentativa foi preparada uma liga Fe-Ni-C com teor variável de níquel, com uma metade possuindo 5% do metal enquanto a outra possuía 10%. A partir dela, foram cortadas duas amostras com tamanhos parecidos para passarem através de um tratamento térmico. Ambas foram preparadas para possuírem, também, metade do comprimento com 5% de Ni e outra metade com 10%, tendo, dessa forma, as mesmas características químicas e geométricas.

Em seguida as amostras foram preparadas para o tratamento térmico. Dois cadinhos de cerâmica foram utilizados, com carvão vegetal sendo colocado dentro deles até aproximadamente sua metade e um espaço foi deixado para as amostras, de acordo com a Figura 15. Em seguida elas foram posicionadas nesse espaço e o resto do volume dos cadinhos foi completado com mais carvão. Um deles foi tampado com argila térmica, enquanto o outro permaneceu aberto, como pode ser visto na Figura 16. A intenção desse procedimento era deixar uma das amostras expostas à atmosfera e a outra exposta somente ao carvão, para se avaliar qual seria o efeito obtido em cada amostra.



**Figura 15 - Foto dos cadinhos preenchidos com carvão. A seta indica onde está posicionada a amostra**



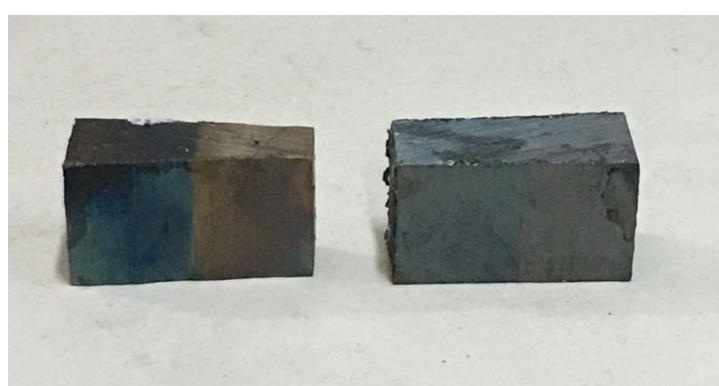
**Figura 16 - Cadinhos preparados para o tratamento térmico. O da esquerda permaneceu aberto durante o processo**

Para o tratamento térmico, o forno apresentado na Figura 15, da marca Grion, foi pré-aquecido a 900°C e, em seguida, os cadinhos foram colocados em seu interior e permaneceram por cerca de 1h30min. Na sequência as amostras foram retiradas e deixadas para resfriar a ar por 30min. Após esse tempo, os cadinhos foram abertos e

as amostras foram retiradas, terminando seu resfriamento. É esperado que haja transição entre as concentrações, além disso, é possível observar na Figura 16 a diferença de coloração das amostras: a amostra que ficou no cadinho fechado apresenta uma coloração mais forte, e uma faixa em que se encontra a região de transição entre as duas concentrações.



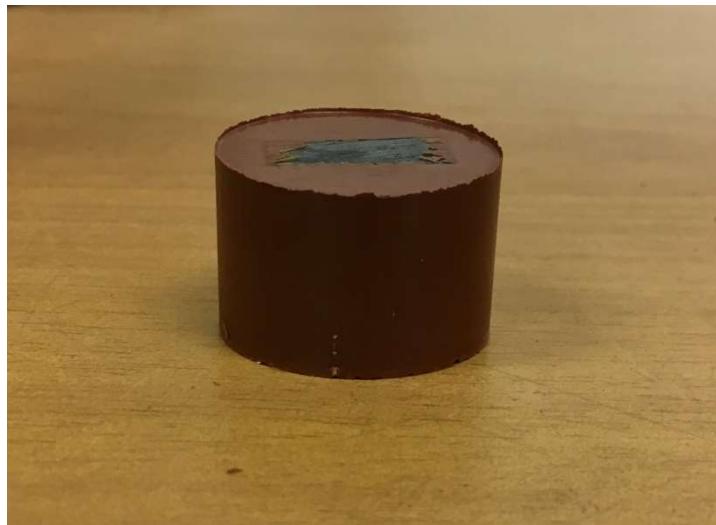
**Figura 17 - Forno utilizado para o processo de carbonatação das amostras**



**Figura 18 - Amostras retiradas do forno. A da esquerda estava no cadinho fechado e a da direita no aberto**

Na sequência, as amostras foram preparadas para serem observadas por microscópio óptico. Para isso, primeiro é necessário colocá-las em moldes de baquelite,

para facilitar o processo de preparação e, após ter feito isso, elas foram lixadas. O processo de lixamento contou com uma sequência de lixas indo das de menor *mesh*, ou seja, mais áspera, até as com maior *mesh*. As lixas utilizadas foram: 100, 180, 220, 320, 400, 600. Isso é necessário para se obter o resultado ideal das amostras. As Figuras 17 e 18 mostram, respectivamente, as amostras após serem colocadas nos moldes de baquelite e após terem passado pelo processo de lixamento.



**Figura 19 - Amostra da liga de aço após ter sido colocada na baquelite, nota-se a grande presença de rebarba**



**Figura 20 - Amostras após terem passado pelo processo de lixamento. A amostra da esquerda era a do cadiño fechado e a da direita do aberto**

A continuação dos preparativos envolvendo essas amostras ainda teria um último passo, o de polimento para melhor observação no microscópio. Elas seriam analisadas por imagens de microscópio, onde se observaria a distância de cementação e a faixa de transição das concentrações de níquel em cada uma delas, análise de composição utilizando equipamento de MEV, novamente para se observar tanto a cementação e a faixa de transição das concentrações de níquel, e, por fim, as amostras

passariam por uma análise de dureza. Todos esses procedimentos permitiram observar o processo de transição da composição de níquel, além de se observar como a difusão de carbono nas amostras varia de acordo com a concentração do metal e com a atmosfera.

No entanto, não houve continuidade dos experimentos com essas amostras devido às dificuldades impostas pela crise do Covid-19. Assim, uma alternativa para o estudo foi escolhida e será abordada na próxima sessão.

#### 4.2 Segunda Tentativa de Experimento

A segunda tentativa de seguir com o trabalho e com as experiências foi possível graças ao professor doutor Eduardo Monlevade ter disponibilizado imagens de amostras utilizadas em sua tese de doutorado. A conclusão do procedimento experimental dependia da obtenção de imagens pelo microscópio daquelas amostras, para que fossem feitas as análises já ditas anteriormente. Dessa forma, o professor disponibilizou imagens que eram resultado de um erro que ocorreu durante o seu processo experimental, mas que possibilitou usá-las neste trabalho.

Segundo o Monlevade [7], a amostra foi tratada para apresentarem uma variação suave do teor de níquel, sendo possível observar sua influência nas Figuras 20, 21 e 22. O teor de níquel é reduzido da esquerda para a direita. Ela passou por um processo de cementação para obter uma concentração de 0,3% de carbono uniforme. Enquanto estavam sendo tratadas a 900°C, encapsulada a vácuo, sua cápsula estourou e a amostra ficou exposta ao ar ambiente. Assim, ocorreu a perda de carbono da amostra. Esse processo durou pouco tempo, cerca de 30 segundos.

Após essa ocorrência, a amostra foi retirada do forno em que estava sendo processada e foram obtidas imagens com um microscópio de sua micro estrutura. A partir dessas imagens foram medidas distâncias entre a sua superfície e região do aço que apresenta concentração de carbono igual à inicial, ou seja, 0,3%.

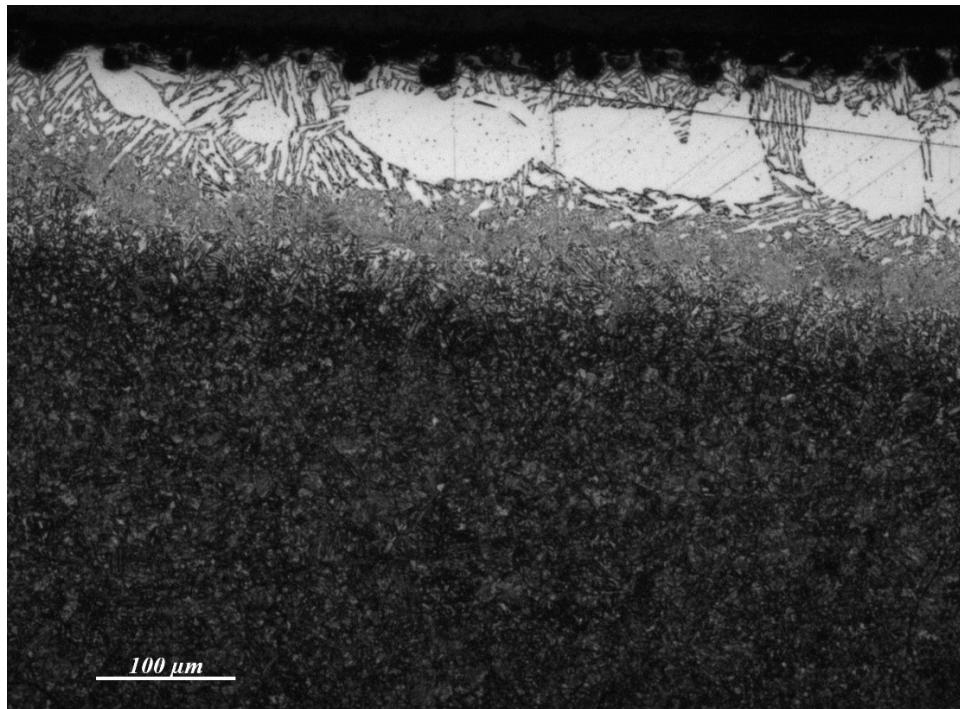


Figura 21 - Imagem do par de difusão do professor doutor Eduardo Monlevade após ser retirado de seu tratamento [7]

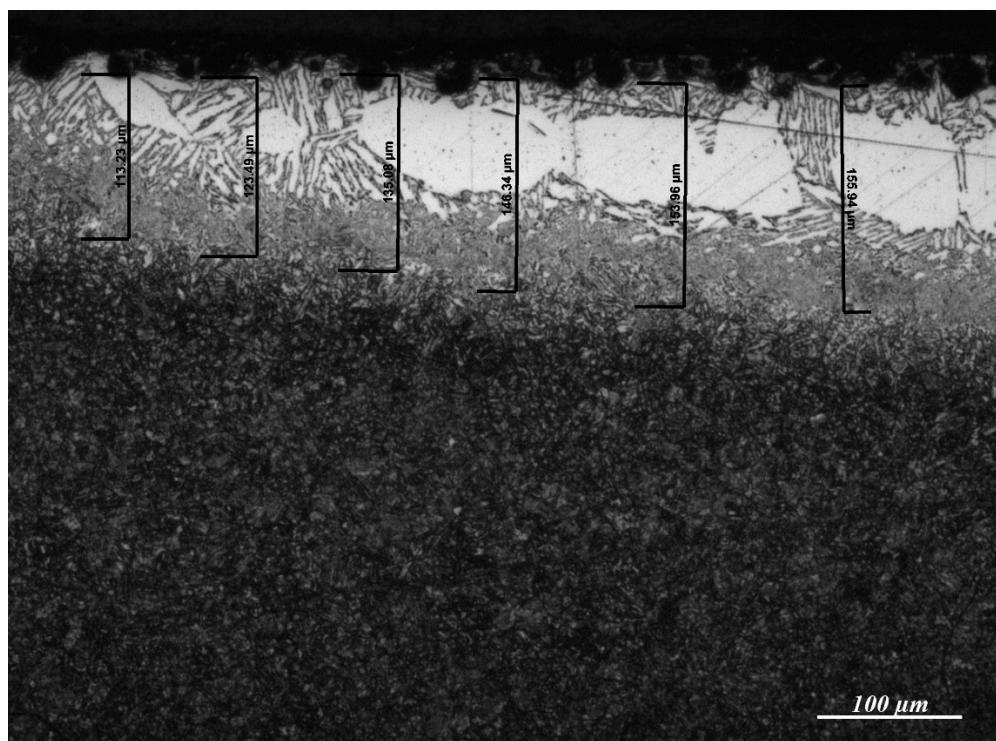
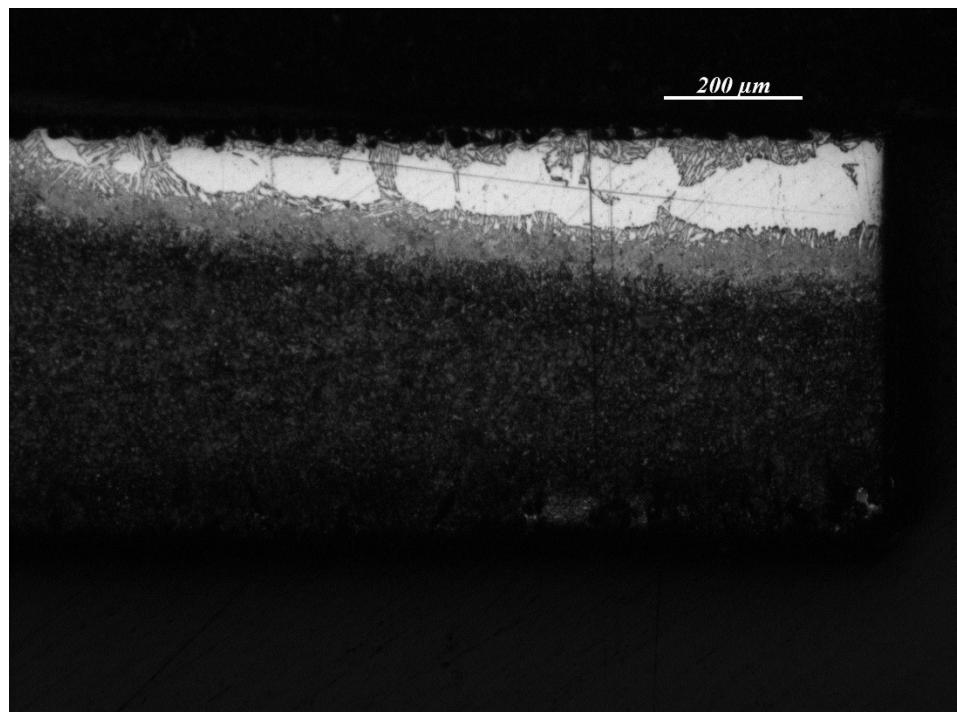
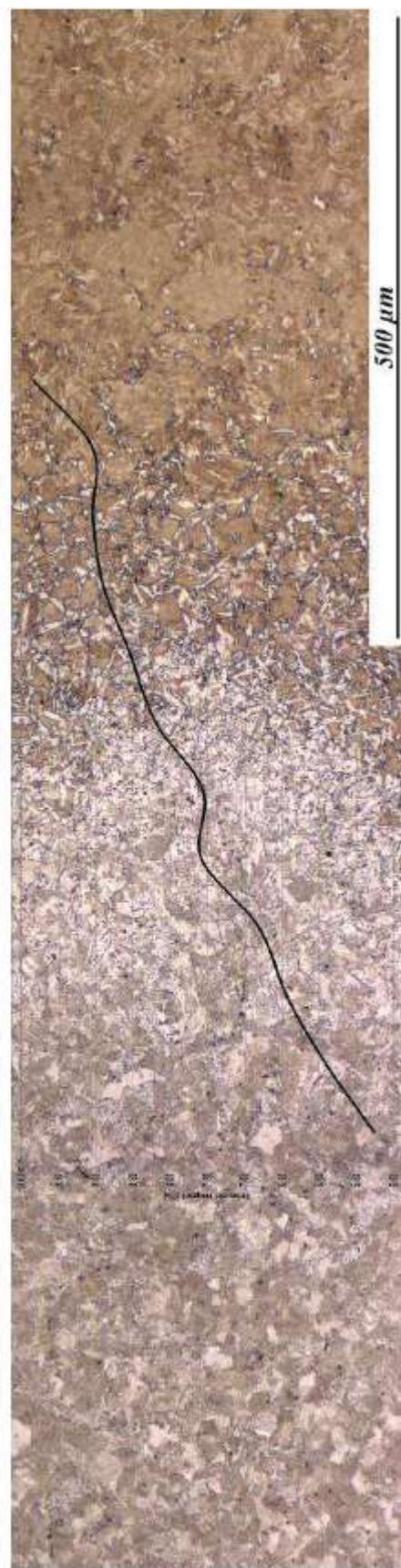


Figura 22 - Imagem do par de difusão após a medição das distâncias entre a superfíci e o ponto em que a concentração de carbono é igual à original [7]



**Figura 23 - Imagem com menor aproximação do par de difusão, é possível observar com maior clareza a variação do teor de níquel [7]**

Após esse processo, a amostra foi submetida a um processo de tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos. É possível observar pela Figura 24 que regiões com um menor teor de níquel tiveram uma decomposição completa da austenita após o período de tratamento.



**Figura 24 - Amostra após tratamento térmico. A linha no meio apresenta a variação da concentração de carbono**

## 5. Resultados e Discussão

Com as imagens obtidas e com a medição da distância para se obter a concentração original do aço é possível observar a influência do níquel na difusão do carbono e medir seu coeficiente de difusão. Dessa forma, serão realizadas duas análises do experimento realizado, a primeira será relacionada à difusão do carbono e a segunda estará relacionada em como essa difusão é afetada pelo metal qual deve ser o perfil do metal, onde que apresenta o maior teor de níquel e onde que apresenta o menor.

### 5.1 Cálculo do Coeficiente de Difusão

Como foi apresentado anteriormente, a Segunda Lei de Fick consegue explicar e equacionar a difusão do carbono, assim, será a partir dela que esse parâmetro será calculado. Além disso, dois métodos foram estudados nesse trabalho, um para a cementação e outro para a descarbonatação, ambos partindo da Segunda Lei de Fick. O primeiro equacionamento será realizado utilizando a fórmula obtida para a descarbonatação e, após seu resultado e gráfico, será utilizada a fórmula para cementação. Com isso, será possível comparar as duas e observar se podem ser utilizadas para qualquer sentido do fluxo de carbono.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para distância e concentração de carbono. A partir deles será possível iniciar o cálculo do coeficiente de difusão para cada um dos casos.

	Distância 1	Distância 2	Distância 3	Distância 4	Distância 5	Distância 6
<b>C<sub>0</sub> (%)</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>C<sub>s</sub> (%)</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>C<sub>x</sub> (%)</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>X (μm)</b>	113,23	123,49	135,08	146,34	153,96	155,94

Tabela 6 – resultado da distância para a concentração inicial de carbono

Com os resultados apresentados é possível utilizar a equação (24) para o cálculo dos coeficientes de difusão. No entanto, primeiramente serão substituídos somente os teores de carbono, pois a partir disso será possível obter uma nova equação que será

utilizada na comparação quando se for utilizar o equacionamento do processo de cementação. Portanto, da equação (18), substituindo os teores de carbono teremos:

$$\frac{(0,3 - 0)}{(0,3 - 0)} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

(24)

$$1 = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

(25)

Ao se realizar o cálculo do erro de Gauss, o resultado será aproximado para 2, uma vez que a função é assintótica em 1. Assim, teremos que a função é igual a:

$$D = \frac{x^2}{16t}$$

(26)

Com os valores de x, apresentados na Tabela 6, e o tempo do procedimento é o mesmo em todos os casos, 30 segundos. Assim, é possível obter o coeficiente de difusão para cada uma das distâncias marcadas.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6
X (μm)	113,23	123,49	135,08	146,34	153,96	155,94
t (s)	30	30	30	30	30	30
D (μm <sup>2</sup> /s)	26,71	31,77	38,01	44,62	49,38	50,66
D (m <sup>2</sup> /s)	2,67×10 <sup>-11</sup>	3,18×10 <sup>-11</sup>	3,80×10 <sup>-11</sup>	4,46×10 <sup>-11</sup>	4,94×10 <sup>-11</sup>	5,07×10 <sup>-11</sup>

Tabela 7 - Resultado do cálculo do coeficiente de difusão para cada uma das distâncias

Dessa forma, os coeficientes de difusão foram obtidos, sendo possível observar, na Tabela 7, que a difusão do carbono aumenta da direita para a esquerda, o que está relacionado com a variação suave do teor de níquel no corpo de prova.

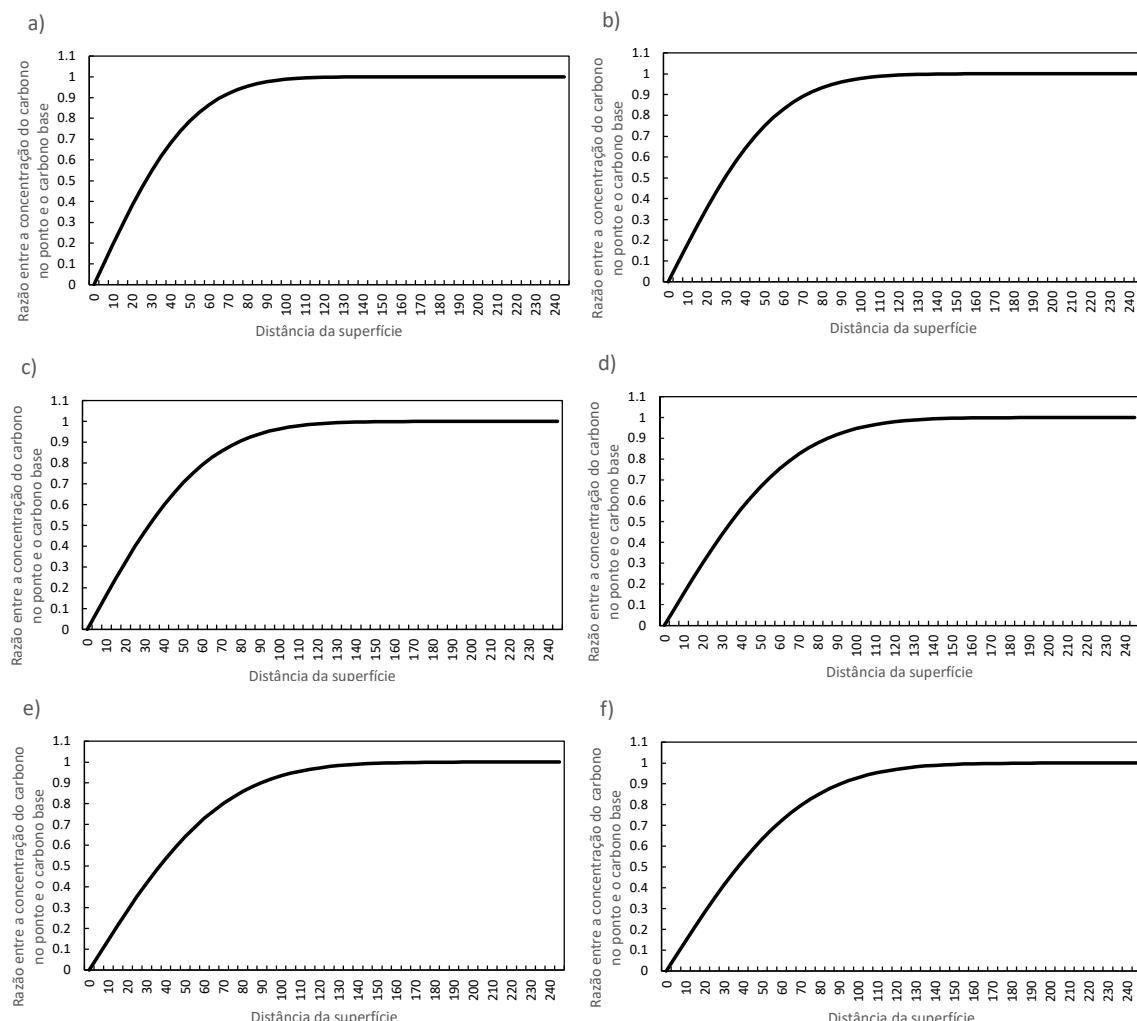
Isso mostra que ao se calcular o coeficiente de difusão, está-se, de fato, calculando-se a facilidade ou a dificuldade de o carbono percorrer as ligas estudadas.

Em seguida, para comparar os resultados obtidos com os gráficos das Figuras 11 e 12 foi necessária uma mudança no método de cálculo. Foi utilizada a dureza obtida das ligas após o tratamento para serem desenvolvidas as curvas, no entanto, como este trabalho não realizou testes de dureza. O cálculo das curvas de concentração do carbono ao longo das curvas de concentração foi possível a partir da seguinte equação:

$$C_x = C_0 \times \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2 \times \sqrt{Dt}} \right] \quad (27)$$

Onde:  $C_x$  é a concentração de carbono no ponto  $x$ ;  $C_0$  é a concentração original de carbono na liga, a qual já é conhecida e vale 0,3%;  $x$  é a distância a partir da superfície do aço;  $D$  é o coeficiente de difusão, já conhecido para cada caso; e  $t$  é o tempo, também conhecido e equivalente a 30 segundos para qualquer um dos casos.

Assim, calculou-se a variação de carbono ao longo da liga e sua razão com o carbono base. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 25.



**Figura 25 - Gráficos com a razão entre a concentração de carbono no ponto x e o carbono base. a) Caso 1; b) Caso 2; c) Caso 3; d) Caso 4; e) Caso 5; f) Caso 6**

Ao comparar os gráficos obtidos com os das Figuras 11 e 12 é possível observar que eles apresentam semelhança em relação às curvas, ou seja, com a região mais próxima da superfície apresentando uma grande diferença de concentração em relação ao carbono base, com uma forte inclinação de suas curvas, e depois essa curva

apresenta uma diminuição da inclinação gradual até atingir concentrações iguais entre o carbono no ponto x e o carbono base.

Nota-se, também, que quanto maior a difusividade, maior a distância até as concentrações de carbono serem iguais, indicando que houve uma maior dispersão do átomo. Novamente, se os mesmos gráficos fossem traçados para as ligas de Elmi Hossini [1], esperar-se-ia um comportamento oposto das curvas, com elas se iniciando com o ponto x apresentando uma concentração de carbono maior que o carbono base, portanto com a curva começando de um ponto  $y > 1$ , e reduzindo até as concentrações se igualarem.

Agora, ao se utilizar a equação da Segunda Lei de Fick obtida por Elmi Hossini [1], o esperado é obter um resultado igual ao do obtido pela equação de Baggerly e Drollinger [5]. Portanto, ao utilizar-se a equação (11) e substituir-se os valores das concentrações de carbono, tem-se:

$$\frac{(0 - 0,3)}{(0 - 0,3)} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (28)$$

Que resultará em:

$$1 = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (29)$$

Ou seja, a equação obtida é igual à utilizada no cálculo para descarbonetação.

Assim, para o caso estudado neste trabalho e para as equações apresentadas por Elmi Hossini [1] e Baggerly e Drollinger [5], as equações (11) e (18) podem ser utilizadas independente do fluxo de carbono, pois, além da justificativa matemática apresentada anteriormente no tópico 3.4, elas também indicam o coeficiente de difusão do carbono nas ligas, ou seja, a facilidade que este possui para se deslocar entre os átomos de Fe.

## 5.2 Cálculo Para Da Difusividade em Função da Concentração de Níquel

Com a segunda leva de informações e considerando-se imprecisões nas medições de alguns parâmetros, uma nova observação sobre o experimento foi realizada. Inicialmente o tempo de permanência da amostra ao ar da atmosfera foi considerado como 30 segundos, no entanto como esse tempo não foi cronometrado nem medido com precisão, realizou-se um estudo sobre qual poderia ter sido, de fato, o tempo. Além disso, o ponto em que se obtém a medição mais interior do par de difusão

apresentaria uma concentração de carbono que ainda não atingiu a mesma do seu núcleo, diferente do que foi considerado nos estudos acima. Assim, para esse novo estudo foi considerada uma concentração próxima da do núcleo, de 0,28%.

Assim, sabendo-se que a difusão do carbono em aço sem a presença de níquel é de cerca de  $6 \times 10^{-12}$  [unidade], a curva que apresentaria a difusão no tempo correto do carbono apresentaria esse parâmetro. A primeira etapa para tal estudo foi escolher pontos na Figura 24 para se ter uma variação da distância em relação à superfície e a concentração de níquel. Em seguida utilizou-se a equação 24 para, em função do tempo, encontrar-se a difusividade.

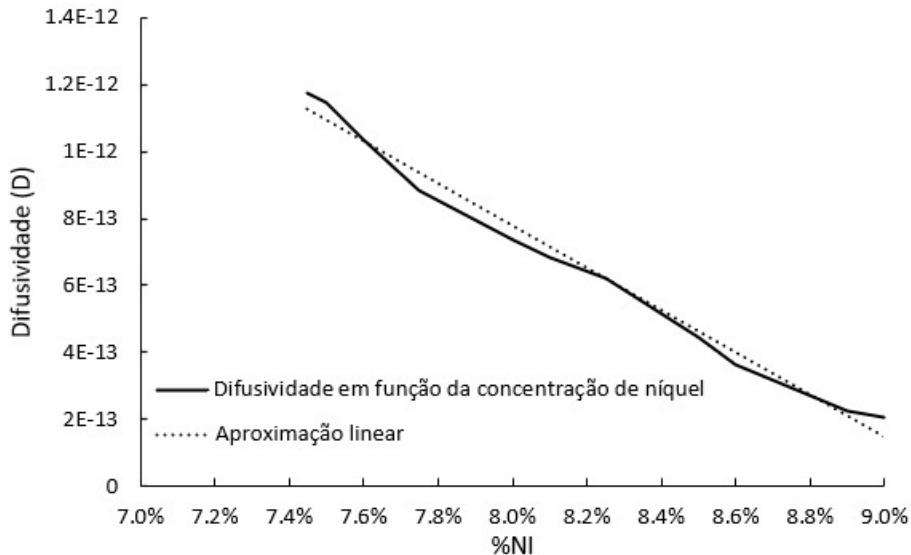
Variando-se o tempo e mantendo-se os outros parâmetros constantes, foi possível obter que o tempo que a amostra foi submetida ao tratamento com ar atmosférico foi de cerca de 37,5 segundos. A Tabela 8 apresenta os pontos utilizados para a medição da concentração, com sua distância em metros, a difusividade de carbono em cada um deles e a concentração de níquel.

$X \times 10^{-5}(m)$	$D \times 10^{-13}$	%Ni
6,56	2,08	9,00%
6,82	2,25	8,90%
8,64	3,61	8,60%
9,60	4,46	8,50%
11,32	6,20	8,25%
11,89	6,83	8,10%
12,35	7,34	8,00%
13,51	8,82	7,75%
14,63	10,35	7,60%
15,40	11,46	7,50%
15,59	11,75	7,45%

Tabela 8 - Posição do ponto X, difusividade e concentração de níquel

A partir desses dados, é possível desenvolver uma equação para correlacionar a difusividade com a porcentagem de níquel. A equação 30 apresenta essa correlação, nela tem-se que a difusividade varia em função da concentração de níquel, de forma linear, uma aproximação da curva que pode ser observada na Figura 26.

$$D = (-6) \times 10^{-11} \times (\%Ni) + 6 \times 10^{-12}$$



**Figura 26 - Difusividade do carbono em função da concentração de níquel**

Assim, para esse corpo de prova, é possível obter a difusividade a partir da concentração de níquel, além de ser possível observar que quanto maior o teor de níquel, menor será a difusividade. Isso confirmar o que foi observado nos outros estudos.

Após essas análises sobre a difusão do carbono é interessante entender o papel do níquel.

### 5.3 Efeito do Níquel no Par de Difusão

A presença de elementos de liga nos aços dificulta a difusão do carbono na cementação, uma vez que eles aumentam a estabilidade da fase austenita e dificultam o fluxo do átomo [1]. Já no estudo apresentado por Phillion foi exposto que o níquel dificulta a formação da fase ferrita quando o aço é submetido a um processo de descarbonetação, pois o metal é gamagênico e dificulta a mobilidade do carbono, como observado ao longo deste trabalho. Outro ponto levantado é que quando o níquel atinge sua solubilidade limite no aço puro, o crescimento da fase ferrita cessa [2].

Assim, observando a Figura 22 obtida com a amostra do professor Monlevade e comparando com a Figura 8 [2] nota-se um perfil semelhante entre os dois pares de difusão, em que o aumento do teor de níquel reduz a formação da ferrita. Não é possível realizar essa mesma comparação direta com as Figuras 4 e 5 [4], no entanto é possível confirmar sua teoria de que o elemento promove estabilidade no aço e reduz a difusividade do carbono, reduzindo seu fluxo, quando são observados os resultados obtidos na Tabela 7. Neles percebe-se que conforme ocorre a redução do teor de níquel

(ele reduz gradualmente do caso 1 para o caso 6), tem-se um aumento da difusividade do carbono, ou seja, seu fluxo se torna mais fácil.

A análise da Tabela 7 a partir dos resultados obtidos com as equações derivadas da Segunda Lei de Fick em conjunto com a análise das fases do aço no processo de descarbonatação permite a confirmação da correlação entre a parte teórica que foi apresentada e a parte experimental. Desta forma, fica clara a relação do níquel com o carbono, mas seriam necessários estudos com maior acesso às informações sobre a composição das ligas utilizadas antes e depois do processo, para se obter um dimensionamento preciso de como é a influência exercida pelo níquel.

## 6. Conclusão

Com base nos experimentos realizados foi possível observar o efeito do Ni na descarbonatação, pois, de acordo com o que foi visto nas tabelas 7 e 8, quanto maior for a concentração do elemento, menor será a difusividade do carbono na liga. Além disso, a equação de difusão a partir da Segunda Lei de Fick (Equação 4), descreve de maneira satisfatória tanto o processo de descarbonatação quanto o de cementação. Além disso, sua simplificação apresentada na literatura, as Equações 18 e 11 podem ser utilizadas para qualquer fluxo de carbono (entrada e saída).

Por fim, com os dados da concentração de níquel ao longo do corpo de prova que foi submetido a descarbonatação, foi possível obter a Tabela 8 e a Figura 26, que apresentam a variação da difusividade de acordo com o teor de níquel. Neles é confirmado o que foi visto na literatura, que o níquel reduz a difusividade conforme o aumento de sua concentração até um ponto máximo de concentração, a partir do qual não há mais difusividade.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1]. S. R. Elmi Hossini - **Simulation of Profundidade de difusão Cementation of Steels According to Fick's Laws** – Journal of Iron and Steel Research, International. 2012, 19(11): 71-78.
- [2] A. Phillion - **Studies of the Influence of Alloying Elements on the Growth of Ferrite from Austenite under Decarburization Conditions: Fe-C-Ni Alloys** – Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 35A, April 2004
- [3] <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Difus%C3%A3o.pdf>
- [4] M. I. Smail, **Carburizing Of steels** - Surface Technology, 12 (1981) 341 – 349
- [5] R .G. Baggerly and R. A. Drollinger - **Determination of Decarburization in Steel** - Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 2( 1 ) February 1993
- [6] **ASM HANDBOOK VOLUME 1**, Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys. 10 ed.
- [7] Tese de mestrado Professor Doutor Eduardo Monlevade
- [8] B..Edenhofer; D.Joritz; M.Rink; K.Voges - **Thermochemical Surface Engineering of Steels**, 2015, 485-553
- [9] Paul Shewmon, **Diffusion in Solids** – Second Edition