

V I

TRATAMENTOS TERMO-QUÍMICOS; CEMENTAÇÃO NITRETAÇÃO E CIANETAÇÃO

1 — **Definições** — Visam os tratamentos termo-químicos — cementação, nitretação ou cianetação — o endurecimento superficial dos aços, pela modificação parcial da sua composição química nas secções que se deseja endurecer.

A aplicação de calor em um meio apropriado pode levar a essa alteração da composição química do aço até uma profundidade que depende da temperatura de aquecimento e do tempo de permanência à temperatura de tratamento em contato com o meio em questão.

A modificação parcial da composição química produz também uma alteração parcial na estrutura do material resultando, em resumo, numa modificação igualmente parcial das propriedades mecânicas.

O objetivo principal é aumentar a dureza e a resistência ao desgaste superficial ao mesmo tempo que o núcleo do material permanece dútil e tenaz.

Essa possibilidade de se aliar uma superfície dura com um núcleo mais mole e tenaz é de grande importância em inúmeras aplicações da engenharia, sobretudo porque, pelo emprêgo de aços com elementos de liga, pode-se conseguir núcleos de elevada resistência e tenacidade com superfície extremamente dura, resultando num material capaz de suportar em alto grau certos tipos de tensões.

O processo clássico de endurecimento superficial é a **cementação**, isto é, o enriquecimento superficial de carbono de certos aços, quando aquecidos convenientemente em contáto com substâncias carbonáceas. Outro tratamento termo-químico de importância é a **nitretação** em que se tem absorção superficial de nitrogênio. Finalmente, a **cianetação** permite atingir-se praticamente o mesmo objetivo pela introdução superficial simultânea de carbono e nitrogênio.

2 — **Cementação** — Este tratamento, muito antigo, pois os romanos já o praticavam, consiste na introdução de carbono na superfície do aço, de modo a que êste, depois de convenientemente temperado e revenido, apresente uma superfície muito mais dura. É necessário que o aço, em contato com uma substância capaz de fornecer carbono, seja aquecido a uma temperatura em que a solução do carbono no ferro seja fácil. Nessas condições, a temperatura deve ser superior à da zona crítica, onde o ferro se encontrará na forma alotrópica gama. Por outro lado, a profundidade de penetração do carbono depende da temperatura e do tempo, como pode ser verificado pelo exame das curvas

da Figura 43. Nota-se que a penetração é rápida a princípio, decrescendo depois. Nota-se também, que as temperaturas mais elevadas favorecem a penetração.

Os processos usuais comerciais de cementação podem elevar o teor superficial de carbono até 0,8 ou 1,0 %.

A cementação pode ser realizada por via sólida, gasosa e líquida originando os seguintes métodos de cementação: a) sólida ou em caixa; b) gasosa e c) líquida.

a) **Cementação sólida ou em caixa** — Neste método as peças de aço são colocadas em caixas metálicas, geralmente de aço-liga resistente ao calor, em presença das chamadas misturas carburizantes. Estas constam usualmente de uma mistura de carvão de madeira e cerca de 20 % de uma substância ativadora, normalmente carbonato alcalino ou de outro metal. O carbonato mais comum é o de bário, às vezes com pequenas adições de carbono de sódio e cálcio. Também costuma-se introduzir na mistura cerca de 20 % de coque que aumenta a velocidade de transferência de calor contribuindo para obter temperaturas mais uniformes.

Existem outras misturas carburizantes, como combinações de materiais orgânicos — osso queimado, osso cru, ou osso com carvão de madeira.

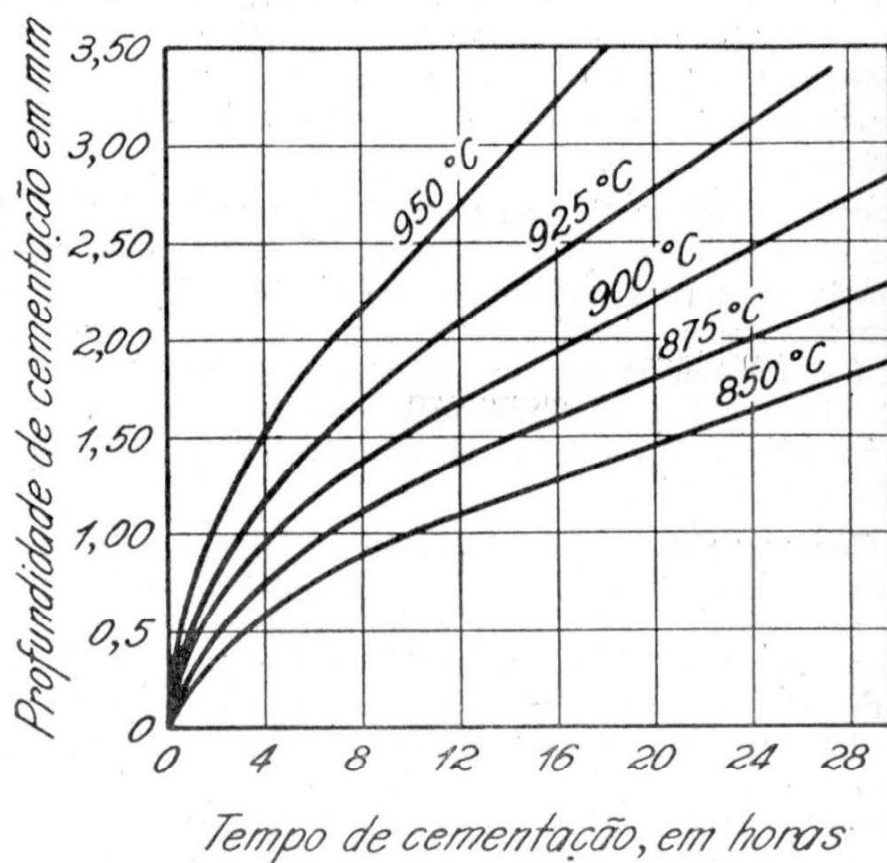
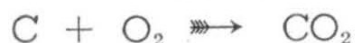


FIG. 43 — Curvas mostrando a influência do tempo e da temperatura na penetração superficial de carbono.

O mecanismo da cementação em caixa é o seguinte :

— a temperaturas elevadas, por exemplo, 900° C, o carbono combina-se com o oxigênio do ar inicialmente presente no carvão de madeira :



— o CO₂ reage com o C incandescente :



— o CO, por sua vez, reage com o ferro do aço, introduzindo-lhe carbono e formando mais CO₂



— este CO₂ reage novamente com o carbono incandescente, produzindo novo CO.

O ciclo se repete enquanto houver suficiente carbono presente para reagir com o CO₂.

A presença do ativador, BaCO₃, contribue para aumentar a velocidade de fornecimento de CO, pois, às temperaturas da cementação, ocorre a decomposição seguinte :



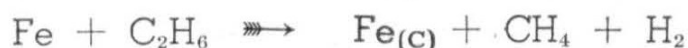
CO₂ este que reagindo com o C fornece mais monóxido de carbono CO.

A cementação sólida é geralmente realizada a temperaturas que variam de 850° a 950° C.

Apesar das vantagens da cementação em caixa, principalmente porque exige pouca experiência do operador e diminue a tendência ao empenamento das peças devido ao fato d'elas se apoiarem bem na mistura carburizante, deve-se evitar esse método sempre que se queira produzir uma camada cementada de espessura inferior a 0,635 mm (0,025") pois não é fácil o controle, por esse método, de espessuras inferiores a essa.

b) **Cementação gasosa** — Neste método a substância carbonácea é uma atmosfera constituída de gases derivados de hidrocarbonetos, tais como gás natural, propana, etana, metana, ou constituída de monóxido de carbono.

As diferentes reações que podem ocorrer são as seguintes :

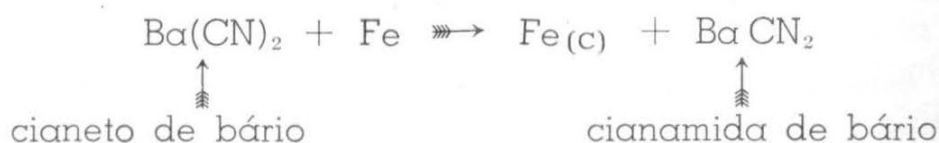


E' preciso que o fluxo de gás seja tal que promova a remoção do hidrogênio, do contrário a reação atingiria o equilíbrio,

interrompendo-se. Deve-se, entretanto, evitar fluxo muito intenso que resultaria na decomposição do gás na superfície do ferro a uma velocidade maior do que a de dissolução do carbono, dando como consequência depósito de carbono livre, na forma de fuligem, ficando pois prejudicado o processo.

c) **Cementação líquida** — É realizada na presença de um banho fundido de sal que contém os ingredientes necessários a enriquecer de carbono a superfície do aço. Os banhos líquidos para esse tipo de cementação apresentam a composição indicada na Tabela V.

A reação básica é a seguinte :



Simultaneamente à do carbono, há uma pequena absorção de nitrogênio por parte do aço, melhorando a sua dureza superficial.

TABELA V

Composição de banhos de sal para cementação líquida

(Metals Handbook)

S A L	COMPOSIÇÃO, %	
	Banhos p/ pequena profundidade de cementação	Banhos p/ grande profundidade de cementação
Cianeto de sódio	17 α 23	7,4 α 12
Cloreto de bário	15 α 40	45 α 55
Outros sais alcalinos	0 α 3,5	2 α 10
Cloreto de potássio	—	5,5 α 20
Cloreto de sódio	20 α 30	0 α 15
Carbonato de sódio	30 max	30 max
Cianeto de sódio	1 max	0,30 max

A faixa de temperaturas mais econômica para a cementação líquida é a de 850° a 950° C. As camadas cementadas de pequena profundidade (até 0,75 mm) são obtidas com concentração média de cianeto igual a 20 % e temperaturas de 850° a 900° C, ao passo que para as camadas mais profundas exige-se concentração média de cianetos de 10 % e temperaturas superiores a 900° C.

A cementação líquida, além de proporcionar considerável uniformidade, possibilita a obtenção de camadas cementadas

com profundidades até 6,35 mm, com o mínimo de empenamento ou distorção das peças.

3 — **Tratamentos térmicos da cementação** — Os aços depois de submetidos à cementação devem ser temperados. Nesta operação, deve-se levar em conta que, após a cementação, o aço apresenta duas secções distintas : uma superfície de alto carbono, com excelentes características de temperabilidade e um núcleo de baixo carbono. Entre as duas há uma zona de transição

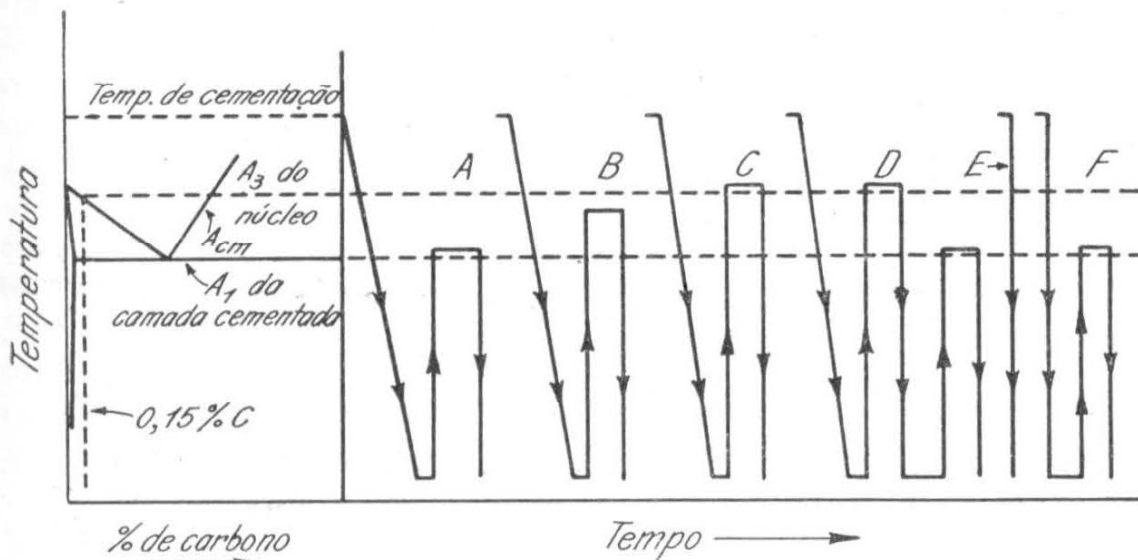


FIG. 44 — Representação esquemática dos vários tratamentos de têmpera para os aços cementados.

gradual. Na realidade, portanto, o aço apresenta duas temperaturas críticas distintas.

A figura 44 adaptada do «Metals Handbook», esquematiza os vários tratamentos térmicos a que os aços cementados podem ser submetidos.

Verifica-se que, com exceção dos casos E e F, o resfriamento após a cementação é ao ar (na caixa, se se tratar de cementação em caixa), reaquecendo-se posteriormente o aço para o tratamento de têmpera. A têmpera direta, representada pela curva E, só é adaptada a aço de granulação fina, pois os aços de granulação grosseira quando temperados diretamente poderão apresentar-se frágeis. Essa têmpera direta pode originar também austenita retida o que nem sempre é vantajoso.

Os vários tratamentos indicados na Figura 44 se diferenciam pelo seguinte :

— o tratamento A consiste, após esfriamento ao ar da temperatura de cementação, numa têmpera a uma temperatura logo acima da zona crítica da camada cementada; o núcleo não sofre qualquer transformação pois não foi atingida sua temperatura crítica; logo, êle se apresentará mole e perfeitamente usinável. O empenamento é também reduzido ao mínimo. Não sofrendo o núcleo qualquer transformação, êle conservará o tamanho de

grão obtido no prolongado aquecimento para a cementação; em consequência; o tratamento A é indicado quando o aço tem granulação fina, do contrário o núcleo apresentará grãos muito grosseiros;

— o tratamento B permite um refino parcial do núcleo ao mesmo tempo que êle sofre endurecimento parcial, de modo que se apresentará mais resistente e tenaz que no caso anterior (A);

— o tratamento C, por consistir num aquecimento para a têmpera a uma temperatura acima da temperatura crítica do núcleo, permitirá um completo refino do núcleo, que, ao ser temperado, endurecerá e adquirirá excelente combinação de resistência e ductilidade; entretanto, a camada cementada adquirirá granulação grosseira, devido à temperatura de aquecimento ser muito acima da sua temperatura crítica, de modo que o tratamento é mais indicado para aços de granulação fina. Êste tratamento tem sido indicado para engrenagens de automóveis. Nos aços de alto teor em liga, há formação de austenita retida, o que pode diminuir ligeiramente a dureza da camada cementada;

— o tratamento D é idêntico ao C, ao qual se segue uma têmpera de uma temperatura logo acima da zona crítica da camada cementada, de modo a promover seu refino e a reduzir ao mínimo a retenção da austenita. Com êsse tratamento o núcleo adquire máximas tenacidade e resiliência. Especialmente indicado para os aços de granulação grosseira;

— o tratamento E, que consiste na têmpera a partir da temperatura de cementação, só deve ser usado para os aços de granulação fina, pois não permite qualquer refino de grãos seja no núcleo, seja na camada cementada, os quais serão, entretanto, endurecidos. As condições dêsse tratamento são favoráveis para retenção da austenita da camada cementada e para diminuir o empenamento ou distorção;

— finalmente, o tratamento F, também indicado só para aços de granulação fina, reduz a retenção da austenita da camada cementada, produzindo um núcleo de baixa dureza mas de alta tenacidade.

Após a têmpera, é geralmente necessário um revenido a baixa temperatura, entre 135° e 175° C, suficiente para remover as tensões internas sem afetar apreciavelmente a dureza e a resistência ao desgaste da camada cementada.

4 — Nitretação — Êste tratamento consiste em se submeter aços de composição adequada a um meio gasoso contendo nitrogênio, geralmente amônia, de modo a se promover a introdução superficial dêsse elemento, dando como resultado uma superfície com dureza e resistência ao desgaste excepcionais.

Alguns dos característicos mais notáveis do processo são:

— temperatura inferior à crítica — compreendida na faixa de 500° a 540° C;

— em consequência, as peças são menos suscetíveis de empenarem durante o tratamento;

— não há necessidade de qualquer tratamento térmico posterior à nitretação, o que também contribue para reduzir ao mínimo a probabilidade de distorção ou empenamento das peças.

Além de alta dureza superficial e excelente resistência ao desgaste, os aços nitretados, que são aços-liga especiais, caracterizam-se por reterem a dureza a temperaturas elevadas e resistirem bem à ação corrosiva de certos meios como atmosfera alcalina, óleo cru, produtos da combustão de gás natural etc.

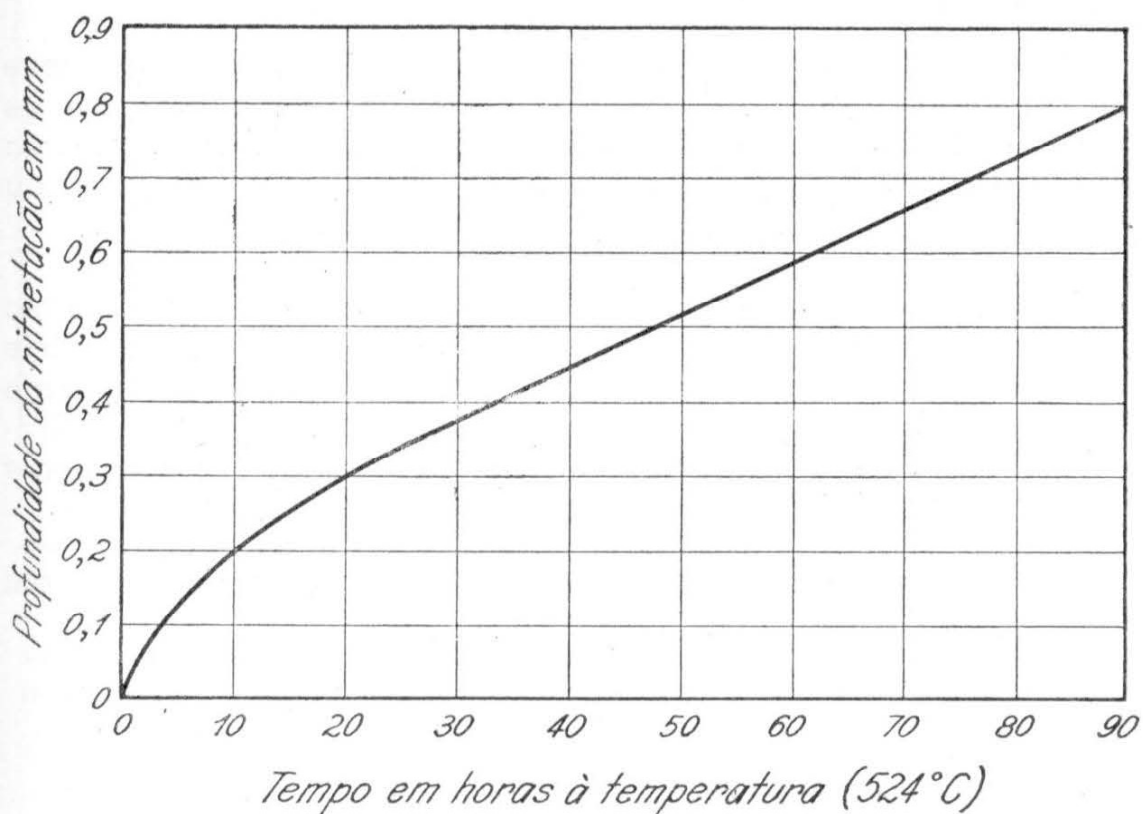


FIG. 45 — Influência do tempo de nitretação sobre a espessura da camada nitretada.

Sendo a difusão do nitrogênio muito lenta, o processo é demorado: às vezes a operação dura 90 horas. Geralmente, o tempo varia de 48 a 72 horas. Mesmo com os tempos mais longos, a espessura da camada nitretada é inferior à da camada cementada, dificilmente ultrapassando 0,8 mm como pode ser visto pela curva da Figura 45.

A dureza superficial obtida é da ordem de 1.000 a 1.100 Vickers (com 10 kg de carga), muito superior à obtida na cementação.

A amônia, no processo, decompõe-se parcialmente em nitrogênio e hidrogênio de acordo com a seguinte reação:



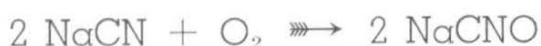
O nitrogênio ativo produzido combina-se parcialmente com os elementos de liga do aço formando nitretos complexos de elevada dureza.

Um dos inconvenientes da nitretação é o crescimento do material que ela produz; êsse crescimento, que depende principalmente do tempo e da temperatura da operação, é constante sob as mesmas condições. Assim sendo, depois de determinado para uma dada peça de um aço de composição conhecida, pode ser descontado convenientemente na usinagem prévia da peça ou pode ser removido pela retificação do material depois de nitretado.

Muito importante é o tratamento térmico a que o aço deve ser submetido antes da nitretação. De fato, para se obter os melhores resultados nesse tratamento, o aço deve apresentar uma estrutura sorbítica, o que se consegue por têmpera em óleo ou água, seguida de revenido entre 590° e 705° C.

5 — **Cianetação** — É esta a operação de endurecimento superficial que consiste na introdução simultânea na superfície do aço de carbono e nitrogênio. A cianetação é geralmente realizada por via líquida, na presença de cianetos, a temperaturas da ordem de 850° C. O cianeto mais utilizado presentemente é o de sódio, admitindo-se que ocorram as seguintes reações:

a) passagem do cianeto de sódio a cianato de sódio em presença de oxigênio do ar



b) decomposição do cianeto de sódio



O nitrogênio formado combina-se diretamente com o ferro enquanto que o CO, em contáto com o ferro, passa provavelmente a CO₂ e a carbono ativo:



o qual é também absorvido pelo metal.

A espessura das camadas cianetadas raramente ultrapassa 0,25 mm.

A diferença de composição da camada cianetada em relação à cementada em banho de sal pode ser vista na Tabela VI.

TABELA VI

Composição das camadas cementadas e cianetadas

Profundidade em mm	Cianetação a 850° C Aço SAE 1020 - 30 % NaCN		Cementação líquida a 925° C Aço SAE 3312 - 8 % NaCN	
	% C	% N	% C	% N
0,1	0,60	0,56	0,73	0,12
0,2	0,51	0,19	0,73	0,03
0,3	0,32	0,05	0,65	0,02
0,4	0,26	0,02	0,55	0,01
0,5	0,19	0,01	0,48	0,01
0,6	—	—	0,35	0,01
0,7	—	—	0,25	—

Os aços após a cianetação devem ser temperados, o que se faz geralmente em água.

A cianetação é aplicada em aços-carbono de baixo teor de carbono quando se deseja rapidamente uma camada com dureza e resistência ao desgaste satisfatórias.