

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**LUCIANA TAKAHASHI**

**CROMIZAÇÃO EM CAIXA DO AÇO FERRAMENTA AISI M2 UTILIZANDO  
IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS COMO FONTE DE AQUECIMENTO**

Ilha Solteira  
2023

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**LUCIANA TAKAHASHI**

**CROMIZAÇÃO EM CAIXA DO AÇO FERRAMENTA AISI M2  
UTILIZANDO IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS COMO FONTE DE  
AQUECIMENTO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Juno Gallego  
**Orientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

T136c Takahashi, Luciana.  
Cromização em caixa do aço ferramenta AISI M2 utilizando irradiação por micro-ondas como fonte de aquecimento / Luciana Takahashi. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023  
93 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências Mecânicas, 2023

Orientador: Juno Gallego  
Inclui bibliografia

1. Cromização em caixa. 2. Micro-ondas. 3. Aquecimento híbrido por microondas.

  
Raiane da Silva Santos



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: CROMIZAÇÃO EM CAIXA DO AÇO FERRAMENTA AISI M2 UTILIZANDO IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS COMO FONTE DE AQUECIMENTO

AUTORA: LUCIANA TAKAHASHI

ORIENTADOR: JUNO GALLEGO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Engenharia Mecânica, área: Materiais e Processos de Fabricação pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JUNO GALLEGO (Participação Presencial)  
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES (Participação Presencial)  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais / Universidade Federal do ABC - UFABC

Prof. Dr. VICENTE AFONSO VENTRELLA (Participação Presencial)  
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Ilha Solteira, 03 de março de 2023

## DEDICATÓRIA

À minha mãe (*In Memoriam*) e minha família por me apoiarem e acreditarem em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, em especial meu pai Nelson, minha filha Isabela, minhas irmãs Carolina e Marília e sobrinho Gabriel pelo apoio dado.

Agradeço também ao professor e orientador Dr. Juno Gallego pelo suporte, incentivo e orientação durante a realização desse trabalho.

Agradeço aos Professores do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, Prof. Titular Eudes Borges de Araújo e Prof. Titular João Carlos Silos Moraes, por terem colaborado com as análises por difração de raios-X e de microdureza Vickers.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## PUBLICAÇÕES

TAKAHASHI, L.; PONTIN, G. I.; PECHOTO, L. O. P.; GALLEGU, J. Mapeamento da energia irradiada na cavidade de um forno de micro-ondas adaptado para o processamento de materiais metálicos. *In.:* CONGRESSO BRASILEIRO INTERDISCIPLINAR EM CIENCIA E TECNOLOGIA, 1., 2020, Diamantina. **Anais eletrônicos** [...] Diamantina: [s. n.], 2020. p. 5582-5586. Disponível em <https://even3.blob.core.windows.net/anais/ICOBICET2020.pdf>

TAKAHASHI, L.; FERNANDES, F. A. P.; GALLEGU, J. Cromização em caixa de aço ferramenta AISI M2 utilizando um forno de micro-ondas. *In.:* CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 24., 2022, Águas de Lindóia. **Anais** [...] Águas de Lindóia: [s. n.], 2022. p. 6529-6537.

PECHOTO, L. O. P.; TAKAHASHI, L.; GALLEGU, J. Fusão de metais não-ferrosos usando forno de micro-ondas doméstico. *In.:* CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 24., 2022, Águas de Lindóia. **Anais** [...] Águas de Lindóia: [s. n.], 2022.

# CROMIZAÇÃO EM CAIXA DO AÇO FERRAMENTA AISI M2 UTILIZANDO IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS COMO FONTE DE AQUECIMENTO

## RESUMO

Aços ferramenta possuem um vasto campo de aplicação na indústria metal-mecânica, vinculada a confecção de ferramentas de usinagem, matrizes para estampagem profunda, entre outras. Para aumentar a vida útil dessas ferramentas podem ser aplicados revestimentos endurecidos, entre eles a formação de revestimento rico em cromo por meio de tratamentos eletroquímicos que industrialmente usam o cromo hexavalente - uma substância altamente poluente e carcinogênica. A técnica de cromização em caixa é um tratamento realizado em altas temperaturas, mas que tem a vantagem de usar cromo metálico que torna o processo mais limpo e sustentável. No presente trabalho peças do aço ferramenta AISI M2 foram cromizadas em caixa com uma mistura de pós composta por cromo metálico ou ferro-cromo em pó, um ativador ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e um composto inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para o tratamento termoquímico construiu-se um aparato que permitiu o uso da técnica do aquecimento híbrido por irradiação com micro-ondas, quando temperaturas iguais ou superiores a  $1000^\circ\text{C}$  foram mantidas durante 1 hora. Os revestimentos foram examinados por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), além de análises por espectroscopia de energia dispersiva de elétrons (EDS), difração de Raios-X (DRX) e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que as regiões externas das camadas são compostas preponderantemente por duros carbonitreto de cromo. A fonte de cromo usada na cromização em caixa mostrou afetar a qualidade da camada, sendo que as amostras preparadas com ferro-cromo apresentaram revestimentos com espessura mais uniforme e maior dureza que aquelas preparadas com cromo metálico. As camadas formadas usando ferro-cromo obtiveram espessuras entre  $5,4$  e  $6,9\mu\text{m}$  e dureza média 3,5 vezes superiores à dureza do substrato, enquanto as amostras preparadas com cromo metálico mostraram camadas com espessuras entre  $6,5$  e  $7,8\mu\text{m}$  e dureza média 2,5 vezes à dureza do substrato.

**Palavras-chave:** cromização em caixa; micro-ondas; aquecimento híbrido por micro-ondas.

# PACK CHROMIZING OF AISI M2 TOOL STEEL USING MICROWAVE HYBRID HEATING

## ABSTRACT

Tool steels have a vast field of application in the metal-mechanic industry, linked to the manufacture of machining tools, dies for deep drawing, among others applications. To improve the life of these tools hardened coatings can be applied on their surface, including formation of chromium-rich hard coating through electrochemical treatments that industrially use hexavalent chromium - a highly polluting and carcinogenic substance. Pack chromizing is a surface treatment carried out at high temperatures and has the advantage of using metallic chromium, which makes the processing cleaner and more sustainable. In the present work, AISI M2 tool steel samples were pack chromizing using a mixture composed by metallic chromium or iron-chromium powder, an activator ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) and an inert compound ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). For the thermochemical treatment, an apparatus was built that allowed the use of the microwave hybrid heating (MHH), when temperature equal to or greater than  $1000^\circ\text{C}$  were maintained for 1 hour. Coatings were examined by optical (OM) and scanning electron (SEM) microscopy, in addition to energy dispersive electron spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness analyses. The results showed that outer regions of the coatings are predominantly composed by hard chromium carbonitrides. The source of chromium used in pack chromizing has showed to affect the formed coatings, with samples prepared with iron-chromium powder presenting more uniform thickness and higher hardness than those prepared with metallic chromium powder. Coatings formed using iron-chromium have attained thicknesses between  $5.4$  and  $6.9\mu\text{m}$  and hardness 3.5 times higher than the substrate, while samples prepared with metallic chromium have presented hardened coatings with  $6.5$  to  $7.8\mu\text{m}$  thicknesses and hardness 2.5 times superior of the substrate.

**Keywords:** pack chromizing; microwave; microwave hybrid heating.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	- Desenvolvimentos no campo de processamento de materiais por microondas em ordem cronológica .....	16
<b>Figura 2</b>	- Técnicas de processamento de microondas desenvolvidas para materiais à base de metal .....	17
<b>Figura 3</b>	- Variação do campo eletromagnético nos eixos através da direção de propagação.....	24
<b>Figura 4</b>	- Espectro eletromagnético.....	24
<b>Figura 5</b>	- Esquema de geração das micro-ondas em um forno de micro-ondas .....	25
<b>Figura 6</b>	- Aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas.....	26
<b>Figura 7</b>	- Tipos de interação das micro-ondas com os materiais e suas características.....	29
<b>Figura 8</b>	- Representação esquemática da técnica de aquecimento híbrido por micro-ondas.....	32
<b>Figura 9</b>	- Fluxograma das etapas do projeto.....	36
<b>Figura 10</b>	- Configuração da placa para o mapeamento do espalhamento das ondas eletromagnéticas na cavidade do forno de micro-ondas .....	39
<b>Figura 11</b>	- Representação esquemática das posições das amostras na cavidade do forno de micro-ondas .....	40
<b>Figura 12</b>	- Representação esquemática do mufla (a) e anel de SiC envolto em manta térmica (b) .....	41
<b>Figura 13</b>	- Condições do tratamento de Cromização em caixa do aço AISI M2 .....	42
<b>Figura 14</b>	- Imagens do tubete e susceptor de carvão .....	43
<b>Figura 15</b>	- Posicionamento do mufla dentro do forno de micro-ondas.....	44
<b>Figura 16</b>	- Registrador de temperatura utilizado nos testes.....	44
<b>Figura 17</b>	- Posicionamento das amostras no cadinho (a) e “tampa” de carvão (b).....	45
<b>Figura 18</b>	- Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO LS15 .....	47
<b>Figura 19</b>	- Difrátômetro Rigaku modelo Ultima IV.....	47

<b>Figura 20</b>	- Sobreposição de uma micrografia da amostra SCT com a seleção da camada e o resultado da limiarização/threshold para as medidas da espessura da camada.....	48
<b>Figura 21</b>	- Microdurômetro Shimadzu modelo HMV.....	49
<b>Figura 22</b>	- Micrografias ópticas indicando com setas as indentações em (a) amostra SCT e (b) amostra CT-FeCr1b.....	49
<b>Figura 23</b>	- Mapeamento da irradiação eletromagnética (campo elétrico) na cavidade do forno.....	51
<b>Figura 24</b>	- Gráfico da potência absorvida pela carga em diferentes posições e níveis na cavidade.....	52
<b>Figura 25</b>	- Macrografias da superfície da amostra SCT, obtidas com estereomicroscópio e sem ataque químico.....	54
<b>Figura 26</b>	- Micrografias ópticas da seção transversal da amostra SCT cromizada por 30 minutos sem controle de temperatura, após ataque com Nital 2%.....	55
<b>Figura 27</b>	- Micrografias MEV da seção transversal da amostra SCT cromizada por 30 minutos sem controle de temperatura, após ataque com Nital 2%.....	57
<b>Figura 28</b>	- Mapeamento EDS da seção transversal da amostra SCT e respectivos mapas de concentração por elemento químico.....	58
<b>Figura 29</b>	- Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra SCT e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.....	59
<b>Figura 30</b>	- Difração de raios-X da amostra SCT, com fases no detalhe.....	60
<b>Figura 31</b>	- Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-Cr1 cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	61
<b>Figura 32</b>	- Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-Cr1 cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	63
<b>Figura 33</b>	- Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-Cr1 e respectivos mapas de concentração por elemento químico.....	64
<b>Figura 34</b>	- Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-Cr1 e imagem MEV da seção transversal	

	indicando o local da varredura em linha.....	64
<b>Figura 35</b>	- Difração de raios-X da amostra CT-Cr1, com fase $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$ no detalhe.....	65
<b>Figura 36</b>	- Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-Cr2a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	66
<b>Figura 37</b>	- Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-Cr2a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	68
<b>Figura 38</b>	- Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-Cr2a e respectivos mapas de concentração por elemento químico.....	68
<b>Figura 39</b>	- Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-Cr2a e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.....	69
<b>Figura 40</b>	- Difração de raios-X da amostra CT-Cr2a, com fase $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$ no detalhe.....	70
<b>Figura 41</b>	- Imagens da amostra CT-Cr2b obtidas pelo (a) estereomicroscópio e (b) Microscópio óptico.....	71
<b>Figura 42</b>	- Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-FeCr1a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	72
<b>Figura 43</b>	- Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-FeCr1a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	73
<b>Figura 44</b>	- Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1a e respectivos mapas de concentração por elemento químico.....	74
<b>Figura 45</b>	- Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1a e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha .....	75
<b>Figura 46</b>	- Difração de raios-X da amostra CT-FeCr1a, com fases no detalhe.....	76
<b>Figura 47</b>	- Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-FeCr1b cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	77

<b>Figura 48</b>	- Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-FeCr1b cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	78
<b>Figura 49</b>	- Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1b e respectivos mapas de concentração por elemento químico.....	79
<b>Figura 50</b>	- Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1b e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.....	80
<b>Figura 51</b>	- Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-FeCr1c cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2% .....	81
<b>Figura 52</b>	- Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-FeCr1c cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.....	82
<b>Figura 53</b>	- Aquecimento híbrido das amostras cromizadas em forno de micro-ondas.....	83
<b>Figura 54</b>	- Variação do tamanho de grão médio do substrato das amostras cromizadas.....	84
<b>Figura 55</b>	- Análise comparativa dos difratogramas de raios-X com resultados extraídos da literatura.....	85
<b>Figura 56</b>	- Variações da espessura da camada nas amostras cromizadas.	86
<b>Figura 57</b>	- Variação de microdurezas Vickers nas amostras cromizadas....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	- Características de alguns tratamentos superficiais por difusão..	21
<b>Tabela 2</b>	- Susceptores e suas respectivas profundidades de penetração.	34
<b>Tabela 3</b>	- Composição química em %massa do aço AISI M2.....	37
<b>Tabela 4</b>	- Composição dos pós para a cromização em caixa.....	38
<b>Tabela 5</b>	- Microdureza Vickers do aço como recebido ST e em diferentes regiões da amostra SCT.....	56
<b>Tabela 6</b>	- Microdureza Vickers da amostra CT-Cr1.....	62
<b>Tabela 7</b>	- Microdureza Vickers da amostra CT-Cr2a.....	67
<b>Tabela 8</b>	- Microdureza Vickers da amostra CT-FeCr1a.....	72
<b>Tabela 9</b>	- Microdureza Vickers da amostra CT-FeCr1b.....	77
<b>Tabela 10</b>	- Microdureza Vickers da amostra CT-FeCr1c.....	81

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	OBJETIVO GERAL .....	18
1.1.1	Objetivos Específicos .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	19
2.1	DIFUSÃO ATÔMICA .....	19
2.2	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS .....	20
2.3	CROMIZAÇÃO EM CAIXA ( <i>PACK CHROMIZING</i> ) .....	21
2.4	MICRO-ONDAS .....	23
2.5	AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS .....	26
2.6	AQUECIMENTO HÍBRIDO POR MICRO-ONDAS .....	31
2.7	FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA NO AQUECIMENTO DE MATERIAL METÁLICO POR MICRO-ONDAS .....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
3.1	DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL .....	36
3.2	MATERIAIS .....	36
3.2.1	Aço AISI M2 .....	36
3.2.2	Cromo metálico .....	37
3.2.3	Fe-Cr baixo carbono em pó.....	37
3.2.4	Óxido de alumínio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
3.2.5	Cloreto de amônio, NH <sub>4</sub> Cl .....	38
3.2.6	Mistura de pós para a cromização em caixa .....	38
3.3	MAPEAMENTO DA IRRADIAÇÃO NA CAVIDADE DO FORNO .....	39
3.4	MAPEAMENTO DA POTÊNCIA ABSORVIDA.....	40
3.5	AQUECIMENTO HÍBRIDO POR MICRO-ONDAS.....	41
3.6	CROMIZAÇÃO EM CAIXA.....	42
3.6.1	Cromização em caixa da amostra SCT .....	42
3.6.2	Cromização em caixa das amostras preparadas com cromo metálico.	44
3.6.3	Cromização em caixa das amostras preparadas com Fe-Cr .....	45
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	46

3.8	MEDIDAS DA ESPESSURA DAS CAMADAS.....	48
3.9	ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS.....	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
4.1	MAPEAMENTO DA IRRADIAÇÃO NA CAVIDADE DO FORNO .....	51
4.2	DETERMINAÇÃO DA POTÊNCIA ABSORVIDA .....	52
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS CROMIZADAS .....	54
4.3.1	Camada da Amostra SCT.....	54
4.3.2	Camada da Amostra CT-Cr1 .....	61
4.3.3	Camada das Amostras CT-Cr2a e CT-Cr2b .....	66
4.3.4	Camada da Amostra CT-FeCr1a.....	71
4.3.5	Camada da Amostra CT-FeCr1b.....	76
4.3.6	Camada da Amostra CT-FeCr1c.....	80
4.4	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS TESTES REALIZADOS .....	82
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>90</b>

## 1. INTRODUÇÃO

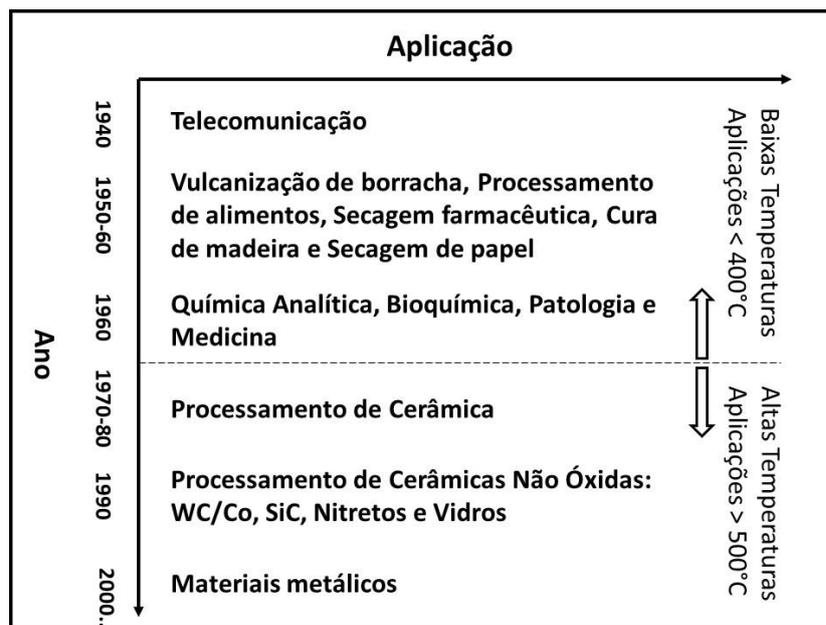
Desde a antiguidade as ferramentas são utilizadas pelo homem para realizar os mais diversos tipos de atividades e sempre estiveram em constante evolução. Nos dias de hoje não é diferente, devido ao constante avanço da tecnologia e buscas por ferramentas cada vez mais resistentes e precisas para tarefas específicas. Os aços ferramenta são um dos importantes tipos de material utilizados na produção dessas ferramentas. Segundo a norma AISI (*American Iron and Steel Institute*), esses aços são classificados considerando a composição química, as características de utilização e o tipo de tratamento térmico. O aço ferramenta AISI M2 pertence ao grupo dos aços rápidos, que possuem como característica elevada capacidade de resistir a ação do calor, permitindo o emprego de grandes velocidades em operações de usinagem, sendo a principal classe de aços usados em ferramentas de corte devido à alta dureza e pela capacidade de operar em condições que elevam excessivamente a temperatura da ferramenta.

Os aços ferramenta possuem um vasto campo de aplicação, que inclui a confecção de ferramentas de usinagem, matrizes para estampagem profundas, entre outras. Para aumentar a vida útil dessas ferramentas podem ser aplicados revestimentos endurecidos, entre eles a formação de revestimento rico em cromo por meio de tratamentos eletroquímicos que industrialmente usam o cromo hexavalente. No entanto, o cromo hexavalente é classificado como cancerígeno em todos os regulamentos ambientais além de ser altamente poluente, portanto, está cada vez mais sendo restringida à sua aplicação e exposição dos trabalhadores a esses compostos. Um revestimento rico em cromo pode ser obtido através da técnica de cromização em caixa, que é um tratamento realizado em altas temperaturas, mas que tem a vantagem de usar cromo metálico que torna o processo mais limpo e sustentável.

A capacidade de aquecimento do micro-ondas é uma descoberta significativa na história da pesquisa científica (LOHARKAR; INGLE; JHAVAR, 2019). O Magnetron, dispositivo capaz de emitir as micro-ondas, foi criado em 1940 por John Turton Randall e Harry Boot. Essa tecnologia revolucionou os radares durante a 2ª Guerra Mundial. Cinco anos mais tarde, Percy Spencer acidentalmente descobriu a capacidade de aquecimento através das micro-ondas. (GUPTA; LEONG, 2007). Por volta de 1950-1960 o uso para aquecimento foi estabelecido, sendo usado para

diversas aplicações, como processamento de alimentos, secagem de madeira, gerenciamento de resíduos, reações químicas aprimoradas, vulcanização de borracha (SINGH; GUPTA; JAIN, 2015). A Figura 1 mostra os desenvolvimentos no campo de processamento de materiais por microondas em ordem cronológica.

Figura 1 – Desenvolvimentos no campo de processamento de materiais por microondas em ordem cronológica.



Fonte: adaptado de Singh, Gupta e Jain (2015).

Por muito tempo a ideia de que metais não poderiam ser usados em micro-ondas limitou seu uso, portanto, as metodologias de aquecimento por micro-ondas de metais ainda estão em estágios preliminares de desenvolvimento, estando principalmente limitado a experimentos de laboratório. (LOHARKAR; INGLE; JHAVAR, 2019). Os trabalhos de pesquisas teóricas e experimentais foram inicialmente relatados principalmente para pós metálicos (1999 – 2005) e a partir de 2006 iniciaram as aplicações em materiais metálicos em quantidades massivas juntamente com pós para aplicações como revestimento/cladeamento. Somente em 2012 começaram surgir pesquisas com materiais metálicos em quantidades massivas (*bulk*) em processos como perfuração e fundição, como mostra a Figura 2.

No aquecimento por micro-ondas, diferentemente do aquecimento convencional, o aquecimento ocorre a nível molecular, decorrente da interação do campo eletromagnético com os átomos do material, sendo independente da

transferência de calor através da superfície. O aquecimento por micro-ondas depende das propriedades elétricas e dielétricas do material, que pode tornar esse material transparente, absorvedor ou refletor das micro-ondas. Os metais se caracterizam por refletirem as ondas eletromagnéticas e possuírem baixa profundidade de penetração das micro-ondas na superfície. Para o aquecimento de quantidades massivas de material metálico por micro-ondas é utilizado a técnica do aquecimento híbrido por micro-ondas (*Microwave Hybrid Heating – MHH*) (BHATTACHARYA; BASAK, 2016). Nesta técnica são utilizados susceptores, que são materiais que absorvem facilmente a energia das micro-ondas, convertendo-a em calor e que é transferida inicialmente para a carga pelos mecanismos de transferência (radiação, condução e convecção).

Figura 2 – Técnicas de processamento de microondas desenvolvidas para materiais à base de metal.

2013 - fundição	Metal ( <i>bulk</i> )	<b>Processamento de quantidades massivas/chapa (<i>bulk/sheet</i>) de metais</b>
2012 - Perfuração	Metal ( <i>sheet</i> )	
2009 – União de materiais	Similar e dissimilar	<b>Processamento de Metal em quantidade Massiva (<i>bulk</i>) – Metal em pó</b>
2008 - Revestimento	Revestimento cerâmico e metálico em metal ( <i>bulk</i> )	
2006 Fusão e Brasagem	Aquecimento, fusão e solidificação de metal ( <i>bulk</i> ) em cadinhos SiC	
	Brasagem de metais de baixo ponto de fusão	
2005 Cladeamento	Cladeamento com material brasado	<b>Processamento de pós metálicos</b>
1999 Sinterização	Sinterização completa de pós metálicos	

Fonte: adaptado de Mishra e Sharma, 2016a.

Neste trabalho foi possível a produção de um revestimento rico em cromo em um aço ferramenta através da técnica da cromização em caixa usando a irradiação por micro-ondas como fonte de aquecimento. O uso de uma tecnologia barata que envolve um forno de micro-ondas doméstico e materiais de fácil acesso e baixo custo para serem usados como susceptores, aliada ao uso de tecnologias mais ecológicas no campo da fabricação, torna o aquecimento por micro-ondas uma alternativa eficaz aos processos convencionais de aquecimento.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Diante do exposto anteriormente, o principal objetivo deste trabalho é a aplicação de uma técnica de aquecimento não convencional para a produção de um revestimento endurecido rico em cromo em um aço ferramenta, por meio da cromização em caixa usando um forno de micro-ondas doméstico como fonte de aquecimento.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Analisar a estrutura e natureza química da camada cromizada;
- Avaliar a dureza da camada cromizada;
- Comparar os resultados obtidos com os processos de cromização em caixa convencionais.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 DIFUSÃO ATÔMICA

O processo de cromização em caixa (*pack chromizing*) ocorre por meio do mecanismo de difusão em estado sólido, onde ocorre o transporte de matéria por movimento atômico, portanto, uma breve discussão sobre a difusão será descrita nesse capítulo. A difusão é o processo em que átomos ou moléculas se movimentam em um meio, seja este sólido, líquido ou gasoso decorrente da agitação térmica do material. Na presença de um gradiente de composição química, este processo ocorre sempre de forma espontânea visando à redução da energia livre de um sistema, equalizando a composição.

A difusão em um sólido envolve o movimento dos átomos de uma posição para outra dentro da estrutura cristalina. Para que esse movimento ocorra é necessário que haja uma posição adjacente vazia na rede cristalina, além de que o átomo deve ter energia suficiente (energia vibracional) para quebrar suas ligações atômicas e causar uma distorção da rede durante seu deslocamento. Quando os átomos de um metal se difundem para o interior de outro metal, denomina-se difusão de impurezas (ou interdifusão). Quando os átomos que estão mudando de posição são do mesmo elemento, denomina-se autodifusão.

Nos metais, a difusão pode ocorrer principalmente por dois mecanismos: a difusão substitucional ou intersticial. Na difusão substitucional, o átomo se movimenta de sua posição normal para uma posição adjacente vaga na rede cristalina, sendo sua extensão dependente da quantidade desses defeitos que estejam presentes no metal. No caso da difusão intersticial, o átomo migra de uma posição intersticial para outra intersticial vizinha que esteja vazia. Para isso, os átomos devem possuir tamanhos suficientemente pequenos para se encaixarem nessas posições, como exemplo temos o carbono, nitrogênio e oxigênio. O tamanho dos átomos determina o mecanismo de difusão, sendo que na difusão substitucional o átomo a ser difundido possui tamanho próximo do átomo a ser substituído na rede cristalina e na difusão intersticial, o átomo de impureza deve ser pequeno o suficiente para conseguir entrar na posição intersticial.

Na maioria das ligas metálicas, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente que a difusão substitucional. Isso se deve ao fato de que os átomos

intersticiais são menores e, portanto, possuem maior mobilidade e por existirem mais posições intersticiais do que vacâncias.

O coeficiente de difusão,  $D$ , é uma constante que é função da difusão das espécies e da temperatura. A magnitude de  $D$  é indicativa da taxa na qual os átomos se difundem. A temperatura, composição química do aço e o gradiente de concentração da espécie em difusão influenciam o coeficiente de difusão. Os gradientes de concentração dependem da cinética da superfície e das reações do processo. Como pode ser observado na Eq. (1) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012) a temperatura exerce uma influência das mais profundas sobre os coeficientes de difusão e conseqüentemente nas taxas de difusão, sendo que o coeficiente de difusão aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (1)$$

Onde,

$D$  = coeficiente de difusão ( $m^2/s$ )

$D_0$  = constante pré exponencial independente da temperatura ( $m^2/s$ )

$Q_d$  = energia de ativação para a difusão ( $J/mol$  ou  $eV/átomo$ )

$R$  = constante dos gases ( $8,314 J/mol.K$ )

$T$  = temperatura absoluta (K)

## 2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

A superfície de um material é a região de contato do material com o ambiente de trabalho, constituindo-se na zona de maiores solicitações mecânicas e/ou físicas. Frequentemente utiliza-se de tratamentos termoquímicos para a produção de revestimentos com características superiores às do substrato, como maior resistência ao desgaste, a corrosão e elevada durabilidade dos materiais, dependendo do revestimento produzido. Os tratamentos termoquímicos visam promover o endurecimento da superfície do material através do enriquecimento de elementos por difusão atômica. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de características de alguns tratamentos de superfície por difusão.

As características das camadas de difusão resultantes dependem do elemento ou elementos a serem difundidos, da composição do substrato, da temperatura e do processo empregado. Os tratamentos termoquímicos podem ser

realizados por diversos processos industriais, como a cementação, nitretação, boretção, aluminização e a cromização. Os processos podem ser realizados por via sólida, líquida, gasosa ou plasma (iônica).

Tabela 1 – Características de alguns tratamentos superficiais por difusão.

Processo	Temperatura típica (°C)	Espessura da camada típica	Dureza típica, HRC	Substrato típico
Cementação em caixa	815–1090	125 µm–1,5 mm	50 - 63	aço baixo carbono, liga de aço de baixo carbono
Nitretação em banho de sal	510–565	2,5 µm–0,75 mm	50–70	a maioria dos metais ferrosos, incluindo ferros fundidos
Carbonitretação a gás	760–870	75 µm–0,75 mm	50–65	aços de baixo carbono, liga de aço de baixo carbono, aços inoxidáveis
Aluminização em caixa	870–980	25 µm–1 mm	< 20	aço baixo carbono
Siliconização por CVD	925–1040	25 µm–1 mm	30–50	aço baixo carbono
Cromização por CVD	980–1090	25–50 µm	aço de baixo C < 30 aço de alto C 50-60	aços de baixo e alto carbono

Fonte: adaptado de Arai e Harper, 1991.

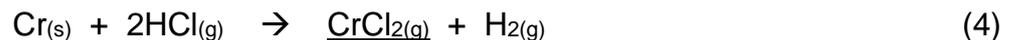
### 2.3 CROMIZAÇÃO EM CAIXA (*PACK CHROMIZING*)

Os primeiros processos de cromização por pó foram desenvolvidos por Kelley, por volta de 1920, e eram semelhantes à cementação, porém utilizando uma temperatura mais elevada, de até 1300°C. Como resultado da temperatura excessivamente alta, com aços carbono ocorria uma rápida deterioração do meio de cromização e o crescimento excessivo de grãos era observado nesses aços. (CASTLE; GABE, 1999).

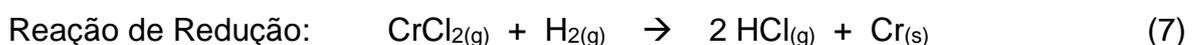
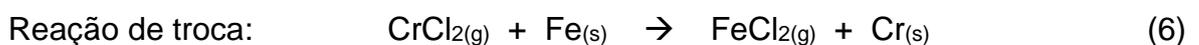
A formação de um revestimento rico em cromo pela técnica da cromização em caixa é consequência do processo de difusão desse elemento da superfície para o interior do material. O processo consiste em envolver a peça a ser revestida em uma mistura de pós e acondicioná-los em um recipiente vedado, formando uma “caixa”. A mistura de pós é composta por uma fonte do elemento metálico a ser difundido (nesse caso o Cr metálico ou um composto de cromo), um ativador

(geralmente um composto halogenado) e um composto inerte à temperatura do tratamento (geralmente a alumina) que previne a sinterização dos pós da mistura na peça a ser tratada. A caixa é tratada em fornos ao ar ou com atmosfera de gás inerte e em temperaturas variando de 850 a 1100°C, por tempos pré-estabelecidos, geralmente necessitando de várias horas.

O processo inicia-se com a decomposição do ativador, gerando gases que reagem com a fonte de cromo, formando um composto gasoso que difunde via gasosa até a superfície do substrato onde é depositado. No processo utilizando como ativador o cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que é o composto utilizado nesse trabalho, as reações que ocorrem são listadas nas Eq. (2-5) (MEIER *et al.*, 1989). Primeiramente ocorre a decomposição do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em amônia,  $\text{NH}_3$ , e ácido clorídrico,  $\text{HCl}$  (2). A amônia também se decompõe formando os gases hidrogênio,  $\text{H}_2$ , e nitrogênio,  $\text{N}_2$  (3). Parte do  $\text{HCl}$  formado reage com o  $\text{Cr}$  em pó presente no recipiente (pack), formando várias espécies de vapor de cloreto de  $\text{Cr}$ , que inclui  $\text{CrCl}$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ , que são responsáveis pelo transporte dos vapores do recipiente (pack) para a superfície do substrato (4). O  $\text{HCl}$  também sofre dissociação formando  $\text{Cl}_2$  e  $\text{H}_2$  (5).



A deposição do cromo na superfície do substrato pode ocorrer por meio de uma reação de troca com o  $\text{Fe}$  do substrato ou por intermédio de uma redução pelo hidrogênio, indicadas nas Eq. (6) e (7) respectivamente (MEIER *et al.*, 1989). O cloreto de cromo é o responsável pela deposição do  $\text{Cr}$  na superfície do substrato. Ele pode reagir com o  $\text{Fe}$  liberando o  $\text{Cr}$  que será depositado na superfície do substrato e o  $\text{Cr}$  também pode ser reduzido pelo hidrogênio.



O Cr depositado se difunde para o interior do substrato enquanto os gases dos produtos são transportados de volta para o recipiente (pack) e reciclam o ativador, dando continuidade ao tratamento. A reação dominante é dependente da temperatura usada no tratamento. Acima de 1200°C a reação dominante é a reação de troca e abaixo de 1000°C a reação de redução e uma reação mista ocorre nos tratamentos realizados entre essas temperaturas (MEIER *et al.*, 1989).

A presença de nitrogênio decorrente da decomposição da amônia proveniente do ativador NH<sub>4</sub>Cl, pode ocasionar a formação de nitretos de cromo na superfície da camada formada, conforme pode ser observado por diversos autores. (YANG *et al.*, 2010; DONG *et al.*, 2019).

A profundidade da difusão do cromo depende de características do processamento como o tempo, a temperatura, o teor do cromo na mistura dos pós para a cromização e da composição química do substrato (principalmente o teor de carbono no substrato) (LEE; DUH, 2004). O efeito do aumento do tempo e temperatura do processamento com o aumento da espessura da camada produzida, assim como aços com maiores teores de carbono tendem a formar camadas mais espessas foram relatados por diversos autores, devido alta reatividade do carbono com o cromo que leva a formação de carbonetos de cromo. (LEE; DUH, 2004; ALIA *et al.*, 2017).

As características dos revestimentos de cromo são altamente dependentes da temperatura do tratamento. A influência da temperatura na formação da fase e microestrutura do revestimento foi investigada por diversos autores. (HU *et al.*, 2018; ELHELALY *et al.*, 2022).

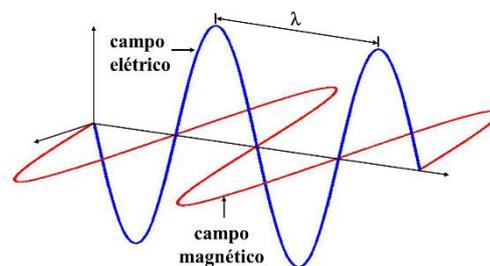
## 2.4 MICRO-ONDAS

O forno de micro-ondas foi descoberto por Percy Spencer em 1945. Basicamente ele é responsável por converter a energia elétrica em energia térmica através das ondas eletromagnéticas. Uma onda eletromagnética é composta pela oscilação em fase dos campos elétrico e magnético perpendiculares entre si e na direção de propagação como pode ser visto na Figura 3.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências que variam de 300 MHz a 300 GHz e comprimentos de onda de 1m a 1mm, respectivamente (GUPTA; LEONG, 2007), cujas aplicações foram totalmente implementadas nas

indústrias, como sinais de TV, radar, aplicações médicas, radioastronomia, forno de microondas. Para que não haja interferências com outras aplicações, os equipamentos de micro-ondas industriais e domésticos operam nas frequências de 900 MHz e 2,45 GHz, correspondendo a 33,3cm e 12,2cm comprimentos de onda, respectivamente. (EL KHALED *et al.*, 2018). A Figura 4 apresenta o espectro eletromagnético.

Figura 3 – Variação do campo eletromagnético nos eixos através da direção de propagação.



Fonte: adaptado de Gupta e Leong (2007)

Figura 4 – Espectro eletromagnético.



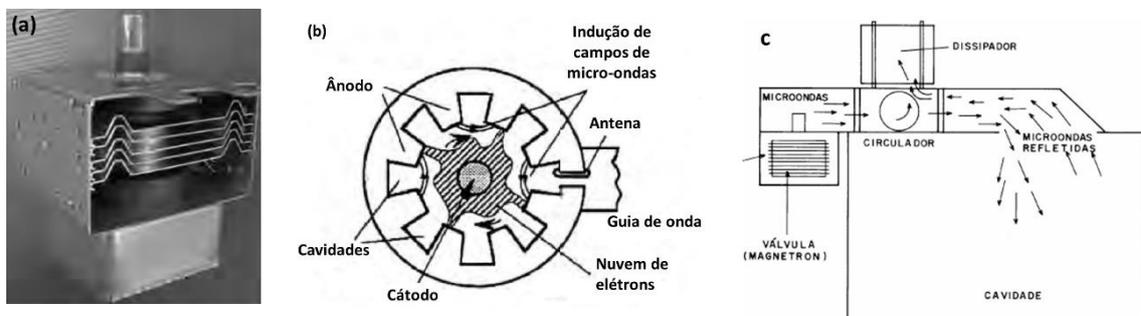
Fonte: Adaptado de El Khaled *et al.* (2018).

As micro-ondas podem ser geradas por uma variedade de dispositivos, como magnetrons, klystrons, tubos de rede elétrica, tubos de ondas progressivas e girotrons. Os klystrons são capazes de criar um controle preciso em amplitude, frequência e fase; para foco de feixe, os girotrons de saída de alta potência são dispositivos de boa qualidade; os magnetrons destinam-se a produzir campos eletromagnéticos de frequência fixa. Atualmente, os magnetrons são os dispositivos usados na maioria dos fornos de micro-ondas domésticos e industriais devido a disponibilidade a um preço muito econômico. (SAHOTA; BANSAL; KUMAR, 2021)

A fonte mais usada para geração de micro-ondas nos fornos de micro-ondas doméstico é o magnetron devido a sua alta eficiência, confiável e disponível a um custo menor se comparado a outras fontes. (CHANDRASEKARAN; RAMANATHAN; BASAK, 2011).

Um esquema da geração das micro-ondas está apresentado na Figura 5. O magnetron (Figura 5a) é um dispositivo que converte a energia elétrica em micro-ondas. No magnetron, os elétrons emitidos pelo cátodo aquecido são feitos para girar circularmente no espaço coaxial entre o cátodo e o ânodo sob a influência de um campo magnético axial. Na presença de um campo eletromagnético, tensões alternadas positivas e negativas são geradas no ânodo e os elétrons emitidos do cátodo podem ser acelerados ou desacelerados. O agrupamento de elétrons ocorre devido a presença de regiões de aceleração e desaceleração de campos, formando a nuvem de elétrons conforme indicado na Figura 5b. (GUPTA; LEONG, 2007). Posteriormente, conforme indicado na Figura 5c, ocorrerá a emissão de ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o ânodo. As ondas produzidas serão guiadas por um guia de onda até a cavidade do forno de micro-ondas. As paredes metálicas do forno absorvem muito pouco da energia. A maior parte é refletida e dissipada em um dispositivo (*dummy load*), que evita que as micro-ondas danifiquem o magnetron. A potência do magnetron utilizado em um forno de micro-ondas doméstico varia de 0,3 a 3 kW e para magnetron de alta potência varia de 25 a 100kW.

Figura 5 – Esquema de geração das micro-ondas em um forno de micro-ondas. (a) magnetron; (b) vista esquemática em corte transversal do magnetron; (c) esquema da transmissão e espalhamento das micro-ondas na carcaça do forno.

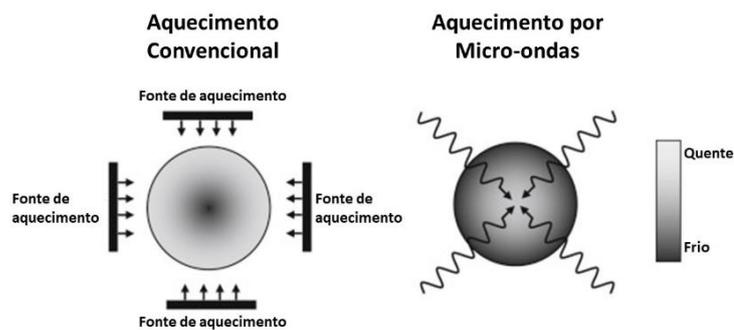


Fonte: (a,b) adaptado de Gupta e Leong (2007). (c) Barbosa *et al.* (2001)

## 2.5 AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS

O aquecimento por micro-ondas ocorre a nível molecular, a geração de calor é decorrente da interação do campo eletromagnético com os átomos do material, com isso a geração do calor é independente da transferência de calor através da superfície, ocorre de maneira inversa ao aquecimento convencional. No aquecimento convencional, o calor é transferido para o material por condução e convecção, ou seja, o material aquece da superfície para dentro. Uma representação do aquecimento por micro-ondas e aquecimento convencional é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas.



Fonte: adaptado de Bhattacharya e Basak (2016).

O aquecimento por micro-ondas é causado pela conversão de energia eletromagnética em energia térmica e a eficiência da conversão depende das propriedades dielétricas e magnéticas do material, uma vez que os componentes do campo elétrico e magnético interagem com o material durante a irradiação (MISHRA; SHARMA, 2016b). O aquecimento por micro-ondas é frequentemente conhecido como aquecimento dielétrico. O aquecimento dielétrico refere-se ao aquecimento pelo componente do campo elétrico e, na faixa de frequência de micro-ondas, o aquecimento dielétrico é efetuado por meio de dois mecanismos primários, polarização dipolar e condução iônica. (SUN; WANG; YUE, 2016). Comparado com o aquecimento do campo elétrico, não há muitos trabalhos que atribuem o efeito de aquecimento por micro-ondas ao componente do campo magnético. Até descobertas recentes, mecanismos de múltiplas perdas contribuem para o aquecimento através do campo magnético das micro-ondas; dentro os quais podemos citar as perdas de

correntes parasitas (corrente de *Focault* ou ainda *Eddy currents*), perda de histerese e perdas residuais (EL KHALED *et al.*, 2018).

As propriedades que descrevem a resposta de um material a um campo elétrico são a permissividade ou constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e o fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ). A permissividade determina a capacidade de um material de armazenar energia elétrica e a perda dielétrica determina a capacidade do material de converter a energia elétrica em calor. Considerando vários mecanismos de polarização (dipolar, interfacial, iônico e eletrônico), as propriedades dielétricas efetivas podem ser escritas como segue nas Eq. (8) e (9): (BHATTACHARYA; BASAK, 2016)

$$\epsilon' = \epsilon'_{dipolar} + \epsilon'_{interfacial} + \epsilon'_{iônica} + \epsilon'_{eletrônica} \quad (8)$$

$$\epsilon'' = \underbrace{\epsilon''_{dipolar} + \epsilon''_{interfacial} + \epsilon''_{iônica} + \epsilon''_{eletrônica}}_{\text{Perda de polarização}} + \underbrace{\frac{\sigma}{2\pi f}}_{\text{Perda por condução}} \quad (9)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade do material e  $f$  é a frequência da radiação.

O aquecimento por micro-ondas ocorre principalmente por meio da perda de polarização para os isolantes dielétricos sem cargas livres, como alumina, zircônia, quartzo etc. (baixos valores de condutividade), e a perda de condução é o principal contribuinte para o aquecimento de materiais altamente condutores, como metais, sob o campo elétrico do micro-ondas.

Da mesma maneira, as propriedades que medem a resposta do material a um campo magnético são a permeabilidade ( $\mu'$ ) e o fator de perda magnética ( $\mu''$ ). A permeabilidade determina a capacidade de um material armazenar energia magnética, enquanto a perda magnética determina a capacidade de um material em converter a energia magnética em calor. (GUPTA; LEONG, 2007). A permeabilidade magnética efetiva é composta pelas três perdas indicadas na Eq.(10): (EL KHALED *et al.*, 2018)

$$\mu''_{eff} = \mu''_{histerese} + \mu''_{corrente Eddy} + \mu''_{residual} \quad (10)$$

Sob a influência do campo magnético alternado, o aquecimento de materiais ferromagnéticos ocorre principalmente através das perdas de histerese. Para alguns materiais magnéticos e óxidos metálicos de ferritas, a perda residual pode passar a

contribuir no aquecimento. O aquecimento de materiais magnéticos condutores seletivos, como ferritas, é devido a perdas ajustadas das três perdas. A alta condutividade dos metais também resulta no aquecimento deles sob o campo magnético alternado de micro-ondas devido à significativa perda de corrente parasita.

As propriedades dielétricas e magnéticas dos materiais são geralmente relatadas com seus valores relativos em relação a permissividade e permeabilidade do vácuo ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  Farad/m e  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Henry/m respectivamente), conforme Eq. (11): (BHATTACHARYA; BASAK, 2016)

$$\epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}, \quad \epsilon''_r = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0}, \quad \mu'_r = \frac{\mu'}{\mu_0}, \quad \mu''_r = \frac{\mu''}{\mu_0} \quad (11)$$

A tangente de perdas representa a eficiência do material para converter energia absorvida em calor e é usada comumente para descrever a resposta dielétrica, indicada na Eq. (12): (GUPTA; LEONG, 2007).

$$\tan \delta_e = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (12)$$

O ângulo  $\delta$  é a diferença de fase entre o campo elétrico oscilante e a polarização do material. As propriedades dielétricas de um material dependem da temperatura, frequência, pureza, estado químico e processo de fabricação.

Da mesma forma, a tangente de perdas para um campo magnético pode ser descrita como indica a Eq. (13): (GUPTA; LEONG, 2007).

$$\tan \delta_m = \frac{\mu''_r}{\mu'_r} \quad (13)$$

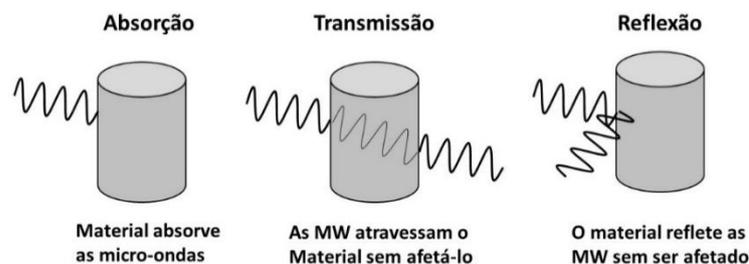
Baseado nas características de absorção da energia de micro-ondas, os materiais podem ser classificados como materiais transparentes, absorventes ou materiais refletores, ilustradas na Figura 7. (MISHRA; SHARMA, 2016b; BHATTACHARYA; BASAK, 2016).

- Os materiais transparentes ( $\tan \delta_e < 0,01$ ) possuem profundidade de penetração extremamente grande que permite a passagem das micro-ondas sem que haja absorção da energia das micro-ondas. Exemplo desse tipo de material são a alumina, quartzo, Teflon e vidro.
- Os materiais absorventes ( $\tan \delta_e > 0,1$ ) possuem profundidade de penetração da ordem de centímetros e absorvem facilmente as

energias das micro-ondas e as convertem em calor. Como exemplo pode-se citar o SiC, carbono e água.

- Materiais refletores são materiais condutores nos quais as micro-ondas são refletidas sem ou com absorção de energia desprezível. Possuem profundidade de penetração extremamente pequena, na ordem de micrômetros. Os metais são exemplos desse tipo de material.

Figura 7 - Tipos de interação das micro-ondas com os materiais e suas características.



Fonte: adaptado de Gupta e Leng (2007).

A profundidade de penetração das micro-ondas dentro de um material,  $D_p$ , representa a profundidade dentro do material onde a potência da onda atinge 36,8% do valor da superfície (AMINI; LATIFI; GHAOUKI, 2021). O conhecimento da profundidade de penetração de um material é importante pois se o valor de  $D_p$  for menor que sua espessura, o aquecimento por microondas ocorrerá apenas na superfície.

A maioria dos materiais que estão sendo processados por microondas (como cerâmica, minerais, polímeros, vidros, plásticos etc.) pertencem a  $\tan\delta_m \rightarrow 0$ , ou seja, interagem somente com o campo elétrico e a caracterização da profundidade de penetração pode ser feita conforme Eq. (14): (BHATTACHARYA; BASAK, 2016)

$$d_p = \frac{c}{\sqrt{2}\pi f \sqrt{\epsilon'_r \mu'_r}} \left[ \sqrt{1 + \tan^2 \delta_e} - 1 \right]^{-1/2} \quad (14)$$

Onde  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0} = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  é a velocidade da luz,  $f$  é a frequência da radiação e  $\mu'_r = 1$  (materiais paramagnéticos e diamagnéticos).

A profundidade de penetração do campo magnético para um condutor, como os metais, pode ser expressa conforme Eq. (15):

$$d_p = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_0 \mu_r' \sigma}} = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu_r'}} \quad (15)$$

Que foi obtida da Eq. (14) com base nos valores de alta condutividade de metais correspondentes a  $\tan \delta_e \gg 1$  e  $\epsilon_r'' = \sigma / 2\pi f \epsilon_0$  onde  $\sigma$  e  $\rho$  referem-se à condutividade e resistividade do material, respectivamente.

Mesmo que a perda dielétrica de uma substância seja bastante alta, a eficiência de aquecimento para uma amostra de tamanho grande às vezes é baixa. Isso pode ser causado pelo baixo valor de  $D_p$  do material aquecido. Outro ponto importante é que as propriedades dielétricas são altamente afetadas pela temperatura, aumentam com o aumento da temperatura, afetando diretamente  $D_p$  do material. Com isso o comportamento do material durante o aquecimento por micro-ondas pode ser alterado com o aumento da temperatura, por exemplo, um material que é transparente às micro-ondas a temperatura ambiente pode passar a acoplar eficientemente as micro-ondas a uma temperatura elevada.

Em geral os materiais metálicos não acoplam às micro-ondas em temperatura ambiente, refletindo as ondas incidentes, permitindo somente a penetração na superfície (na ordem de micrômetros). Esse fato ocorre somente em quantidades massivas do metal, pois a profundidade de penetração aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Quando pós ou partículas metálicas possuem dimensões equivalentes à  $D_p$ , a área superficial é alta o suficiente para que seja possível que ocorra o aquecimento volumétrico quando submetidos às micro-ondas. Adicionalmente, os metais passam a acoplar bem às micro-ondas acima da sua temperatura crítica.

A temperatura crítica, é a temperatura em que o acoplamento direto das micro-ondas com os metais em quantidades massivas ocorre, ou seja, a temperatura em que se inicia o aquecimento uniforme do material em nível molecular, levando a um perfil inverso de aquecimento com gradiente térmico reduzido. Contudo, a temperatura na qual as micro-ondas são absorvidas pelo material metálico não é conhecida. Lingappa, Srinath e Amarendra (2017) conduziram experimentos sobre aquecimento híbrido por micro-ondas de quantidades massivas de alguns metais não ferrosos (estanho, zinco, alumínio e latão) que sugerem que a temperatura crítica de uma quantidade massiva de metal é quase metade da sua temperatura de fusão.

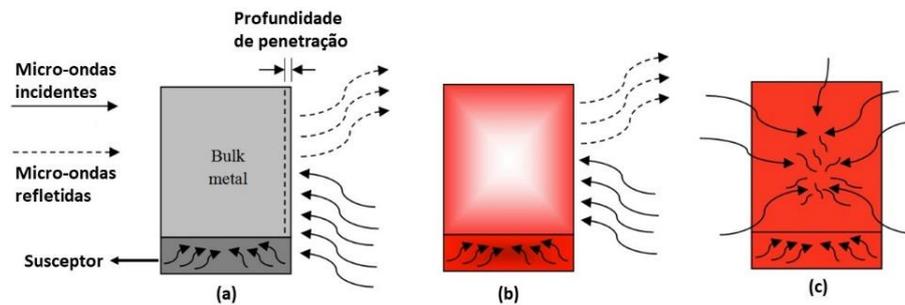
## 2.6 AQUECIMENTO HÍBRIDO POR MICRO-ONDAS

O aquecimento direto de materiais metálicos em quantidades massivas não é possível por micro-ondas pois os metais não acoplam com a energia das micro-ondas em temperatura ambiente, eles refletem as ondas incidentes, permitindo apenas uma penetração superficial da ordem de micrometros. O campo eletromagnético das micro-ondas altera a distribuição das cargas positivas e negativas do metal, podendo ocorrer o fenômeno da faísca elétrica ou arco elétrico, conhecidos como descarga elétrica, quando o metal com arestas vivas, pontas ou irregularidades são submetidos a essa radiação.

Quando um material condutor é submetido a um campo eletromagnético de alta frequência, as cargas no condutor se movem para a superfície do condutor devido à baixa profundidade de penetração. No entanto, as cargas na superfície do material não se distribuem uniformemente, se concentrando nas arestas vivas, pontas e irregularidades submicroscópicas do metal. Quando algumas cargas acumulam energia cinética suficiente, elas saltam para fora do material, resultando na ionização do meio circundante, produzindo uma descarga elétrica. (SUN; WANG; YUE, 2016)

Para o aquecimento de quantidades massivas de material metálico, a técnica do aquecimento híbrido por micro-ondas (*Microwave Hybrid Heating* - MHH) foi desenvolvida e tem sido utilizada. Nesta técnica são utilizados susceptores, substâncias que possuem significativos valores de  $D_p$  e que absorvem facilmente a energia das micro-ondas. A Figura 8 mostra um esquema do aquecimento híbrido por micro-ondas. Nesta técnica, o aquecimento ocorre em três etapas: na fase inicial o susceptor absorve as radiações eletromagnéticas incidentes (Figura 8a). Na segunda etapa (Figura 8b), inicia-se o aquecimento do material metálico de modo convencional onde a transferência do calor para o metal ocorre do aquecimento do susceptor pelos mecanismos de transferência (radiação, condução e convecção). Após atingir a temperatura crítica, o metal absorve energia de micro-ondas diretamente, ocorrendo seu aquecimento a partir do núcleo (Figura 8c). Na realidade, nessa etapa ocorre um aquecimento bidirecional na presença de susceptores; os susceptores aquecem a superfície do material, enquanto as micro-ondas aquecem a partir do centro.

Figura 8 – Representação esquemática da técnica de aquecimento híbrido por micro-ondas.



Fonte: adaptado de Lingappa, Srinath e Amarendra (2017).

## 2.7 FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA NO AQUECIMENTO DE MATERIAL METÁLICO POR MICRO-ONDAS.

O processamento de quantidade massiva de material metálico exige uma grande quantidade de energia, portanto a eficiência no aquecimento do metal é dependente de diversos fatores visando a concentração máxima de energia no material, evitando perdas para o meio. Entre esses fatores podemos citar:

- Posicionamento da amostra dentro do forno de micro-ondas;
- Escolha do susceptor e recipiente suporte da carga e suas geometrias/configurações;
- Isolamento térmico.

O aquecimento híbrido é fortemente influenciado pelo posicionamento da carga no interior da cavidade do forno de micro-ondas, devido a heterogeneidades na distribuição do campo elétrico. Como descrito no item 2.1, as micro-ondas são geradas no magnetron e a energia é alimentada na cavidade do forno através do guia de ondas. Ao entrar na cavidade, ondas estacionárias são formadas devido à reflexão das paredes da cavidade do forno, resultando em um padrão de ondas estacionárias que são características de cada forno, pois são dependentes do tamanho da cavidade do forno e posições do magnetron e guia de onda. As ondas estacionárias criarão na cavidade algumas regiões expostas a energia mais altas que outras, conhecidas como *hot spots*. Portanto, um campo elétrico forte em uma determinada posição resulta em aumento do aquecimento local, enquanto um

campo elétrico fraco pode resultar em um aquecimento insuficiente do metal. Os *hot spots* são regiões dentro da cavidade do forno onde a intensidade do campo elétrico é máximo. (HALIM; SWITHENBANK, 2019).

Halim e Swithenbank (2019) em seu estudo mostrou a heterogeneidade no aquecimento de uma carga de biomassa em decorrência da posição em que a amostra era colocada na cavidade do forno. A biomassa aqueceu (queimou) na posição em que se encontrava um *hot spot* e não queimou na região de *cold spot*. Também pode-se observar que a temperatura da carga de biomassa era alterada com a posição da amostra na cavidade. Por fim, foi verificado que alterações no projeto do forno (mudança na posição do guia de ondas) acarretava a alteração no padrão das ondas estacionárias e, conseqüentemente as posições dos *hot spots*.

A interação entre o absorvedor e as micro-ondas é uma etapa essencial para a geração de calor que pode substituir o processamento de aquecimento convencional devido ao seu rápido aquecimento e eficiência. Portanto, a escolha do susceptor e materiais para acomodar o material metálico e suas respectivas configurações/geometrias são os parâmetros fundamentais para a eficiência do aquecimento híbrido. Devido aos fatores discutidos anteriormente, como propriedades dielétricas, mecanismos de aquecimento, profundidade de penetração, além da carga e parâmetros do forno e toda a complexidade envolvida nesses fatores, a construção de um “forno” que forneça as condições necessárias para o aquecimento de materiais metálicos ainda ocorre por tentativa e erro. Esse aparato é constituído por um susceptor, isolamento térmico e materiais para acomodar o material metálico.

Os materiais a base de carbono como carvão vegetal, grafite e carboneto de silício, SiC, são os materiais mais utilizados como susceptores nas pesquisas sobre processamento de material metálico por micro-ondas. (TAYER; JANASEKARAN; TAI, 2022). Esses materiais são absorvedores de micro-ondas e possuem alta profundidade de penetração, conforme indicado na Tabela 2. Diversos são os fatores que determinam a escolha do susceptor. É preciso considerar os gases que o susceptor pode gerar dentro da cavidade e a interação desses gases com o material em processamento, disponibilidade comercial e facilidade de aquisição, custo, taxa de aquecimento, profundidade de penetração e granulometria.

Tabela 2 – Susceptores e suas respectivas profundidades de penetração.

Material	Profundidade de penetração (Dp) (cm)
SiC	1,93
Grafite em pó (20-80µm)	1,34-2,09
Carbono ativado	0,7-3,43
Carvão vegetal	6-11

Fonte: adaptado de Bhattacharya e Basak (2016).

Outro fator importante que pode influenciar o padrão de aquecimento por micro-ondas é a presença de um material secundário como o recipiente ou suporte. Materiais absorvedores e transparentes às micro-ondas podem ser utilizados para esse fim. Diversos são os materiais disponíveis, sendo muito comum o uso de materiais a base de alumina e tijolo refratário (transparente às micro-ondas), grafite e SiC (absorvedores de micro-ondas).

A construção do “forno” e isolamento são imprescindíveis para se conseguir um aquecimento eficiente de material metálico por micro-ondas. O material isolante de micro-ondas é o material que apresenta excelente transparência de micro-ondas durante toda a região de trabalho em alta temperatura. O material isolante evita a perda de calor para a cavidade do microondas e protege o equipamento. Para isolamento de micro-ondas são empregados diferentes materiais, como placa de alumina, lã de fibra, lã de vidro alumina, manta de alumina porosa e placa de fibra etc. (BHOI; SINGH; PRATAP, 2019). Para a construção do “forno” é preciso considerar os materiais que serão usados como susceptor e suporte da amostra e as formas/geometrias em que serão utilizados.

Anandkalwas, Bapat e Butte (2023) projetaram e desenvolveram um “forno” para aquecer uma amostra metálica em quantidade massiva (*bulk*) usando a técnica de aquecimento híbrido por micro-ondas, a ser usado em um forno de micro-ondas doméstico. Como amostra foi usado um aço macio (MS) e o SiC foi o material escolhido como susceptor. Como resultado, os autores relataram que valores críticos de temperatura podem ser calculados experimentalmente usando o forno projetado e, usando a análise de temperatura crítica, o processo de aquecimento pode ser desenvolvido e totalmente automatizado, aumentando também a eficiência e concluíram que o uso da configuração pode ser estendido para várias amostras diferentes de metais.

Bhatt *et al.* (2020) realizaram um estudo comparativo entre o aquecimento utilizando pós de carvão ativado e SiC como susceptores. O resultado mostrou que o carvão ativado possui maior taxa de aquecimento que o SiC, atingindo 900°C em 4 minutos enquanto o SiC atingiu aproximadamente 360°C no mesmo tempo. Os autores também analisaram o efeito do conjunto susceptor/recipiente para fusão do chumbo. Os recipientes de grafite (absorvedor) e alumina (transparente) foram escolhidos. Em todas as configurações ocorreu a fusão do chumbo. A combinação de susceptores e recipientes absorvedores de micro-ondas (carvão ativado + grafite e SiC + grafite) atingiram menores temperaturas no mesmo tempo quando comparados com os susceptores combinados com recipientes de material transparente às micro-ondas que atingiram temperaturas mais elevadas (carvão ativado + alumina e SiC + alumina). Os autores ainda concluíram que o tempo de processamento para derreter chumbo metálico com susceptor SiC é o dobro em comparação com o carvão ativado.

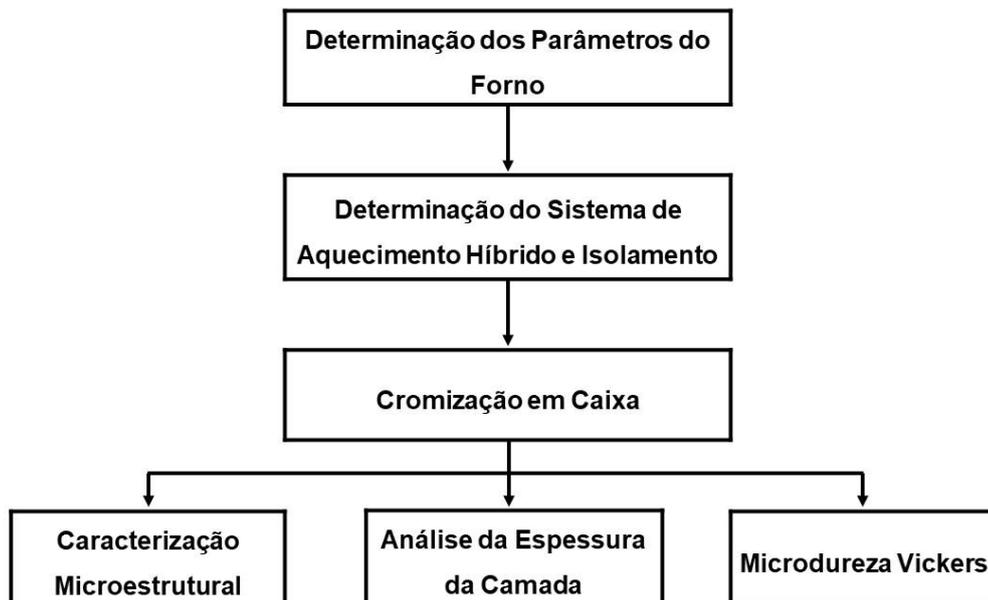
Bhoi, Singh e Pratap (2019) fizeram um estudo comparativo de três materiais diferentes para serem usados como susceptores no aquecimento híbrido por micro-ondas. Os materiais estudados foram um cadinho de grafite, pós de carvão e pó de SiC. Os resultados mostraram que o cadinho de grafite, apesar da facilidade no manuseio apresentou menor taxa de aquecimento, atingiu 350°C em 70 minutos. Os autores sugerem que a menor taxa de aquecimento esteja relacionada obviamente a maior espessura do cadinho e a baixa potência do forno de micro-ondas. Os susceptores de carvão vegetal e SiC atingiram maiores temperaturas de 410°C e 255°C respectivamente em um tempo de 10 minutos. Porém, após atingir a temperatura crítica, a taxa de aquecimento do carvão vegetal é superior à do SiC. Como resultados, os autores concluíram que o uso do carvão é adequado para aplicações onde a temperatura esteja na faixa de 500 a 600°C sendo um dos motivos o baixo custo e facilidade na obtenção desse material. O SiC, devido ao seu alto ponto de fusão, é adequado para aplicações em altas temperaturas, como revestimento, sinterização e aplicação de fusão. Para taxa de aquecimento lenta e aplicação de baixa temperatura, o cadinho de grafite pode ser utilizado pela facilidade de manuseio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL

Com intuito de conseguir a formação de um revestimento em material metálico utilizando a técnica de cromização em caixa e micro-ondas como fonte de aquecimento, esse trabalho seguiu as etapas identificadas na Figura 9 e que serão detalhadas neste capítulo.

Figura 9 – Fluxograma das etapas do projeto



Fonte: próprio autor.

#### 3.2 MATERIAIS

Nesta seção serão descritos os materiais utilizados nos experimentos desenvolvidos nos laboratórios da Faculdade de Engenharia - Câmpus de Ilha Solteira (FEIS) da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP).

##### 3.2.1 Aço AISI M2

O aço utilizado como substrato é o aço AISI M2, que é um aço ferramenta com alto teor de carbono, classificado segundo a norma AISI como um aço rápido ao molibdênio.

O aço foi fornecido em bits com seção quadrada, na condição temperada e revenida com dureza 63/65 HRC, com as dimensões 3/16" x 6" (5,0 x 152,0 mm). A composição química nominal do aço AISI M2 está apresentada na Tabela 3. Para este trabalho as amostras para os tratamentos foram cortadas com 10 ou 20 mm de comprimento.

Tabela 3 - Composição química em %massa do aço AISI M2.

C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V	Fe
0,9	0,3	0,3	4,2	5	6,2	1,9	Rest.

Fonte: catálogo da ggd metals encontrado em <https://www.ggdmetals.com.br>

### 3.2.2 Cromo metálico

O cromo metálico empregado nos tratamentos de cromização foi adquirido na forma de grânulos grosseiros, com composição química composta por 99,0% Cr, 0,7% Fe e 0,15% Si em massa, além de outros elementos residuais. Esses grânulos foram triturados usando um almofariz e pistilo de porcelana e posteriormente peneirados. O pó de cromo utilizado neste trabalho foi selecionado após classificação granulométrica com peneira 325 mesh, garantindo partículas com tamanho inferior a 45  $\mu\text{m}$ . O cromo em pó foi estocado em estufa entre 80 e 90°C.

### 3.2.3 Fe-Cr baixo carbono em pó

Além do cromo metálico foi também utilizado um ferro liga em pó comercial, identificado como Fe-Cr baixo carbono. Este produto foi gentilmente cedido pela empresa COFEL FERRO LIGAS e possui composição química 71,00% Cr, 0,05% C, 0,02% P, 0,02% S, 0,34% Si e o restante ferro. A classificação granulométrica variou entre 50 e 325 mesh. De modo similar ao cromo metálico, o Fe-Cr em pó foi levemente triturado no almofariz com pistilo de porcelana e peneirado na malha 325 mesh, obtendo-se Fe-Cr com partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  que foram armazenadas em estufa entre 80 e 90°C.

### 3.2.4 Óxido de alumínio, $\text{Al}_2\text{O}_3$

Como diluente inerte do processo de cromização em caixa foi utilizado o óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , também conhecido como alumina. O produto granulado foi classificado como 60 mesh, com partículas menores que 200  $\mu\text{m}$ . A alumina ficou armazenada na estufa entre 80 e 90°C para eliminar a umidade.

### 3.2.5 Cloreto de amônio, $\text{NH}_4\text{Cl}$

O cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , foi o reagente escolhido para atuar como o ativador das reações para o processo de cromização. O composto é um reagente P.A. (para análise) e usado como recebido. O reagente foi posto na estufa entre 80 e 90°C para eliminar umidade.

### 3.2.6 Mistura de pós para a cromização em caixa

Os compostos e proporções empregados no processo de cromização em caixa foram baseados em um estudo realizado por Fernandes *et al.* (2012) que demonstrou ser possível a produção do revestimento sem necessidade de usar atmosfera protetora e que em torno de 6% do ativador empregado é o ideal para a formação da camada. A composição da mistura de pós para a cromização pode ser vista na Tabela 4. Para os testes que utilizaram a mistura de Fe-Cr baixo carbono foi mantida a proporção entre cromo e ativador, de forma que a quantidade de alumina (volumoso) diminuiu proporcionalmente.

Tabela 4 – Composição dos pós para a cromização em caixa. (%massa)

	Cr	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Mistura Cr	25	5	70
Mistura Fe-Cr	35	5	60

Fonte: próprio autor.

A mistura foi preparada em quantidade suficiente para cada teste e os pós pesados e armazenados em um frasco com tamanho adequado para que fosse possível uma boa homogeneização dos componentes e pouco desperdício deles. O

frasco ficou armazenado na estufa para não absorver umidade até o momento do teste de cromização em caixa.

### 3.3 MAPEAMENTO DA IRRADIAÇÃO NA CAVIDADE DO FORNO

O equipamento utilizado em todas as etapas do projeto foi um forno de micro-ondas doméstico, com potência nominal de 1050 watts, operando na frequência de 2,45GHz e adaptado para o processamento de materiais metálicos, com dimensões 300 x 195 x 290 mm. A irradiação de micro-ondas na cavidade ocorre pela parede à direita.

Para verificar as variações do campo elétrico no interior da cavidade do forno de micro-ondas foi feito o mapeamento do espalhamento das ondas eletromagnéticas, conforme descrito por Takahashi *et al.* (2020). Uma placa de poliestireno expandido com dimensões 290 x 185 x 20 mm, revestida com papel termo sensível umedecido com água, foi posicionada verticalmente na cavidade e irradiada por 60 segundos em potência máxima. A Figura 10 mostra a configuração do teste. Os ensaios ocorreram com uma variação incremental do espaçamento lateral de 3 centímetros, que corresponde a  $\frac{1}{4}$  do comprimento de onda na frequência de operação. O primeiro teste ocorreu com a placa colada à parede do magnetron, sendo o último teste feito com a placa encostada na parede do lado oposto, totalizando 11 ensaios. Um intervalo mínimo de 30 minutos foi respeitado entre os testes, evitando com isso o aquecimento excessivo da cavidade do forno.

Figura 10 – Configuração da placa para o mapeamento do espalhamento das ondas eletromagnéticas na cavidade do forno de micro-ondas. As marcações na lataria do equipamento indicam o posicionamento das placas.

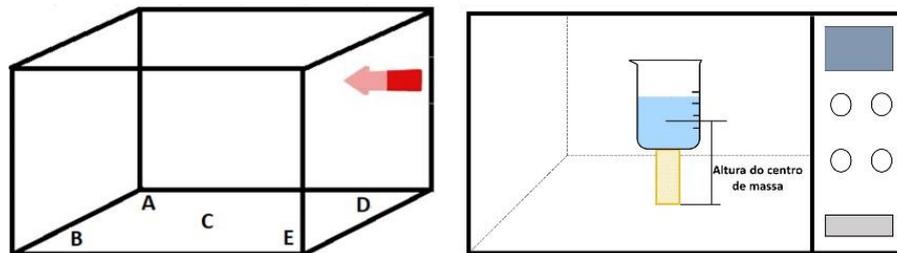


Fonte: Takahashi *et al.* (2020).

### 3.4 MAPEAMENTO DA POTÊNCIA ABSORVIDA

Takahashi *et al.* (2020) também realizou o mapeamento da potência absorvida por uma massa de  $200 \pm 0,1$  g de água destilada, colocada em um béquer de polipropileno, em 5 posições pré-definidas na cavidade do forno e em 3 níveis de altura. Os níveis/distâncias do centro de massa da carga (água) até a base do forno, como pode ser visto na Figura 11, foram 31 mm, 78 mm e 124 mm da base do forno, sendo as posições denominadas por A, B, C, D e E. Todos os testes foram realizados durante 60 segundos em potência máxima e em duplicata, sendo respeitado um intervalo mínimo de 30 minutos para esfriamento do forno. A temperatura foi medida antes e ao final dos ensaios, utilizando um termopar cromel-alumel (tipo K) conectado a um termômetro digital.

Figura 11 – Representação esquemática das posições das amostras na cavidade do forno de micro-ondas. A seta indica a posição do magnetron.



Fonte: adaptado de Takahashi *et al.* (2020).

A potência absorvida média foi calculada a partir da Eq. (16) e a estatística foi realizada usando-se a análise de variância (ANOVA) de fator único seguida do teste de Scheffé.

$$P = \frac{m \times c_p \times \Delta T}{t} \quad (16)$$

Onde:

P – potência absorvida pela água (W)

$\Delta T$  – aumento da temperatura média da água ( $^{\circ}\text{C}$ )

$c_p$  – calor específico da água ( $4,186 \text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ )

m – massa da água (g)

t – tempo de aquecimento (s)

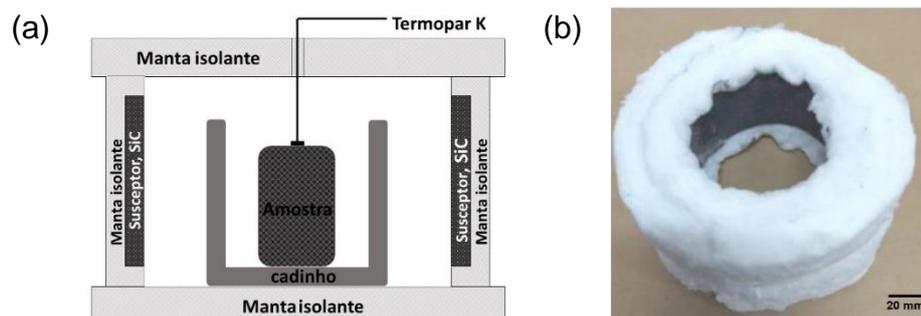
### 3.5 AQUECIMENTO HÍBRIDO POR MICRO-ONDAS

O carvão vegetal e o carboneto de silício (SiC) são amplamente utilizados como susceptores para o processamento de materiais metálicos. (TAYIER; JANASEKARAN; TAI, 2022). Foram realizados diversos testes preliminares com esses materiais em diversas geometrias e configurações, juntamente com recipientes utilizados como suporte para as amostras e susceptores até a obtenção de um arranjo para aquecimento híbrido eficiente e que doravante será chamado de mufla. O mufla foi utilizado nos testes de cromização em caixa.

O carvão vegetal foi fragmentado em partículas suficientemente pequenas para serem trituradas em um liquidificador de uso doméstico. O pó obtido foi peneirado usando uma peneira comum de uso doméstico, pois não há necessidade de um controle rigoroso da granulometria do susceptor.

Para a produção do anel de carboneto de silício, SiC, utilizou-se a granulometria 60 mesh (aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ ) umedecida com solução aquosa de silicato de sódio na razão 1:2 em massa. O carboneto de silício umedecido foi comprimido manualmente contra a superfície interna de um tubo de PVC com diâmetro de 100 mm, formando um anel com espessura de aproximadamente 4 mm. O arranjo foi mantido em estufa a 90°C por no mínimo 24 horas para secagem, estando pronto para sinterização no forno de micro-ondas. Para o isolamento térmico do mufla foi usada manta de fibra cerâmica a base de alumina, com espessura 25 mm, para proteção mecânica e isolamento térmico da base, tampa e do anel susceptor. A Figura 12 mostra uma representação esquemática do mufla e susceptor de SiC utilizados.

Figura 12 – Representação esquemática do mufla (a) e anel de SiC envolto em manta térmica (b).



Fonte: Imagem retirada de Takahashi, Fernandes e Gallego (2022).

### 3.6 CROMIZAÇÃO EM CAIXA

Foram realizados vários ensaios de cromização em caixa utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento, sendo as amostras e condições experimentais indicadas na Figura 13.

Figura 13 - Condições do tratamento de Cromização em caixa do aço AISI M2.

Identificação	Tratamento	Fonte de Cr	Susceptor
SCT	cromizada sem controle de temperatura por 30 min	Cr metálico	SiC + carvão vegetal
CT-Cr1 CT-Cr2a CT-Cr2b	cromizada a 1000°C por 60 min	Cr metálico	SiC
CT-FeCr1a CT-FeCr1b CT-FeCr1c	cromizada a 1000°C por 60 min	Fe-Cr BC	SiC

Fonte: próprio autor.

A amostra SCT foi cromizada, sem controle de temperatura por 30 minutos e utilizando o SiC e carvão vegetal como susceptores e o Cr metálico como fonte de Cr no tubete. Os demais testes foram conduzidos com a temperatura controlada em torno de 1000°C por 60 minutos e utilizando somente o SiC como susceptor para o aquecimento híbrido. As amostras CT-Cr1, CT-Cr2a e CT-Cr2b foram cromizadas com cromo metálico como fonte de cromo, sendo as duas últimas processadas ao mesmo tempo. As amostras CT-FeCr1a, CT-FeCr1b e CT-FeCr1c foram cromizadas simultaneamente e utilizando Fe-Cr baixo carbono como fonte de cromo no tubete. Os procedimentos para as amostras SCT e as amostras cromizadas com Cr metálico ocorreram conforme Takahashi, Fernandes e Gallego (2022).

#### 3.6.1 Cromização em caixa da amostra SCT

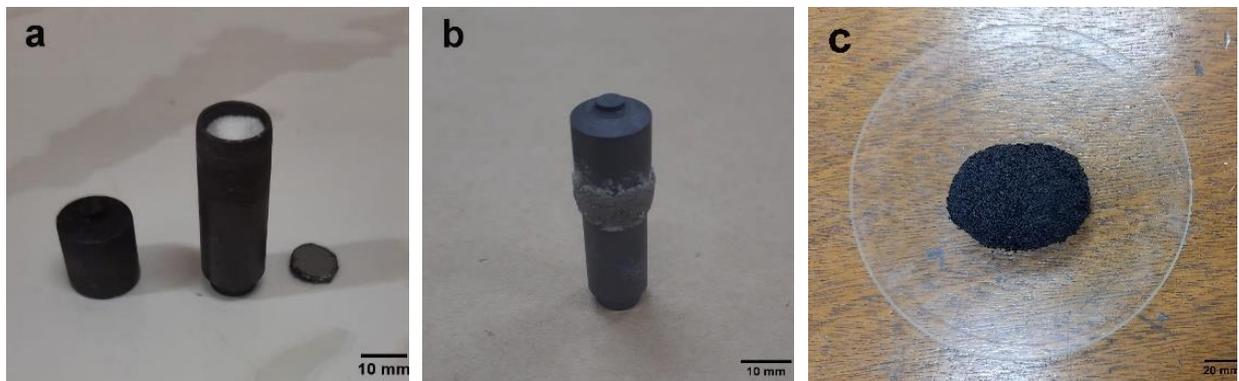
Para a cromização em caixa da amostra SCT, uma peça do aço AISI M2 de dimensões de 10 x 5 x 5 mm foi cortada utilizando-se uma cortadora metalográfica de disco abrasivo, limpa em banho ultrassônico com álcool etílico por 5 minutos e seca em jato de ar quente.

Para o teste de cromização, enterrou-se a amostra na mistura dos pós, no centro de um tubete de grafite e adicionou-se uma folha de grafite na superfície,

evitando-se a movimentação da amostra dentro do tubete e auxiliando no aquecimento da amostra. O tubete foi fechado e selado com cimento refratário.

Utilizou-se 27 g de uma mistura de 4:3 em massa do carvão em pó com uma solução aquosa de silicato de sódio (razão 1:2 em massa) para embalar o tubete contendo a amostra SCT que foi acondicionado na estufa a 90°C para eliminação da água e endurecimento do susceptor, onde permaneceu até o momento do teste. O tubete e a amostra embalada no susceptor são mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Imagens do tubete e susceptor de carvão. (a) tubete com a amostra enterrada (b) tubete selado (c) tubete embalado no susceptor.



Fonte: próprio autor.

Para o teste de cromização, a amostra SCT foi posicionada no centro do mufla, sobre uma folha de grafite. Esse foi o único teste que não se utilizou o cadinho indicado na Figura 12a para acomodar o tubete contendo a amostra. O mufla foi colocado na mesma posição dentro da cavidade do micro-ondas em todos os experimentos, sendo escolhido um local com a formação de *hot spots* a partir do mapeamento da irradiação e removido o prato giratório do forno, garantindo um local com alta intensidade de energia durante todo o tratamento. Para diminuir o aquecimento da carcaça do forno, colocou-se o mufla sobre um pedaço de tijolo refratário. A Figura 15 mostra a posição do mufla dentro do forno de micro-ondas.

Efetuuou-se a cromização em caixa da amostra SCT sem controle e registro da temperatura, pois ainda não havia disponibilidade de um registrador de temperatura. Inicialmente, o tempo de processamento programado era de 60 minutos, partindo da temperatura ambiente. Porém, houve aquecimento muito intenso da carcaça do forno e o ensaio foi interrompido com 30 minutos. A amostra foi resfriada ao ar.

Figura 15 – Posicionamento do mufla dentro do forno de micro-ondas.



Fonte: próprio autor.

### 3.6.2 Cromização em caixa das amostras preparadas com cromo metálico

De modo similar ao tratamento anterior peças do aço AISI M2 com tamanhos de 10 x 5 x 5 mm foram usadas no preparo dos tubetes de grafite, da mesma maneira que o procedimento realizado para a amostra SCT. As amostras CT-Cr2a e CT-Cr2b foram cromizadas simultaneamente, sendo colocadas dentro do mesmo cadinho de grafite para a cromização em caixa, realizada a 1000°C com irradiação durante 60 minutos. Após o tratamento as amostras foram resfriadas ao ar.

Figura 16 – Registrador de temperatura utilizado nos testes.



Fonte: próprio autor.

Para a medição de temperatura foi utilizado um termopar cromel-alumel (tipo K) com isolamento mineral e bainha metálica de aço inoxidável, com diâmetro 1,5 mm. Para evitar carregamento eletrostático no termopar a bainha metálica foi

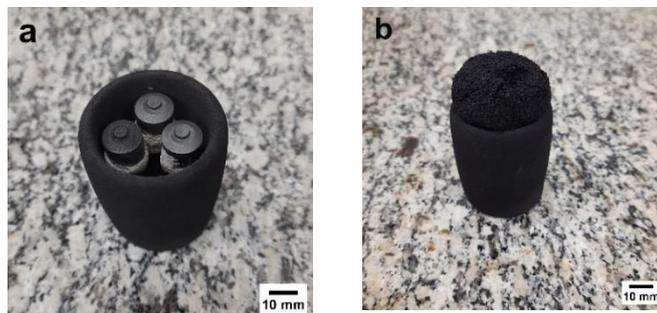
aterrada à carcaça do forno de micro-ondas. A temperatura foi registrada em intervalos de 1 segundo e os dados armazenados em arquivo ASCII gerado por um registrador de dados de temperatura tipo *datalogger*, apresentado na Figura 16. Realizou-se o controle da temperatura do mufla manualmente, através do botão de ligar/reiniciar do forno de micro-ondas, sem abertura da porta do equipamento, somente observando a temperatura no registrador.

### 3.6.3 Cromização em caixa das amostras preparadas com Fe-Cr.

Peças do aço AISI M2 com tamanhos de 20 x 5 x 5mm foram preparadas conforme descrito para as amostras cromizadas com cromo metálico, no item 3.6.2. Os tubetes de grafite foram preparados usando o mesmo procedimento adotado para as amostras cromizadas com cromo metálico, porém neste caso a fonte de cromo foi o Fe-Cr baixo carbono em pó.

As amostras foram introduzidas no mesmo cadinho e 14g de uma mistura de carvão vegetal com solução de silicato de sódio, na razão de 5:6 em massa foi acomodado sobre o cadinho contendo as amostras, formando uma espécie de “tampa”, na tentativa de conseguir uma atmosfera protetora. A Figura 17 mostra as amostras dentro do cadinho de grafite usado em todos os testes, exceto no teste da amostra SCT, e a “tampa” de carvão usado no teste das amostras preparadas com Fe-Cr.

Figura 17 – Posicionamento das amostras no cadinho (a) e “tampa” de carvão (b)



Fonte: próprio autor.

As amostras foram cromizadas a 1000°C, partindo da temperatura ambiente, por 60 minutos e resfriadas ao ar. O registro e controle da temperatura ocorreu de modo similar ao descrito no item 3.6.2.

### 3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Os revestimentos obtidos foram examinados por microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de elétrons (EDS) e difração de Raios-X (DRX).

Para análise metalográfica, foram cortadas seções transversais dos corpos de prova usando uma cortadora de disco abrasivo e as amostras embutidas em resina de cura a quente (baquelite) e reforço com resina epóxi de montagem a quente. Em seguida, foram submetidas a preparação metalográfica padrão. As amostras foram lixadas até a lixa com granulometria #1200. Após essa etapa, as amostras foram polidas com alumina 1  $\mu\text{m}$  e posteriormente atacadas com solução de Nital 2% (2 ml de ácido nítrico P.A. em 98 ml de álcool etílico) para revelação da microestrutura. O tamanho de grão foi determinado aplicando-se técnica estabelecida pela norma ASTM E112 sobre 5 micrografias do substrato de cada amostra analisada. As micrografias ópticas foram obtidas no microscópio óptico Carl Zeiss Jena Metaval, equipado com câmera digital Q – COLOR5 e disponível no Departamento de Engenharia Mecânica da UNESP – Câmpus de Ilha Solteira. A superfície das amostras cromizadas foi observada com baixas ampliações com auxílio de um estereomicroscópio Zeiss Discovery V8, equipada com câmera digital.

Para a análise de detalhes finos da microestrutura foi usado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss modelo EVO LS15 equipado com EDS, instalado no Departamento de Física e Química da UNESP – Câmpus de Ilha Solteira. Para as amostras que foram cromizadas foi dada ênfase à camada. Além das imagens geradas com elétrons retroespalhados foi realizada a análise da composição química das camadas obtidas, através da Espectroscopia de Energia Dispersiva dos Elétrons (EDS). Esta técnica permite o mapeamento de área e a microanálise em linha (*linescan*). O mapeamento EDS da amostra SCT foi feito com aumento nominal de 1000X e por 10 minutos e para as demais amostras, padronizou-se o aumento nominal de 5000X por 10 minutos. A microanálise em linha das camadas foi feita com tempo total de 2 minutos para todas as amostras cromizadas. A Figura 18 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho.

Para identificação cristalográfica das fases presentes nas amostras foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX). As amostras tiveram suas superfícies levemente lixadas com lixa de granulometria #1000 seguido de limpeza

em banho ultrassônico com etanol e secagem com jato de ar quente. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, equipado com tubo de cobre e monocromador, Figura 19, instalado no Departamento de Física e Química da UNESP – Câmpus de Ilha Solteira. A varredura do ângulo de Bragg  $2\theta$  foi entre  $30$  e  $100^\circ$ , com tamanho do passo de  $0.02^\circ$  e tempo por passo de 1 segundo. As análises dos difratogramas obtidos foram analisadas no software livre PROFEX, versão 5 (DÖBELIN; KLEEBERG, 2015). As fichas cristalográficas CIF (*Crystallographic Information File*) foram coletadas na página do **ICSD - Inorganic Crystal Structure Database** disponível na Base de Estruturas Cristalinas mantido pela CAPES [<https://bdec.dotlib.com.br/>].

Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO LS15



Fonte: Unesp (2022).

Figura 19 – Difratômetro Rigaku modelo Ultima IV

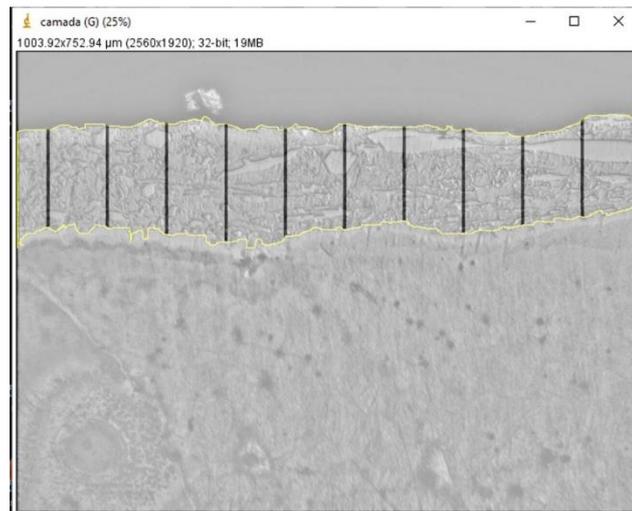


Fonte: próprio autor.

### 3.8 MEDIDAS DA ESPESSURA DAS CAMADAS

As espessuras das camadas produzidas foram medidas utilizando o software livre ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012), a partir de 10 micrografias ópticas por face da seção transversal de cada amostra, selecionadas manualmente para as medidas. Através da sobreposição de uma grade padronizada contendo 10 linhas ao longo da imagem e executando o comando *threshold* (limiarização), obteve-se uma média de 10 medidas da espessura da camada, conforme mostra a Figura 20. Para a amostra SCT foram usadas micrografias obtidas com objetiva 10X e para as demais amostras foram empregadas micrografias obtidas com objetiva 50X.

Figura 20 – Sobreposição de uma micrografia da amostra SCT com a seleção da camada e o resultado da limiarização/threshold para as medidas da espessura da camada.



Fonte: próprio autor.

As espessuras das camadas foram analisadas estatisticamente, comparando as espessuras das camadas em cada face da seção transversal para a mesma amostra e comparando a espessura média da camada entre as amostras. Para isso utilizou-se software para análise de estatística, aplicando o método ANOVA de fator único com confiança de 95%. Foi possível verificar se havia ao menos uma diferença significativa entre os grupos de dados e em seguida usado o teste de Scheffé para a comparação entre todos os dados, identificando se há diferença significativa entre

eles. Um vídeo tutorial sobre o procedimento está disponível em <https://youtu.be/XVuHmER96Jl>.

### 3.9 ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS

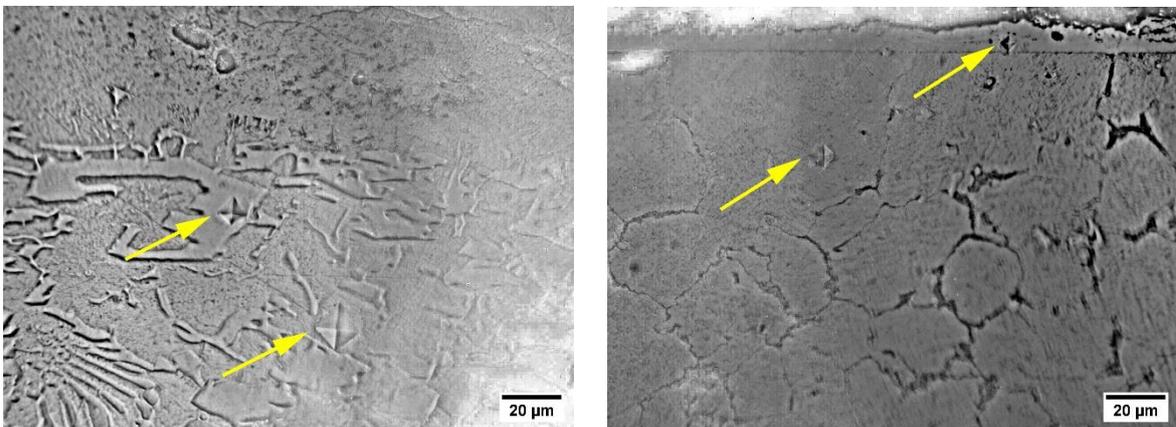
As amostras foram preparadas conforme descrito no item 3.7, tendo como partida a lixa de granulometria #1200. Para os ensaios de microdureza Vickers (HV) utilizou-se o microdurômetro Shimadzu modelo HMV, instalado no Departamento de Física e Química da UNESP – Câmpus de Ilha Solteira e apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Microdurômetro Shimadzu modelo HMV



Fonte: próprio autor.

Figura 22 – Micrografias ópticas indicando com setas as indentações em (a) amostra SCT e (b) amostra CT-FeCr1b.



(a)

(b)

Fonte: próprio autor.

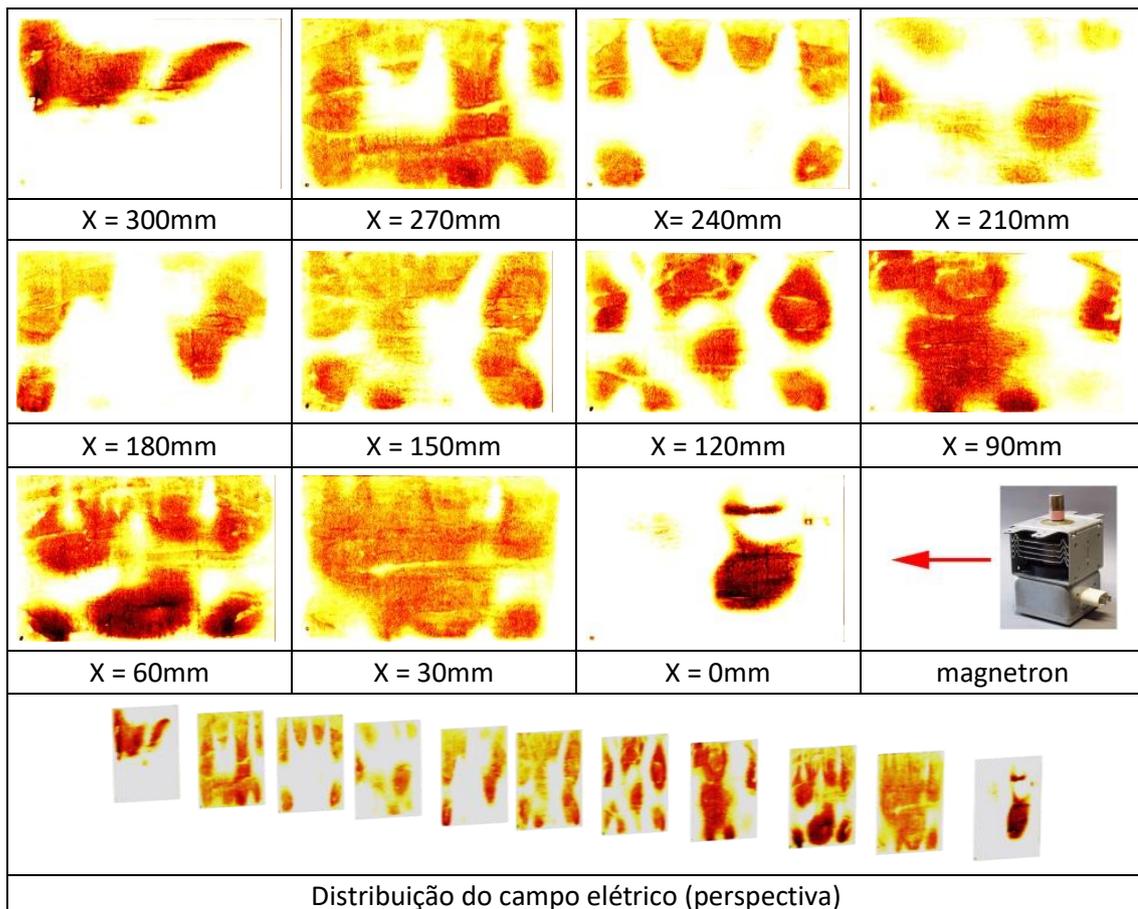
Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com cargas de 25 ou 50 gf, aplicadas durante 15 segundos sobre as camadas e os substratos. Realizou-se 10 medidas no aço como recebido, denominado ST, e 5 medidas nos substratos das demais amostras. Sobre as camadas foram realizadas 10 indentações para cada amostra, abrangendo ao menos 2 faces da secção transversal da amostra. A Figura 22 mostra micrografias com exemplos de indentações. Os resultados foram analisados estatisticamente empregando ANOVA de fator único e teste de Scheffé.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MAPEAMENTO DA IRRADIAÇÃO NA CAVIDADE DO FORNO

O mapeamento da distribuição da energia irradiada na cavidade do forno de micro-ondas foi descrito no item 3.3 do capítulo anterior e está apresentado na Figura 23 (TAKAHASHI *et al.*,2020). A figura apresenta a série de imagens térmicas dos planos analisados, onde o lado esquerdo das imagens indica a região próxima à porta do forno e o valor X representa a distância do plano em relação a parede onde fica posicionado o magnetron.

Figura 23 – Mapeamento da irradiação eletromagnética (campo elétrico) na cavidade do forno. Placas posicionadas verticalmente, paralelas à parede do magnetron.



Fonte: imagem retirada de Takahashi e colaboradores (2020).

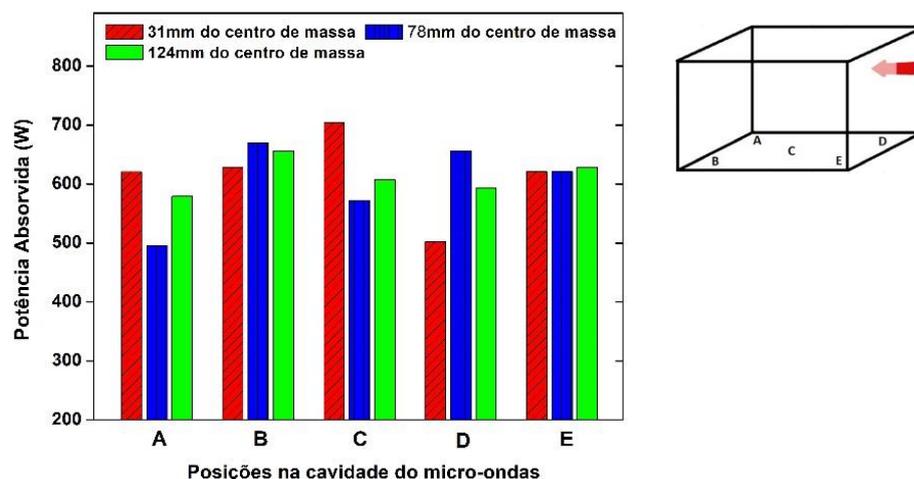
Todas as imagens apresentaram regiões de pontos quentes (*hot spots*) e de pontos frios. As imagens a 30, 90, 150 e 270mm de distância da parede do

magnetron apresentaram regiões com boa uniformidade na intensidade da irradiação, porém em posições distintas da cavidade. Identificou-se a presença de regiões quentes (*hot spots*), distribuídas com afastamentos regulares com aproximadamente 12 centímetros. Este espaçamento está diretamente ligado ao comprimento de onda de emissão do magnetron (2,45 GHz) e é importante para definir o posicionamento das amostras na cavidade durante os tratamentos termoquímicos.

#### 4.2 DETERMINAÇÃO DA POTÊNCIA ABSORVIDA

O mapeamento da potência absorvida em diferentes posições dentro da cavidade do forno de micro-ondas foi descrito no item 3.4 do capítulo anterior. A análise estatística dos resultados de potência absorvida pela água confirmou que o posicionamento da carga no interior do forno é importante. A potência absorvida pela carga variou de  $495,4 \pm 13,6$  W, com a amostra posicionada na posição A e com centro de massa da carga a 78 mm da base do forno, a  $704,8 \pm 13,7$  W, com a amostra posicionada na base do forno (posição C a 31 mm de altura), que era o esperado por ser uma região comum utilizada para aquecer alimentos. O efeito da posição da carga dentro do forno na potência absorvida está apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Gráfico da potência absorvida pela carga em diferentes posições e níveis na cavidade. As posições são rerepresentadas no detalhe, bem como a posição do magnetron é indicada pela seta.



Fonte: adaptado de Takahashi (2020).

Analisando as potências nas diferentes posições em um mesmo nível de altura, observou-se que as potências absorvidas pela carga posicionada na base do forno (31 mm de altura) foram semelhantes nas posições A, B e E, as mais afastadas do magnetron. Já para as amostras com o centro de massa a 78 mm de altura a semelhança nas potências absorvidas aconteceram nas posições B, D e E e entre as posições C e E. Os testes com o centro de massa da carga a 124 mm de altura, foram os que apresentaram maiores similaridades nas potências absorvidas, sendo as posições A, C e D semelhantes entre si além das posições C e E e B e E. Apesar de algumas posições apresentarem similaridade, não foi identificado nenhum padrão quando comparadas entre os níveis.

Para o processamento de materiais metálicos por micro-ondas será empregado o aquecimento híbrido, sendo importante uma avaliação da potência absorvida em uma mesma posição, mas em diferentes níveis/alturas. Verificou-se que nas cargas aquecidas nas posições próximas à porta do forno, B e E, não houve uma variação significativa da potência absorvida com a mudança de altura, comportamento consistente com o mapeamento do campo elétrico descrito no item anterior com os resultados das imagens a 270 e 30 mm de distância da parede do magnetron. Nestas regiões houve boa uniformidade na intensidade da irradiação em todos os níveis/alturas. O mesmo não ocorreu com as demais posições, sendo a posição D, mais próxima ao magnetron, a que apresentou diferença na potência absorvida em todas as alturas em que os testes foram executados.

A análise de variância dos resultados das potências médias absorvidas pela água nos 3 níveis de altura dos experimentos mostrou que não há uma variação significativa da potência absorvida entre os níveis. Qualitativamente este resultado é consistente com o mapeamento da irradiação no interior da cavidade do forno de micro-ondas. Assim, com a experiência adquirida no mapeamento das ondas eletromagnéticas na cavidade e considerando-se a geometria/tamanho do mufla produzido para o aquecimento híbrido, determinou-se a melhor posição das amostras no interior do forno de micro-ondas para a realização da cromização em caixa.

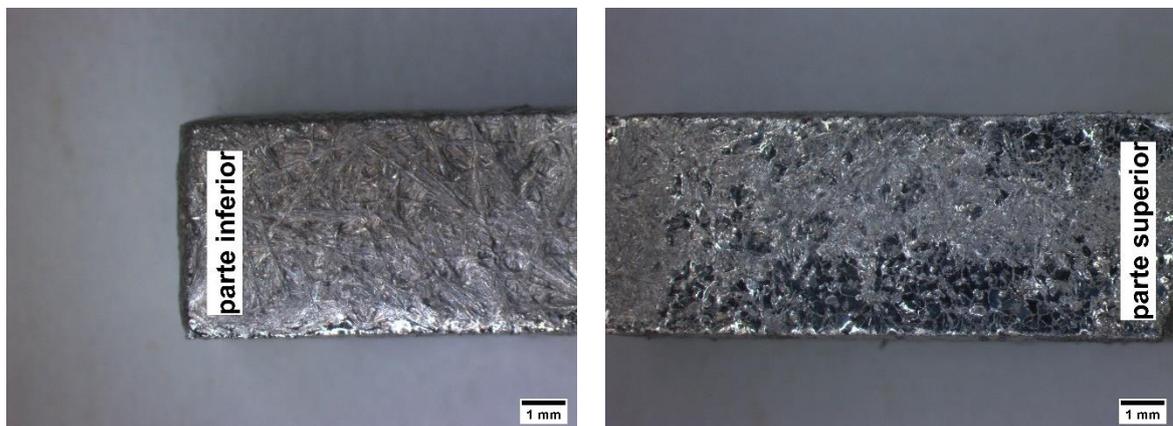
### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS CROMIZADAS

Nesse item será apresentada a caracterização estrutural e mecânica das camadas formadas em cada tratamento/amostra, seguindo-se uma análise comparativa dos resultados obtidos. Vários destes resultados foram apresentados por Takahashi, Fernandes e Gallego (2022).

#### 4.3.1 Camada da Amostra SCT

Como resultado da cromização em caixa do aço AISI M2 sem controle de temperatura, a amostra SCT apresentou superfície com uma coloração prateada fosca com aspecto irregular conforme pode ser visto na Figura 25. Na região da amostra que ficou no fundo do cadinho, a superfície apresentou aparência de ripas e na região superior, mais próxima à tampa do cadinho, a superfície apresentou regiões parecidas com placas.

Figura 25 – Macrografias da superfície da amostra SCT, obtidas com estereomicroscópio e sem ataque químico.

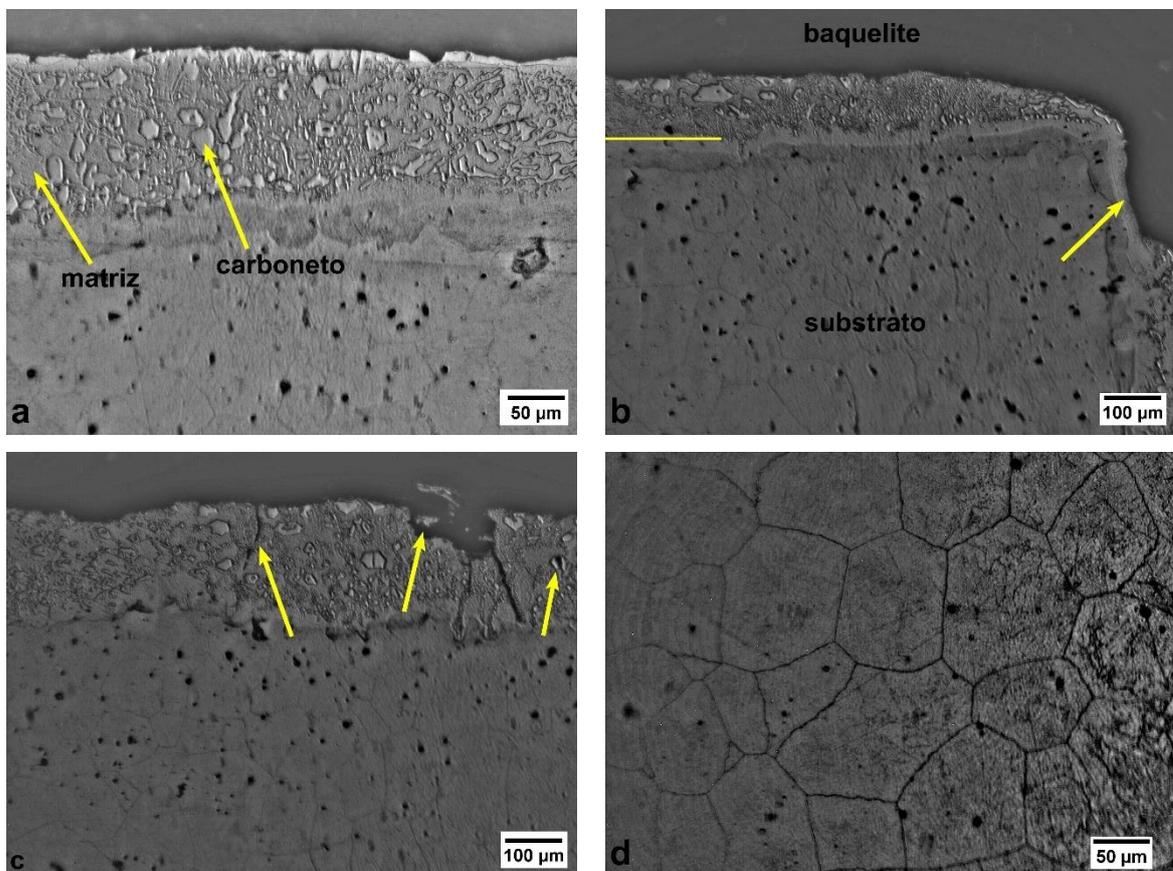


Fonte: próprio autor.

Na microscopia óptica observou-se que a amostra SCT apresentou uma camada contínua entorno de todo perímetro da peça com variação da espessura em determinadas regiões, com o substrato mostrando grãos martensíticos com morfologia equiaxial. A Figura 26 mostra exemplos de micrografias ópticas da seção transversal da amostra SCT. Notou-se que a camada não era monofásica, sendo constituída por carbonetos grosseiros com morfologia variável envolvidos por uma

matriz aparentemente homogênea. A camada apresentou alguns defeitos, como trincas (setas amarelas na Figura 26c), que foram formadas provavelmente de tensões térmicas durante a cromização ou no resfriamento da amostra. Observou-se pequenas falhas como remoção de segmentos e partículas provenientes da etapa de lixamento (Figuras 26b e c), sugerindo certa fragilidade e variações locais na espessura da camada.

Figura 26 – Micrografias ópticas da seção transversal da amostra SCT cromizada por 30 minutos sem controle de temperatura, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

A amostra SCT apresentou uma camada com espessura média de  $119 \pm 3 \mu\text{m}$ . A análise estatística da espessura da camada nas quatro faces da seção transversal, medidas diretamente das micrografias ópticas utilizando o software livre Image J, mostrou que as espessuras variaram significativamente entre as faces, sendo as médias das espessuras das camadas variando de  $111 \pm 3 \mu\text{m}$  a  $132 \pm 7 \mu\text{m}$  entre as faces da seção transversal.

A amostra SCT apresentou uma camada com espessura muito superior às amostras que foram cromizadas a 1000°C, como será visto na sequência. O aumento da temperatura tem uma relação exponencial com a espessura da camada, fomentada pela difusão atômica, e foi observado por vários autores (ARIATI; NAROTTAMA; CIPTO, 2018. WIGUNA; ARIATI, 2019. ELHELALY *et.al*, 2022), sendo plausível que a cromização da amostra SCT tenha ocorrido em temperaturas muito superiores a 1000°C. O substrato apresentou grãos martensíticos equiaxiais com tamanho médio  $99 \pm 23 \mu\text{m}$  (Figura 26d), medido em diferentes micrografias ópticas com base na ASTM E-112. Sabe-se que o tamanho de grão cresce em uma taxa exponencial em relação à temperatura, devido ao aumento da taxa de difusão e pelo não ancoramento dos contornos de grão por parte de carbonitretos termodinamicamente estáveis.

A microdureza Vickers foi medida no substrato e nas duas fases distintas da camada da amostra SCT, ou seja, matriz e carbonetos, sendo os resultados apresentados na Tabela 5. A microdureza Vickers não variou significativamente no substrato da amostra cromizada em relação ao aço como recebido, ST. A dureza da matriz na camada é menor do que a encontrada no substrato do aço. A região de carboneto apresentou elevada dureza, compatível com dados da literatura (ARAI; HARPER, 1991) que apontam para uma dureza de 1300 a 1900HV para camadas produzidas por tratamentos termoreativos, compostas por carbonetos de cromo. A microdureza é muito sensível à composição química e à microestrutura da região da indentação e, como a amostra SCT apresentou uma camada heterogênea, estima-se ser a razão pela qual a amostra apresentou maior dispersão nos resultados de microdureza.

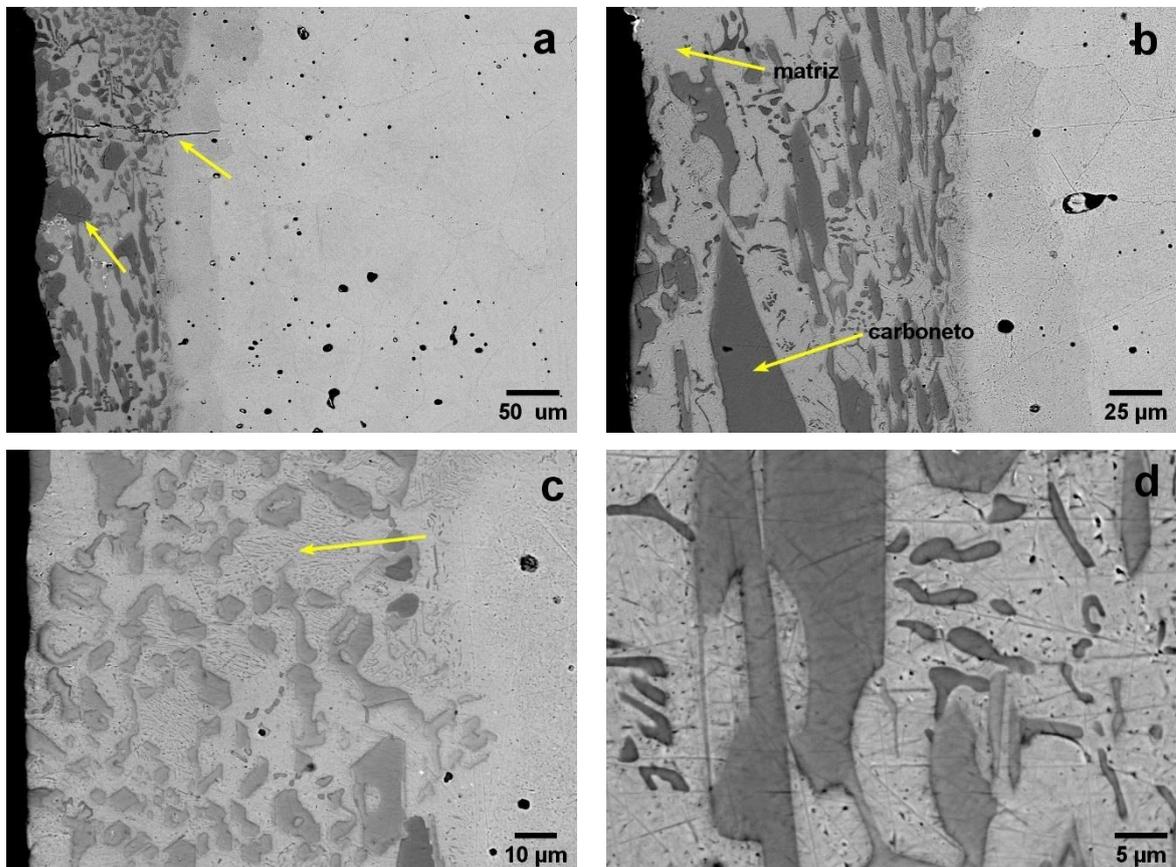
Tabela 5 – Microdureza Vickers do aço como recebido ST e em diferentes regiões da amostra SCT.

	SCT		ST	
	Substrato	Região Matriz	Região Carboneto	Substrato
H, HV	$721 \pm 34$	$453 \pm 84$	$1615 \pm 331$	$775 \pm 32$

Fonte: próprio autor.

A Figura 27 mostra micrografias eletrônicas da seção transversal da amostra SCT. A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de detalhes mais finos que os obtidos por microscopia óptica. O contraste gerado por elétrons retroespalhados (BSE) favorece a visualização de variações na composição química da região analisada. A camada formada apresentou partículas isoladas, características de carbonetos, com diferentes morfologias e tamanhos, que são as regiões mais escuras da micrografia MEV como indicado na Figura 27b. Observou-se que a matriz, região clara da camada na micrografia, não era homogênea (Figura 27b). Algumas regiões da matriz continham partículas finas e em grande quantidade (setas amarelas da Figura 27c), que não foi possível visualizar por microscopia óptica. A região da camada próxima ao substrato apresentou grande concentração dessas partículas finas. Foi observada a presença de algumas micro trincas, menores que aquelas vistas no microscópio óptico (setas amarelas na Figura 27a). Não foi observada a presença de micro poros.

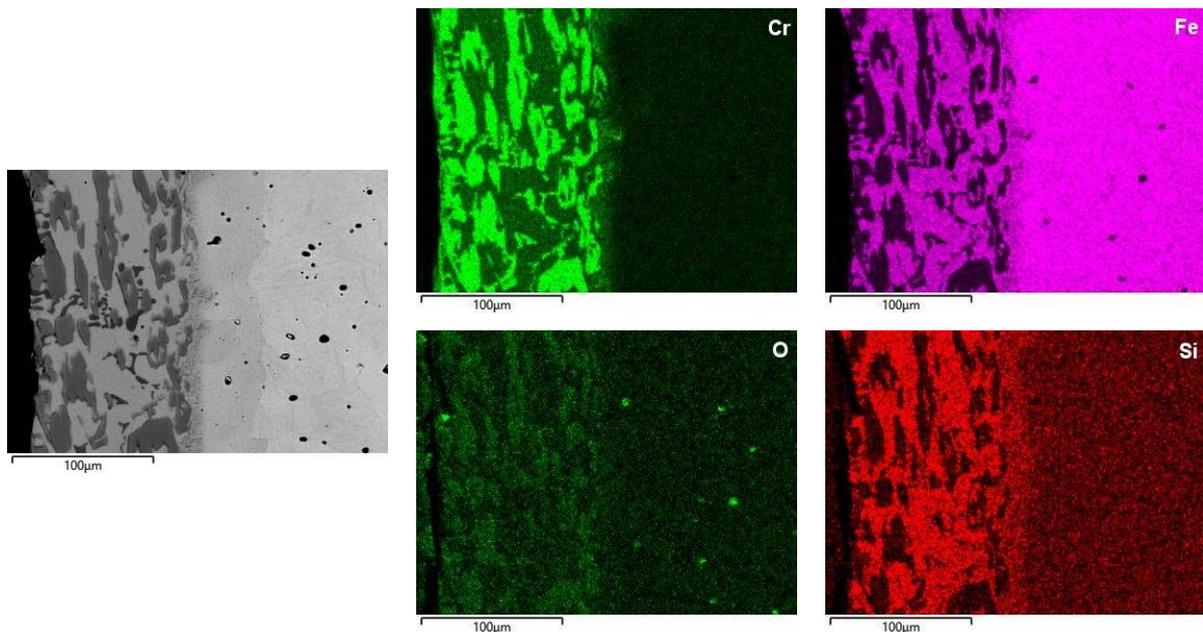
Figura 27 – Micrografias MEV da seção transversal da amostra SCT cromizada por 30 minutos sem controle de temperatura, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

A análise MEV também permite o mapeamento da composição química elementar da camada por espectroscopia de energia dispersiva dos elétrons (EDS). Pode-se observar do mapeamento EDS da seção transversal da amostra SCT que a amostra formou uma camada de revestimento rica em cromo. A Figura 28 mostra o mapeamento EDS da amostra SCT.

Figura 28 – Mapeamento EDS da seção transversal da amostra SCT e respectivos mapas de concentração por elemento químico.

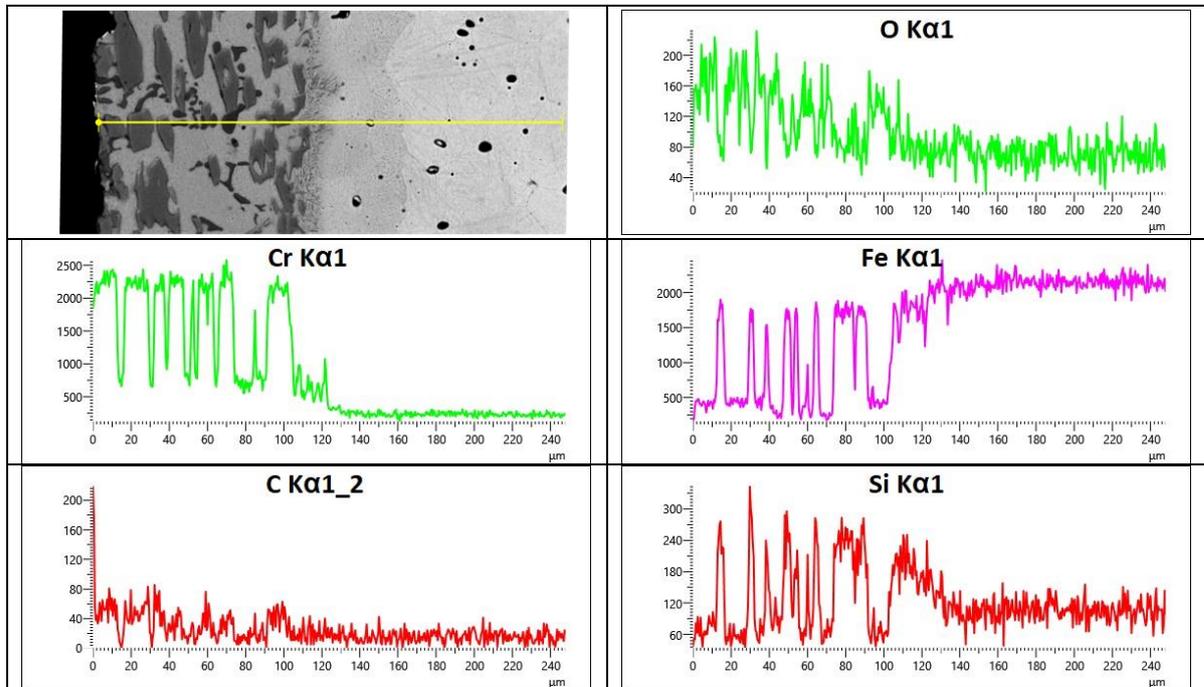


Fonte: próprio autor.

Observou-se que o elemento Cr estava presente em toda a camada e diminuiu intensamente no substrato da amostra. O Cr aparece com maior concentração nas regiões escuras da camada, sugerindo serem regiões de carbonetos de cromo. O mapeamento identificou a presença do elemento Fe na matriz da camada. Observou-se que as regiões da camada contendo o elemento Cr e Fe parecem ser complementares. O elemento Si também foi identificado na camada, solubilizado junto com o elemento Fe. A presença do Si não era esperada nesse revestimento, sendo sugestivo que ele seja proveniente do Cr metálico utilizado como fornecedor de Cr. Outra hipótese seria a contaminação por quebra de pequenas partes do graal utilizado durante a moagem do Cr metálico, devido a elevada dureza desse material, entretanto não foram feitos estudos que sustentem essa afirmação. O oxigênio parece estar presente nas regiões onde a concentração

do elemento Cr é aumentada. A microanálise da composição elementar em linha por MEV/EDS foi realizada na amostra SCT e mostrada na Figura 29.

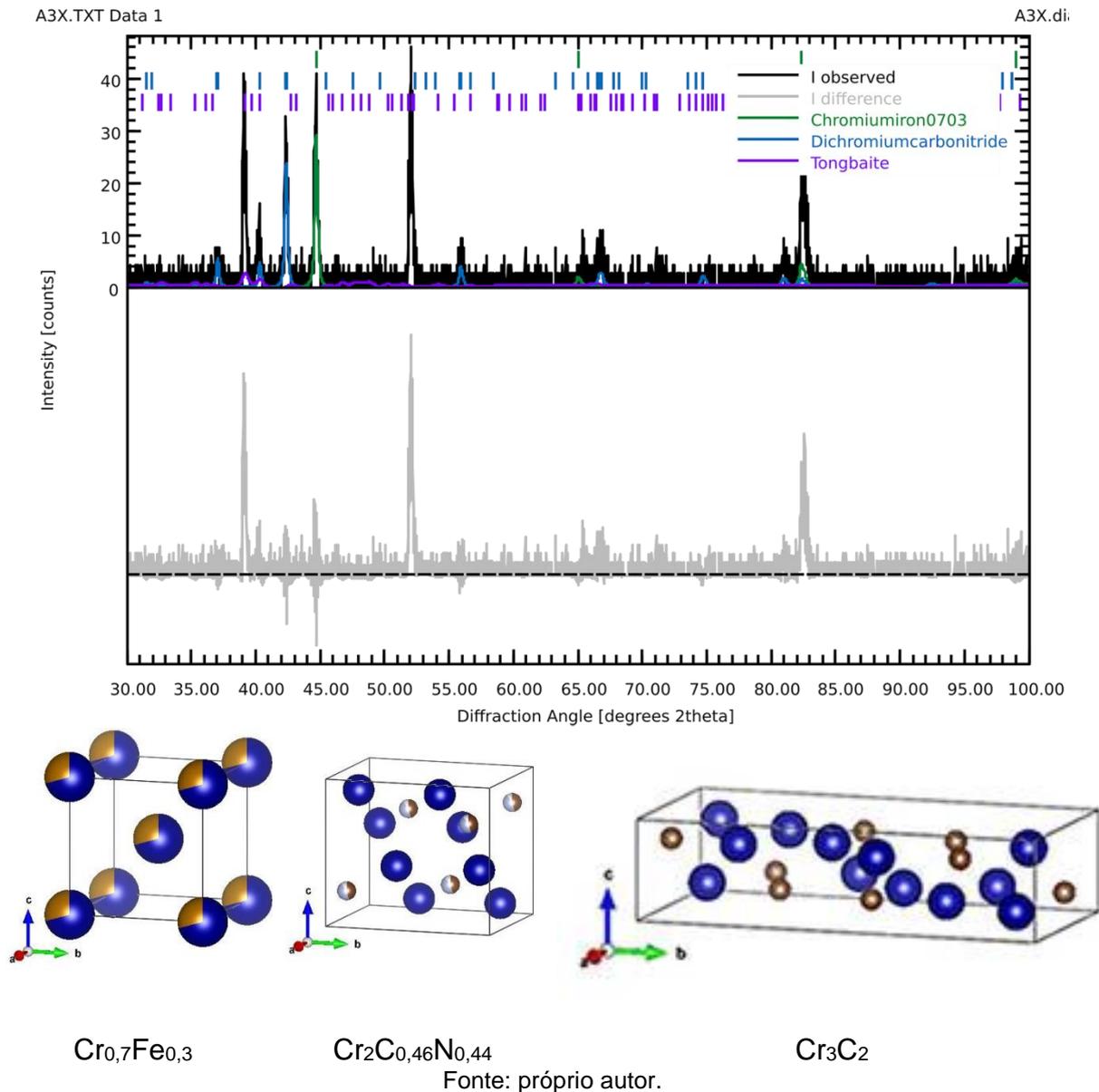
Figura 29 – Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra SCT e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.



Fonte: próprio autor.

A difusão do Cr ocorreu na superfície da amostra, sendo possível ver o ponto idêntico ao do Fe onde ocorre uma inversão na concentração desses elementos. A concentração do Cr é maior na superfície da camada e diminui drasticamente no ponto de inflexão onde ocorre o inverso com a concentração do Fe. O espectro de varredura do elemento Cr mostra que o elemento está presente em toda a camada, estando em maior quantidade nas regiões escuras da imagem MEV. O elemento C encontra-se nas mesmas regiões da camada que o Cr, sendo indícios de serem regiões de carbonetos. O espectro de varredura do elemento O confirmou que o elemento aparece nas mesmas regiões que o Cr, o que sugere ser formação de óxidos. O espectro de varredura da linha EDS do elemento Fe confirma que o Fe, na camada, concentra-se na matriz. O elemento Si está solubilizado nas mesmas regiões do Fe. A difração de raios-X permitiu identificar as fases presentes na amostra SCT, cujo difratograma é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Difração de raios-X da amostra SCT, com fases no detalhe.



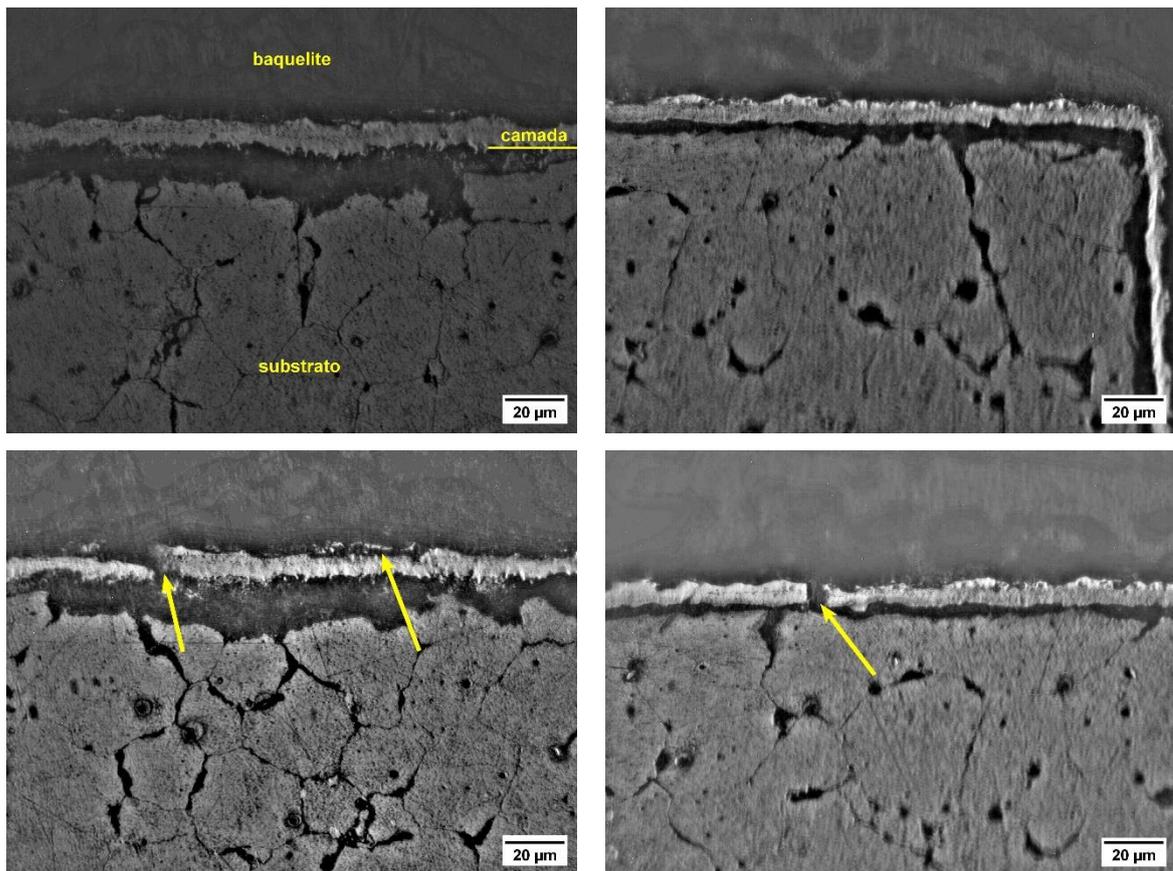
A camada é composta principalmente pelas fases carbonitreto de cromo ortorrômbico, Cr<sub>2</sub>C<sub>0,46</sub>N<sub>0,44</sub> (ICSD 31002), e carboneto de cromo ortorrômbico, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (ICSD 151477), envoltas por uma matriz composta por uma solução sólida da fase cúbica de corpo centrado rica em cromo Cr<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,3</sub> (ICSD 102754). O carboneto de cromo é formado da difusão interna do cromo proveniente dos póis do tubete para a superfície do substrato, enquanto os átomos de carbono contidos no substrato se difundem para a superfície formando os carbonetos. O nitrogênio, assim como o carbono, é um forte formador de intersticiais nos aços, sendo proveniente da decomposição do ativador, NH<sub>4</sub>Cl, usado no processo. O refinamento de Rietveld feito no software livre Profex estimou que a fração mássica destas fases foi,

respectivamente, 42,0 e 28,0 e 30,0% com qualidade de ajuste (*goodness of fit - GOF*) de 1,19. A identificação destas fases é corroborada pelos resultados da microanálise apresentados anteriormente, que identificou os elementos químicos necessários para a sua formação.

#### 4.3.2 Camada da Amostra CT-Cr1

Como resultado da cromização em caixa do aço AISI M2, a amostra CT-Cr1 adquiriu uma coloração prateada fosca. A microestrutura do aço cromizado a 1000°C por 1 hora é mostrada nas micrografias ópticas da Figura 31.

Figura 31 – Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-Cr1 cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

Uma camada envolvendo todo o perímetro da seção transversal foi formada. A camada apresentou irregularidade na região próxima à superfície e diferenças de espessura ao longo da camada. Alguns defeitos como trincas e destacamento de segmentos na região mais externa da camada foram observados e são indicados

com as setas nas imagens. Não foi observada a presença de poros. A amostra CT-Cr1 apresentou uma camada com espessura média de  $7,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . A análise estatística da espessura da camada nas quatro faces da seção transversal da amostra mostrou que as espessuras variaram significativamente entre as faces, sendo as médias das espessuras das camadas variando de  $6,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$  a  $9,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Apenas duas faces apresentaram semelhança na espessura da camada entre elas, não havendo explicação para este comportamento. A espessura da camada está em concordância com os resultados obtidos por CHRISTIANSEN *et al.* (2017) na cromização em caixa (aquecimento convencional) de dois aços ferramenta com alto teor de carbono, cromizados a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 horas e obteve camadas com espessuras de 8-10  $\mu\text{m}$  e 10-12  $\mu\text{m}$ .

A microdureza Vickers foi medida, diretamente das micrografias ópticas, na camada e no substrato da amostra CT-Cr1, apresentada na Tabela 6. A camada apresentou dureza 2,7 vezes maior que a dureza do substrato. Esse valor de dureza é bastante elevado e interessante para a aplicação em superfícies que visam evitar o desgaste. O valor de dureza obtida está consistente com os resultados de dureza obtidos por Liu *et al.* (2022) na cromização do aço ferramenta AISI T9.

Tabela 6 – Microdureza Vickers da amostra CT-Cr1.

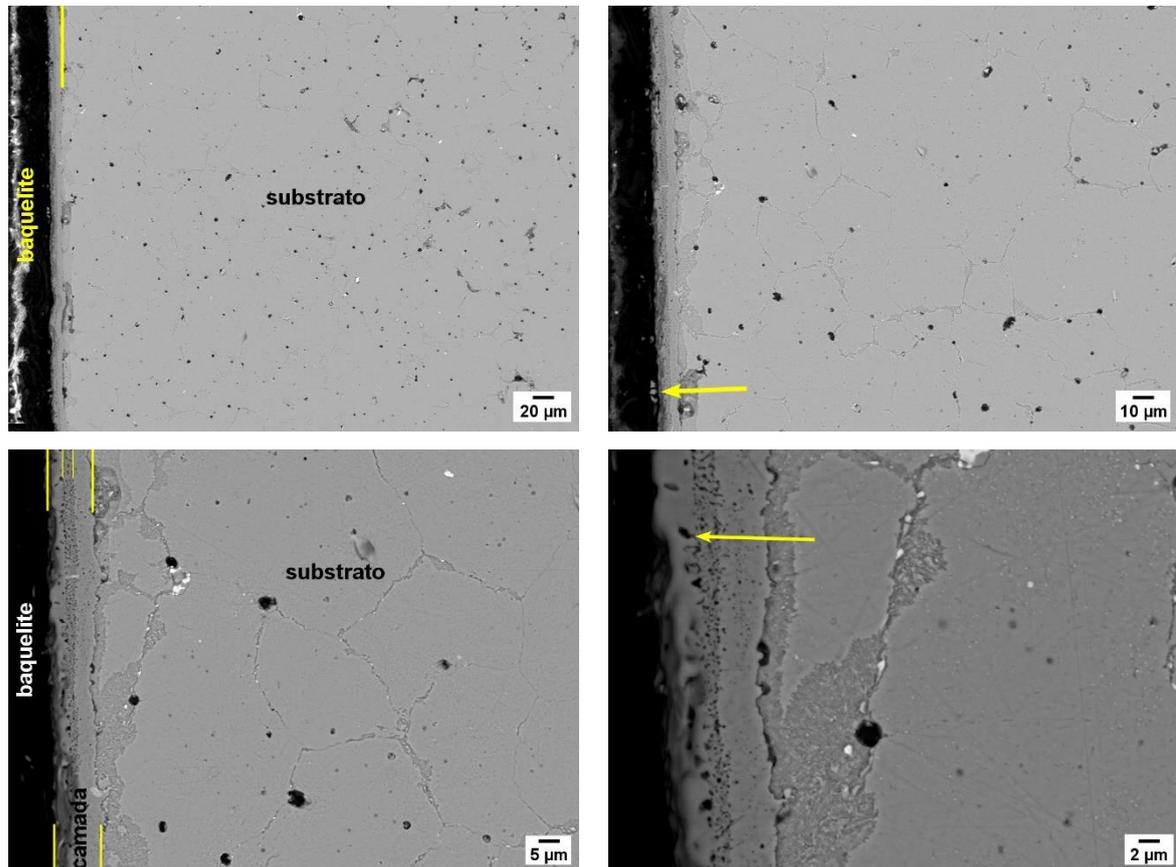
	Substrato	Camada
Microdureza Vickers, HV	$554 \pm 57$	$1480 \pm 148$

Fonte: próprio autor.

A análise da camada formada na amostra CT-Cr1 também foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 32 mostra micrografias eletrônicas da seção transversal da amostra CT-Cr1. O revestimento formou duas camadas com uma região intermediária com morfologia distinta. A camada interna, próxima ao substrato, com precipitados e com espessura uniforme e sem defeitos aparentes. A camada externa, próxima à superfície do aço, apresentou irregularidade na espessura e foi observado destacamento de segmentos em pontos das camadas, algumas trincas e micro poros (indicados com as setas amarelas nas imagens). Especula-se que a presença de micro poros seja manifestações do efeito Kirkendall decorrente da diferença na difusividade intrínseca dos elementos (ZENG *et al.*,

2020; PAZ y PUENTE; DUNAND, 2020; AUDIGIÉ *et al.*, 2014). Esses defeitos na camada externa podem resultar em fragilidade e perda de aderência da camada.

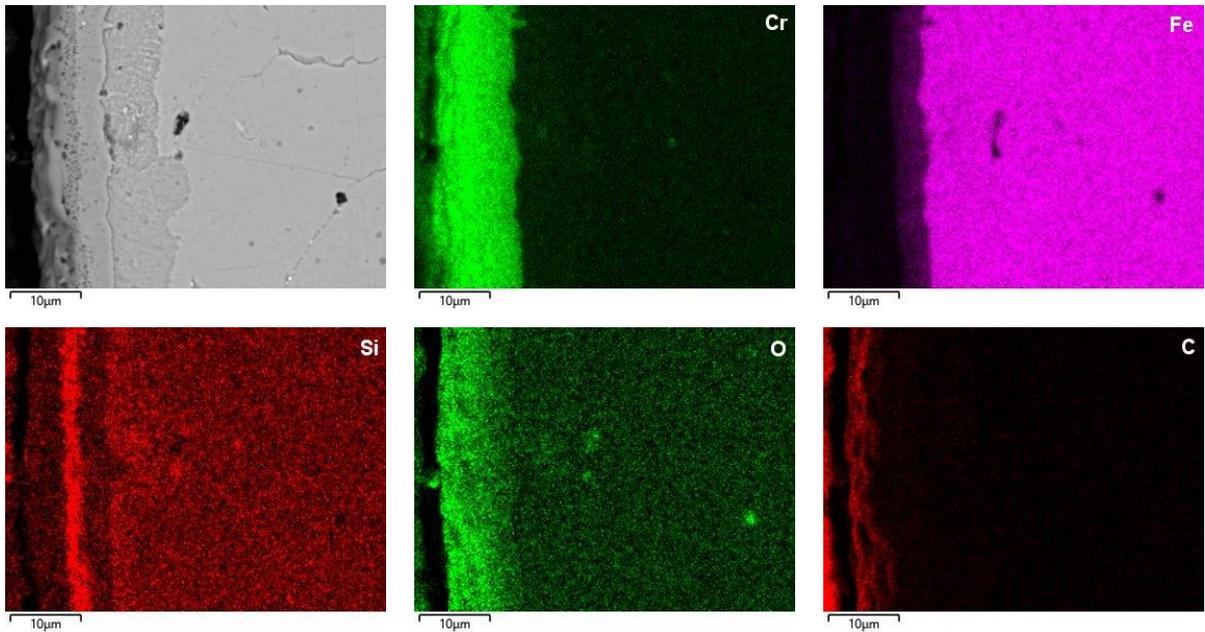
Figura 32 – Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-Cr1 cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

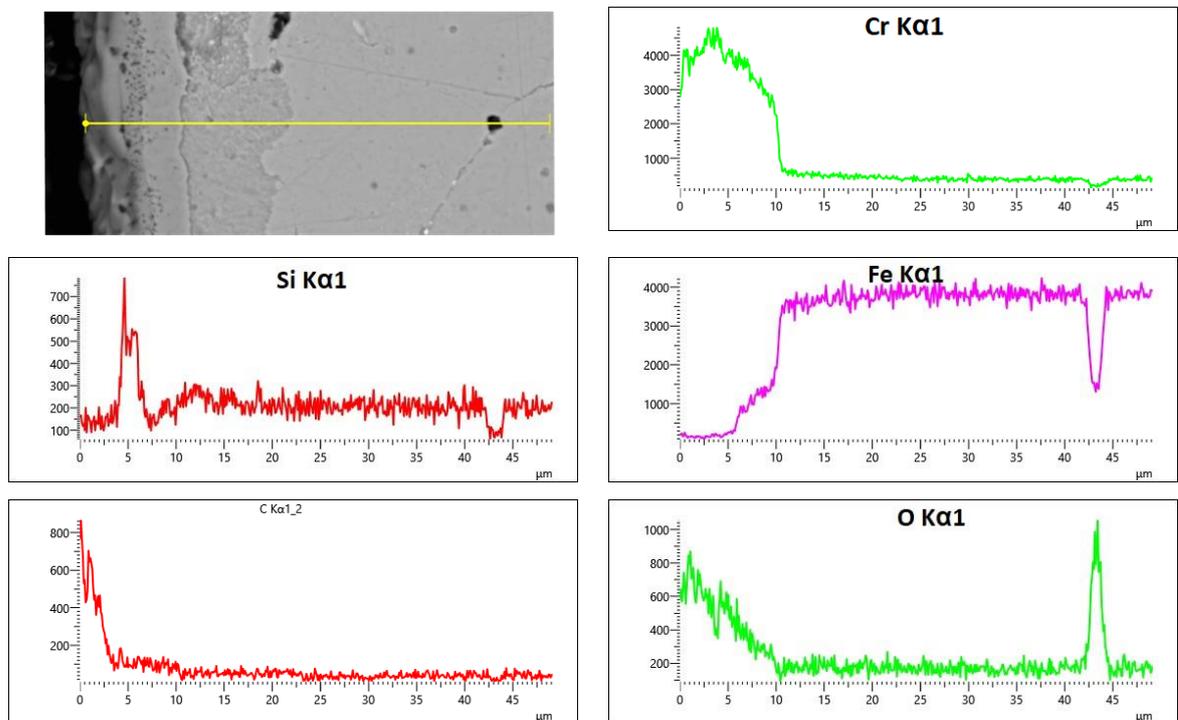
O mapeamento EDS da composição química elementar para a amostra CT-Cr1 está apresentado na Figura 33. Pode-se observar do mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-Cr1 que a amostra formou uma camada de revestimento rica em cromo. O revestimento é composto por duas camadas distintas com uma região intermediária. Na camada interna os elementos Fe e Cr encontram-se solubilizados juntos. A camada externa é composta principalmente por Cr e C, sendo indicativo de ser carboneto de cromo. O elemento Si apareceu na região intermediária, indicando a possibilidade da formação de um intermetálico Cr-Si. A presença do Si nessa amostra é mais um indício de que ele seja proveniente do Cr metálico ou de uma contaminação da etapa de moagem. A microanálise da composição elementar de linha por MEV/EDS foi realizada na amostra CT-Cr1 e mostrada na Figura 34.

Figura 33 – Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-Cr1 e respectivos mapas de concentração por elemento químico.



Fonte: próprio autor.

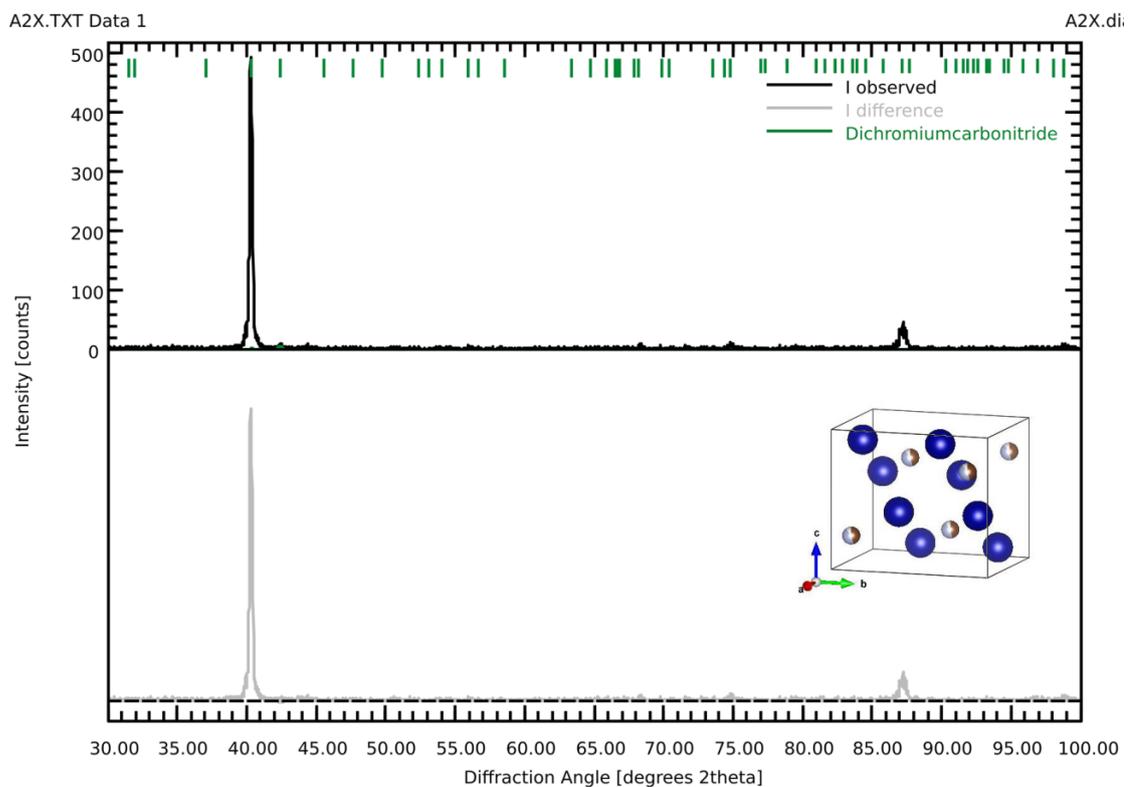
Figura 34 – Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-Cr1 e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.



Fonte: próprio autor.

Analisando-se os espectros fica evidente a formação de um revestimento rico em cromo composto por duas camadas com fases distintas e com uma região intermediária entre elas. Os espectros do Cr e do Fe identificam o exato ponto de inversão onde ocorre a separação da camada e do substrato. A camada interna apresentou os elementos Fe, Cr e C em menor concentração, sendo indício de que o Fe esteja presente no carboneto. Na camada externa o Cr aparece como principal constituinte junto com o C, sugerindo a formação de carbonetos de cromo. Na região intermediária, os elementos Cr, Fe e Si estão presentes, podendo indicar a presença de intermetálicos. O elemento O está presente em toda a camada, com a concentração diminuindo da superfície para o substrato e decai ao longo da camada. A presença do O junto com o Cr é indicativa da formação de óxidos. A difração de raios-X permitiu identificar a fase presente na amostra CT-Cr1, cujo difratograma é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Difração de raios-X da amostra CT-Cr1, com fase  $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$  no detalhe.



Fonte: próprio autor.

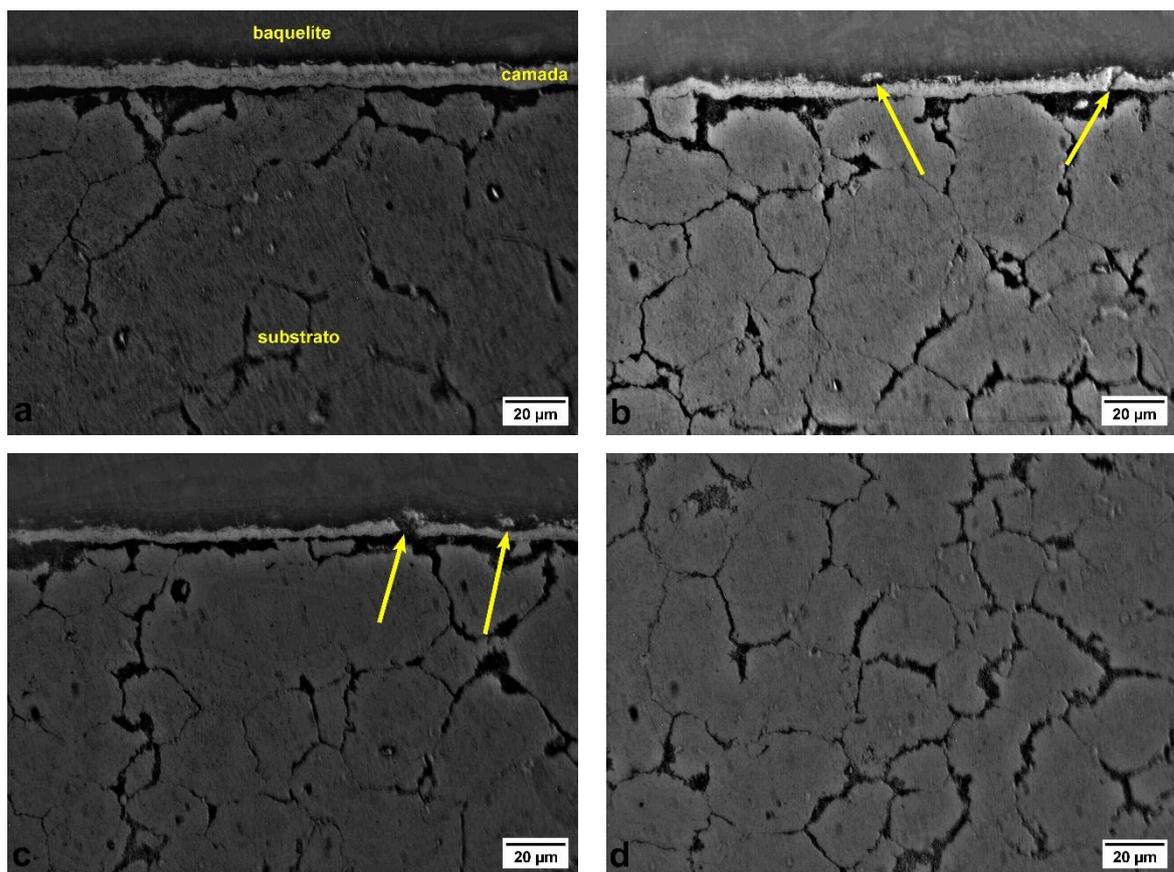
A região mais externa da camada é composta pela fase de carbonitreto de cromo ortorrômbico  $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$  (ICSD 31002). O refinamento de Rietveld feito no

software livre Profex teve qualidade de ajuste (*goodness of fit - GOF*) de 1,78. Acredita-se que a qualidade de ajuste para essa amostra não ter sido muito bom em decorrência de um efeito de textura ocorrido durante a cristalização dos carbonitretos de cromo, acarretando na identificação de poucos picos no difratograma, afetando a qualidade do ajuste.

#### 4.3.3 Camada das Amostras CT-Cr2a e CT-Cr2b

Como resultado da cromização em caixa do aço AISI M2, a amostra CT-Cr2a adquiriu uma coloração prateada fosca. A microestrutura do aço cromizado a 1000°C por 1 hora é mostrada nas micrografias ópticas da Figura 36.

Figura 36 – Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-Cr2a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

Uma camada contínua envolvendo todo o perímetro da seção transversal foi formada. De modo similar ao teste anterior, a camada apresentou espessura

irregular com algumas trincas e falhas como segmentos lascados na região mais próxima à superfície da peça (indicados com as setas amarelas nas imagens). Não foi observada a presença de poros.

A amostra CT-Cr2a apresentou uma camada com espessura média de  $6,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . As espessuras variaram significativamente entre as faces da seção transversal da amostra, apresentando valores entre  $4,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$  a  $7,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$  entre as faces. Em apenas duas faces a espessura da camada não variou significativamente entre elas. O tamanho de grão foi estimado em  $25,4 \pm 3,4 \mu\text{m}$  (Figura 36d), medido em diferentes micrografias ópticas com base na ASTM E-112.

A microdureza Vickers da amostra CT-Cr2a, medida na camada e no substrato, está apresentada na Tabela 7. A camada apresentou dureza 2,4 vezes maior que a dureza do substrato.

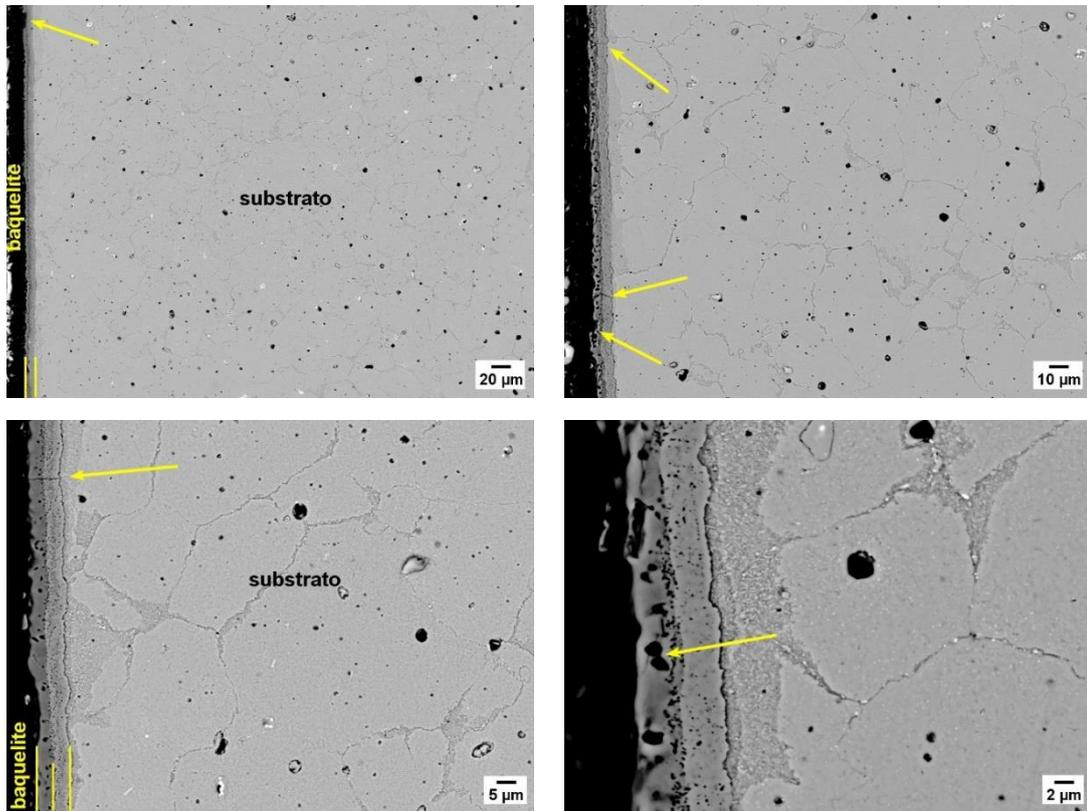
Tabela 7 – Microdureza Vickers da amostra CT-Cr2a.

	Substrato	Camada
Microdureza Vickers, HV	$456 \pm 29$	$1077 \pm 167$

Fonte: próprio autor.

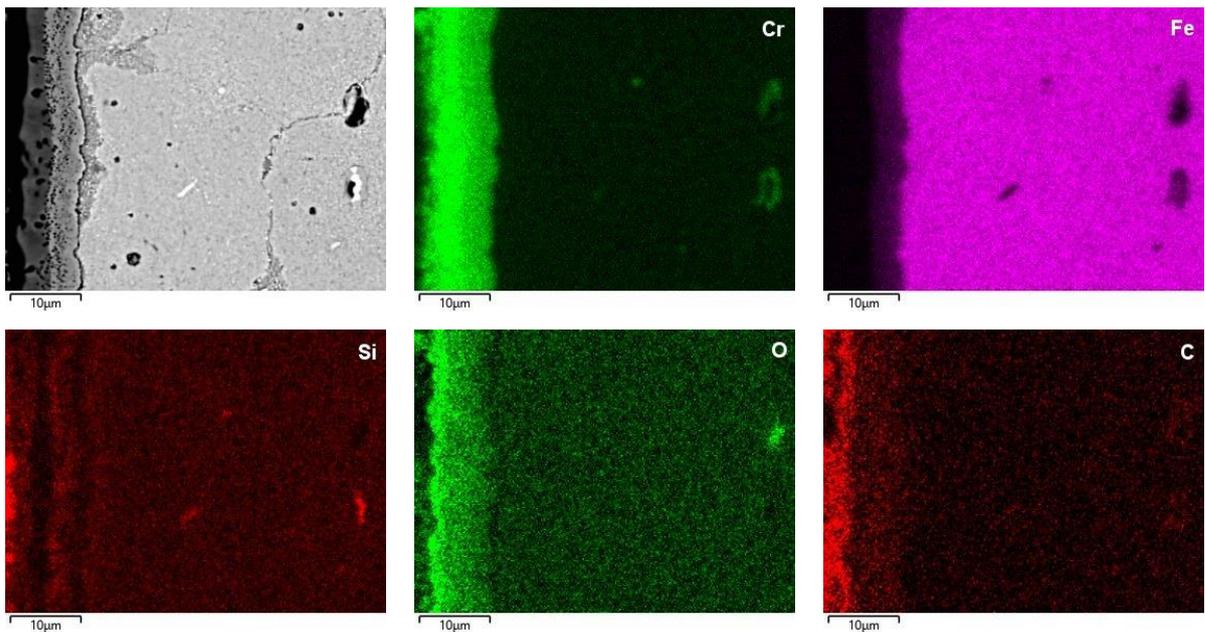
A análise da camada formada na amostra CT-Cr2a também foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 37 mostra micrografias eletrônicas da seção transversal da amostra CT-Cr2a. O revestimento foi composto por duas camadas com uma região intermediária de morfologia distinta. Formou uma camada interna com presença de precipitados e espessura uniforme. Alguns defeitos, como micro trincas, foram observados. A camada externa apresentou irregularidade na espessura, destacamento de segmentos e presença de micro poros (indicados com as setas amarelas nas imagens) de maneira mais pronunciada do que a amostra CT-Cr1. A presença de defeitos como trincas e porosidade pode ser atribuído ao efeito Kirkendall, que pode resultar em fragilidade da camada cromizada. O mapeamento EDS da composição química elementar para a amostra CT-Cr2a está apresentado na Figura 38, onde se pode verificar a formação de um revestimento rico em cromo.

Figura 37 – Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-Cr2a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

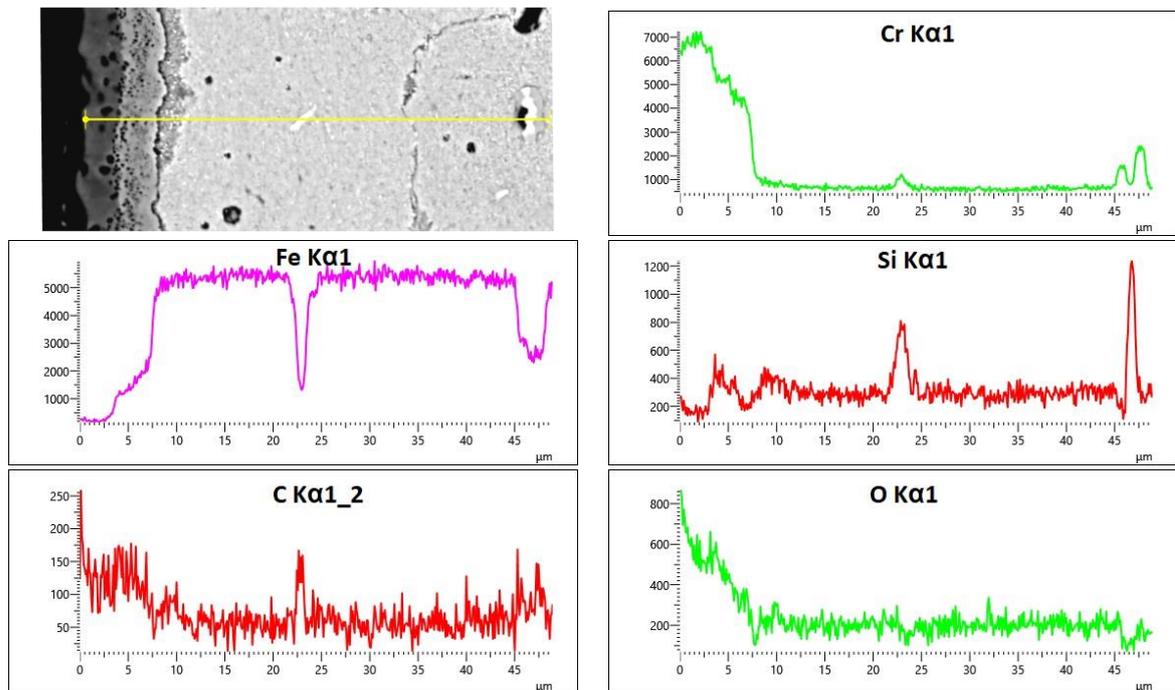
Figura 38 – Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-Cr2a e respectivos mapas de concentração por elemento químico.



Fonte: próprio autor.

O revestimento é composto por duas camadas distintas com uma região intermediária, como reportado no item anterior. Na camada interna foram identificados os elementos Fe e Cr. O elemento C está concentrado na camada externa, solubilizado com o Cr. A região intermediária foi identificada como contendo os elementos Cr e novamente o elemento Si foi identificado. O oxigênio aparenta estar presente em toda a camada, mas concentrando-se especialmente na superfície. A microanálise da composição elementar de linha por MEV/EDS foi realizada na amostra CT-Cr2a e mostrada na Figura 39.

Figura 39 – Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-Cr2a e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.



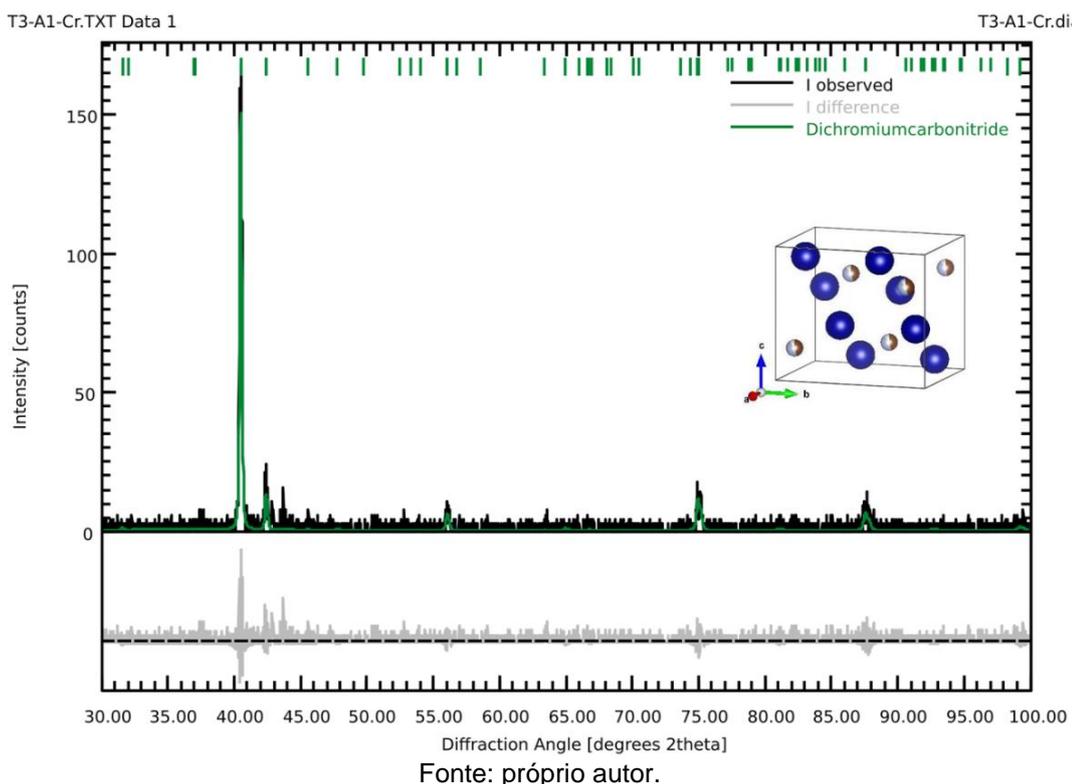
Fonte: próprio autor.

Com os espectros fica evidente a formação de um revestimento rico em cromo composto por duas camadas com fases distintas contendo o elemento Si. Os espectros do Cr e do Fe identificam o exato ponto de inversão onde ocorre a separação da camada e do substrato. Observa-se que o elemento Cr aparece em maior concentração na camada externa e vai diminuindo a partir da segunda camada em direção ao substrato onde ocorre uma queda acentuada da sua concentração. O elemento C aparece em toda a camada. A presença do C junto

com o Cr na camada externa pode estar relacionada à formação de carbonetos de cromo. O elemento Si tem sua concentração aumentada na interface das camadas e concentra-se na camada interna, junto com o elemento Fe, Cr e C.

A difração de raios-X permitiu identificar a fase presente na amostra CT-Cr2a, cujo difratograma é apresentado na Figura 40. Os resultados foram muito similares ao obtido na amostra CT-Cr1, com a região externa da camada sendo composta apenas pelo carbonitreto de cromo ortorrômbico  $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$  (ICSD 31002). A qualidade de ajuste (*goodness of fit - GOF*) do refinamento de Rietveld foi de 1,01. A identificação de maiores quantidades de picos refletiu na qualidade de ajuste, mostrando que realmente essa fase foi formada nas amostras cromizadas com Cr metálico.

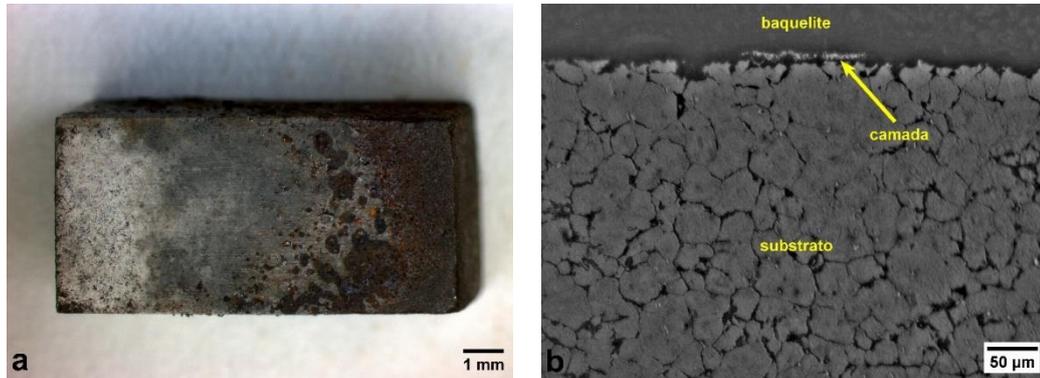
Figura 40 – Difração de raios-X da amostra CT-Cr2a, com fase  $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$  no detalhe.



Após a cromização em caixa observou-se que a superfície da amostra CT-Cr2b havia sofrido oxidação em quase toda extensão, estando mais oxidada na parte da peça que estava próxima a tampa do tubete. O processo de corrosão impediu a formação do revestimento e pode ter sido ocasionado por falha na

vedação do tubete. O resultado pode ser observado nas imagens mostradas na Figura 41. A amostra CT-Cr2b foi descartada e não será mais considerada.

Figura 41 – Imagens da amostra CT-Cr2b obtidas pelo (a) estereomicroscópio e (b) Microscópio óptico.



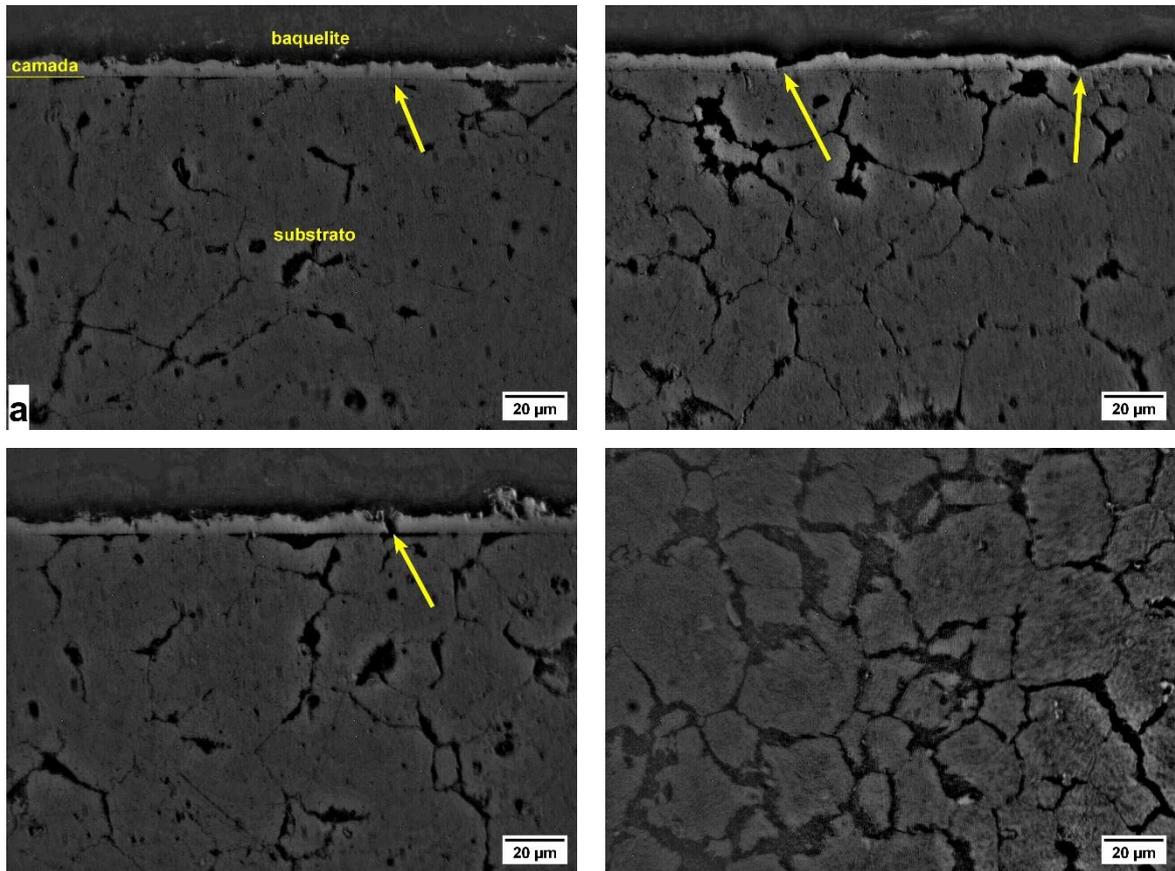
Fonte: próprio autor.

#### 4.3.4 Camada da Amostra CT-FeCr1a

Como resultado da cromização em caixa do aço AISI M2, a superfície da amostra CT-FeCr1a adquiriu um aspecto prateado fosco. A microestrutura do aço cromizado a 1000°C por 1 hora é mostrada nas micrografias ópticas da Figura 42. Uma camada contínua, livre de poros, envolveu todo o perímetro da seção transversal da amostra. Foram observadas algumas falhas, como as trincas indicadas com as setas amarelas nas micrografias.

A amostra CT-FeCr1a apresentou uma camada com espessura média de  $6,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . A análise estatística da camada nas quatro faces da seção transversal da amostra CT-FeCr1a mostrou que as espessuras variaram significativamente entre as faces, sendo que a espessura da camada variou de  $5,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$  a  $7,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$  entre as faces da seção transversal. Apenas uma das faces da seção transversal variou significativamente das demais; não havendo diferenças significativas na espessura nas outras 3 faces. A amostra CT-FeCr1a apresentou tamanho de grão médio de  $24,9 \pm 2,9 \mu\text{m}$  (Figura 42), medido em diferentes micrografias ópticas com base na ASTM E-112.

Figura 42 – Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-FeCr1a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

A microdureza Vickers foi medida tanto na camada como no substrato da amostra CT-FeCr1a, sendo apresentada na Tabela 8. A camada apresentou uma dureza 3,7 vezes maior que a dureza do substrato, valor bastante elevado e que pode ser interessante para aplicações que visam minimizar o desgaste. Os resultados obtidos foram superiores aos valores de microdureza Vickers reportados por Liu *et al.* (2022), Elhelaly *et al.* (2022), Wiguna e Ariati (2019) e Christiansen *et al.* (2017) na cromização em caixa (aquecimento convencional) de diversos aços ferramentas.

Tabela 8 – Microdureza Vickers da amostra CT-FeCr1a.

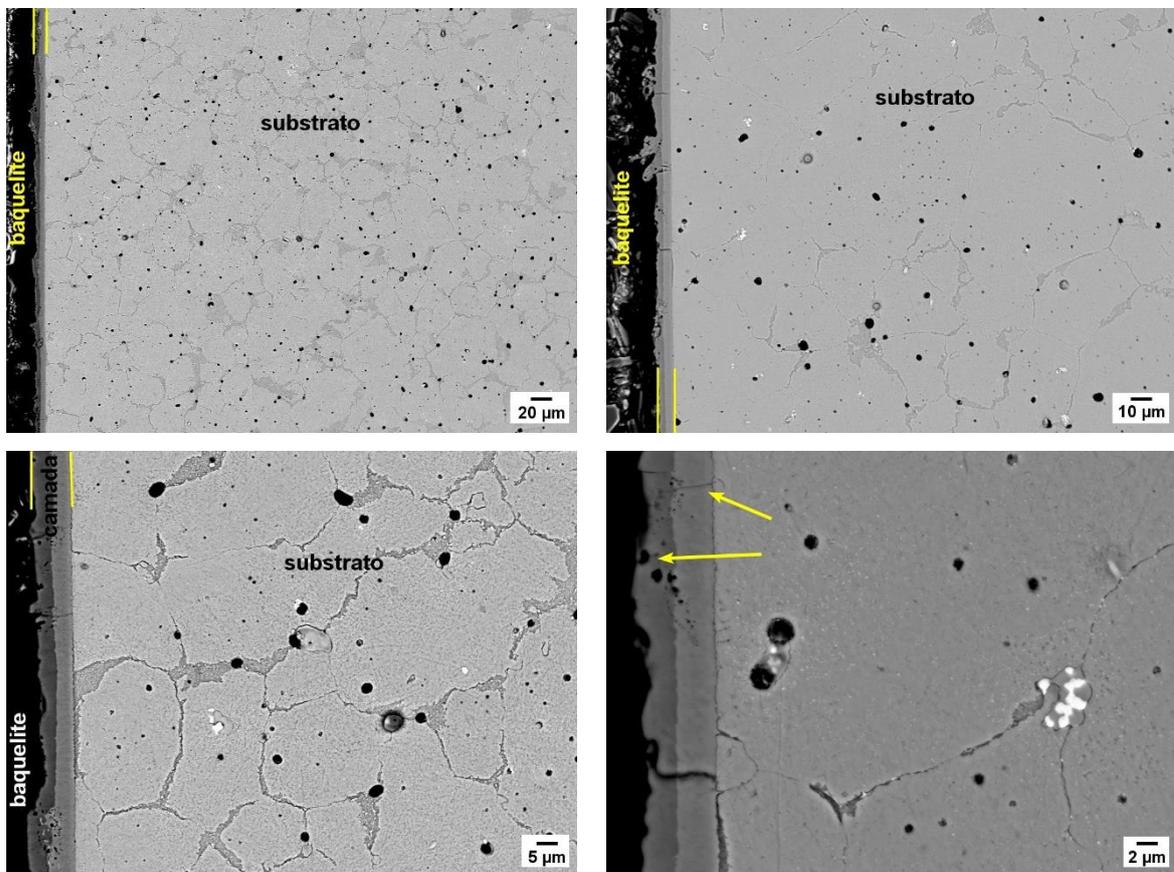
	Substrato	Camada
Microdureza Vickers, HV	514 ± 44	1898 ± 156

Fonte: próprio autor.

A análise da camada formada na amostra CT-FeCr1a também foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 43 mostra micrografias eletrônicas da seção transversal da amostra CT-FeCr1a, obtidas com contraste de elétrons retroespalhados.

Observou-se que a camada era composta por duas regiões distintas. Uma região interna, próxima ao substrato, com espessura uniforme e uma região externa com irregularidade na espessura. Observou-se a formação de algumas microtrincas e a presença de micro poros, principalmente na camada externa (indicados com as setas amarelas nas imagens). Muitos pesquisadores comentam que tais micro poros são formados durante o tratamento de revestimento devido ao efeito Kirkendall. (ZENG *et al.*, 2020; PAZ y PUENTE; DUNAND, 2020; AUDIGIÉ *et al.*, 2014). Esses defeitos na camada externa podem resultar em maior fragilidade na camada cromizada.

Figura 43 – Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-FeCr1a cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.

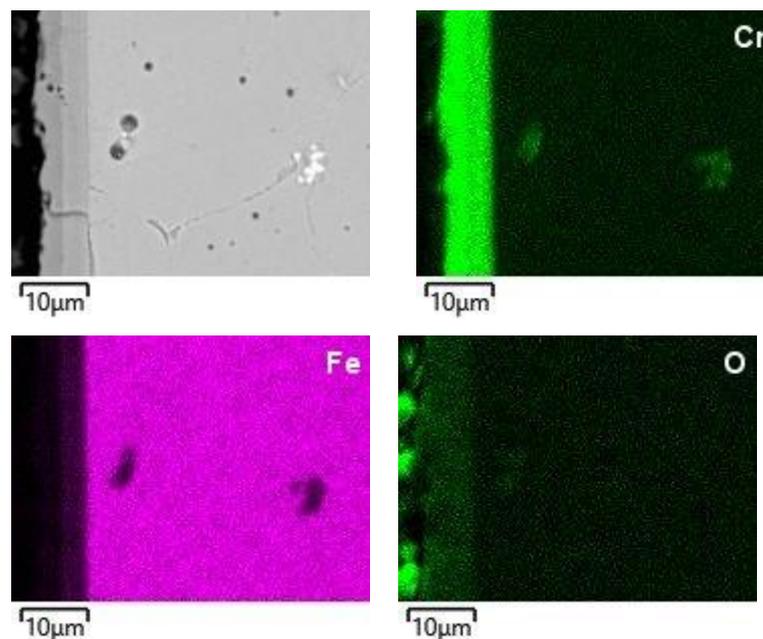


Fonte: próprio autor.

O mapeamento EDS da composição química elemental para a amostra CT-FeCr1a está apresentado na Figura 44. Pode-se observar do mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1a que a amostra formou uma camada de revestimento rica em cromo.

Observa-se que o elemento Cr concentra-se principalmente na camada e com elevada diminuição no substrato. O elemento Fe concentra-se no substrato e aparece na camada interna do revestimento. A camada externa, próxima a superfície do aço, apresenta o elemento Cr. O elemento O está distribuído por toda a camada. Não foi detectada a presença do elemento Si na camada, no mapeamento EDS, o que pode indicar que a presença deste elemento nas amostras cromizadas com Cr metálico seja proveniente da fonte de Cr utilizada.

Figura 44 – Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1a e respectivos mapas de concentração por elemento químico.

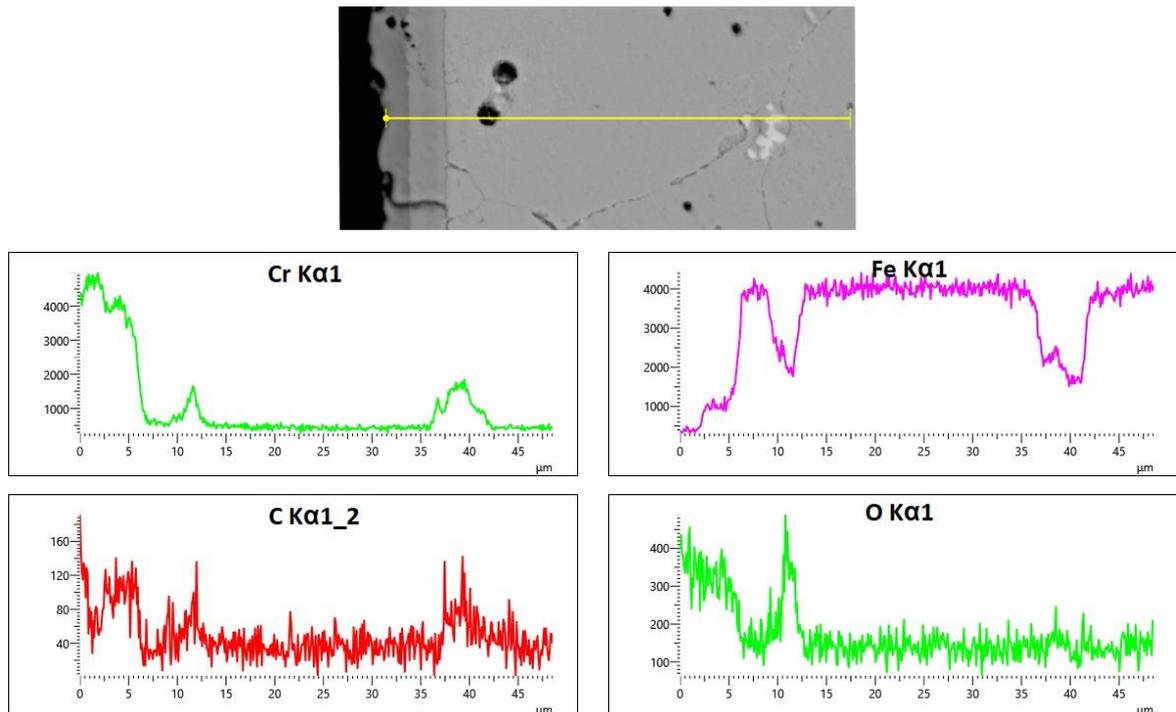


Fonte: próprio autor.

A microanálise da composição elemental de linha por MEV/EDS foi realizada na amostra CT-FeCr1a e mostrada na Figura 45. Os espectros indicam a formação de um revestimento composto por duas camadas ricas em Cr e Fe com composições químicas distintas, na qual a camada externa com maior concentração de cromo enquanto a interna torna-se mais rica em ferro. Os resultados da varredura

em linha mostram que os elementos C e O também estão presentes na camada interna.

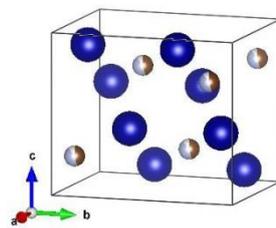
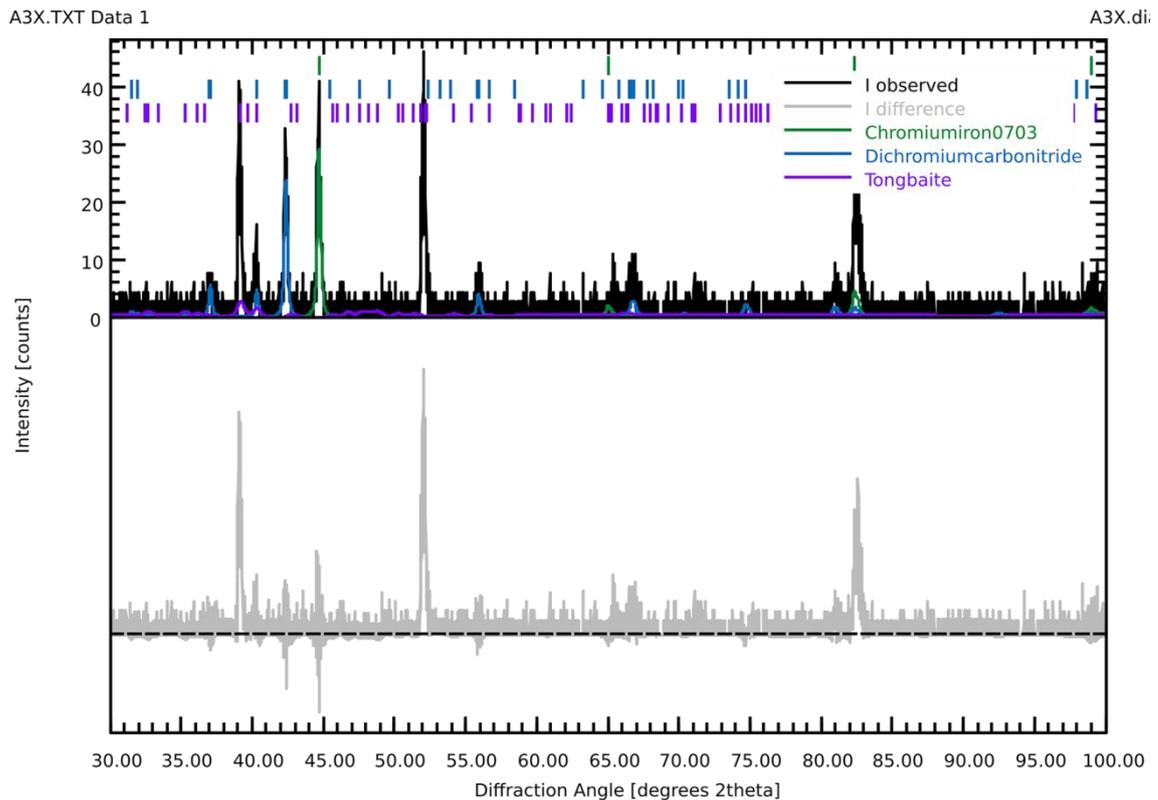
Figura 45 – Espectros de varredura de linha EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1a e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.



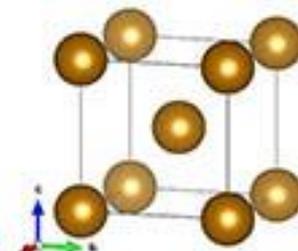
Fonte: próprio autor.

A difração de raios-X permitiu identificar as fases presentes na amostra CT-FeCr1a, cujo difratograma é apresentado na Figura 46. A região externa da camada é composta essencialmente de carbonitreto de cromo ortorrômbico  $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$  (ICSD 31002). A indexação dos picos difratados revelou também a presença de ferro cúbico de corpo centrado  $\text{Fe}\alpha$  (ICSD 52258) que pode ser atribuído a fonte de cromo usada para a cromização dessa amostra. Apesar da presença do  $\text{Fe}\alpha$ , o refinamento de Rietveld feito no software livre Profex estimou que a fração mássica dessa fase foi de apenas 4,9%, sendo 95,1% referente a fase  $\text{Cr}_2\text{C}_{0,46}\text{N}_{0,44}$ . A qualidade de ajuste (*goodness of fit - GOF*) foi de 1,08. A identificação destas fases é corroborada pelos resultados da microanálise apresentados anteriormente, que identificou os elementos químicos necessários para a sua formação.

Figura 46 – Difração de raios-X da amostra CT-FeCr1a, com fases no detalhe.



Fonte: próprio autor.



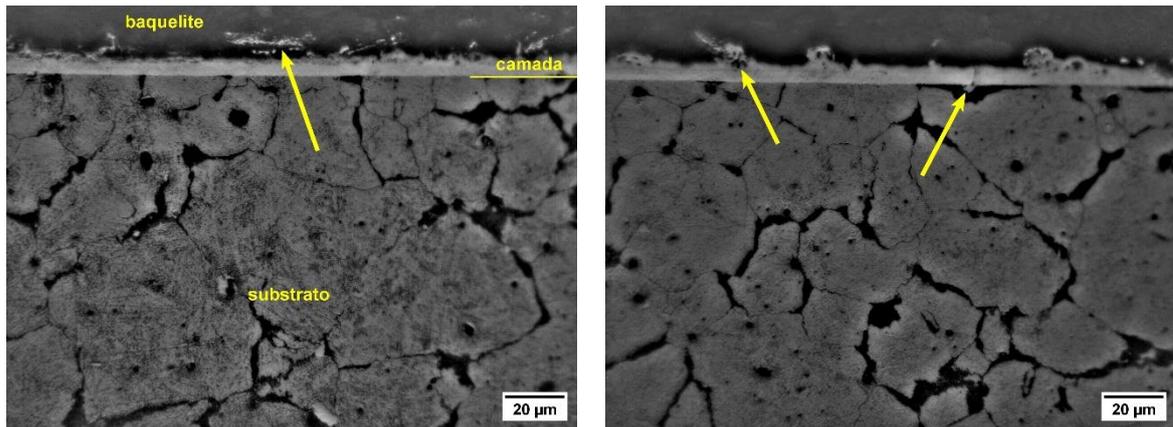
#### 4.3.5 Camada da Amostra CT-FeCr1b

Como resultado da cromização em caixa do aço AISI M2, a amostra CT-FeCr1b adquiriu uma coloração prateada fosca similar à descrita no item anterior com a amostra CT-FeCr1a e cuja microestrutura é mostrada nas micrografias ópticas da Figura 47. Algumas falhas, como segmentos destacados, trincas e micro poros, são indicadas nas imagens com setas amarelas.

A amostra CT-FeCr1b apresentou uma camada com espessura média de  $6,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . A análise estatística da espessura da camada nas quatro faces da seção transversal da amostra CT-FeCr1a mostrou que somente uma das faces variou significativamente das demais. As médias das espessuras das camadas variaram de

6,1 ± 0,5 µm a 7,6 ± 0,6 µm entre as faces. A amostra CT-FeCr1b apresentou tamanho de grão médio de 22,1 ± 1,8 µm, medido em diferentes micrografias ópticas com base na ASTM E-112 e similar ao medido na amostra CT-FeCr1a.

Figura 47 – Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-FeCr1b cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

A microdureza Vickers foi medida na camada e no substrato da amostra CT-FeCr1b, sendo os resultados apresentados na Tabela 9. A camada apresentou elevado valor de microdureza, com dureza 3,4 vezes maior que a dureza do substrato.

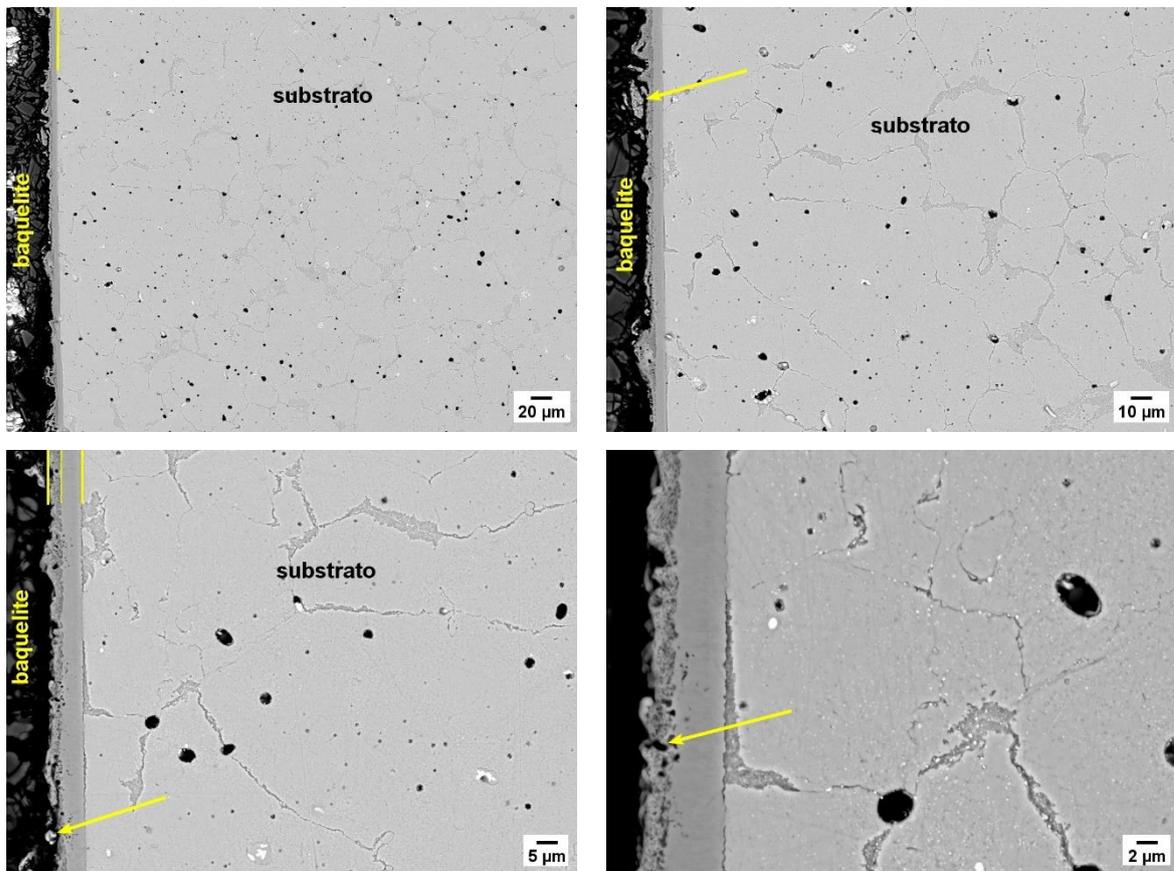
Tabela 9 – Microdureza Vickers da amostra CT-FeCr1b.

	Substrato	Camada
Microdureza Vickers, HV	462 ± 17	1688 ± 164

Fonte: próprio autor.

Os resultados da microdureza Vickers são similares ou até superiores aos reportados em diversos trabalhos realizados com cromização em caixa (aquecimento convencional) em aços ferramenta (ELHELALY *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022; CHRISTIANSEN *et al.*, 2017; WIGUNA; ARIATI, 2019). A análise da camada formada na amostra CT-FeCr1b também foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando contraste de elétrons retroespalhados. A Figura 48 mostra micrografias eletrônicas obtidas da seção transversal da amostra CT-FeCr1b.

Figura 48 – Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-FeCr1b cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



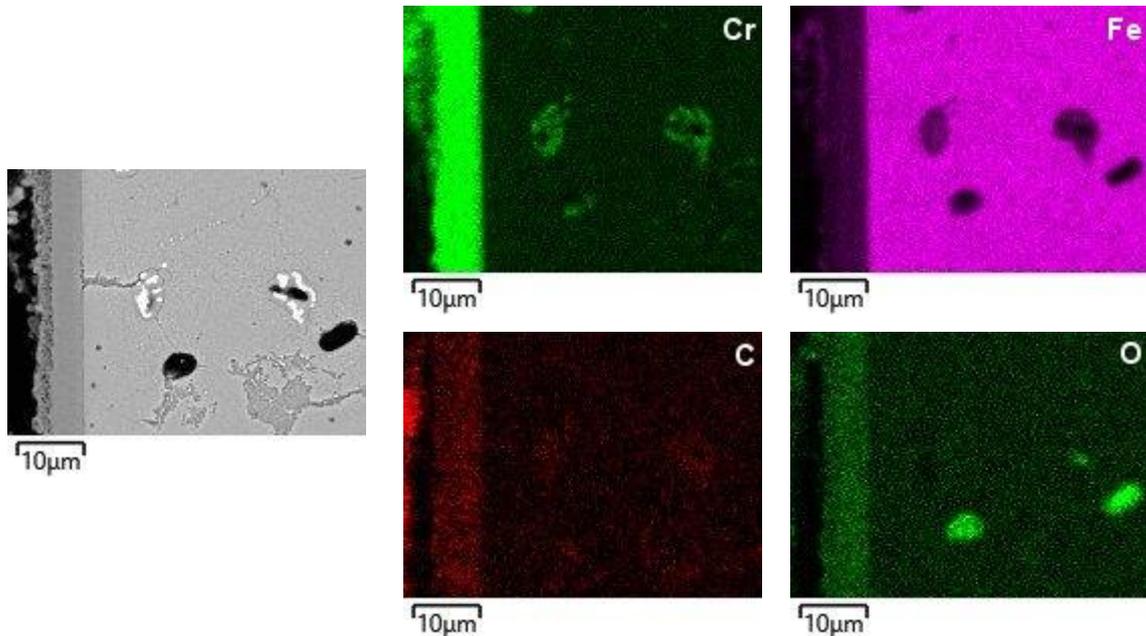
Fonte: próprio autor.

Observou-se que a camada era composta por duas regiões. Uma camada interna, próxima ao substrato, homogênea e espessura uniforme e uma camada externa com espessura irregular. A camada externa apresentou falhas como segmentos lascados e a presença de micro poros (indicados com as setas amarelas nas micrografias) em algumas regiões da camada.

O mapeamento EDS da composição química elementar para a amostra CT-FeCr1b está apresentado na Figura 49. Pode-se observar do mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1b que a amostra formou uma camada de revestimento de rica em cromo. Observa-se a presença dos elementos Cr, Fe e C na camada, sendo indício da formação de uma fase Fe-Cr, porém não foi possível distinguir as regiões da camada nesse mapeamento. A presença do elemento O na camada sugere a formação de óxidos. Não foi detectada a presença do elemento Si na camada, no mapeamento EDS, intensificando a suposição de que esse elemento

nas amostras cromizadas com Cr metálico seja proveniente da fonte de cromo usada.

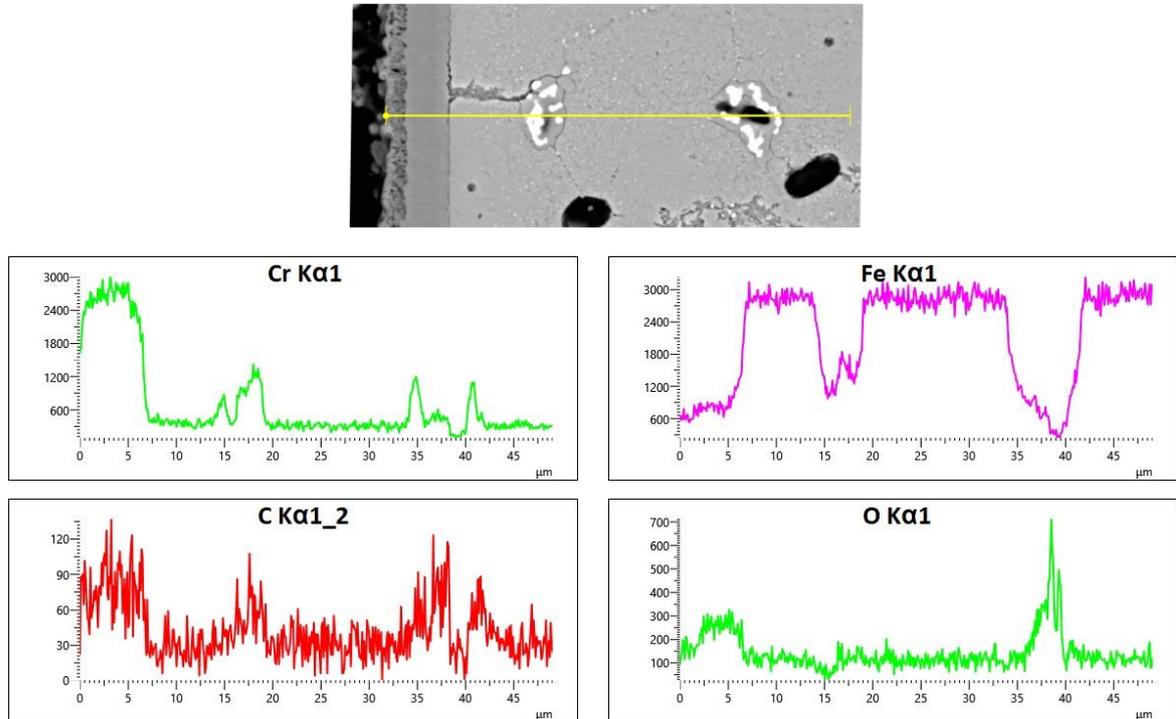
Figura 49 – Mapeamento EDS da seção transversal da amostra CT-FeCr1b e respectivos mapas de concentração por elemento químico.



Fonte: próprio autor.

A microanálise da composição elementar de linha por MEV/EDS foi realizada na amostra CT-FeCr1b e mostrada na Figura 50. A partir dos espectros fica evidente a formação de um revestimento rico em cromo. É possível distinguir as regiões da camada através da inversão nas concentrações observadas nos espectros do Cr e do Fe. Através do espectro do elemento Fe, pode-se perceber uma leve queda na concentração desse elemento na superfície externa da camada, podendo ser a região da camada externa. Os resultados da varredura em linha mostram que os elementos Fe, Cr e C estão presentes na camada. A varredura em linha não identificou o elemento Si, corroborando com os resultados anteriores. As regiões brancas que aparecem na micrografia MEV da Figura 50 foram identificadas como sendo ricas em elementos formadores de carbonetos (V, Mo, W) e as grandes regiões pretas apresentaram forte indício de serem de óxido de alumínio. Não foi realizada análise DRX nessa amostra, porém os resultados provavelmente seriam similares aos obtidos para a amostra CT-FeCr1a, pois foram cromizadas simultaneamente e com a mesma mistura de pós do tubete.

Figura 50 – Espectros de varredura de linha da seção transversal da amostra CT-FeCr1b e imagem MEV da seção transversal indicando o local da varredura em linha.



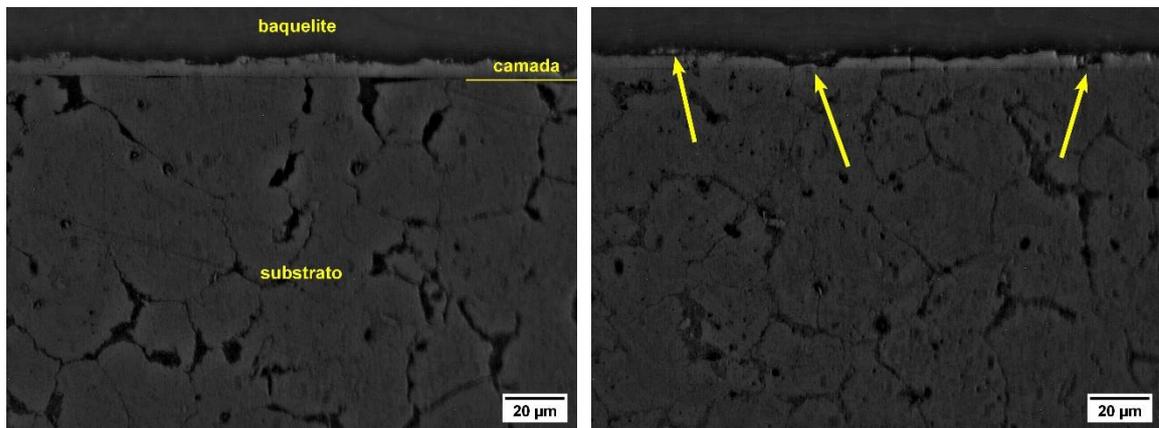
Fonte: próprio autor.

#### 4.3.6 Camada da Amostra CT-FeCr1c

Como resultado da cromização em caixa do aço AISI M2, a amostra CT-FeCr1c adquiriu uma coloração prateada fosca. A microestrutura do aço cromizado a 1000°C por 1 hora é mostrada nas micrografias ópticas da Figura 51. Uma camada contínua envolveu todo o perímetro da seção transversal da amostra. Foi observado algumas falhas como trincas e segmentos destacados (indicadas com as setas amarelas nas imagens). Não foi observada a presença de poros.

A amostra CT-FeCr1c apresentou uma camada com espessura média de  $5,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . A amostra apresentou o mesmo comportamento da amostra CT-Fe-Cr1a em relação a variação da espessura entre as faces da seção transversal, tendo somente uma das faces com variação significativa das demais. As espessuras variaram de  $4,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$  a  $5,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$  entre as faces.

Figura 51 – Micrografias ópticas da seção transversal da amostra CT-FeCr1c cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



Fonte: próprio autor.

A microdureza Vickers foi medida na camada e no substrato da amostra CT-FeCr1c e apresentada na Tabela 10. A dureza na camada foi 3,4 vezes maior que a dureza no substrato. A camada da amostra CT-FeCr1c apresentou dureza superior que a microdureza Vickers obtida na cromização em caixa realizadas em diversos aços ferramenta. (ELHELALY *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022; CHRISTIANSEN *et al.*, 2017; WIGUNA; ARIATI, 2019).

Tabela 10 – Microdureza Vickers da amostra CT-FeCr1c.

	Substrato	Camada
Microdureza Vickers, HV	550 ± 17	1897 ± 144

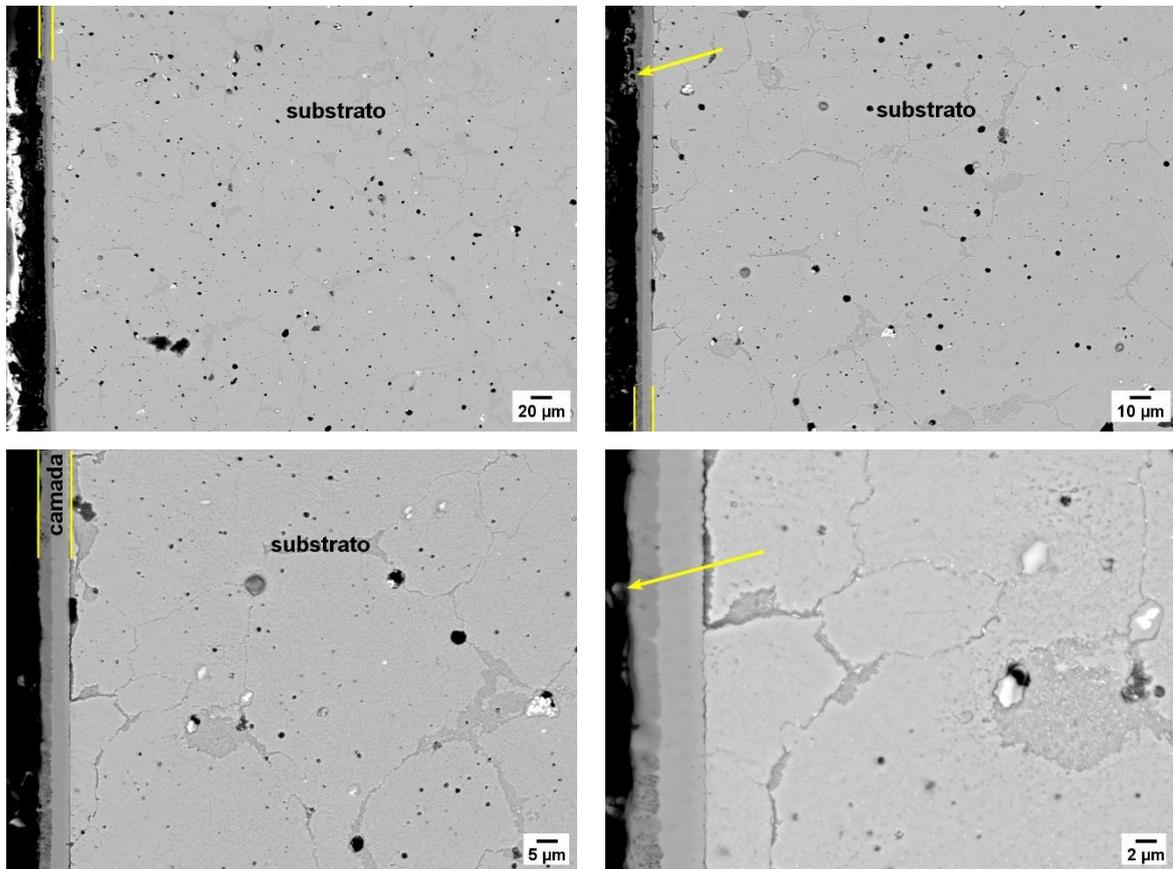
Fonte: próprio autor.

A análise da camada formada na amostra CT-FeCr1c também foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, empregando contraste de elétrons retroespalhados. A Figura 52 mostra micrografias eletrônicas da seção transversal da amostra CT-FeCr1c.

De modo similar as amostras anteriores, observou-se a formação de um revestimento composto por duas regiões. A região da camada interna, próxima ao substrato era homogênea e com espessura uniforme. A região da camada externa apresentou irregularidade na superfície. A região externa apresentou algumas falhas como segmentos lascados e alguns micro poros. A presença de micro poros pode

estar relacionada ao efeito Kirkendall. Não foram realizadas as análises EDS e DRX nesta amostra.

Figura 52 – Micrografias MEV da seção transversal da amostra CT-FeCr1c cromizada por 1 hora a 1000°C, após ataque com Nital 2%.



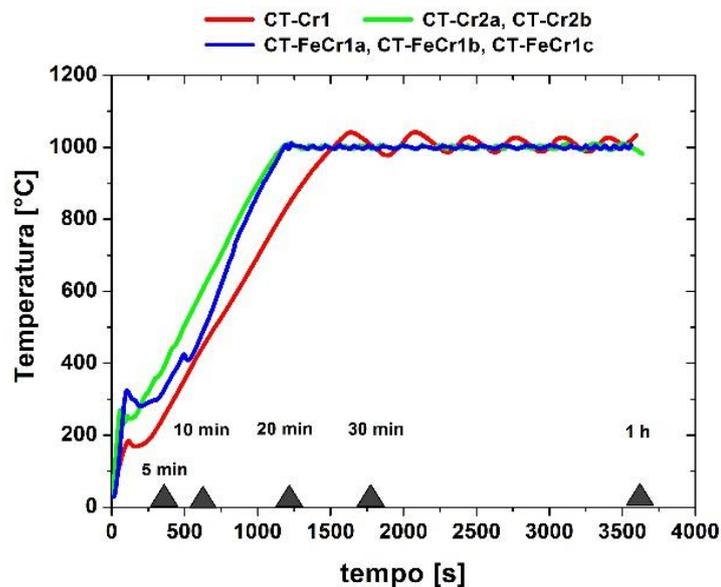
Fonte: próprio autor.

#### 4.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS TESTES REALIZADOS

A Figura 53 apresenta as curvas de aquecimento das amostras cromizadas no forno de micro-ondas com controle de temperatura. A temperatura foi medida na mesma posição em todos os testes, sendo na base da parte interna do cadinho de grafite que continha os tubetes com as respectivas amostras. A amostra CT-Cr1 levou 25 minutos para atingir 1000°C (taxa de aquecimento de 0,6°C/s), enquanto as amostras cromizadas com Cr CT-Cr2a e CT-Cr2b e as amostras cromizadas com Fe-Cr levaram quase 20 minutos para atingir a mesma temperatura (taxa de aquecimento de 0,8°C para os dois testes). Essa diferença pode ser atribuída a posição em que as amostras foram posicionadas no forno de micro-ondas, como foi

mostrado no mapeamento da irradiação na cavidade do forno. A colocação em diferentes regiões da cavidade pode implicar em diferentes concentrações do campo elétrico e quantidade de energia disponível para processamento de material metálico. O teste das amostras cromizadas com Fe-Cr, que utilizaram o carvão vegetal como “tampa” sobre o cadinho, apresentou a mesma taxa de aquecimento da amostra CT-Cr2a, indicando que o carvão vegetal não contribuiu significativamente como um susceptor para aquecimento híbrido adicional nesse teste.

Figura 53 – Aquecimento híbrido das amostras cromizadas em forno de micro-ondas.



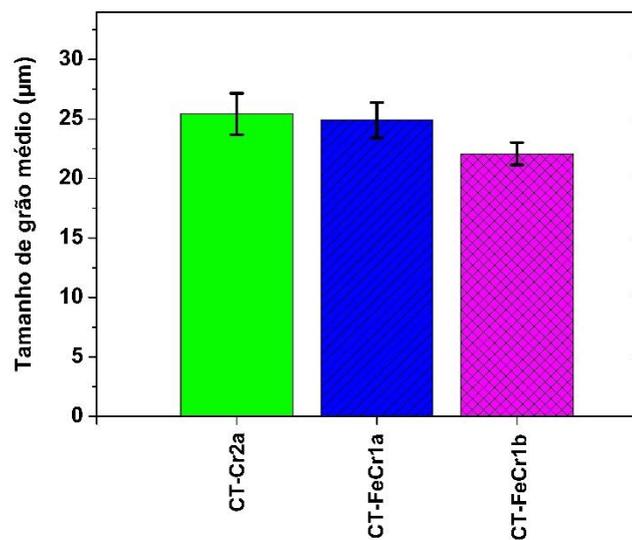
Fonte: próprio autor.

Em todos os testes as amostras produziram uma camada rica em cromo composta por duas regiões, cuja composição química foi distinta em consequência da fonte de cromo utilizada. Em todos os revestimentos ocorreu a formação de microporos, provavelmente causados pelo efeito Kirkendall. O efeito Kirkendall indica que quando dois tipos de átomos com diferentes coeficientes de difusão se difundem mutuamente (difusão fora do equilíbrio) ocorre um acúmulo de lacunas na região rica no elemento com maior coeficiente de difusão. Estas lacunas coalescem para formar poros de Kirkendall quando a supersaturação é suficientemente alta no material (PAZ y PUENTE; DUNAND 2020). Os revestimentos das amostras cromizadas com Cr metálico apresentaram maiores quantidade de poros na camada, podendo estar

relacionado à presença do Si, pois a difusão do Si é muito mais rápida do que a difusão dos outros elementos (Fe,Cr,C), podendo contribuir para desencadear o efeito Kirkendall (ZENG *et al.*, 2020).

Com intuito de uma avaliação dos revestimentos formados nas amostras que utilizaram o Cr e o Fe-Cr como fonte de Cr no recipiente (pack) para a cromização, os resultados apresentados nos tópicos 4.3.2 a 4.3.6 foram analisados estatisticamente e comparados com um nível de significância de 5%. Neste aspecto pode-se afirmar que os tamanhos de grão do substrato não variaram significativamente nos testes cromizados utilizando o Cr metálico e nos testes com Fe-Cr como fonte de Cr, evidenciando que o ciclo térmico foi similar para todos os testes. A variação do tamanho de grão médio está apresentada na Figura 54.

Figura 54 – Variação do tamanho de grão médio do substrato das amostras cromizadas.

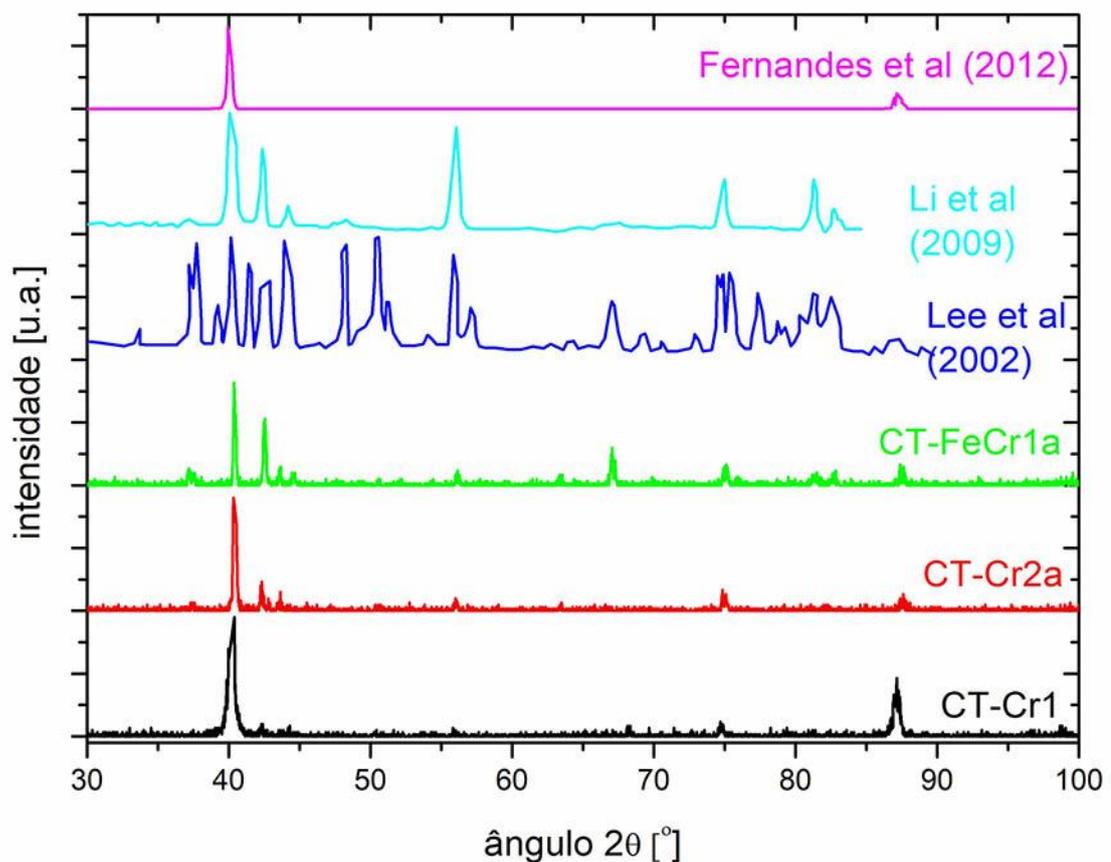


Fonte: próprio autor.

A análise por difração de raios-X identificou a formação de carbonitretos de cromo em todas as amostras preparadas, independentemente da fonte de cromo usada – se cromo em pó ou ferro-cromo. A formação deste composto é decorrente das reações químicas entre o cromo e a dissociação térmica do cloreto de amônio usado como ativador. A Figura 55 combina os difratogramas de camadas cromizadas neste trabalho com resultados extraídos da literatura. Nota-se que os picos difratados com maior intensidade obtidos neste trabalho são similares consistentes com os resultados experimentais obtidos por Lee, Duh e Tsai (2002),

Li, Lin e Lee (2009) e Fernandes *et al.* (2012). Estes autores relataram a formação de camadas compostas por carbonitreto de cromo usando diferentes substratos, tais como uma liga Fe–24%Mn–8.3%Al–5%Cr–0.38%Si–0.34%Mo–0.45%C (LEE; DUH; TSAI, 2002), metal duro WC com 15% cobalto (LI; LIN; LEE, 2009) e aço AISI 1060 (FERNANDES *et al.*, 2012), mostrando que a formação da camada endurecida pode ser feita em diferentes materiais além dos aços.

Figura 55 – Análise comparativa dos difratogramas de raios-X com resultados extraídos da literatura.

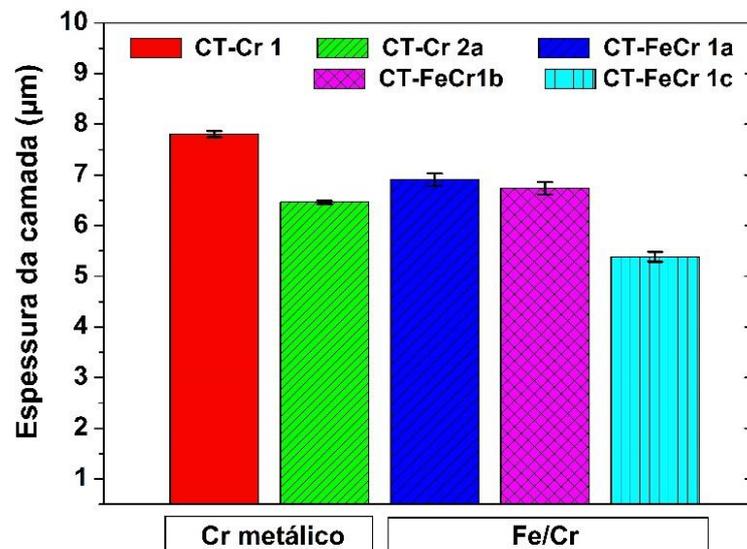


Fonte: próprio autor.

As camadas formadas nas amostras cromizadas com Cr metálico diferiram significativamente na espessura. Para as amostras cromizadas com Fe-Cr, essa diferença foi significativa apenas na amostra CT-FeCr1c. A Figura 56 mostra o gráfico das médias das espessuras das camadas para todas as amostras. As espessuras das camadas também variaram entre a cromização com Cr metálico e com Fe-Cr como fonte de Cr, porém as amostras cromizadas com Fe-Cr obtiveram

maior uniformidade na espessura entre as faces da seção transversal da amostra, pois somente uma das faces apresentou diferença significativa na espessura em todos os testes, enquanto para as amostras cromizadas com Cr metálico, a variação aconteceu em várias faces da seção transversal da amostra. Vale a pena observar que a presença intensificada de poros nas camadas superficiais das amostras cromizadas com Cr metálico, pode ser decorrente de uma contaminação por Si, podendo refletir nas falhas encontradas na camada e consequente variação na espessura. Entretanto, as espessuras obtidas em todos os testes estão em conformidade com as espessuras típicas entre 2 e 14  $\mu\text{m}$  obtidas por processos TRD (CHRISTIANSEN, 2017), mas são mais finas que as espessuras conseguidas por Fernandes e colaboradores (2012), que realizaram a cromização em caixa com aquecimento em forno elétrico convencional em aço AISI 1060 e obtiveram camadas com espessura entre 12 a 17  $\mu\text{m}$ .

Figura 56 – Variações da espessura da camada nas amostras cromizadas.



Fonte: próprio autor.

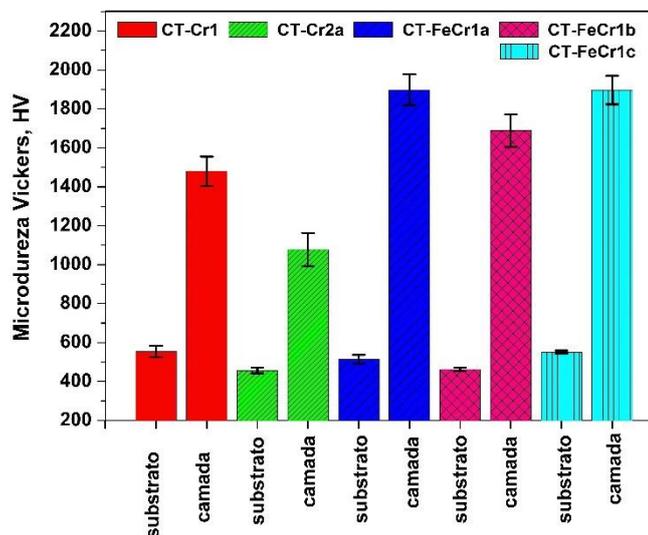
O resultado da microdureza Vickers medida nos substratos e camadas de todas as amostras está apresentado na Figura 57. A amostra CT-Cr2a foi a amostra com maior quantidade de micro poros na camada e apresentou o menor valor de microdureza.

As amostras cromizadas com Cr metálico apresentaram diferença significativa entre as durezas dos substratos e das camadas. Enquanto para as amostras

cromizadas com Fe-Cr, essa diferença só foi significativa entre os substratos das amostras CT-FeCr1b e CT-FeCr1c; as microdurezas não variaram significativamente nas camadas. Além disso as amostras cromizadas com Fe-Cr apresentaram maiores valores de microdureza Vickers.

Comparando as microdurezas para a cromização utilizando Cr metálico com a cromização com Fe-Cr, não há uma diferença significativa nas microdurezas do substrato qualquer que seja a fonte de Cr, porém as microdurezas das camadas diferem significativamente com a fonte de Cr adotado no processo. As amostras cromizadas com Fe-Cr apresentaram microdurezas nas camadas ~ 3,5 vezes a microdureza do substrato, enquanto as amostras cromizadas com Cr metálico tiveram a dureza da camada ~ 2,5 vezes o valor obtido no substrato. As amostras cromizadas com Fe-Cr como fonte de Cr apresentaram melhores resultados de microdureza. Deste modo os resultados experimentais são bastante similares aos reportados por Fernandes e colaboradores (2012). Estes pesquisadores realizaram a cromização em caixa, com aquecimento em forno elétrico convencional, do aço AISI 1060, obtendo camadas com microdureza Vickers entre 1400-1800HV.

Figura 57 – Variação de microdurezas Vickers nas amostras cromizadas.



Fonte: próprio autor.

As amostras cromizadas com Cr metálico apresentaram variação significativa nas espessuras das camadas e microdureza Vickers, além de apresentarem menores valores de microdureza. Para as amostras cromizadas com Fe-Cr, somente

a amostra CT-FeCr1c apresentou uma camada com espessura significativamente menor, porém com a mesma relação de dureza/substrato que as outras amostras.

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi desenvolvida uma nova técnica de processamento para produção de um revestimento rico em cromo em aço ferramenta AISI M2, através da cromização em caixa usando a energia de micro-ondas. As principais conclusões obtidas são:

- A mistura de pós para a cromização em caixa e o aquecimento híbrido por micro-ondas se mostraram adequados para a formação de revestimentos endurecidos a base de cromo no aço ferramenta.
- O mapeamento do campo elétrico no interior da cavidade do forno de micro-ondas é fundamental para o melhor posicionamento do mufla e da amostra; visando a obtenção das altas temperaturas e do rápido aquecimento necessários para a cromização em caixa.
- Tanto o cromo metálico como o ferro-cromo em pó mostram ser eficientes fontes de cromo para a formação dos revestimentos, cuja região externa da camada é preponderantemente composta por carbonitreto de cromo.
- A fonte de cromo usada na cromização em caixa afeta a qualidade das camadas formadas, de modo que as amostras preparadas com ferro-cromo apresentaram revestimentos com espessuras mais uniformes e mais duros que as camadas formadas a partir do uso de cromo metálico.
- As camadas cromizadas apresentaram espessuras que variaram entre 5,4 a 7,8  $\mu\text{m}$ , com durezas médias 2,5 a 3,5 vezes superiores à dureza do substrato.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O mapeamento com a placa na posição horizontal pode fornecer melhor visualização da distribuição do campo elétrico na cavidade do forno. Em relação ao forno de micro-ondas, também fica como sugestão testar outras maneiras para conseguir o uso do prato giratório garantindo uniformidade no aquecimento, principalmente para amostras com maiores dimensões.

Em relação ao processo de cromização em caixa realizado, fica como sugestão a análise da composição química do cromo metálico usado como fonte de Cr, após a etapa de moagem, para investigar uma suposta contaminação por silício e testar uma melhor vedação do tubete usado como “caixa”, talvez adicionando ao cimento um pouco da solução de silicato de sódio, para investigar possíveis causas da oxidação que ocorreu e realizar o ensaio de desgaste para avaliar a qualidade da camada obtida. Por fim, fica como recomendação a realização da cromização em caixa usando o aquecimento híbrido por micro-ondas em outros aços para melhor avaliação da técnica.

Outra sugestão seria a aplicação do aquecimento híbrido com outros elementos metálicos para a formação de camadas endurecidas, como alumínio, vanádio, nióbio e boro, por exemplo.

## REFERÊNCIAS

- ALIA, F. F.; KURNIAWAN, T; ANI, M. H. B.; NANDIYANTO, A. B. D. The Effect of Temperature on the Chromizing Process for Ferritic-Martensitic Steel. **Journal of Physics: Conference Series**, Langkawi, Malaysia, v. 914, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM E112**: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. West Conshohocken, 2013.
- AMINI, A.; LATIFI, M.; GHAOUKI, J. Electrification of materials processing via microwave irradiation: A review of mechanism and applications. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 193, e. 117003, 2021.
- ANANDKALWAS, M.; BAPAT, T.; BUTTE, V. Design and development of a metal heating furnace using microwave technology. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 72, n. 3, p. 1568-1572, 2023.
- ARAI, T.; HARPER, S. Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels. In: DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. (ed.) **ASM Handbook**. Materials Park : American Society for Metals, 1991. v. 4, n. 10, p. 448-453.
- ARIATI, M.; NAROTTAMA P, W.; CIPTO, A. Study of temperature effect on carbide layer formation behaviour of dual elements thermal reactive deposition on SUJ2 steel substrate. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, Bristol, v. 432, n. 1, 2018.
- AUDIGIÉ, P.; ROUAIX-VANDE PUT, A.; MALIÉ, A.; BILHÉ, P.; HAMADI, S.; MONCEAU, D. Observation and modeling of  $\alpha$ -NiPtAl and Kirkendall void formations during interdiffusion of a Pt coating with a  $\gamma$ -(Ni-13Al) alloy at high temperature. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 260, p. 9-16, 2014.
- BARBOZA, A. C. R. N; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.
- BHATT, S.; SUTHAR, S.; MISTRY, D.; GHETIYA, N. Experimental study on effect of susceptor and separator materials on microwave melting of lead metal. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 26, p. 3000-3002, 2020.
- BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, London, v. 97, p. 306-338, 2016.
- BHOI, N. K.; SINGH, H.; PRATAP, S. A study on microwave susceptor material for hybrid heating. **Journal of Physics: Conference Series**, Bristol, v. 1240, 2019.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CASTLE, A. R.; GABE, D. R. Chromium diffusion coatings. **International Materials Reviews**, Abingdon, v. 44, n. 2, p. 37-58, 1999.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave material processing—a review. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 330-363, 2011.

CHRISTIANSEN, T. L.; BOTTOLI, F.; DAHL, K. V.; GAMMELTOFT-HANSEN, N. B.; LAURSEN, M. B.; MARCEL, A. J. Hard Surface Layers by Pack Boriding and Gaseous Thermo-Reactive Deposition and Diffusion Treatments. **Materials Performance and Characterization**, West Conshohocken, v. 6, n. 4, p. 1-17, 2017.

DÖBELIN, N.; KLEEBERG, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. **Journal of Applied Crystallography**, Chichester, v. 48, p. 1573-1580, 2015.

DONG, Z.; ZHOU, T.; LIU, J.; ZHANG, X.; SHEN, B.; HU, W.; LIU, L. Effects of pack chromizing on the microstructure and anticorrosion properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, p. 86-96, 2019.

EL KHALED, D.; NOVAS, N.; GAZQUEZ, J.A.; MANZANO-AGUGLIAROAB, F. Microwave dielectric heating: Applications on metals processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 82, parte 3, p. 2880-2892, 2018.

ELHELALY, M. A.; EL-ZOMOR, M. A.; ATTIA, M. S.; YOUSSEF, A. O. Characterization and Kinetics Of Chromium Carbide Coatings on AISI O2 Tool Steel Performed By Pack Cementation. **Journal of Materials Engineering and Performance**, New York, v. 31, n. 1, p. 365-375, 2022.

FERNANDES, F. A. P.; HECK, S. C.; PICON, C. A.; TOTTEN, G. E.; CASTELETTI, L. C. Wear and corrosion resistance of pack chromised carbon steel. **Surface Engineering**, Abingdon, v. 28, n. 5, p. 313-317, 2012.

GUPTA, M.; LEONG, E. W. W. **Microwaves and Metals**. Singapore: John Wiley & Sons, 2007.

HALIM, S. A.; SWITHENBANK, J. Simulation study of parameters influencing microwave heating of biomass. **Journal of the Energy Institute**, Kidlington, v. 92, n. 4, p. 1191-1212, 2019.

HU, J.; ZHANG, Y.; YANG, X.; LI, H.; XU, H.; MA, C.; DONG, Q.; GUO, N.; YAO, Z. Effect of pack-chromizing temperature on microstructure and performance of AISI 5140 steel with Cr-coatings. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 344, p. 656-663, 2018.

LEE, J. W.; DUH, J. G.; TSAI, S. Y. Corrosion resistance and microstructural evaluation of the chromized coating process in a dual phase Fe–Mn–Al–Cr alloy. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 153, p. 59-66, 2002.

LEE, J.-W.; DUH, J.-G. Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon contents. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 177-178, p. 525-531, 2004.

LI, C. L.; LIN, Y. T.; LEE, J. W. Mechanical properties evaluation of chromized tungsten carbide–cobalt hardmetals. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 204, p. 1106-1111, 2009.

LINGAPPA, S. M.; SRINATH, M. S.; AMARENDRA, H. J. An experimental investigation to find the critical (coupling) temperature in microwave hybrid heating of bulk metallic materials. **Materials Research Express**, Bristol, v. 4, 2017.

LIU, S.; YANG, J.; LIANG, X.; SUN, Y.; ZHAO, X.; CAI, Z. Investigation of the Preparation, Corrosion Inhibition, and Wear Resistance of the Chromized Layer on the Surfaces of T9 and SPCC Steels. **Materials**, Basel, v. 15, n. 22, 2022.

LOHARKAR, P. K.; INGLE, A.; JHAVAR, S. Parametric review of microwave-based materials processing and its applications. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 3, p. 3306-3326, 2019.

MEIER, G.H.; CHENG, C.; PERKINS, R.A.; BAKKER, W. Diffusion chromizing of ferrous alloys. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 39-40, p. 53-64, 1989.

MISHRA, R. R.; SHARMA, A. K. A Review of Research Trends in Microwave Processing of Metal-Based Materials and Opportunities in Microwave Metal Casting. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, New York, v. 41, n. 3, p. 217-255, 2016a.

MISHRA, R. R.; SHARMA, A. K. Microwave-material interaction phenomena: heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 81, p. 78-97, 2016b.

PAZ Y PUENTE, A. E.; DUNAND, D. C. Effect of Cr content on interdiffusion and Kirkendall pore formation during homogenization of pack-aluminized Ni and Ni–Cr wires. **Intermetallics**, London, v. 117, 2020.

SAHOTA, D. S.; BANSAL, A.; KUMAR, V. Application of microwave in welding of metallic materials – A review. **Materials today: proceedings**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 466-470, 2021.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, London, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SINGH, S.; GUPTA, D.; JAIN, V. Recent applications of microwaves in materials joining and surface coatings. **Journal Engineering Manufacture**, Kuala Lumpur, v. 230, p. 603-617, 2015.

SUN, J.; WANG, W.; YUE, Q. Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies. **Materials**, Basel, v. 9, n. 4, 2016.

TAKAHASHI, L.; FERNANDES, F. A. P.; GALLEGOS, J. Cromização em caixa de aço ferramenta AISI M2 utilizando um forno de micro-ondas. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 24., 2022, Águas de Lindóia. **Anais** [...] Águas de Lindóia: [s. n.], 2022.

TAKAHASHI, L.; PONTIN, G. I.; PECHOTO, L. O. P.; GALLEGGO, J. Mapeamento da energia irradiada na cavidade de um forno de micro-ondas adaptado para o processamento de materiais metálicos. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO INTERDISCIPLINAR EM CIENCIA E TECNOLOGIA, 1., 2020, Diamantina. **Anais eletrônicos** [...] Diamantina: [s. n.], 2020. p. 5582-5586. Disponível em <https://even3.blob.core.windows.net/anais/ICOBICET2020.pdf>.

TAYIER, W.; JANASEKARAN, S.; TAI, V. C. Microwave hybrid heating (MHH) of Ni-based alloy powder on Ni and steel-based metals –A review on fundamentals and parameters. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, Beijing, v. 5, n. 1, p. 58-73, march 2022.

WIGUNA, M. P.; ARIATI, M. Characteristics of Products of Thermo Reactive Deposition Surface Treatment on JIS-SUJ2 Steel using Fe-Cr Coating Powder with Process Temperature Variation. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, Bristol, v. 553, n. 1, 2019.

YANG, L.; YU, H.; JIANG, L.; ZHU, L.; JIAN, X.; WANG, Z. Improved anticorrosion properties and electrical conductivity of 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell by lower temperature chromizing treatment. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 195, n. 9, p. p. 2810-2814, 2010.

ZENG, J.; HU, J.; YANG, X.; XU, H.; LI, H.; GUO, N.; DONG, Q. Microstructure and formation mechanism of the Si-Cr dual-alloyed coating prepared by pack-cementation. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 399, 2020.