

CROMIZAÇÃO EM CAIXA DE AÇO FERRAMENTA AISI M2 UTILIZANDO UM FORNO DE MICRO-ONDAS

Luciana Takahashi^{1*}, Frederico A. P. Fernandes² e Juno Gallego¹

 Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho" (UNESP), Ilha Solteira, SP. Avenida Brasil, 56 - Centro - CEP 15385-000 - Ilha Solteira, SP.
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Alameda da Universidade, s/n., CEP 09606-045 - São Bernardo do Campo, SP. <u>luciana.takahashi@unesp.br</u>

RESUMO

O processo de cromização em caixa utilizando irradiação por micro-ondas como fonte de aquecimento pode representar uma alternativa econômica e ecológica aos processos industriais que usam o cromo hexavalente, substância altamente poluente e carcinogênica. A cromização em caixa é feita convencionalmente em fornos mufla elétricos, mas pode-se utilizar o aquecimento híbrido por micro-ondas. No presente trabalho a cromização em caixa foi realizada em um forno de micro-ondas doméstico, com potência nominal de 1050 W e operando na frequência de 2,45 GHz. Peças de aço ferramenta AISI M2 foram cromizadas com mistura de alumina, cromo metálico em pó e cloreto de amônio como ativador, aplicando aquecimento híbrido com o micro-ondas e onde se usou um anel de SiC envolto em manta cerâmica para isolamento térmico em diferentes condições experimentais. Os revestimentos obtidos foram examinados por microscopia óptica e eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva. Verificou-se a formação de camadas ricas em cromo com espessuras e composições químicas variadas. As camadas apresentam algumas descontinuidades com o substrato e carbonetos de cromo na região mais externa, com a presença de intermetálicos de Cr-Si e Fe-Si na região intermediária.

Palavras-chave: Cromização em caixa, micro-ondas, susceptor.

INTRODUÇÃO

As técnicas de revestimento da superfície de materiais são amplamente utilizadas para melhorar as propriedades superficiais dos materiais. O cromo possui alto ponto de fusão (1857 °C), resistência à corrosão e dureza e, portanto, tem sido amplamente aplicado como revestimento de ligas ferrosas e não ferrosas de alto desempenho, a fim de obter boa estabilidade térmica, excelente resistência ao desgaste e à corrosão⁽¹⁾. Historicamente um dos revestimentos mais utilizados para essa finalidade é o cromo duro eletrolítico $(Cr^{6+})^{(2)}$. No entanto, em todos os regulamentos ambientais, o cromo hexavalente é classificado como cancerígeno, além de estar entre os processos que são uma das principais fontes de poluição ambiental.

Uma alternativa ao Cr^{6+} é o processo de cromização em caixa, que consiste na difusão do cromo no substrato e ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, os produtos químicos da

decomposição do ativador de sal de haleto reagem com o cromo presente na "caixa", criando haletos gasosos, que se decompõem na superfície do substrato. Os subprodutos da reação química reagem novamente com o metal para formar novos haletos metálicos voláteis até que o ativador seja totalmente consumido. Então, na segunda etapa, ocorre a difusão do cromo para dentro do substrato⁽³⁾.

No aquecimento por micro-ondas a energia eletromagnética é convertida em calor em todo volume no interior do material, apresentando vantagens como menor tempo de processamento e uniformidade no aquecimento, além da alta eficiência energética. O aquecimento é decorrente da interação das moléculas do material com o campo eletromagnético, sendo dependente das propriedades do material⁽⁴⁾. Os materiais metálicos massivos não acoplam diretamente com as micro-ondas, em vez disso, eles refletem as ondas incidentes e descargas elétricas na forma de arco ou faíscas podem ser geradas no interior no forno de micro-ondas⁽⁵⁾.

O aquecimento de materiais metálicos tem sido realizado utilizando a técnica de aquecimento híbrido por micro-ondas, que utiliza um susceptor, que é um material absorvedor de micro-ondas, para iniciar o aquecimento do material metálico que, após atingir a temperatura crítica, passa a absorver diretamente a energia das micro-ondas⁽⁶⁾.

Materiais metálicos exigem grande quantidade de energia para serem processados e, portanto, a seleção dos susceptores e o isolamento do sistema são fundamentais para a eficiência do aquecimento híbrido⁽⁷⁾. A eficiência no aquecimento também é dependente do posicionamento do material dentro da cavidade do forno pois a formação de ondas estacionárias dentro da mesma resulta em regiões expostas a energia mais altas que outras, conhecidas como *hot spots*, onde ocorre um aumento da taxa de aquecimento^(8,9), sendo essas posições características de cada forno, pois são dependentes do tamanho da cavidade do forno e posição do magnetron.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do aço ferramenta AISI M2 usado neste estudo foi Fe - 0,9C - 0,3Mn - 0,3Si - 4,20Cr - 5,0Mo - 6,20W - 1,90V - 12Co (%p). A composição química dos pós utilizados na cromização em caixa foi cromo metálico com partículas < 45 μ m (25%p), alumina grosseira (70%p) e, como ativador, cloreto de amônio (5%p).

Amostras com medidas 10 x 5 x 5mm do aço AISI M2 foram analisadas em 2 condições, conforme indicado na tabela 1. A amostra AC30 foi cromizada como recebida e lixou-se a amostra AC60 (#1000) para remoção de oxidação e contaminação da superfície. Para a cromização, as amostras foram limpas e enterradas em tubos de grafite contendo a mistura de pós para a cromização, acrescentando 1 folha de grafite sobre os pós para restringir o movimento dos pós dentro do tubo. Os tubos foram selados utilizando cimento refratário.

Amostra	Tratamento	Susceptor
AC60	Cromizada a 1000°C por 60 min	SiC
AC30	Cromizada sem controle de temperatura por 30 min	SiC + carvão envolto na amostra

Tabela 1: Condições dos tratamentos de cromização em caixa.

O aquecimento foi em um forno de micro-ondas doméstico, com potência nominal de 1050W e operando na frequência de 2,45GHz. Para o controle da temperatura da amostra AC60, utilizou-se um sistema de aquisição de dados conectado a um termopar K. Para o aquecimento híbrido, utilizou-se um anel de SiC envolto em manta cerâmica para isolamento térmico. Para a amostra AC30, utilizou-se um susceptor adicional de carvão vegetal em pó misturado com solução de silicato de sódio, sendo a amostra envolta por 27,0g dessa mistura.

Efetuou-se o isolamento térmico com manta cerâmica. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do mufla e susceptor de SiC utilizados.



Figura 1: Representação esquemática do mufla (a) e anel de SiC envolto em manta térmica (b)

As amostras foram processadas de maneiras distintas. O tubo da amostra AC60 foi introduzido em um cadinho de grafite, sobre uma folha de grafite, e o tratamento térmico realizado a 1000°C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 16,7°C/min. A amostra AC30 foi acomodada sobre uma folha de grafite no centro do mufla e cromizada por 30 minutos sem controle de temperatura. Ambos os testes foram conduzidos com o mufla na mesma posição dentro do forno de micro-ondas, visando uma região de *hot spots*, identificado conforme estudo anterior⁽¹¹⁾.

Para a realização de todos os ensaios as amostras foram submetidas a preparação metalográfica padrão. As amostras foram então examinadas por MO e MEV/EDS para estudar a estrutura, morfologia e composição dos revestimentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras adquiriram coloração prata fosca após a cromização em caixa, que já era esperada para esse tipo de tratamento. A Figura 2 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura de elétrons retroespalhados do corte da seção transversal das amostras. As micrografias revelaram que houve a difusão do cromo em ambas as amostras, ocorrendo a deposição de uma camada rica em Cr na superfície delas. Percebe-se claramente que as camadas formadas apresentaram espessuras e morfologias distintas, evidenciando o efeito da elevação da temperatura na espessura da camada produzida^(10,12).

A Figura 2(a) mostra que na amostra AC60, cromizada a 1000°C por 1h, houve a formação de uma camada rica em cromo com uma região central de morfologia distinta, que a análise EDS revelou ser rica em silício. A amostra apresentou uma camada com morfologia uniforme em toda superfície, com a presença de algumas descontinuidades refletindo na não uniformidade na espessura da camada. A camada apresentou uma espessura média de $8 \ \mu m \pm 3 \ \mu m$, mensurada através do software livre ImageJ, diretamente das micrografias ópticas da amostra.

A amostra AC30, que não teve a temperatura de tratamento limitada a 1000°C e atingiu temperaturas superiores às esperadas para o processo de cromização, indicada na Figura 2(b), apresentou heterogeneidade na geometria da fase rica em cromo ao longo da camada, mostrando estruturas massivas de grandes dimensões, comparáveis às de carbonetos de cromo, além de defeitos como trincas na camada e grãos com tamanhos aumentados no substrato, indicando a fragilidade e não homogeneidade na espessura da camada. A camada apresentou uma espessura média de 119 μ m ± 36 μ m, calculada da mesma maneira que para amostra AC60.



Figura 2: Imagens MEV de elétrons retroespalhados (diferentes magnitudes) da seção transversal das amostras (a) AC60 cromizada a 1000°C por 1 hora e (b) AC30 cromizada sem controle de temperatura por 30 min.

A Figura 3 exibe a análise EDS com perfil de varredura de linha e mapeamento de área, do corte da seção transversal da amostra AC60. O perfil em linha foi realizado no software EDS partindo da superfície até o substrato do aço M2 e está indicado na Figura 3(a). A microanálise em linha revelou uma camada rica em cromo com uma região intermediária rica em Si. Além disso, ao longo da linha de varredura, há um ponto de inversão idêntico para os elementos Cr e Fe, identificando a separação da camada do substrato. A presença do elemento C na região da camada mais próxima à superfície é indicativo de uma fase composta por carbonetos de cromo. A região intermediária apresentou os elementos Cr, Si e Fe, podendo indicar a presença de intermetálicos de Cr-Si e Fe-Si. Uma vez que a presença do Si não era esperada no revestimento, é indicativo que sua introdução ao sistema tenha ocorrido de fontes externas, sendo razoável aceitar que pode ter sido proveniente de pequenos fragmentos do almofariz, material cerâmico contendo Si, durante a moagem do Cr metálico. A presença do elemento Fe na região da camada mais próxima do substrato, indica que a camada apresenta 3 regiões de composições distintas. As imagens do mapeamento em área mostradas nas Figuras 3(b-e) corroboram com os resultados da microanálise em linha. A Figura 3(f) mostra o elemento oxigênio com intensidade aumentada na superfície da camada e sugere a presença de Cr₂O₃, condizente com a coloração esverdeada observada nos pós contidos na embalagem após a cromização, podendo ser indício de uma oxidação da amostra.



Figura 3: Análise EDS para a amostra AC60: (a) Resultado do mapeamento em linha; (b),(c),(d) e (f) Resultado do Mapeamento EDS.

A Figura 4 exibe a micrografia MEV de elétrons retroespalhados sobreposta com a análise EDS com perfil de varredura de linha (a) e mapeamento EDS (b-f), do corte da seção transversal da amostra AC30. O mapeamento em linha foi realizado no software EDX partindo da superfície até o substrato do aço M2, como indicado na Figura 4(a). O ponto de inversão idêntico para os elementos Cr e Fe identifica a separação da camada do substrato. Os resultados mostram uma camada composta por uma matriz contendo o elemento Fe e Si envolto por regiões escuras, contendo os elementos Cr e C. A presença do elemento C, identificado no mapeamento em linha, nas mesmas regiões que o elemento Cr, é mais um indicativo da presença de carbonetos de cromo. Em oposição aos resultados da amostra AC60, o elemento Si está nitidamente ligado ao Fe. A análise também detectou o elemento O com intensidade aumentada na superfície da camada e declínio para o interior da camada, sugere a formação de óxido de cromo. O mapeamento em área comprova esses resultados, como indicado na Figura 4(b-f). Um revestimento contendo compostos intermetálicos de Fe-Si e carbonetos de cromo foi produzido por ZENG et all⁽¹³⁾ na cementação em caixa realizada com aquecimento convencional, utilizando pós de Si e Cr na embalagem, podendo ser um indício da presença desses compostos na camada da amostra AC30.

Comparando os resultados obtidos para as duas amostras, outra influência da temperatura no revestimento foi observada, pois a microestrutura e fases da camada produzida são altamente dependentes da temperatura do tratamento^(1,14).



Figura 4: Análise EDS para a amostra AC30: (a) Resultado do mapeamento em linha; (b),(c),(d) e (f) Resultado do Mapeamento EDS.

CONCLUSÕES

A difusão do cromo ocorreu nos ensaios que resultaram em camadas com diferenças de espessura e composição química, evidenciando o efeito da temperatura nos revestimentos produzidos. A presença de Si sugere contaminação, provavelmente oriunda da etapa da moagem do Cr.

A amostra AC60 apresentou algumas descontinuidades ao longo da camada e espessura de $8 \pm 3 \mu m$. A camada produzida é rica em Cr e possui uma região intermediária rica em Si e Cr, sendo provável a presença de carbonetos de cromo na região mais externa da camada e uma fase com a presença de intermetálicos Cr-Si e Fe-Si na região intermediária. A amostra AC30 apresentou trincas ao longo da camada, que teve espessura de 119 ± 36 µm,

sendo composta por estruturas massivas ricas em Cr, compatíveis às de carbonetos de cromo, envoltas por uma matriz contendo os elementos Fe e Si.

Estes resultados indicam que a cromização em caixa pode ser produzida por aquecimento híbrido em um forno de micro-ondas comum, tornando possível o desenvolvimento de uma técnica simples e de baixo custo para a obtenção de revestimentos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES e ao CNPq pela concessão de bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

- 1. 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, V. 344, p. 656-663, 2018.
- 2. LEE, J.-W.; DUH, J.-G.; Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon contents. Surface and Coatings Technology, v. 177-178, p. 525-531, 2004.
- 3. TARANI, E.; STATHOKOSTOPOULOS, D.; TSIPAS, S.A.; CHRISSAFIS, K.; VOURLIAS, G. . Effect of the Deposition Time and Heating Temperature on the Structure of Chromium Silicides Synthesized by Pack Cementation Process. Corros. Mater. Degrad., v. 2, p. 210-226, 2021.
- 4. MISHRA, R.; SHARMA, A. Microwave-material interaction phenomena: heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 81, p. 78-97, 2016.
- 5. EL KHALED, D.; NOVAS, N.; GAZQUEZ, J.; MANZANO-AGUGLIAROAB, F. Microwave dielectric heating: Applications on metals processing. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, n.3, p. 2880-2892, 2018.
- 6. BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. Energy, v. 97, p. 306-338, 2016.
- 7. 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, v. 5, n. 1, p. 58-73, 2022.
- 8. JONES, D.; LELYVELD, T.; MAVROFIDIS, S.; KINGMAN, S.; MILES, N. Microwave heating applications in environmental engineering a review. Resour. Conserv. Recycl., v. 34, p. 75-90, 2002.
- 9. HALIM, S.; SWITHENBANK, J. Simulation study of parameters influencing microwave heating of biomass. Journal of the Energy Institute, v. 92, p. 1191-1212, 2019.
- FERNANDES, F. A.; HECK, S. C.; PICON, C. A.; TOTTEN, G. E.; CASTELETTI, L. C. Wear and corrosion resistance of pack chromised carbon steel. Surface Engineering, v. 28, n.5, p. 313-317, 2012.
- 11. TAKAHASHI, L.; PONTIN, G.; PECHOTO, L.; GALLEGO, J. Mapeamento da energia irradiada na cavidade de um forno de micro-ondas adaptado para o processamento de materiais metálicos. In: ANAIS DO I CONGRESSO BRASILEIRO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Anais... Diamantina, MG Online, 2020, p. 5582-5586. Disponível em: https://www.even3.com.br/anais/icobicet2020/268203. Acesso em: 14/09/2022.
- 12. ALIAL, 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: Conf. Series, v. 914 012026, 2017.
- 13. 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, v. 399, 2020.
- 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, v. 31, p. 365–375, 2022.

PACK-CHROMIZING ON AISI M2 TOOL STEEL USING A MICROWAVE OVEN

ABSTRACT

The pack-chromizing process using microwave irradiation as a heating source can represent an economic and ecological alternative to industrial processes that use hexavalent chromium, a highly polluting and carcinogenic substance. Pack-chromizing is done conventionally in electric muffle furnaces, but hybrid microwave heating can be used. In the present work, pack-chromizing was performed in a domestic microwave oven, with a nominal power of 1050 W and operating at a frequency of 2.45 GHz. AISI M2 tool steel parts were chromized with a mixture of alumina, powdered metallic chromium and ammonium chloride as activator, applying hybrid heating with microwave and where a SiC ring wrapped in ceramic blanket was used for thermal insulation in different conditions. experimental. The obtained coatings were examined by optical and scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. The formation of chromium-rich layers with different thicknesses and chemical compositions was verified. The layers present some discontinuities with the substrate and chromium carbides in the outermost region, with the presence of Cr-Si and Fe-Si intermetallics in the intermediate region.

Keywords: Pack-Chromizing, microwave, susceptor.