

NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO SIMULTÂNEO EM LIGA NAB VIA PI3: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DUREZA SUPERFICIAL

João Miguel de Oliveira Alves da Silva

Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PIPE), Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, 81531-900, Curitiba, PR, Brasil

Bruna Schibichski Kurelo

Gelson Biscaia de Souza

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Física, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil

Silvio Francisco Brunatto

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, 81531-900, Curitiba, PR, Brasil

joao.miguel@ufpr.br, bruna_schibichski@hotmail.com, gelsonbs@gmail.com, brunatto@ufpr.br

Resumo. Nos Bronzes de níquel-alumínio (NABs), o tratamento de solubilização (têmpera) resulta em uma estrutura metaestável refinada conhecida como fase β' retida ou martensita do sistema Cu-Al. Esta fase é supersaturada em Ni e Fe, devido a supressão da reação eutetóide deste sistema de ligas. O tratamento de envelhecimento, subsequente, permite que fases intermetálicas do grupo κ (kappa), enriquecidas principalmente com Ni e Fe, precipitem de maneira finamente dispersada na matriz. Essa combinação de tratamentos aumenta a dureza, resistência ao desgaste e a resistência à corrosão dessas ligas em ambientes marinhos, tornando essas ligas materiais adequados para hélices navais sujeitas à erosão por cavitação. Neste trabalho, o processo de nitretação por Plasma Immersion Ion Implantation (PI3) de uma liga NAB previamente solubilizada, foi idealizado de modo a realizar simultaneamente o seu envelhecimento. Neste caso, o processo PI3 atuou tanto como fonte de calor, para a realização do referido tratamento térmico, quanto como fonte de nitrogênio, para a realização do tratamento termoquímico envolvendo tanto a implantação iônica, quanto a difusão do intersticial Nitrogênio na liga estudada. As amostras foram analisadas por Nanoindentação e Difração de Raio-X. Ganhos maiores de dureza somente devido ao envelhecimento do material tratado foram obtidos conforme a tensão (voltagem) aplicada foi diminuída e, portanto, a temperatura da amostra foi reduzida. De modo similar, a adição de Nitrogênio na superfície deste material permitiu elevar a dureza do NAB para valores acima da condição somente envelhecida. A condição otimizada de tratamento, dentre as três estudadas de 8, 10 e 12 kV, foi de 8 kV, a qual apresentou maior valor de dureza, tanto a nível de núcleo do substrato, quanto a nível de endurecimento superficial, junto às amostras nitretadas e simultaneamente envelhecidas. Em consonância com os ganhos de dureza, os difratogramas de raio-X indicam aumento da contribuição dos picos relativos às fases kappa. Por fim, conforme a tensão aplicada aumenta a dureza do material tratado é reduzida.

Palavras chave: Bronze de níquel-alumínio (NAB); Implantação Iônica por imersão em plasma (PI3); Nitretação e Envelhecimento simultâneos, Nanodureza.

1. INTRODUÇÃO

Os chamados bronzes de alumínio são, ligas de cobre onde o alumínio é o principal elemento de liga podendo chegar à ordem de 12% (COLLINI, 2012). As Ligas “Nickel Aluminum Bronzes” (NABs) ou bronzes de níquel-alumínio, são ligas quaternárias com adição de alumínio na faixa da 6 a 13% e adições de ferro e níquel em valores similares na faixa de 5% em balanço com o cobre. Esta composição química confere a estas ligas alta dureza, alta resistência ao desgaste e à corrosão em meio salino, o que faz com que elas sejam usadas, entre outras aplicações, na confecção de componentes para a indústria naval expostos à água do mar, tais como propulsores de embarcações e navios, pás e rotores de bombas hidráulicas e válvulas.

Há mais de um século (READ et al., 1914), tratamentos térmicos têm sido utilizados para otimizar as propriedades mecânicas de NABs, para aplicação naval. Porém, apenas recentemente, foi apresentado um estudo detalhado da influência do design da microestrutura para redução do efeito conjunto da cavitação e da corrosão nestes tipos de ligas (Qin et al., 2018), em que se concluiu que o tratamento térmico de solubilização seguido pelo tratamento térmico de envelhecimento resultou em menores perdas de massa em um teste que levou em consideração o efeito da cavitação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BRONZES DE NÍQUEL ALUMÍNIO

Considerando o sistema quaternário Cu-Al-5%Fe-5%Ni (Figura 1) pode-se observar quatro fases. A fase α é uma solução sólida de alumínio dissolvido no metal cobre, estável, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Esta fase α é dúctil e de composição variável, possuindo entre 90-100% em peso de Cu no estado de equilíbrio, dependendo da quantidade de alumínio e da taxa de resfriamento (MEIGHT, 2000). A fase chamada β , estável somente em altas temperaturas, mais rica em alumínio e mais dura que a fase α tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e teores de Cu entre 85% a 91,05% em peso. A adição de ferro e níquel no sistema modifica o diagrama de fases Al-Cu. Estes elementos suprimem a formação da fase γ_2 , uma fase eutética rica em alumínio, e introduzem a formação de um novo grupo de fases, chamadas κ (kappa).

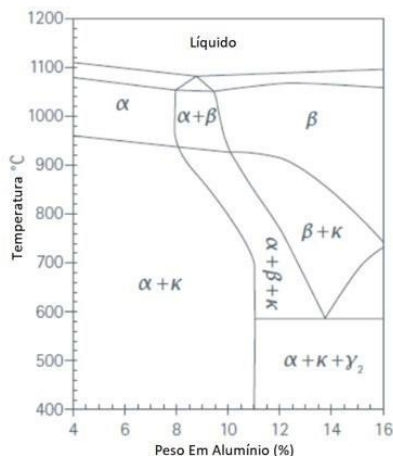


Figura 1 . Diagrama de fases para o sistema quaternário Cu-Al-Fe5%-Ni5%
(Adaptado de *Guide To Nickel Aluminum Bronzes for Engineers*, 2016)

Os precipitados κ podem aparecer em morfologias variadas e têm sido designados pela ordem em que aparecem na microestrutura quando esta é resfriada (HASAN et al., 1982) e são basicamente intermetálicos baseados em Fe₃Al ou NiAl. Outra transformação que merece atenção diz respeito à martensita de cobre ou fase β' retida (WEILL-COULY; ARNAUD, 1973). Com o aumento do teor de alumínio na liga, ocorre uma estabilização do campo da fase β e, ao se realizar uma têmpera em água, a reação de decomposição eutetóide é suprimida e uma fase metaestável é formada (JAHANAFROOZ, 1983). Esta fase é chamada de martensita de cobre, pois ela possui morfologia acicular semelhante à da martensita formada a partir da têmpera de aços-carbono. Em suma, forma-se uma fase estável em alta temperatura, rica em elementos de liga, que é trazida abruptamente para a temperatura ambiente, resultando numa nova fase, a qual é obtida de maneira não-difusional (transformação martensítica), ou seja, sem difusão atômica envolvida. Esta transformação martensítica ocorre por um movimento ordenado de muitos átomos de uma só vez, transformação esta, ocorrendo por cisalhamento da estrutura cristalina da fase de alta temperatura.

Qin et al. (2018) conduziu um estudo sobre o design da microestrutura através do tratamento térmico e seu efeito na resistência à cavitação. A cavitação é definida como o processo de nucleação de bolhas a partir de uma fase líquida quando esta é sujeita a flutuações de pressão e velocidade (CARLTON, 2007). A erosão por cavitação acontece quando a bolha passante ou estacionária presente no líquido colapsa, resultando em microjatos de água de altíssima energia que incidem na superfície do material, os quais levam ao seu desgaste erosivo. A liga estudada por Qin et al. (2018) possuía 81,7% Cu, 9,1% Al, 4% Ni, 4% Fe e 1,2% e Mn. Dentre os tratamentos comparados estavam o recozimento, normalização, somente solubilização e solubilização seguida por envelhecimento, este último realizado para duas temperaturas distintas, no caso 450 °C e 550 °C. Neste estudo foi constatado que a dureza obtida nestas ligas era diretamente proporcional a resistência à cavitação era diretamente proporcional à dureza final obtida no material tratado, tanto em água destilada quanto em água salina. Portanto, a amostra que obteve a menor perda de massa total devido ao efeito sinérgico entre a cavitação e a corrosão foi a amostra solubilizada e envelhecida à 450 °C que possuía maior dureza. Nesta condição de amostra (envelhecida a 450 °C), o tratamento de solubilização definiu uma matriz de grãos de β ; o resfriamento rápido criou a estrutura martensítica (matriz β' retida); e o seu envelhecimento decompôs parte de sua estrutura em $\alpha + \kappa$. As fases kappa se precipitaram em escala nanométrica nos contornos de grão, apresentando-se assim muito refinada e homogeneamente dispersada em toda a matriz obtida. Em resumo, obteve-se então uma estrutura formada em maior proporção pela fase β' retida, grãos aciculares de α e precipitados de κ nos contornos de grão. A perda de massa, neste caso, foi cerca de 13% do valor da perda massa da amostra como recebida, em estado forjado (Qin et al., 2018). Corroborando com estes resultados, nas análises de Wu et al. (2015), a erosão causada por abrasivos também foi menor na condição solubilizada e envelhecida quando comparada com a amostra como recebida. Simplificadamente, podemos dizer então que nas ligas NAB, a resistência ao desgaste aumenta com a dureza, sendo que o maior valor de dureza pode ser atingido nas amostras tratadas e envelhecidas (também chamadas de

revenidas, na literatura), cujas microestruturas apresentam frações de fase β' retida maiores do que da fase α e precipitados κ finamente dispersos em toda a matriz metálica.

A partir deste estudo de Qin et al. (2018), foram definidos os parâmetros otimizados de tratamento de envelhecimento das amostras da presente pesquisa. A temperatura de envelhecimento otimizada é uma característica tanto da composição do material quanto do tempo de tratamento. O envelhecimento como tratamento exige um patamar de temperatura que seja otimizado para a precipitação, ou seja, a temperatura deve ser tal que apenas parte de β' retida se transforme em α e que os precipitados se formem da maneira mais fina possível.

Quando o tratamento fornece uma quantidade de calor menor que a otimizada, não há uma transformação suficiente de β' retida em α e os precipitados kappa não se precipitam tanto quanto poderiam, ou seja, parte deles permanece dissolvida na fase β' retida. Neste caso a dureza da amostra é maior que a da amostra somente solubilizada, porém não tão dura quanto poderia.

Por fim, na amostra envelhecida à 550 °C no estudo de Qin et al. (2018), houve o chamado “superenvelhecimento”; ou seja, a quantidade de calor fornecido foi superior ao necessário para levar à otimização das propriedades da liga, ocorrendo uma degeneração da matriz de β' retida. Neste caso, parcelas maiores de β' retida se transformam em α e os precipitados kappa coalescem e diminuem em quantidade. Os precipitados kappa ajudam no refino dos grãos de α , atuando como barreiras físicas no contorno de grão. Então, uma vez que os precipitados kappa coalescem, as fases α também coalescem e a dureza é reduzida, podendo ficar inclusive menor do que a dureza da amostra solubilizada. Isso por que a microestrutura da amostra somente solubilizada é composta quase 100% de fase β' retida, que é mais dura que a fase α .

2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA

Na descarga elétrica luminescente, o principal mecanismo pelo qual o plasma é obtido e mantido é o de ionização por impacto entre elétrons de alta energia e as partículas gasosas que o constituem. Nele, os elétrons ejetados pelo cátodo, os chamados elétrons secundários, são acelerados em direção ao gás, chocando-se com suas partículas, podendo, assim, transferir energia equivalente ao seu potencial de ionização das mesmas, ionizando adicionalmente o gás. Assim, um novo par elétron livre e seu respectivo íon positivo é formado nesta colisão os elétrons, assim como os íons formados, continuam a ser então acelerados pelo campo elétrico presente na descarga, promovendo novas colisões que acabam por ionizar e excitar outras partículas neutras, quando então, decorrente de uma elevada densidade de formação destas espécies, o gás é transformado em plasma. A luminescência do plasma é decorrente da relaxação espontânea das espécies excitadas, a qual resulta na liberação de fótons (Chapman, 1980).

Normalmente, nos tratamentos de nitretação por plasma, o componente a ser tratado constitui-se no próprio cátodo, o qual apresenta polarização negativa, junto à fonte externa de energia elétrica. Junto ao cátodo, ao se obter o plasma, apresenta-se uma região chamada bainha catódica. Esta região é de suma importância, pois ao mesmo tempo que os elétrons ejetados da superfície do cátodo são acelerados pelo campo elétrico da bainha em direção à região luminescente (fase plasma), a qual se forma entre o cátodo e o anodo da descarga elétrica. Esta mesma queda de potencial existente junto à bainha (campo elétrico), atrai fortemente íons positivos, os quais colidem com a superfície do cátodo com energia proporcional ao potencial elétrico aplicado (junto à fonte de energia externa). O potencial aplicado, a largura e a frequência dos pulsos afetam o tamanho da bainha. Como estes fatores têm impacto direto na temperatura da superfície do componente, por transferência de momentum, quando do bombardeamento da superfície pelos íons incidentes, estes parâmetros são ajustados de acordo com as condições desejadas. A atmosfera da câmara deve ser renovada continuamente como uma forma de evitar contaminações devido à presença de oxigênio e umidade. Assim, um fluxo contínuo de gás em condições puras deve ser injetado na câmara de descarga elétrica e o gás “usado” continuamente retirado por uma bomba de vácuo, procurando-se manter constantes o fluxo gasoso e a pressão do gás.

Por outro lado, a maior parte da corrente elétrica que passa no cátodo é proveniente da emissão de elétrons secundários e não da implantação de íons (SHAMIM, et. Al, 1991). As espécies reativas, a base de nitrogênio, ao atingirem a superfície de uma amostra metálica podem também arrancar seus átomos, fenômeno conhecido por *sputtering*, o qual é muito usado tanto na limpeza como também na deposição de superfícies em tratamento.

O termo *Plasma Immersion Ion Implantation* (PIII ou PI3) faz referência a um processo que utiliza voltagens tipicamente na faixa de 1 – 100 kV. Aplicações onde a voltagem é menor que 1 kV são também utilizadas amplamente para limpeza e tratamento termoquímico superficial. Em geral é dito que a diferença principal do processo PIII para os outros é voltagem e a densidade de energia na superfície da amostra. Em plasmas convencionais de baixa voltagem e alta corrente, a densidade de energia fornecida à superfície da amostra é o suficiente para que sua temperatura passe dos 500°C, de forma que há um grande papel de processos de baixa energia como adsorção química e física tal como da difusão térmica na formação de camadas modificadas. O plasma é amplamente utilizado no âmbito industrial para o depósito e implantação de íons reativos na superfície de componentes mecânicos, sendo este um método efetivo para o aumento em propriedades como dureza e resistência ao desgaste (ESPITIA et al., 2013; Kurelo et al., 2015). Estes ganhos essencialmente aumentam a vida útil dos componentes, o que torna o plasma, como uma ferramenta na engenharia de materiais e superfícies, um campo muito atrativo tanto para a indústria quanto para a comunidade científica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. LIGA NAB

A liga aqui estudada foi o NAB AMPCO 45, a qual foi recebida na forma de barras circulares com 1" de diâmetro que foram cortadas em amostras de 2,5 mm de espessura. A análise química determinada por EDX mostrou que a composição da liga era 79% Cu, 10,7% Al, 5,5% Ni, 4,0% Fe e 0,7% Mn. As amostras foram lixadas para retirar qualquer carepa advinda do processo de fabricação e após foram solubilizadas em 1050 °C durante 60 minutos e resfriadas em água. A dureza das amostras depois da solubilização foi de $395,55 \pm 18,3$ HV ($\sim 3,9$ GPa). As duas faces das amostras foram então mecanicamente lixadas até a granulometria de 1200 e depois polidas com alumina de 1 e 0,5 μm . Após foram limpas com três banhos de ultrassom de 15 minutos, em água destilada, acetona e álcool respectivamente.

3.2. P13 e Parâmetros de Tratamento

Neste trabalho, o tratamento de nitretação por P13 foi utilizado para que o processo térmico que ocorre durante a nitretação do material cause também um envelhecimento nas amostras NAB, concomitante com a modificação da superfície tratada. Aqui, utilizou-se o equipamento P13 da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As amostras foram posicionadas em um cátodo circular (porta amostras) confeccionado em aço inoxidável AISI 316L interno à câmara de aço inoxidável com volume de 100 L. A câmara é resfriada através de um sistema de flanges e a baixa pressão de trabalho é obtida através de uma bomba rotativa de dois estágios (unidade de vácuo). O controle do fluxo de gases é realizado pelo misturador de gases. Antes de entrar na câmara, os gases são ionizados por um sistema de plasma remoto por rádio frequência (RF) na unidade de RF, composta por uma antena, um gerador de RF (13,6 Mhz e 300 W) e um casador de impedâncias. Na unidade RF, os íons são atraídos pelo Bias e entram na câmara, onde são acelerados devido ao potencial aplicado pela fonte pulsada (25 kV, 1 A máx.) que possui controlador de frequência, largura de pulso e amplitude de corrente. As temperaturas das amostras foram aferidas com auxílio de um pirômetro ótico ($\epsilon = 0,3$).

As amostras foram tratadas em grupos de três, apoiadas em um cátodo plano e circular como mostrado na Fig. 3. Antes dos tratamentos de nitretação, as amostras foram submetidas a um tratamento de pré-sputtering com duração de 20 minutos em atmosfera de Ar e H₂ com fluxo de 1,75 sccm e 0,75 sccm, respectivamente, com o intuito de fazer uma decapagem da superfície para o tratamento posterior. O pré-sputtering foi realizado à pressão média de $2,51 \pm 5,25$ Pa e tensão de 3 kV, gerando uma temperatura de 271 ± 5 °C.

Após o pré-sputtering, a câmara é evacuada, uma nova atmosfera é obtida através da injeção de uma mistura de gás a base de nitrogênio e hidrogênio e a tensão desejada é ajustada. O tratamento implica em submeter as amostras à uma rampa de aquecimento com duração de 40 minutos até ocorrer a estabilização da tensão de tratamento, a qual acaba por indexar e definir, consequentemente, a respectiva temperatura de tratamento. Deve-se ressaltar que a temperatura de tratamento é uma função direta da tensão aplicada no processo. Todos os tratamentos de nitretação e pré-sputtering foram feitos utilizando parâmetros fixos de 30 μs de largura de pulso e 0,5 kHz de frequência. Estes parâmetros foram escolhidos de maneira otimizada para que a temperatura de trabalho variasse exclusivamente em função da tensão aplicada. Todos os tratamentos de nitretação foram realizados durante 3 horas, em atmosfera de N₂ e H₂, fluxo de gases de 0,5 sccm (N₂) e 0,5 sccm (H₂) e pressão média de trabalho de $2,05 \pm 0,02$ Pa.

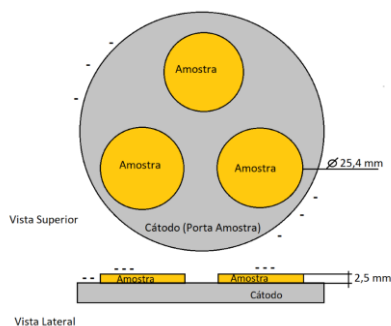


FIGURA 3. Esquema do Posicionamento da Amostra no Cátodo

FONTE: O Autor (2020).

A temperatura tem influência direta no endurecimento advindo do envelhecimento. Assim, foram escolhidas inicialmente três valores de tensão (8, 10 e 12 kV), de forma a termos tratamentos com três valores de temperaturas

distintos. Após cada tratamento, a dureza e o módulo de elasticidade das camadas modificadas das amostras tratadas foram obtidos utilizando a técnica de nanoindentação. Como as duas faces de cada amostra foram polidas, na face apoiada ao cátodo foi possível avaliar somente as modificações causadas pelo processo de envelhecimento (face inferior); enquanto que na face exposta ao plasma, houve o processo de envelhecimento concomitante à nitretação (face superior).

4. RESULTADOS

4.1 SUPERFÍCIE SOMENTE ENVELHECIDA (NÃO EXPOSTA AO PLASMA)

O primeiro tratamento foi feito usando-se tensão de $11,9 \pm 0,1$ kV (~ 12 kV), o qual resultou numa temperatura média de 470 ± 5 °C. A curva de dureza obtida para este tratamento é mostrada na Fig. 4 (à esquerda). Podemos ver que, para este tratamento, o gradiente de dureza começa a se estabilizar por volta de 3.1 GPa indicando que esse valor de dureza representa o valor de dureza do substrato envelhecido. A queda de dureza em relação ao estado de pós-solubilização (indicado na figura, pela linha horizontal com valor constante de 3,9 GPa) é causada por um superenvelhecimento, indicando que a temperatura utilizada nesta condição estava acima do necessário para envelhecer a amostra. O segundo tratamento foi conduzido utilizando tensão de $9,9 \pm 0,1$ kV (~ 10 kV), o que resultou na temperatura de tratamento de 400 ± 5 °C. Para esta condição de tratamento, o gradiente de dureza estabiliza-se em maiores profundidades de contato em um patamar de 4.1 GPa (Figura 4, à esquerda), indicando uma variação pequena da dureza após o envelhecimento, quando comparada à dureza obtida após a solubilização. Para o limite inferior de temperatura, estudado, foi aplicada uma tensão de $7,9 \pm 0,3$ kV (~ 8 kV), o que gerou uma temperatura de 370 ± 8 °C. Nessa condição, toda a curva de dureza se encontra acima do patamar de dureza pós-solubilização, indicando que o envelhecimento foi eficaz em elevar a dureza, portanto, a temperatura utilizada neste tratamento foi considerada a mais otimizada para o tempo total de tratamento, atingindo-se valores máximos da ordem de 5 GPa.

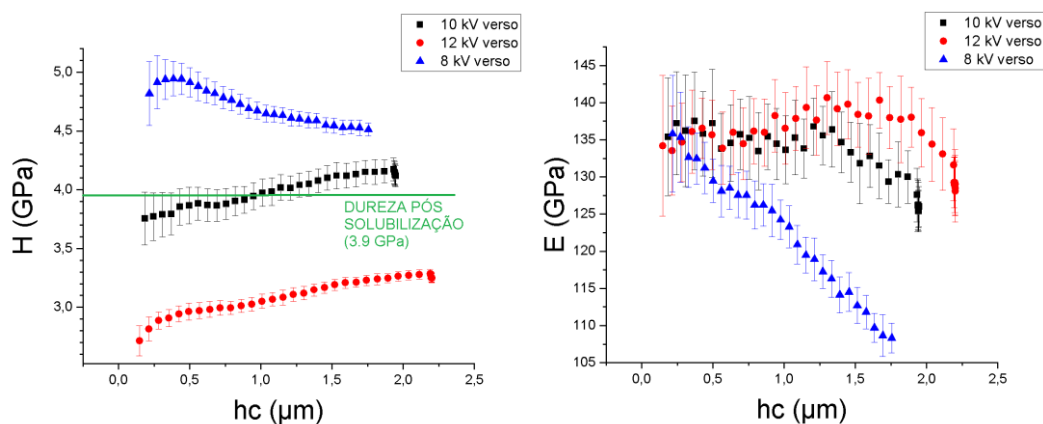


FIGURA 4. Dureza superficial (à esquerda) e módulo de elasticidade (à direita) em função da profundidade de indentação (hc) para as faces somente envelhecidas.

Em relação ao módulo de elasticidade (E) podemos dizer que os tratamentos de 10 e 12 kV trouxeram valores similares do parâmetro, apesar da diferença de dureza. No tratamento de 8 kV o gradiente acentuado indica que o módulo de elasticidade se estabiliza em um valor menor que nos outros tratamentos.

4.1 SUPERFÍCIE ENVELHECIDA E NITRETADA POR IMERSÃO EM PLASMA

Analisando agora as superfícies onde houve a sinergia entre envelhecimento e nitretação podemos ver na figura 5 que em todos os casos atesta-se uma formação de camada nitretada. Isto é indicado pelo maior gradiente de dureza próximo à superfície das amostras. Começando pelo tratamento de 12 kV (Figura 5 – à esquerda) podemos ver que, na superfície, a dureza está em aproximadamente 5.8 GPa; à medida que o indetador penetra na amostra, aumenta a influência do substrato reduzindo os valores de dureza. Em maiores profundidades de penetração ($\sim 1,5$ μm), o gradiente de dureza atinge um patamar em 3.1 GPa. Este valor é próximo ao obtido para a face apenas envelhecida, indicando que este é o valor de dureza do substrato. Portanto, os valores de dureza acima deste patamar são influenciados pela camada nitretada, obtida por implantação e difusão de nitrogênio, no presente processo. Para o tratamento de 10 kV (Figura 5 - esquerda) podemos ver que o patamar de dureza do substrato é próximo de 4.1 GPa, o mesmo obtido para a face apenas envelhecida. Neste patamar já podemos dizer que houve um pequeno endurecimento, devido a este valor de dureza ser maior que o obtido na condição pós-solubilização. Os valores de dureza próximos à superfície atingem 6.9 GPa, um valor acima do esperado para estas ligas de um modo geral. No tratamento de 8 kV (Figura 5 – esquerda) podemos ver

que o valor de dureza próximo à superfície atinge 5.9 GPa. Em maiores profundidades de contato, há uma redução nos valores de dureza, porém de forma menos acentuada que nos outros casos. Isso se deve basicamente ao fato de que neste tratamento a temperatura gerou o maior endurecimento por envelhecimento, portanto a diferença de dureza entre a camada formada e o substrato era menor.

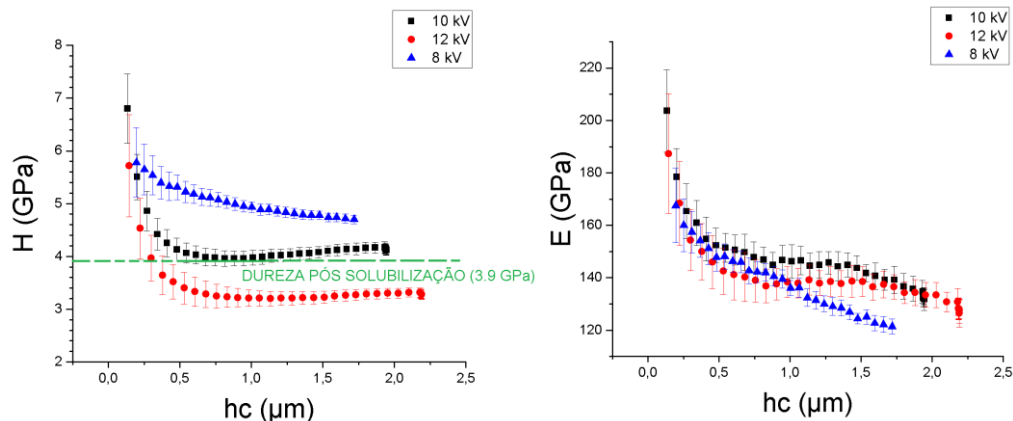


FIGURA 5. Dureza superficial (à esquerda) e módulo de elasticidade (à direita) em função da profundidade de indentação (h_c) para as faces envelhecidas e nitretadas.

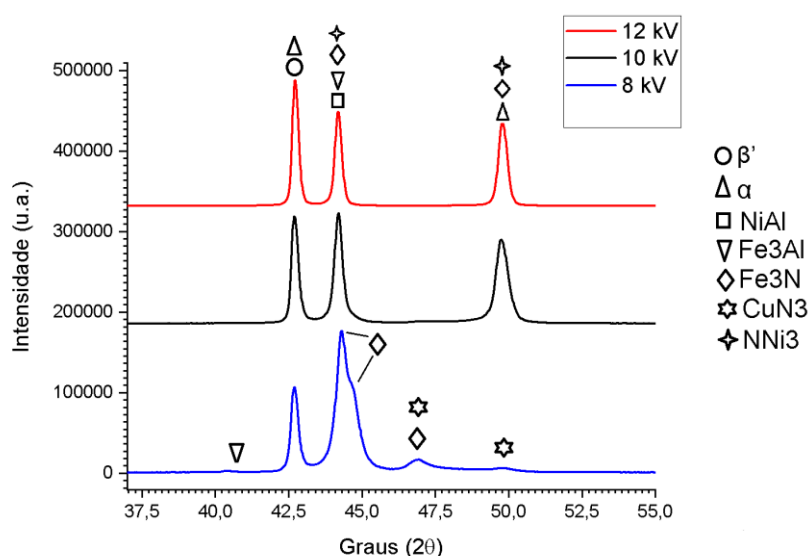


FIGURA 6. Análise de DRX para as faces envelhecidas e nitretadas.

A análise de DRX feita nestas faces é mostrada na Fig. 6, considerando-se para a interpretação dos resultados aqui obtidos os estudos de Zeng et al. (2021), Ozturk et al. (2020) e Murray et al. (2020). Uma das principais dificuldades na análise destas ligas é a coincidência dos picos de intensidade para as fases β' e α ($42,74^\circ$), porém o pico que acontece por volta de $49,8^\circ$ é característico apenas da fase α . Em adição, as fases κ (Aqui representadas por NiAl e FeAl) são as primeiras a se precipitar a partir β' , sobretudo por que os elementos Ni e Fe são os que estão mais abaixo do seu ponto de solidificação. Deve-se destacar que picos de diferentes fases nitretos foram obtidas.

No tratamento de 8 kV, a temperatura foi a menor de todas, portanto a parcela de α que teve energia pra se precipitar a partir de β' foi a menor de todas, ao passo que houve uma grande precipitação de fases intermetálicas ricas em Fe, Ni e Al, isso explica a existência de picos mais intensos para nitretos neste caso. A maior quantidade de precipitados κ e menor parcela da fase α explica também por que o substrato neste caso foi o que obteve a maior dureza. Na amostra tratada em 10 kV, como a temperatura era maior, uma maior quantidade de fase α estava presente, aumentando a intensidade tanto do pico de $42,74^\circ$ quanto no de $49,8^\circ$. O pico em $44,3^\circ$, referente às fases κ e aos nitretos, continua intenso, o que explica essa amostra ter obtido grandes valores de dureza na camada mais externa da superfície, porém a maior parcela de α acabou gerando um substrato no geral menos duro que no tratamento de 8 kV. No tratamento de 12 kV, as altas temperaturas geraram uma grande quantidade da fase α , portanto uma maior intensidade nos picos em

42,74° e 49,8°, gerando um substrato menos duro que os demais. Na Tabela 1, tem-se um resumo das durezas e respectivos ganhos em percentuais, obtidos nas superfícies efetivamente nitretadas.

TABELA 1. Durezas em função da temperatura e tensão.

		Dureza média para hc até 1 µm (GPa)		
Tensão (kV)	Temperatura (°C)	Envelhecida	Env. + Nitretada	Ganho Perc. (%)
8	370	4,74	5,03	6,12
10	400	3,85	4,45	15,58
12	470	2,93	3,69	25,94

5. CONCLUSÕES

- O tratamento conjunto (híbrido) de nitretação e envelhecimento se mostrou eficaz em aumentar a dureza em todos os casos.
- A dureza das faces somente envelhecidas aumentou com a diminuição da tensão e consequente diminuição da temperatura, indicando que a temperatura ideal para o envelhecimento está mais próxima de 370 °C.
- Maiores valores de tensão levaram a maiores aumentos percentuais entre as durezas das faces.

6. REFERÊNCIAS

- ANDERS, A. Handbook of Plasma immersion ion implantation and deposition. John Wiley & Sons, 2000.
- CARLTON, John. Marine Propellers and Propulsion. Oxford: Elsevier, 2007. 556 p
- COLLINI, Luca; INTECH. COPPER ALLOYS – EARLY APPLICATIONS AND CURRENT PERFORMANCE – ENHANCING PROCESSES. Rijeka: Intech, 2012. 186 p.
- ESPITIA, L.a. et al. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. *Wear*, [s.l.], v. 301, n. 1-2, p.449-456, abr. 2013. Elsevier BV.
- LEYLAND, A; A MATTHEWS,. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, [S.L.], v. 246, n. 1-2, p. 1-11, nov. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9).
- GUO, Jun; WANG, Huaiyong; MENG, Fanping; LIU, Xiang; HUANG, Feng. Tuning the H/E* ratio and E* of AlN coatings by copper addition. *Surface And Coatings Technology*, [S.L.], v. 228, p. 68-75, ago. 2013. Elsevier BV
- HASAN, F. et al. The morphology, crystallography, and chemistry of phases in as- cast nickel-aluminum bronze. *Metallurgical Transactions A*, v. 13, n. 8, p. 1337– 1345, ago. 1982.
- JAHANAFROOZ, A. et al. Microstructural development in complex nickel-aluminum bronzes. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. 10, p. 1951–1956, 1983
- KURELO, B.C.E.S.; DE SOUZA, G.B.; DA SILVA, S.L.R.; SERBENA, F.C.; FOERSTER, C.E.; ALVES, C. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. *Appl. Surf. Sci.* v. 349, 2015a p. 403–414.
- MEGROUD, Hicham; GUENBOUR, Abdellah; BELLAOUCHOU, Abdelkebir; AOUFIR, Yasmina El; LGAZ, Hassane; CHUNG, Ill-Min; ALRASHDI, Awad A.. A comprehensive investigation of the electrochemical behavior of nickel-aluminum bronze alloy in alkaline solution: the effect of film formation potential. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.L.], v. 614, n. 614, p. 126126-0, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126126>.
- MEIGH, Harry J. CAST AND WROUGHT ALUMINIUM BRONZES PROPERTIES, PROCESSES AND STRUCTURE. London: Iom Communicaions Ltd, 2000. 434 p.
- MURRAY, Timothy; THOMAS, Sebastian; WU, Yuxiang; NEIL, Wayne; HUTCHINSON, Christopher. Selective laser melting of nickel aluminium bronze. *Additive Manufacturing*, [S.L.], v. 33, n. 0, p. 101122-0, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2020.101122>.
- OZTÜRK, Sultan *et al.* Improvement of microstructure, tribology and corrosion characteristics of nickel-aluminum bronze by P/M method. *Tribology International*, [S.L.], v. 151, n. 151, p. 106519-0, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106519>.
- QIN, Zhenbo et al., Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickel-aluminum bronze. *Corrosion Science*, [s.l.], v 139, p.255-266, jul. 2018
- READ, A., Greaves. The Influence of Added Metal on Some Copper Aluminium Alloys. *The Engineer*. March 1914.

- SARKERS and A. P. Bates, 'Impact resistance of sand-cast aluminium bronze BS. 1400, AB2', British Foundryman 1967, 60, 30
- Weill-Couly and D. Arnaud, 'Influence de la composition et de la structure des cupro-aluminium sur leur comportement en service', Fonderie, April 1973, 322, 123.
- ZENG, Yanhua; YANG, Fenfen; CHEN, Zongning; GUO, Enyu; GAO, Minqiang; WANG, Xuejian; KANG, Huijun; WANG, Tongmin. Enhancing mechanical properties and corrosion resistance of nickel-aluminum bronze via hot rolling process. Journal Of Materials Science & Technology, [S.L.], v. 61, p. 186-196, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.024>

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho

SIMULTANEOUS NITRIDING AND AGING IN NAB ALLOY VIA PI3: INFLUENCE OF TEMPERATURE ON SURFACE HARDNESS

Abstract. In nickel-aluminum bronzes (NABs), the solubilization treatment (quenching) results in a refined metastable structure known as the β' phase retained or martensite of the Cu-Al system. This phase is supersaturated in Ni and Fe, due to the suppression of the eutectoid reaction of this alloy system. The subsequent aging treatment allows intermetallic phases of the κ group (kappa), enriched mainly with Ni and Fe, to precipitate in a finely dispersed manner in the matrix. This combination of treatments increases the hardness, wear resistance and corrosion resistance of these alloys in marine environments, making these alloys suitable materials for marine propellers subject to cavitation erosion. In this work, the Plasma Immersion Ion Implantation (PI3) nitriding process of a previously solubilized NAB alloy was designed in order to simultaneously perform its aging. In this case, the PI3 process acted both as a heat source, to perform the referred heat treatment, and as a nitrogen source, to perform the thermochemical treatment involving both the ion implantation and the diffusion of the interstitial Nitrogen in the studied alloy. The samples were analyzed by Nanoindentation and X-Ray Diffraction. Greater gains in hardness only due to the aging of the treated material were obtained according to the applied voltage (voltage) was lowered and, therefore, the temperature of the sample was reduced. Similarly, the addition of Nitrogen to the surface of this material allowed the NAB hardness to be raised to values above the aged condition only. The optimized treatment condition, among the three studied of 8, 10 and 12 kV, was 8 kV, which presented a higher hardness value, both at the level of the substrate core and at the level of surface hardening, along with the nitrided samples. and simultaneously aged. In line with the hardness gains, the X-ray diffractograms indicate an increase in the contribution of the peaks related to the kappa phases. Finally, as the applied tension increases, the hardness of the treated material is reduced..

Key-Words: Nickel-aluminum bronze (NAB); Ionic implantation by plasma immersion (PI3); Simultaneous nitriding and aging, Nano hardness

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.