

NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO SIMULTÂNEO EM LIGA NAB VIA PI3: INFLUÊNCIA DO TEMPO 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. Nas ligas de Bronze Alumínio e Níquel (NAB), o tratamento a *têmpera* resulta em uma estrutura metaestável refinada conhecida como martensita do Cu, supersaturada em Ni e Fe. O tratamento de envelhecimento subsequente permite que fases intermetálicas duras do grupo κ (κ), precipitem de maneira fina e dispersa na matriz. Essa combinação de tratamentos aumenta a dureza, resistência ao desgaste. Neste trabalho, o processo de nitretação por Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) funcionou simultaneamente como fonte de calor para o envelhecimento e como fonte de nitrogênio para tratamento da liga NAB. As amostras foram analisadas por nanoindentação. A dureza relativa somente ao envelhecimento aumentou conforme o tempo de tratamento foi reduzido. 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 foi 8 kV durante 90 minutos, que apresentou maior valor de Dureza no substrato e um endurecimento significativo na superfície após a nitretação.

Palavras chave: Liga de bronze alumínio e Níquel; Implantação Iônica por imersão em plasma; Nitretação; Envelhecimento concomitante à Nitretação, Nanodureza

1. INTRODUÇÃO

As ligas “Nickel Aluminum Bronzes” (NAB) ou bronzes de níquel-alumínio, são ligas quaternárias onde o alumínio é o principalmente elemento de liga estando presente na faixa da 6 a 13% e existem também adições de ferro e níquel na quantidade de 5% cada e 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 propelentes para a indústria naval (Zhang et al, 2018), onde esses componentes são expostos a corrosão marinha e a 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 colapsa, gerando desgaste na superfície do material. Este colapso produz uma onda de choque com energia proporcional ao inverso do raio da cavidade podendo gerar pressões ultrapassando a ordem de 400 MPa, sendo essa pressão, muitas vezes suficiente, para arrancar partes da superfície do componente (Ribeiro, 1999). As ligas quaternárias NAB possuem muitas fases e muitas possíveis combinações de fases dependendo dos parâmetros de fabricação e tratamento térmico posterior. Qin et al. (2018) conduziram um estudo sobre o *design* da microestrutura através do tratamento térmico e seu efeito na resistência à cavitação. A liga estudada possuía 81.7% de peso em cobre, 9,1% em alumínio, 4% de níquel, 4% de ferro e 1,2% de manganês. Neste estudo foi constatado que a dureza obtida nestas ligas era diretamente proporcional à resistência à cavitação, 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 (patamar em 1000 °C seguida de *têmpera* em água) e envelhecida em 450 °C que possuía maior dureza.

No tratamento de solubilização define-se os grãos de β , uma fase estável somente em altas temperaturas, mais rica em alumínio e mais dura e de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e teores de Cu entre 85% a 91,05% em peso. O resfriamento rápido cria uma estrutura martensítica metaestável que se precipita a partir dos grãos da fase β (fase mãe), dura, chamada β' retida ou martensita do cobre (Weill-Couly; Arnaud, 1973), o envelhecimento decompõe parte da estrutura em $\alpha + \kappa$. A fase α é uma solução sólida de alumínio dissolvido no metal cobre, estável, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), dúctil e que possui entre 90-100% em peso de Cu no estado de equilíbrio (Meight, 2000). As fases κ são fases intermetálicas baseadas principalmente em FeAl e NiAl que se precipitaram em escala

nanométrica nos contornos de grão garantindo o seu refino. Temos 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 (forjada) (Qin et al., 2018). Zeng et al. (2019) também associaram um maior refino de grãos a um aumento na resistência ao desgaste por cavitação, sendo que o tratamento conjunto de solubilização e envelhecimento é notadamente o tratamento que promove o maior refino da microestrutura, como demonstrado por Matijevic et al. (2017) e anteriormente por Chen et al. (2007) Corroborando com estes resultados, nas análises de Wu et al. (2015), a erosão causada por abrasivos também foi menor na condição solubilizada e envelhecida. Um esquema geral deste conjunto de tratamentos e seus resultados na microestrutura é mostrado na fig. 1.

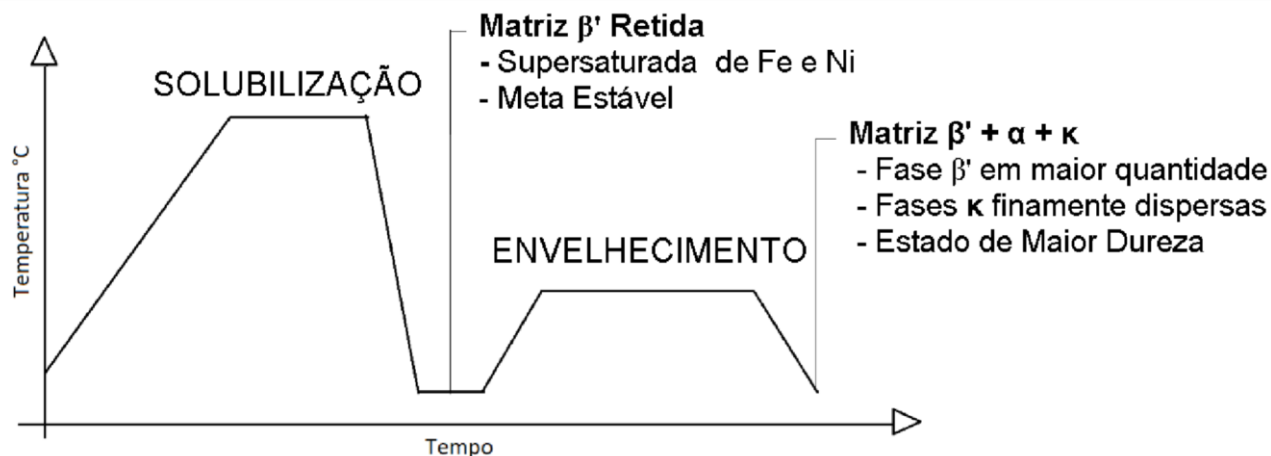


FIGURA 1 – Esquema ilustrativo da sequência de tratamentos térmicos

Visando-se uma maximização na dureza superficial, foi proposto neste trabalho que simultaneamente ao tratamento de envelhecimento seja feita uma nitretação pela implantação iônica por imersão em plasma (PIII), de forma que o calor gerado pelo plasma seja aproveitado para que ocorra o envelhecimento e ao mesmo tempo o enriquecimento da superfície por implantação e difusão de nitrogênio. O plasma é amplamente utilizado em tratamentos termoquímicos na superfície de componentes mecânicos, conferindo um aumento em propriedades mecânicas como dureza e resistência ao desgaste (Espitia et al., 2013; Kurelo et al., 2015). O esquema dos tratamentos propostos é ilustrado na figura 2.

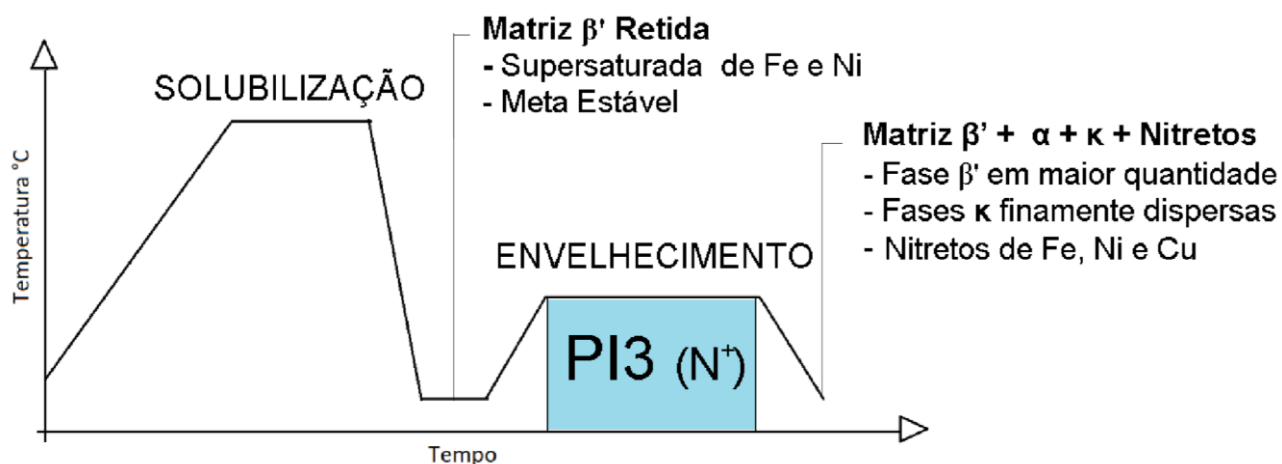


FIGURA 2 -Representação esquemática da combinação proposta de tratamentos

Plasma Immersion Ion Implantation ou PI3 é um processo de tratamento termoquímico assistido por plasma que faz uso de tensões comumente na faixa de 1 – 100 kV. Quando o componente, que está no porta amostras onde também é cátodo, recebe uma tensão negativa, forma-se uma bainha catódica que afasta os elétrons da região próxima à superfície do componente, ao mesmo tempo ocorre a atração de íons que são acelerados contra a superfície com velocidade

proporcional à tensão aplicada, estes íons podem ser implantados nos interstícios da rede cristalina ou se recombinar com elementos presentes formando nitretos.

3 . MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 . AMPCO 45

A liga NAB AMPCO 45 foi cortada em “moedas” de 1” de diâmetro e 2.5 mm de espessura. O ensaio de EDX mostrou que a composição da liga como sendo 79% Cu, 10.7% Al, 5.5% Ni, 4.0% Fe e 0.7% Mn. As amostras foram lixadas para retirar qualquer camada de óxidos advinda do processo de extrusão (a liga foi recebida na forma de barras), e após foram mantidas em 1050 °C durante 60 minutos e temperadas em água. A dureza das amostras depois da solubilização foi de $395,5 \pm 18,3$ HV (~ 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, acetona, álcool e água destilada respectivamente.

3.2. PI3 e Parâmetros de Tratamento

Este trabalho fez uso do equipamento PI3 da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), e sua configuração é apresentada na Fig. 2. As amostras foram posicionadas em um cátodo circular (porta amostras) confeccionado em aço inoxidável AISI316L interno a 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 radiofrequência (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 por uma ddp DC e entram na câmara, onde são acelerados devido ao potencial aplicado pela fonte pulsada (25 kV, 1 A máx.), a qual possui controlador de frequência, largura de pulso e amplitude de corrente. As temperaturas das amostras foram aferidas com auxílio de um pirômetro ótico ($\varepsilon = 0,3$).

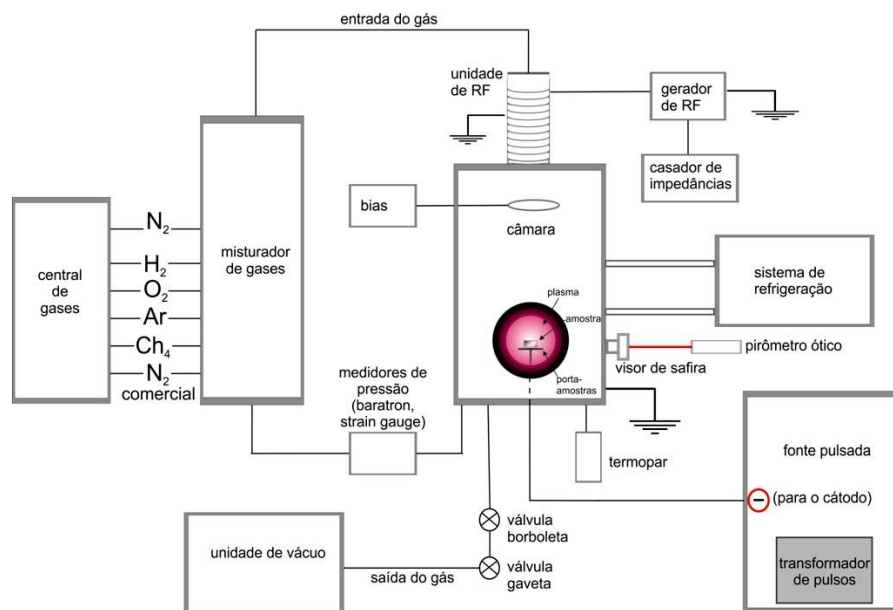


FIGURA 3 - Representação esquemática do PI3 UEPG
(Adaptado de Serbena, 2013.)

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 era evacuada, a nova atmosfera era injetada e a tensão desejada era ajustada. O equipamento passava por uma rampa de aquecimento com duração de 40 minutos até a estabilização da tensão e temperatura desejada para o tratamento de nitretação. Todos os tratamentos de nitretação e *pré-sputtering* foram feitos

utilizando parâmetros fixos de 30 μ s de largura de pulso e 0,5 kHz de frequência. Estes parâmetros foram escolhidos de maneira otimizada para que a temperatura de trabalho variasse em função da tensão aplicada. Todos os tratamentos de nitretação foram realizados durante de 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.

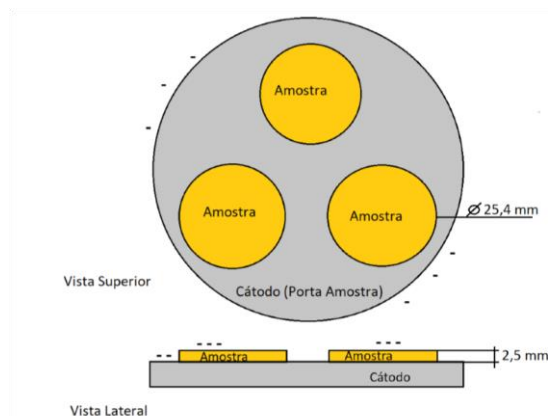


FIGURA 4. Esquema do Posicionamento da Amostra no Cátodo
FONTE: O Autor (2020).

Neste trabalho foi escolhido um parâmetro otimizado referente à tensão de 8 kV (gerando uma temperatura aproximada de 360 °C). Assim, foram escolhidos dois tempos de tratamento de nitretação, 180 minutos e 90 minutos. Após o tratamento, a dureza e o módulo de elasticidade das camadas modificadas foram obtidos pela técnica de nanoindentação, carga 400 mN e ponta triangular. Como as duas faces das amostras 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

A curva de dureza obtida para as faces somente envelhecidas é mostrada na Fig. 5. Podemos ver que, para esta temperatura, em ambos tratamentos toda a curva se encontra acima do patamar de dureza pós solubilização, indicando que o envelhecimento foi eficaz em elevar a dureza. Podemos ver que para o tratamento de 90 minutos ambas as curvas ficaram acima das curvas para o tratamento de 180 minutos, o que é um indicativo de que o tempo utilizado neste tratamento foi mais eficaz em elevar a dureza. Como nas faces somente envelhecidas não houve introdução de nitrogênio, podemos considerar que esse aumento na dureza foi unicamente em função do ajuste do tempo. Lembrando que a microestrutura que mais eleva a dureza é a que possui uma fração maior da fase β' (martensita do cobre), fases κ precipitadas da maneira mais fina e dispersa e apenas uma pequena parcela da fase α . 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 precipitem κ com o menor diâmetro e de maneira igualmente dispersa. Essa temperatura de envelhecimento otimizada é uma característica tanto da composição do material quanto do tempo de tratamento. Ao ceder calor menor que o dito otimizado, não há uma transformação suficiente de β' retida em α e os precipitados κ não se precipitam tanto quanto poderiam, ou seja, parte deles permanece dissolvida na fase β' retida. Neste caso a dureza está subindo para o seu maior estado possível, então a amostra já é mais dura que a somente solubilizada, porém não tão dura quanto poderia. Caso o calor seja superior ao otimizado (como ocorreu na amostra de 180 minutos) ocorre uma “degeneração” conhecida como superenvelhecimento da matriz, muitas parcelas de β' retida se transformam em α e os precipitados κ , começam a se coalescer e diminuir em quantidade. Os precipitados κ ajudam no refino dos grãos de α , então uma vez que estes precipitados coalescem, as fases α também coalescem. A dureza neste caso cai, podendo ficar inclusive menor do que a dureza da amostra solubilizada, isso por que a estrutura somente solubilizada é composta quase 100% da fase β' retida, que é dura. Quando há uma parcela maior da fase α a dureza é reduzida.

Analisando-se agora as superfícies onde houve a sinergia entre envelhecimento e nitretação, podemos ver que em maiores profundidades de penetração ($\sim 1,5 \mu\text{m}$), ambos os gradientes de dureza tendem para um patamar por volta de 4.8 GPa. Este valor é próximo ao obtido para a face apenas envelhecida, ou seja, este é o valor de dureza do substrato, indicando que o envelhecimento foi eficaz. Nas faces somente envelhecidas os valores máximos de dureza eram por volta de 5 GPa, portanto, os valores de dureza acima deste patamar são influenciados pela camada nitretada. Como nos dois tempos de tratamento a dureza supera esse valor, podemos dizer em ambos os casos houve uma sinergia entre nitretação e envelhecimento. É possível observar que após o tratamento de 90 minutos, a superfície nitretada da amostra apresentou

maiores valores de dureza atingindo ~6.8 GPa. Este valor está acima do esperado para estas ligas no envelhecidas, onde como visto, elas estão no maior estado de dureza possível em um modo geral. No tratamento de 180 minutos podemos ver que o valor de dureza próximo a superfície atinge 5.8 GPa, um valor também alto, de fato pela elevação de dureza do estado solubilizado não se pode dizer que houve um superenvelhecimento nesta condição, porém, para efeito de comparação entre as duas condições podemos dizer que o tratamento de 90 minutos cedeu uma quantidade de calor mais adequada para o envelhecimento, o que é evidenciado pela maior dureza na face somente envelhecida em 90 minutos.

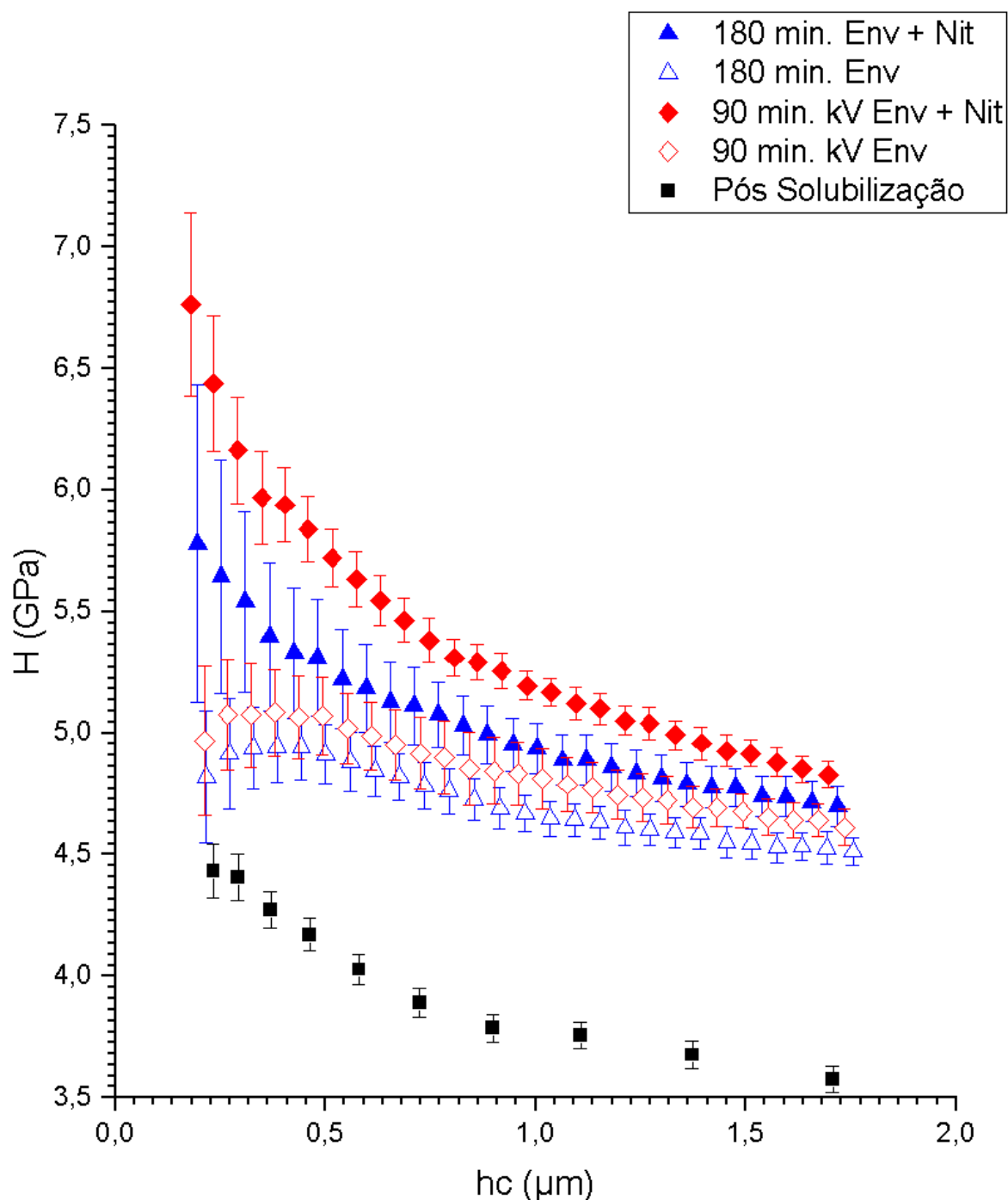


FIGURA 5. Perfis de dureza obtidos para as amostras somente envelhecidas e envelhecidas e nitretadas.

Em relação ao módulo de elasticidade (E) (Figura 6), pode-se dizer que considerando a dispersão dos testes, os tratamentos de 90 minutos e 180 minutos ficaram estatisticamente iguais (apesar da diferença de dureza) sendo que para as amostras apenas envelhecidas, a amostra tratada em 90 minutos ficou com valores levemente maiores, acompanhando o ganho maior na dureza.

No tratamento simultâneo, o módulo de elasticidade da amostra tratada em 90 minutos ficou menor que o da amostra tratada em 180 minutos, diferente do que havia ocorrido quando as amostras haviam sido apenas envelhecidas. Temos então em 90 minutos uma amostra com uma dureza superior e um menor módulo de elasticidade

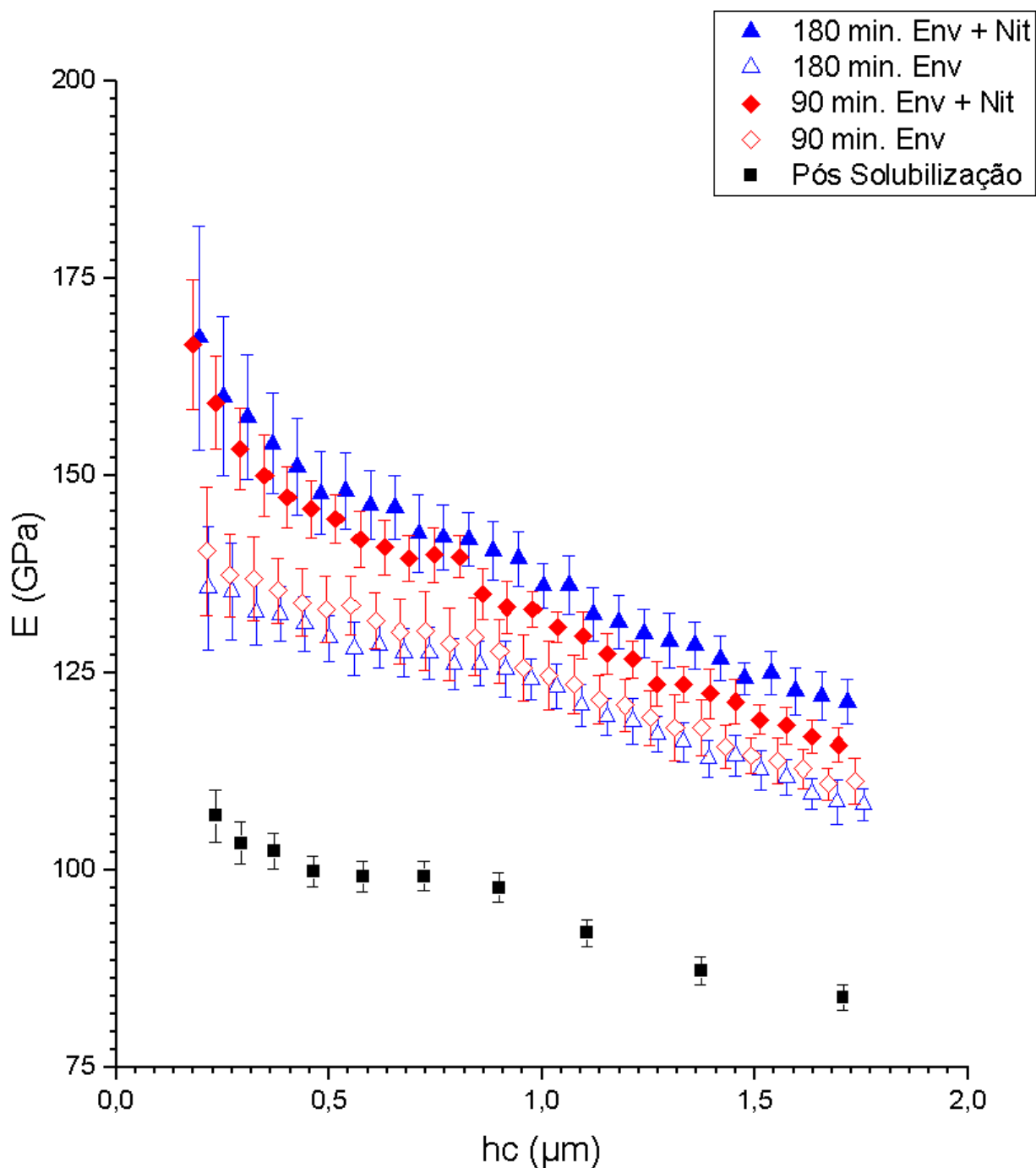


FIGURA 6. Perfis de módulo de elasticidade obtidos para as amostras somente envelhecidas e envelhecidas e nitretadas.

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 e respectivos ganhos de dureza em percentuais na face nitretada quando comparada com a dureza da face somente envelhecida.

		Dureza média para hc até 1 µm (GPa)		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Envelhecida	Env. + Nitretada	Ganho Perc. (%)
180	362 ± 3	4,74	5,03	6 , 12
90	362 ± 3	4,83	5,8	20 , 01

5. CONCLUSÕES

- O tratamento conjunto (híbrido) de nitretação e envelhecimento se mostrou eficaz em aumentar a dureza em todos os casos, indicando que a temperatura de 360 °C é eficaz para o envelhecimento.
- O tempo de 90 minutos produziu a amostra de maior dureza.
- A dureza de ambas as faces aumentou com a diminuição do tempo.
- Para que haja um ganho satisfatório de dureza, a cinética das transformações das fases presentes na liga deve ser levada em consideração, pois para que a dureza seja maximizada deve haver uma sinergia entre as transformações que ocorrem no envelhecimento (dependentes do calor cedido pelo plasma) e amodificação microestrutural causada pela adição de nitrogênio durante a nitretação.

6. REFERÊNCIAS

- CARLTON, John. Marine Propellers and Propulsion. Oxford: Elsevier, 2007. 556 p.
- CHEN, Rui-Ping et al. Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-aluminum bronze. Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China, [S.L.], v. 17, n. 6, p. 1254-1258, dez. 2007. Elsevier BV.
- 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).
- 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 et al. A comprehensive investigation of the electrochemical behavior of nickel-aluminum bronze alloy in alkaline s
- 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.
- 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>.
- QIN, Zhenbo et al., Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickelaluminum bronze. Corrosion Science, [s.l.],v 139, p.255-266, jul. 2018

- RIBEIRO, M. A. Válvulas de Segurança e Controle. 5. ed. Salvador: [s.n.]. SERBENA, F. C. Apresentação do sistema de implantação iônica por imersão em plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR. In: 2º Workshop da Rede Revespetro, Curitiba: PUC-PR, 2013.
- SERBENA, F. C. Apresentação do sistema de implantação iônica por imersão em plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR. In: 2º Workshop da Rede Revespetro, Curitiba: PUC-PR, 2013.
- 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>
- WU, Zhong et al. Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion-corrosion behavior of a nickel-aluminum bronze alloy in chloride solution. Corrosion Science, [s.l.], v. 98, p.260-270, set. 2015. Elsevier BV.
- ZHANG, Beibei; WANG, Jianzhang; YAN, Fengyuan. Load-dependent tribocorrosion behaviour of nickelaluminium bronze in artificial seawater. Corrosion Science, [S.L.], v. 131, p. 252-263, fev. 2018. Elsevier BV.

5 . 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 TIME ON SURFACE HARDNESS

Abstract. In Nickel Aluminum Bronzes (NAB) alloys, the quenching treatment results in a refined metastable structure known as Cu martensite, supersaturated in Ni and Fe. The subsequent aging treatment allows hard intermetallic phases of the κ group (kappa), precipitate thinly and dispersed in the matrix. This combination of treatments increases hardness, resistance to wear. In this work, the Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) nitriding process worked simultaneously as a heat source for aging and as a nitrogen source for the treatment of the NAB alloy. The samples were analyzed by nanoindentation. The hardness related only to aging increased as the treatment time was reduced. The addition of nitrogen on the surface of this material allowed to increase the hardness of NAB to values above the condition only aged. The optimized treatment condition was 8 kV for 90 minutes, which showed a higher Hardness value on the substrate and a significant hardening on the surface after nitriding.

Keywords: Nickel Aluminum Bronzes; Plasma Immersion Ion Implantation; Nitriding; Aging simultaneously with Nitriding, Nano Hardness

RESPONSIBILITY NOTICE

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