

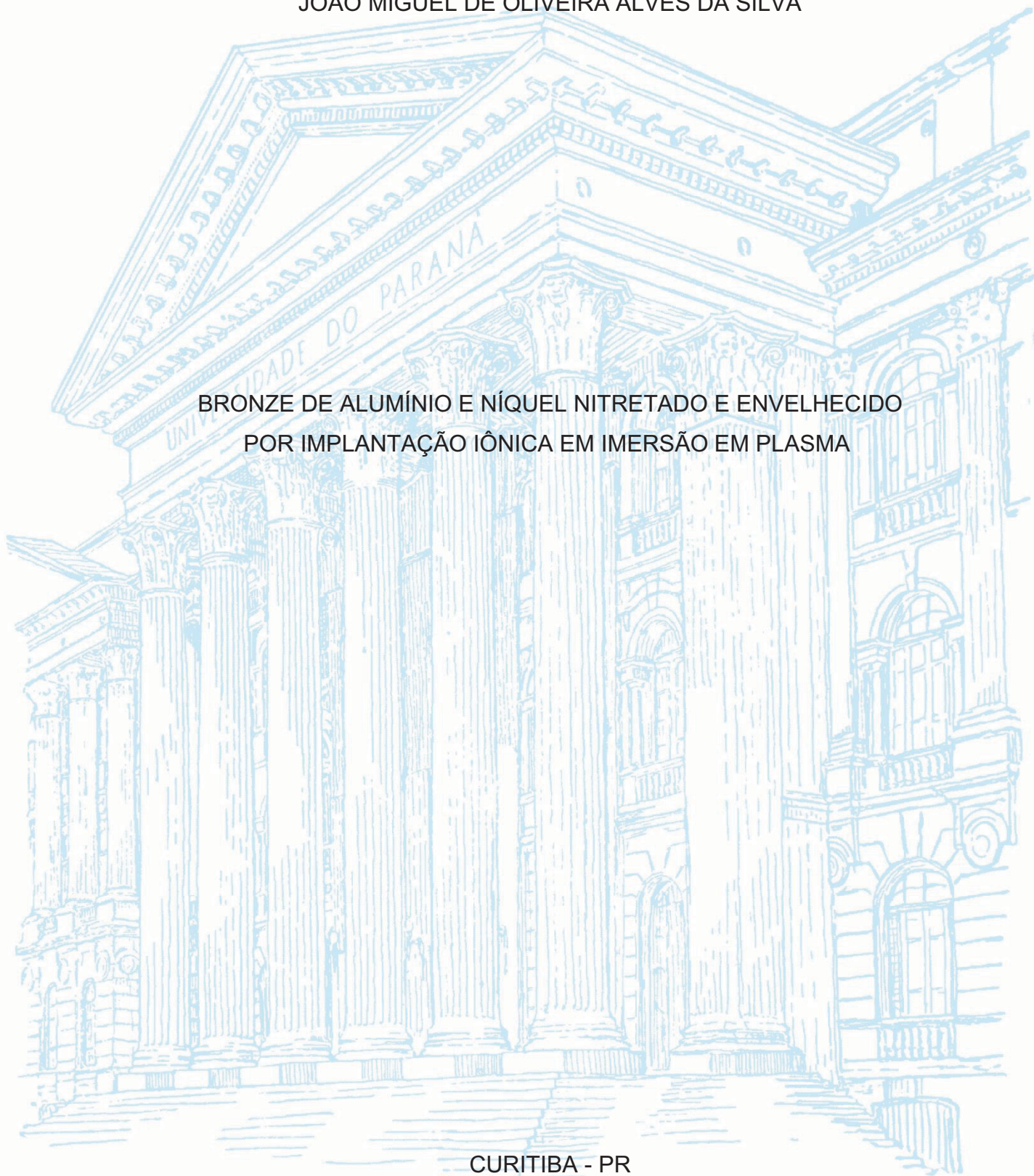
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO MIGUEL DE OLIVEIRA ALVES DA SILVA

BRONZE DE ALUMÍNIO E NÍQUEL NITRETADO E ENVELHECIDO
POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM IMERSÃO EM PLASMA

CURITIBA - PR

2021



JOÃO MIGUEL DE OLIVEIRA ALVES DA SILVA

BRONZE DE ALUMÍNIO E NÍQUEL NITRETADO E ENVELHECIDO
POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM IMERSÃO EM PLASMA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

Coorientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

CURITIBA - PR

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586b

Silva, João Miguel de Oliveira Alves da
Bronze de alumínio e níquel nitretado e envelhecido por implantação
iônica em imersão em plasma [recurso eletrônico] / João Miguel de Oliveira
Alves da Silva. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, 2021.

Orientador: Silvio Francisco Brunatto – Coorientador: Gelson Biscaia de
Souza.

1. Bronze. 2. Alumínio. 3. Níquel. 4. Plasma. 5. Íons. 6. Nitretação. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Brunatto, Silvio Francisco. III. Souza,
Gelson Biscaia de. IV. Título.

CDD: 620.18

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOÃO MIGUEL DE OLIVEIRA ALVES DA SILVA** intitulada: **BRONZE DE ALUMÍNIO E NÍQUEL NITRETADO E ENVELHECIDO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM IMERSÃO EM PLASMA**, sob orientação do Prof. Dr. SILVIO FRANCISCO BRUNATTO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Setembro de 2021.



SILVIO FRANCISCO BRUNATTO
Presidente da Banca Examinadora



RÓDRIGO PERITO CARDOSO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



FRANCISCO CARLOS SERBENA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Ao longo de toda a minha trajetória e até este momento,
todas as virtudes que eu tenha alcançado,
inclusive o mérito gerado por este trabalho,
e todos os que eu vier a conseguir fazer,
ofereço para o bem-estar dos seres sencientes.

E neste exato momento,
possam nem mesmo os nomes doença, fome, guerra e sofrimento,
serem ouvidos pelas pessoas e nações da terra,
mas possam sim, sua conduta moral, mérito, riqueza e prosperidade crescer,
e possam a suprema bem-aventurança e bem-estar sempre surgir para elas.

AGRADECIMENTOS

Ao Buda, ao Dharma e à excelente assembleia da Sangha.

À Maria de Fátima. Mãe, você que me deu o dom da vida, me botou na trajetória que me trouxe até aqui. Obrigado por sempre acreditar em mim. Esta conquista ofereço a você.

À Vitor Lima. Companheiro do Dharma, irmão espiritual. Obrigado por sempre me lembrar das coisas que importam.

Ao Professor Dr. Silvio Francisco Brunatto. As coisas que eu aprendi com você, vão me acompanhar para o resto da vida. Obrigado por sempre ver em algo em mim, que nem eu mesmo conseguia ver.

Ao Professor Dr. Gelson Biscaia de Souza. Sem você este trabalho não seria possível, obrigado pela gentileza e zelo.

À Dra. Bruna Kurelo. Obrigado por me acompanhar neste trabalho desde o primeiro momento e por prover momentos de descontração durante os longos tratamentos.

À Cristopher Calixto. Obrigado por sempre ser uma companhia leve e um bom amigo.

À Fabiane Severo. Obrigado pelas conversas sobre o divino e além.

À Felipe Jedyn. Obrigado pela parceria e pela amizade.

À William Oliveira. Você literalmente apareceu para agregar, amém, obrigado por todos os ensaios e pela análise do SRIM.

Agradeço ao C-LABMU/UEPG pela permissão para uso do indentador.

Agradeço à empresa AMPCO pela doação das matérias primas utilizadas neste trabalho.

“Sabendo que a causa da felicidade é a virtude, vocês se alegram do fundo do coração ao ver a felicidade dos outros?”

(S. Em. ^a Chagdud Tulku Rinpoche)

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a nitretação de uma liga solubilizada de bronze ao alumínio-níquel pelo processo de implantação iônica assistida por plasma. A liga estudada foi um bronze ao alumínio-níquel AMPCO 45, o qual foi solubilizado visando obter uma microestrutura com matriz 100% martensítica, que se constituiu na condição inicial de todos os experimentos aqui estudados. O tratamento de nitretação foi feito em um equipamento de implantação iônica por imersão em plasma utilizando atmosfera de nitretação para três diferentes tensões (8, 10 e 12 kV), as quais resultaram em três temperaturas distintas (370, 400 e 470 °C, respectivamente). Os tratamentos foram realizados para um tempo de 180 minutos, o qual se mostra adequado tanto para a integridade do equipamento utilizado, dada às elevadas tensões usadas, quanto para a obtenção de bons resultados nos tratamentos realizados. Para a condição de 8 kV (370 °C), um significativo endurecimento por efeito da nitretação em sinergia com o envelhecimento adequado da liga foi observado. Adicionalmente, para esta condição de menor tensão aplicada (e, portanto, de menor temperatura de tratamento também), foi igualmente investigado o efeito da diminuição do tempo de tratamento pela metade, no caso, para 90 minutos. Para este fim, as amostras foram cortadas a partir de barras cilíndricas no formato de uma moeda, o que permitiu que uma face fosse exposta ao plasma, ou seja, à fonte de nitrogênio, enquanto a outra não. Assim foi possível de forma comparativa isolar numa mesma amostra o efeito de dois processos de tratamentos distintos, ou seja: i) para a superfície da amostra exposta ao plasma, um tratamento conjugado de nitretação + envelhecimento; e ii) para a superfície da amostra não exposta ao plasma, um tratamento simples de envelhecimento, tão somente. A nitretação impôs modificações estruturais nas superfícies das amostras nitretadas + envelhecidas, evidenciadas por DRX a partir do aumento dos parâmetros de rede cristalinos das fases metálicas. A dureza das faces nitretadas + envelhecidas aumentou em relação às faces apenas envelhecidas, com ganhos variando sobre a faixa de 10 a 27%. Dois tipos de teste de risco foram realizados para avaliar a resistência ao desgaste das amostras, um com carregamento crescente para cargas de até 400 mN; e o outro com carga constante de 40 mN. Para a carga mais baixa (40 mN) a face nitretada + envelhecida da amostra de 370 °C / 90 minutos perdeu 43% menos volume do que a superfície apenas envelhecida. De um modo geral, os resultados do coeficiente de desgaste específico indicam que as superfícies nitretadas + envelhecidas apresentaram um melhor comportamento ao desgaste abrasivo, o qual mostrou uma tendência de redução pela metade de seus valores, quando comparados aos obtidos para as respectivas superfícies não-nitretadas (ou apenas envelhecidas).

Palavras-chave: Bronze de Alumínio e Níquel, Plasma de Implantação Iônica, Processo PIII, Nitretação por plasma, Envelhecimento, Desgaste.

ABSTRACT

In the present work, nitriding of a solution-treated AMPCO 45 nickel-aluminum bronze (NAB) by means of a plasma immersion ion implantation (PIII)-kind process was studied. Samples were solubilized in order to obtain a microstructure with 100% martensitic matrix, which constituted the initial condition of all experiments studied here. The nitriding treatment was carried out using a N₂ atmosphere for three different voltages, namely 8, 10 and 12 kV, which resulted in three different treatment temperatures, 370, 400 and 470 °C, respectively. Treatments were carried out for a time of 180 minutes, which was adequate to ensure the equipment integrity, given the relatively high used voltages, as well as the good results obtainment in the performed treatments. For the 8 kV (370 °C) condition, a significant hardening of the nitrided surface due to the synergism between the nitriding and the aging treatment effects was observed. Additionally, for this smaller applied voltage condition (and, thus, also for this smaller treatment temperature), it was equally investigated the effect of the time treatment decrease to the half of the usually used, in this case, for 90 min. For this purpose, samples were cut from cylindrical bars for a shape of a coin, which allowed only one of the coin flat surfaces to be exposed to the N₂ plasma. Thus, it was possible to comparatively isolate in the same sample two different treatment processes, namely: i) for the surface of the sample exposed to the plasma, a conjugated treatment of nitriding + aging was carried out; and ii) for the surface not exposed to plasma, only a single-aging treatment was performed. Nitriding has imposed structural modifications on the nitrided + aged surfaces, evidenced by the obtained XRD patterns, from the increase of the crystalline lattice parameters of the metallic phases presented in the studied substrates material. The hardness of the nitrided + aged surfaces increased compared to the single-aged surfaces, showing gains varying on the 10-27% range. Two types of scratch tests were performed to assess the wear resistance of the treated surfaces, one with increasing loading up to about 400 mN; and the other one with a constant load of 40 mN. For the lowest loading (40 mN), the nitrided surface of the 370 °C/90 min sample lost 43% less volume than the single-aged surface only. In general, results of the specific wear coefficient indicate that the nitrided surfaces presented a better abrasive wear behavior, which presented a tendency to be reduced by half from its values, when compared to those obtained for the respective non-nitrided surfaces (or single-aged only).

Palavras-chave: Nickel-Aluminum Bronze (NAB), Plasma Immersion Ion Implantation, PIII process, Plasma Nitriding, Aging, Wear.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASES PARA AS LIGAS CU-AL	21
FIGURA 2 - DIAGRAMA CU-AL-FE5-NI5	22
FIGURA 3 – MORFOLOGIA TÍPICA DAS FASES NAS LIGAS NAB	23
FIGURA 4 - FASE MARTENSÍTICA (BETA LINHA RETIDA) EM UMA LIGA CU-11.	24
FIGURA 5 - TAXA MÁXIMA DE EROÇÃO COMPARATIVA	30
FIGURA 6 - ESQUEMA DE MONTAGEM DE UM EQUIPAMENTO PIII GENÉRICO	36
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO PIII DA UEPG	40
FIGURA 8 - ESQUEMA DO POSICIONAMENTO DA AMOSTRA NO CÁTODO.	41
FIGURA 9 - ACABAMENTO SUPERFICIAL PÓS-TRATAMENTO. A) 8 KV (90 MIN.), B) 10 KV, C) 8 KV (180 MIN.) E D) 12 KV.	44
FIGURA 10 - ACABAMENTO SUPERFICIAL PÓS-TRATAMENTO. A) 8 KV (90 MIN.), B) 10 KV, C) 8 KV (180 MIN.) E D) 12 KV.....	44
FIGURA 11 – SUPERFÍCIE NITRETADA AMOSTRA DE 12 KV	45
FIGURA 12 - MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.)	48
FIGURA 13 - FIGURA 13 – MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/180 MIN.).....	49
FIGURA 14 - MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10 KV (400°C/180 MIN.)	50
FIGURA 15 - MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12 KV (470°C/180 MIN.)	51
FIGURA 16 - RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.)	63
FIGURA 17 - PERFIL DO RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.).....	64
FIGURA 18 - PERFIL DO RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10 KV (400°C/180 MIN.).....	65
FIGURA 19 - PERFIL DO RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12 KV (470°C/180 MIN.).....	65

FIGURA 20 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE.....	69
FIGURA 21 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/180 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE.....	70
FIGURA 22 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10 KV (400°C/180 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE.....	71
FIGURA 23 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12 KV (470°C/180 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE.....	72

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - VARIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE SPUTTERING PELA TENSÃO (SIMULAÇÃO REALIZADA COM INCIDÊNCIA DOS ÍONS PERPENDICULAR A SUPERFÍCIE).....	46
GRÁFICO 2 - VARIAÇÃO DOS PADRÕES OBTIDOS POR DRX PARA TODAS AS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA ENERGIA TÉRMICA CEDIDA À AMOSTRA DURANTE O TRATAMENTO.....	52
GRÁFICO 3 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (90 MIN.)	53
GRÁFICO 4 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8KV (180 MIN.)	54
GRÁFICO 5 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10KV (180 MIN.)	55
GRÁFICO 6 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12KV (180 MIN.)	56
GRÁFICO 7 - DUREZA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO DO INDENTADOR PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS	58
GRÁFICO 8 - MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO DO INDENTADOR PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS	61
GRÁFICO 9 - VARIAÇÃO DO PADRÃO H/Er SEGUINDO A CURVA LEVANTADA PELO INDENTADOR PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS	66
GRÁFICO 10 - PROFUNDIDADE MÉDIA DO PERFIL RESIDUAL DOS RISCOS FEITOS EM CARGA CONSTANTE PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS	Erro! Indicador não definido.
GRÁFICO 11 - VOLUME MÉDIO REMOVIDO PELOS RISCOS FEITOS COM CARGA CONSTANTE EM AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS	73
GRÁFICO 12 - VOLUME MÉDIO REMOVIDO PELOS RISCOS FEITOS COM CARGA CONSTANTE EM AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TABELA DE COMPOSIÇÃO DAS FASES PARA DIFERENTES LIGAS NAB.....	27
TABELA 2 - DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE MÉDIOS ATÉ A PROFUNDIDADE DE 0,5 μm PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS.	62
TABELA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLUMES MÉDIOS REMOVIDOS PARA AS DUAS FACES DAS AMOSTRAS DE 8KV/90 MINUTOS E 10KV 180 MINUTOS.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

NAB(s) - *Nickel Aluminum Bronze(s)*

PIII - *Plasma Immersion Ion Implantation*

DRX - Difractometria de Raio X

mN - mili Newton

GPa - Giga Pascal

HV - *Hardness Vickers*

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Fase alfa

β - Fase beta

κ - Fases kappa

γ - Fase Gama

ν – Módulo de Poisson

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	19
1.2 OBJETIVOS	19
1.3 METODOLOGIA.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 BRONZES DE ALUMÍNIO (SISTEMA CU-AL)	21
2.1.1. Bronzes de Alumínio e Níquel (Sistema Cu-Al-Ni-Fe).....	22
2.1.1.1 Ligas NAB em Ambiente Marinho.....	28
2.1.1.2 Desgaste nas Ligas NAB.....	30
2.2 PLASMA.....	32
2.2.1 Descarga Elétrica Luminescente	32
2.2.1.1 PIII e Nitretação	35
2.3 OTIMIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS CAUSADA POR TRATAMENTO TERMOQUÍMICO	37
3 MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1 A MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA NA PESQUISA	39
3.2 PIII E PARÂMETROS DE TRATAMENTO	39
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	43
4.1 ASPECTO VISUAL MACROSCÓPICO DAS AMOSTRAS	43
4.2 ASPECTO MICROSCÓPICO DAS AMOSTRAS	45
4.3 ENSAIOS DE DRX.....	52
4.4 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	57
4.5 ENSAIO DE NANO RISCO COM CARGA CRESCENTE	63
4.6 ENSAIO DE NANO RISCO COM CARGA CONSTANTE E ANÁLISE TOPOGRÁFICA DAS SUPERFÍCIES	67
5 CONCLUSÕES	76
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Bronzes de Alumínio e Níquel, do inglês *Nickel Aluminum Bronzes* (NABs), são um grupo de ligas quaternárias, onde o cobre é o elemento principal, o alumínio está presente em até 12% em peso, e há adições, geralmente em proporções iguais, de 5% de níquel e ferro. Pequenas adições de manganês (até 1,5% em peso) também estão presentes. Essas ligas são utilizadas em uma ampla gama de aplicações, desde arquitetônicas a navais, sendo a combinação de resistência ao desgaste e à corrosão suas propriedades mais distinguíveis (CACCESE; LIGHT; BERUBE, 2006; RICHARDSON; DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2016).

As ligas NAB (em estado recozido) à temperatura ambiente podem conter uma solução sólida de alumínio dissolvido em uma rede cristalina de cobre, a qual se constitui na sua matriz de fase α . Esta fase é relatada como sendo principalmente de cobre, a composição final sendo dependente de seu conteúdo de alumínio e taxa de resfriamento (MEIGH, 2008). Outra fase que pode estar presente é a solução sólida de martensita à base de cobre, ou seja, a fase β' retida. Em temperaturas acima de 550 °C, ocorre para condições de equilíbrio a reação eutéide do sistema Cu-Al, formando-se, assim, a fase β (solução sólida), rica em cobre e que contém a maioria dos elementos de liga dissolvidos em sua rede cristalina. Quando resfriada bruscamente, a reação eutéide prevista para a condição de resfriamento lento, ou de equilíbrio, é suprimida totalmente e esta fase, de alta temperatura (β), ao invés de vir a formar o constituinte bifásico eutéide, sofre devido a taxa de resfriamento uma transformação não difusional, resultando em uma fase martensítica acicular supersaturada com os elementos de liga forçosamente dissolvidos na nova matriz obtida; é a fase β' simplesmente, ou também chamada de β' retida (CULPAN; ROSE, 1978; SCOTT, 2001; ZHANG et al., 2019).

As adições de Fe e Ni no sistema binário Cu-Al introduzem quatro tipos intermetálicos de fases κ . Sendo κ_I , κ_{II} e κ_{III} com base em Fe_3Al e κ_{IV} em NiAl, embora substituições de Ni e Fe possam ocorrer. O número associado a cada um está relacionado à ordem de precipitação e uma morfologia típica associada (DHARMENDRA et al., 2021). Este grupo de fases desempenha um papel importante na melhoria da resistência ao desgaste (SONG et al., 2013). Como muitas outras ligas que contêm Cu e Al, os NABs são endurecíveis por envelhecimento. Isso significa que, após sua têmpera esse material pode melhorar

ainda mais sua resistência ao receber um tratamento de envelhecimento (POLMEAR, 2005).

Após a têmpera, a microestrutura pode ser total ou parcialmente composta de β' retida acicular, dependendo da temperatura de solubilização, da taxa de resfriamento subsequente, assim como também da composição da liga considerada, dependendo se a liga é hipoeutetóide ou hipereutetóide. Como afirmado, esta fase é supersaturada com Fe, Ni e Al. Esses componentes e a morfologia da fase martensítica (que é finamente dispersa e acicular) fazem da microestrutura 100% β' retida a segunda microestrutura mais dura possível dos NABs. No entanto, o subsequente aquecimento do material (geralmente em temperaturas acima de 300 °C) permite que os elementos uma vez dissolvidos precipitem na forma de fases κ (CHIDI NNAKWO; AMAMCHUKWU OBI; UGWU ODO, 2017; NNAKWO et al., 2017; QIN et al., 2018b; TUAN et al., 2019).

Embora parte da fase β' retida se transforme em α (que é a fase mais macia no sistema), a precipitação finamente dispersa dos intermetálicos κ (ricos em Fe e Ni) atua como uma barreira para o movimento de discordâncias, resultando em um estado mais resistente do que o de anterior, ou seja, apenas solubilizado. Para atingir a microestrutura mais dura possível, a energia a ser fornecida por este novo tratamento térmico de envelhecimento ao material deve ser tal que a maior parte da microestrutura ainda seja retida β' , onde as novas fases κ sejam dispostas da maneira a mais fina e mais dispersa possível e apenas uma pequena proporção de α esteja presente; neste caso as fases κ são precipitados do tipo coerente, o que explica o grande endurecimento evidenciado para estas ligas corretamente envelhecidas. A dureza durante o processo de envelhecimento segue uma curva em forma de sino e, por igual período de tempo, a dureza aumenta com a temperatura até um ponto ideal, quando começa a diminuir - um fenômeno conhecido como envelhecimento. Nos NABs, isso ocorre principalmente devido à decomposição excessiva da fase martensítica em fases α mais macias e ao coalescimento das fases κ , quando seus precipitados definitivamente perdem toda a coerência com a matriz, tornando-se não-coerentes, relaxando as tensões nas interfaces matriz-precipitados, fazendo com que o material possa se tornar, inclusive, menos duro que o obtido do seu estado de pós-têmpera (MEIGH, 2008; POLMEAR, 2005). As ligas NAB, quando devidamente envelhecidas, apresentam as maiores durezas alcançáveis para esses materiais, além de serem as mais resistentes tanto à cavitação quanto à abrasão,

entre todas elas (QIN et al., 2018b; SONG et al., 2013; THAPLIYAL; DWIVEDI, 2017; WU et al., 2015; ZHANG et al., 2019).

Da mesma forma, muitos estudos mostram que o tratamento de nitretação também é uma forma de melhorar a resistência ao desgaste em aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Isso ocorre devido à introdução do átomo de nitrogênio na superfície por difusão ou por implantação e, em alguns casos, a partir de ambas (BLAWERT; MORDIKE; WEISHEIT, 1997; CHEN et al., 2019; DA S. SEVERO et al., 2019; ESPITIA et al., 2013; SCHIBICHESKI KURELO et al., 2020).

Na difusão, o nitrogênio atômico pode formar fases de nitreto com elementos metálicos de alta afinidade presentes dissolvidos em solução sólida na liga, sendo estes nitretos comumente associados a maior resistência ao desgaste.

Na implantação, o nitrogênio, um átomo intersticial, pode expandir a estrutura cristalina das fases metálicas presentes, criando estados de tensão interna que resultam em maior dureza. Em aços inoxidáveis, tanto a martensita expandida com nitrogênio quanto austenita expandida por nitrogênio estão associadas a maior resistência ao desgaste quando comparadas ao material bruto.

Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) é um termo para técnicas baseadas em plasma que permitem a implantação efetiva de íons em superfícies através de potenciais negativos que variam entre 1 e 100 kV. As espécies N^+ , formadas principalmente pela colisão entre os elétrons ejetados pela superfície da amostra e átomos neutros do gás, são implantadas na superfície da amostra com energia proporcional ao potencial aplicado. Este processo colisional, combinado com a corrente que passa pela amostra, induz calor. A temperatura final do processo depende de parâmetros como largura de pulso e frequência (ANDERS, 2000).

Sabendo que o processo PIII pode resultar em temperaturas na faixa necessária para o envelhecimento dos NABs, este trabalho se concentra na avaliação do efeito de um tratamento simultâneo de envelhecimento e nitretação em uma liga de bronze de alumínio e níquel, empregando o plasma como fonte de calor e de espécies iônicas.

Estudos envolvendo a microestrutura de NABs e seu efeito nas propriedades tribológicas são relativamente recentes, enquanto não foram encontrados estudos sobre nitretação a plasma dessas ligas.

Para avaliar o efeito do tratamento combinado na resistência ao desgaste, foi utilizada a relação entre as propriedades mecânicas das camadas modificadas e os testes de desgaste por nanorisco.

1.1 JUSTIFICATIVA

Este trabalho se pauta nas seguintes justificativas:

- 1) Estudo de técnicas de processamento metalúrgico inovadoras para ligas metálicas;
- 2) Estudo de técnicas de processamento superficial de implantação iônica assistida por plasma;
- 3) Estudo de técnicas de processamento que possam gerar um incremento na vida útil de componentes mecânicos em serviço.

1.2 OBJETIVOS

Gerar incremento na resistência ao desgaste abrasivo em ligas de bronzes de alumínio e níquel envelhecidas. Para tal, foi proposto um tratamento híbrido entre envelhecimento e nitretação, utilizando o método de Implantação Iônica Assistida por Plasma como fonte de calor e espécies N^+ .

1.3 METODOLOGIA

Amostras previamente solubilizadas e temperadas foram submetidas ao envelhecimento utilizando o equipamento de plasma como fonte de calor. Foram escolhidas três tensões de trabalho que resultaram em três temperaturas distintas para tratamentos de 3 horas. Para a temperatura que levou ao maior endurecimento pelo envelhecimento apenas, um tratamento adicional foi feito utilizando 1,5 horas.

Devido a geometria das amostras foi possível isolar o efeito do envelhecimento com e sem a ação do plasma.

As amostras foram caracterizadas utilizando Difractometria de Raios X (DRX), análise macroscópica, análise microscópica e indentação instrumentada (nanoindentação).

Para verificar o incremento na resistência ao desgaste, foram levadas em consideração as propriedades mecânicas adquiridas pelo nanoindentador, a relação entre elas e dois testes de Nanorisco, um com carga crescente e outro com carga constante.

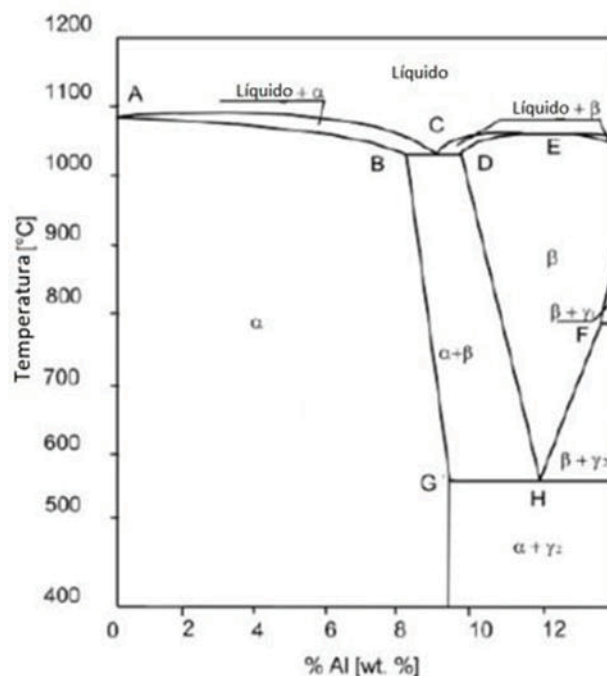
A análise das superfícies das amostras estudadas foi realizada comparando-se os resultados obtidos para as faces somente envelhecidas e as faces envelhecidas e nitretadas simultaneamente.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BRONZES DE ALUMÍNIO (SISTEMA CU-AL)

Considerando primeiramente o sistema binário Cu-Al (FIGURA 1) para uma liga com menos de 8% Al, em peso. Acima da sua temperatura *Liquidus*, a liga líquida é uma solução homogênea de cobre e alumínio. À medida que o resfriamento ocorre e se aproxima a temperatura de final de solidificação, após se alcançar a temperatura *Liquidus* da liga considerada, átomos da fase líquida começam a se agrupar formando núcleos estáveis de novos cristais sólidos, com estruturas cristalinas definidas em várias partes do líquido. Assim, então, são formados os primeiros grãos da fase α , uma solução sólida do alumínio dissolvido numa matriz rica em cobre, estável, com estrutura cristalina cúbica de face centrada, dúctil e de composição variável, dependendo da quantidade de alumínio e da taxa de resfriamento.

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASES PARA AS LIGAS CU-AL



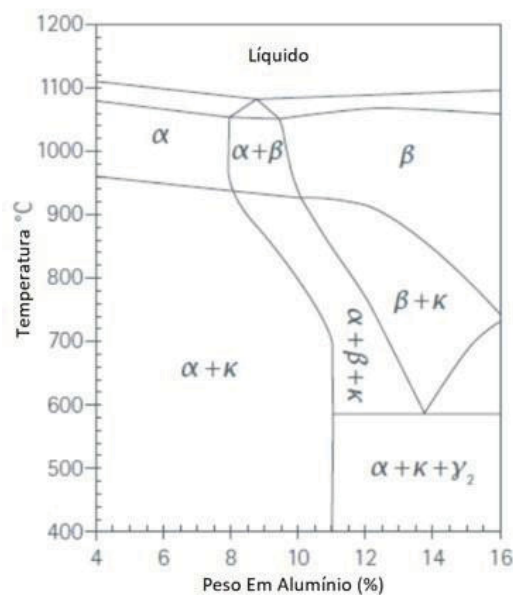
FONTE: ADAPTADO DE COLLINI (2012)

Para ligas contendo teores acima de 8% Al, em peso, uma segunda fase, chamada β , é também formada. Esta fase é uma fase intermediária, estável somente em altas temperaturas, mais rica em alumínio, apresentando estrutura cúbica de corpo centrado, com composições variando entre 85% a 91,05% Cu, em peso. (MEIGH, 2008; SCOTT, 2001).

2.1.1. Bronzes de Alumínio e Níquel (Sistema Cu-Al-Ni-Fe)

A adição de ferro e níquel no sistema modifica o diagrama de fases Cu-Al. Estes elementos introduzem a formação de um novo grupo de fases chamadas κ (kappa) (FIGURA 1).

FIGURA 2 - DIAGRAMA CU-AL-FE5-NI5



FONTE: ADAPTADO DE GUIDE TO NICKEL ALUMINUM BRONZE FOR ENGINEERS (2016)

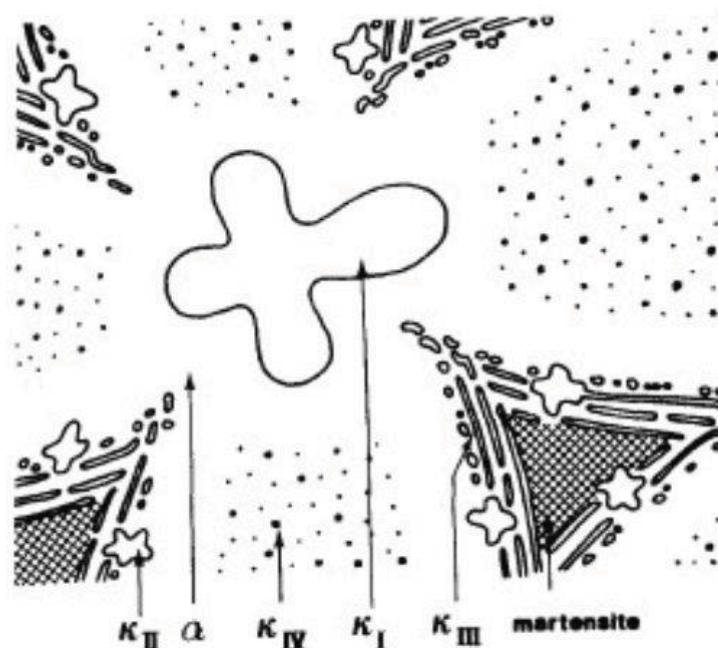
O ferro adicionado pode se dissolver em até 2% na fase α aumentando a sua resistência mecânica. Juntamente com o alumínio, o ferro forma o precipitado Fe_3Al , uma fase intermetálica do grupo κ que se precipita no contorno de grão garantindo uma barreira física ao seu coalescimento. A ocorrência de fase kappa é facilmente observada no diagrama da FIGURA 2. O ferro, além de aumentar

a dureza e resistência à fadiga também aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste. A adição do níquel também aumenta a resistência à corrosão em ambientes marinhos, e junto com o alumínio forma uma fase intermetálica chamada NiAl, que também precipita no contorno de grão, aumenta o refino dos grãos da fase alfa, impedindo seu crescimento e coalescimento ao diminuir a taxa de difusão dos outros elementos presentes para a fase alfa (DHARMENDRA et al., 2021; PISAREK, 2013; RICHARDSON; DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2016; WHARTON; STOKES, 2008).

Os precipitados κ podem aparecer em formas variadas e normalmente têm sido designados tanto pela ordem em que aparecem na microestrutura da liga, enquanto esta é resfriada, quanto às suas respectivas morfologias típicas distintas.

Os precipitados κ_1 são fases intermetálicas ricas em ferro que se nucleiam na fase alfa, podendo apresentar uma morfologia de roseta (FIGURA 3). Estes precipitados possuem composições e estruturas cristalinas diferentes, algumas baseadas em FeAl e outras baseadas em Fe_3Al . Os precipitados desta fase κ_1 , possuem de 20 a 50 μm e um núcleo rico em cobre (DHARMENDRA et al., 2021; MEIGH, 2008).

FIGURA 3 – MORFOLOGIA TÍPICA DAS FASES NAS LIGAS NAB

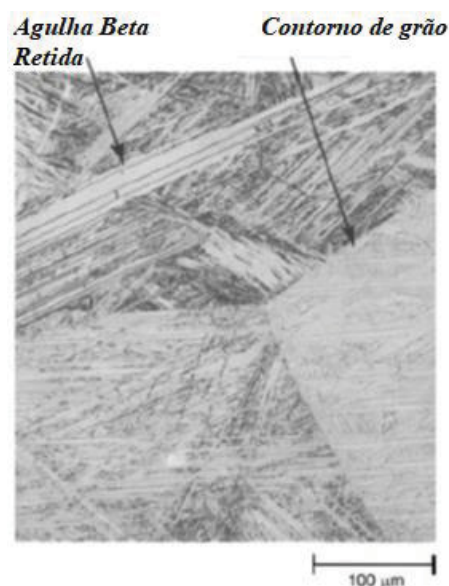


FONTE: ADAPTADO DE MEIGH (2001)

Os precipitados κ_{II} também são ricos em ferro e são menores em diâmetro do que κ_I , o qual varia normalmente de 5 a 10 μm . Possuem a forma de dendritas e se precipitam na região onde acontece a decomposição eutetóide lamelar. Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado baseada no Fe_3Al com substituições parciais do níquel e do cobre no ferro. A quantidade de ferro em κ_{II} diminui com o aumento do alumínio total na liga.

A fase κ_{III} também é produto da decomposição eutetóide e pode ter forma lamelar ou globular (lamelar degenerada). Ela pode ser formar nas interfaces entre alfa e beta ou no contorno de rosetas da fase κ_I . Esta é uma fase rica em níquel com estrutura cúbica de corpo centrado baseada no NiAl , onde o ferro e cobre podem entrar substituindo o níquel. O aumento em peso de níquel e do alumínio aumentam a presença desta fase. O aumento em peso do níquel aumenta a presença desta fase (a fase κ_{III}) em forma lamelar, o que aumenta a tensão de escoamento do material em relação àquela evidenciada quando esta fase se encontra na forma globular, o que aumenta a ductilidade do material (PISAREK, 2013; RICHARDSON; DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2016).

FIGURA 4 - FASE MARTENSÍTICA (BETA LINHA RETIDA) EM UMA LIGA CU-11.



FONTE: ADAPTADO DE AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS (2001)

A fase κ_{IV} se precipita finamente dispersada na fase alfa, apresentando-se pequenas em diâmetro (diâmetro $<2 \mu\text{m}$) e tem a mesma composição da fase κ_{II} . O esquema e formato das fases é mostrado na FIGURA 3.

Outra transformação que merece atenção diz respeito a martensita (FIGURA 4) de cobre ou fase β' retida. Com o aumento da fração de alumínio da liga ocorre a estabilização da fase β formada no aquecimento a partir da reação eutetóide do sistema e ao se realizar uma têmpera partir deste campo, a reação eutetóide é suprimida e uma fase metaestável é formada, realizando-se, assim, o tratamento de solubilização da liga considerada.

Esta fase (β' retida) é chamada de martensita do cobre, pois ela possui morfologia acicular semelhante à estrutura formada a partir da têmpera de aços carbono. Em suma, temos um fenômeno parecido, ou seja, uma fase estável de alta temperatura, rica em elementos de liga, que é trazida abruptamente para a temperatura ambiente e forma uma nova fase de maneira adifusional, ou seja, sem reação de difusão e sim por um movimento ordenado de muitos átomos de uma só vez (é a transformação martensítica das ligas do sistema).

Naturalmente, à medida que a temperatura cai, a fase β deveria expulsar os elementos de liga que já não tem mais condição de manter dissolvidos, porém como o resfriamento é muito rápido, esta reação controlada por difusão é suprimida e os elementos de liga, supersaturando a rede da fase matriz (β), então tem que se arranjar estruturalmente, mudando de estrutura cristalina, para acomodar os elementos de liga. O resultado é a formação de uma fase metaestável à temperatura ambiente, supersaturada com os elementos de liga.

Merece destaque que nos aços, a martensita é uma solução sólida a base de ferro supersaturada de carbono (elemento intersticial), a qual é a fase mais dura daquele sistema, mas nas ligas NAB, a martensita é uma solução sólida de cobre supersaturada de alumínio, níquel e ferro (elementos substitucionais), cuja dureza não necessariamente é a mais alta das possíveis, para o sistema considerado. A necessidade de abrigar estes elementos de liga faz com que a estrutura mude de cúbica de corpo centrada para a hexagonal que aparece na forma de agulhas finamente dispersas precipitadas normalmente a partir dos contornos de grãos da fase β mãe (DHARMENDRA et al., 2021; MATIJEVIĆ et al., 2017; PISAREK, 2013; POLMEAR, 2005; RICHARDSON; DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2016; SCOTT, 2001).

Assim sendo, a diferença principal entre os aços e as ligas NAB acontece no tratamento posterior à têmpera. Nos aços, o endurecimento causado pela transformação martensítica é muito alto, ao ponto de ser indesejado por levar o material à uma condição de altíssima fragilidade, daí o chamado tratamento de revenimento, aquecendo o material posteriormente fornece energia para que a martensita se decomponha em fases menos duras, diminuindo a dureza total e aumentando a ductibilidade. Na martensita do cobre, ou fase β' retida, o comportamento é diferente. Tem-se uma microestrutura um pouco mais dura em relação às outras causadas por recozimento e normalização, por exemplo, porém, sob aquecimento posterior, endurece ainda mais, pela precipitação de partículas de segundas fases. Este novo tratamento isotérmico realizado a partir do reaquecimento da liga previamente solubilizada (temperada), a uma temperatura consideravelmente abaixo da eutetóide do sistema, é o chamado tratamento de envelhecimento da liga, quando suas propriedades finais podem ser então otimizadas. Neste caso a otimização das propriedades ocorre devido à precipitação das segundas fases mantendo a coerência com a matriz. Caso a temperatura seja relativamente alta, aproximando-se da eutetóide do sistema, os precipitados perderão a coerência com a matriz e então o material passa ao estado de super envelhecido, quando suas propriedades de dureza e resistência, voltam a diminuir.

Assim, a fase β' retida possui uma estrutura acicular bem refinada e apresenta algum grau de tensionamento na rede devido a reação adifusional na qual ela foi criada. Esses dois elementos sozinhos, já são endurecedores, porém, ao fornecer aporte térmico ao material, a matriz metaestável, começa a segregar o excedente de elementos de liga começa a se nuclear nos contornos de grão na forma das fases κ . A fase β' retida, então, se decompõe em uma fase alfa acicular muito fina. Embora a fase α seja menos dura, o refino dos seus grãos e a presença das fases κ , que são fases duras baseadas em Fe e Ni, finamente dispersas de modo coerente com a matriz, cria uma microestrutura, no geral, mais dura e mais resistente ao desgaste do que a gerada por qualquer outro tratamento nestas ligas, conforme visto

A TABELA 1 é adaptada do compêndio *Cast and Wrought Aluminum Bronzes: Properties, Processes and Structure*. Nesta obra, o autor Harry J Meigh (MEIGH, 2008), fez um apanhado do conhecimento científico produzido pela academia no que diz respeito, não só aos NABs, porém, dos bronzes de alumínio

como um todo. Em relação à presença de fases, podemos dizer que quanto maior a presença de Fe e Ni, maior será a presença das fases κ , isso porque estes elementos são os principais formadores destas fases, inclusive apresentando maior peso em Fe e Ni do que qualquer fase e que a liga como um todo.

Quanto à composição das fases, essa tabela mostra a composição geral de 6 ligas NABs. Podemos ver que a composição das fases varia com a composição geral da liga, porém nenhum padrão é definido, havendo fases que variam de composição mesmo dentro de um mesmo espécime, como é o caso da fase κ_{III} da liga III.

TABELA 1 - TABELA DE COMPOSIÇÃO DAS FASES PARA DIFERENTES LIGAS NAB

Fases	% Composição (peso)					
	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
<i>Fase α</i>						
<i>Alfa (liga I)</i>	7.2±0.4	<0.1	1.1±0.1	2.8±0.3	3.0±0.2	85.8±0.4
<i>Alfa (liga III)</i>	8±2	–	0.8±0.3	2.4±1	3.0±2	86±4
	8.3±1.7	–	1.4±0.1	2.7±2	2.5±1.4	85.4±4
<i>Alfa (Liga VI)</i>	6.8±0.5	–	1.3±0.1	2.2±0.4	2.9±0.7	87.0±1.4
<i>Fase β' Retida</i>						
<i>Beta Retida</i>	8.7	–	1.0	1.6	3.5	85.2
<i>Fases Kappa Baseadas em Fe₃Al</i>						
<i>Kappa I (Ligas IV e V)</i>						
	7.6	0.6	1.5	70.6	4.8	15.3
	9.8	0.7	1.2	64.0	6.6	20.1
<i>Kappa I (Liga II)</i>	9.3±0.5	1.6±0.4	2.9±0.5	72.2±1.4	3.5±0.4	10.5±1.0
<i>Kappa I (Liga III)</i>	13±5	–	2±0.4	55±7	15±3	15±5
<i>Kappa II (Liga I)</i>	12.3±1.3	4.1±0.8	2.2±0.2	61.3±4.9	8.0±1.8	12.1±3.1
<i>Kappa IV (Liga I)</i>	10.5±1.7	4.0±0.5	2.4±0.2	73.4±2.3	7.3±1.5	2.6±0.7
<i>Kappa IV *Liga III)</i>	14±2	–	1.1±0.4	63±6	14±4	8±3
	20±3	–	1.5±0.3	62±4	4±1	13±1
	9±4	–	1.6±0.4	60±8	6±4	23±6
<i>Fases Kappa Baseadas em NiAl</i>						
<i>Kappa II (Liga III)</i>						
	18±4	–	1.6±0.3	34±5	24±5	23±4
	19±3	–	2.2±0.6	32±3	27±4	21±5
	19±5	–	1.3±0.1	34±5	30±3	15±5
<i>Kappa III (Liga I)</i>	26.7±1.0	<0.1	2.0±0.4	12.8±1.6	41.3±6.0	17.0±4.6
<i>Kappa III (Liga III)</i>	18±6	–	2±0.3	22±0.7	32±2	26±4
	22±4	–	1.6±0.4	22±5	28±5	26±4
<i>Kappa III (Liga VI)</i>	18.5±1.9	–	2.1±0.3	28.9±6.4	30.3±3.9	20.3±2.9
	28.1±0.8	0.4±0.3	2.2±0.3	14.0±6.0	35.1±8.6	20.2±3.7
<i>Kappa IV (Liga III)</i>						
	26	–	1.1	26	21	26
	27±4	–	1.5±0.3	27±4	35±3	10±2
<i>Composição das Ligas</i>						
<i>Liga I</i>	9.4	0.07	1.2	4.4	4.9	80.0
<i>Liga II</i>	9.0	0.07	1.4	5.1	4.4	80.1
<i>Liga III</i>	9.42	–	1.09	4.24	4.70	80.55
<i>Liga IV</i>	9.02	Zn: 0.46	1.37	5.09	4.35	Bal
<i>Liga V</i>	9.32	Zn: 0.04	0.48	4.93	5.11	Bal
<i>Liga VI</i>	9.04	–	1.1	4.65	5.20	Bal

FONTE: ADAPTADO DE MEIGH (2000)

2.1.1.1 Ligas NAB em Ambiente Marinho

Como visto, as diferentes fases destas ligas possuem diferentes composições. Isso leva elas a terem potenciais eletroquímicos diferentes.

O ambiente da água marinha age como um eletrólito, facilitando a movimentação de elétrons e íons, então, quando dois metais, ou um mesmo metal com fases de composição diferentes, são mergulhados no líquido, uma polarização ocorre entre os elementos mais eletronegativos e os mais eletropositivos (ditos mais nobres), gerando um par galvânico.

A diferença de potencial faz com o que o elemento mais eletropositivo receba elétrons e fique carregado negativamente atraindo íons positivos do elemento menos nobre. Estes íons cedidos pelos elementos menos nobres são produtos diretos da corrosão. Nas ligas NAB, o alumínio é o elemento menos eletropositivo, ou seja, o menos nobre, então ele é corroído preferencialmente quando em contato direto com fases ricas em cobre, níquel ou ferro. O cobre, por sua vez, é corroído preferencialmente em relação níquel, e o níquel em relação ao ferro. O cobre também é corroído preferencialmente em relação ao ferro, porém, a maior taxa de corrosão é dada quando estes elementos estão em contato com o alumínio, sendo a maior diferença de eletronegatividade entre o ferro e o alumínio (QIN et al., 2018b; SONG et al., 2015; WU et al., 2015).

Qin et al. (2018) observou que as ligas NAB possuíam menores taxas de corrosão quando solubilizadas e envelhecidas à 450 °C. Durante o envelhecimento as fases κ , ricas em alumínio e níquel se precipitam de forma finamente dispersa. Isso promove a formação de um filme duplo de proteção uniforme e coeso, com óxidos de cobre em menor distribuição e quantidade na camada externa e um filme mais espesso de óxidos de alumínio na camada interna (SONG et al., 2013, 2015).

Estes filmes são formados através da dissolução do Al e do Cu pelo NaCl presente na água marinha. A dissolução do alumínio pelos cátions de cloro é mostrada na EQUAÇÃO 1 a seguir:



O produto formado pela dissolução do alumínio mostrado acima é altamente reativo por conta de sua polarização, portanto ele reage mais rapidamente com o meio fazendo com que o filme de alumina se forme mais rapidamente que o filme óxido de cobre. O produto da dissolução do alumínio (AlCl_4) reage com a água formando um hidróxido de alumínio que se decompõe formando a alumina, como mostrado nas EQUAÇÕES 2 e 3 abaixo:



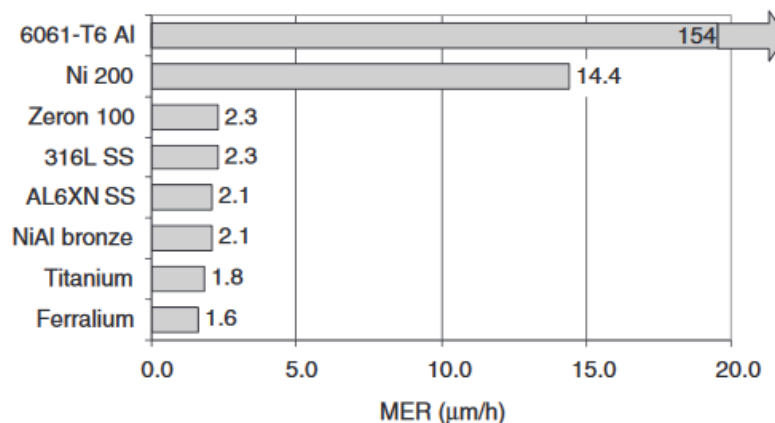
Em uma primeira dissolução do cobre pelo cloro temos o produto CuCl . A dissolução continua até que o CuCl reaja com mais cátions de cloro e passa a ser CuCl_2 , esta molécula mais reativa é então dissolvida pela água formando o Cu_2O , como mostrado nas EQUAÇÕES 4, 5 e 6 abaixo:



Quando a liga sem filme protetor é introduzida em um ambiente marinho corrosivo, o alumínio presente nas fases κ oxida preferencialmente e, após uma certa espessura de filme de alumina, o alumínio fica impedido de difundir deixando apenas o cobre para se oxidar na superfície criando um filme de óxido principalmente baseado em Cu_2O . Este filme possui uma toxicidade que impede que se criem sedimentos orgânicos na sua superfície. A alumina, por outro lado, é um material muito duro e é muitas vezes utilizada como abrasivo, o que garante boas propriedades de resistência ao desgaste (BASUMATARY; WOOD, 2017a; DING et al., 2018; WHARTON; STOKES, 2008; YANG et al., 2019; ZHANG; WANG; YAN, 2018). Quando danificado, este filme tem a habilidade de ser recompor, fazendo com que essas ligas sejam uma das primeiras escolhas quando se quer um material que possua boa resistência ao desgaste superficial e à corrosão em ambientes marinhos. Bombas hidráulicas e principalmente propelentes que vão em contato direto com a água, sofrem problemas com o desgaste causado por flutuações de

pressão no escoamento da água e problemas relacionados à corrosão. Caccese et al. (2006), em sua publicação na coletânea *Ships and Offshore Structures* faz uma comparação minuciosa de todos os materiais mais usados em aplicações onde a erosão causada pelo escoamento de líquidos em alta velocidade, um fenômeno chamado de cavitação, é o principal problema. Ele comparou os diversos materiais utilizando a taxa máxima de erosão (*Maximum Erosion Rate - MER*). Podemos ver na FIGURA 6 que as ligas NAB perdem por pouco somente para o titânio puro e para a liga duplex Ferralium. Titânio, Ferralium, AL6XN e Zeron 100 podem chegar a custar três vezes o valor das ligas NAB, e seu processamento, sobretudo nas ligas Ferralium, ALX6XN e Zeron, também é mais caro.

FIGURA 5 - TAXA MÁXIMA DE EROSÃO COMPARATIVA



FONTE: ADAPTADO DE CACCESE (2006)

2.1.1.2 Desgaste nas Ligas NAB

Como visto, 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) conduziu um estudo sobre o design da microestrutura através do tratamento térmico e seu efeito na resistência à cavitação em ambiente salino e não salino. A liga estudada possuía 81% de peso em cobre, 9% em alumínio, 4% de níquel, 4% de ferro e 1,2% de manganês. Dentre os tratamentos comparados estavam o recozimento, normalização, somente solubilização e

solubilização seguida de envelhecimento, em duas temperaturas distintas para efeito de comparação, uma em 450°C e 550°C. A amostra que obteve menor perda de massa total devido ao efeito sinérgico entre a cavitação e a corrosão, foi a solubilizada e envelhecida à 450 °C.

Neste tratamento, a solubilização definiu os grãos de β , o resfriamento rápido criou a estrutura martensítica e o envelhecimento decompôs parte da estrutura em α . As fases κ se precipitaram finamente 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. Nesta microestrutura, a corrosão preferencial foi atenuada pelo refino da microestrutura e a formação do filme óxido foi facilitada pela presença finamente dispersa das fases κ . A presença, tanto da fase β' retida quanto das fases κ , garantiu uma dureza que teve um efeito positivo na resistência ao desgaste. A perda de massa neste caso foi cerca de 13% do valor da perda massa na amostra como recebida.

Na amostra envelhecida à 550 °C houve o chamado “super envelhecimento”. O envelhecimento como tratamento exige um patamar de temperatura que seja otimizado para a precipitação, ou seja, a temperatura deve ser tal que apenas uma pequena parte de β' retida se transforme em α e que os precipitados κ se precipitem da maneira mais fina possível. 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, 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 a energia térmica seja superior ao otimizado, ocorre uma degeneração da matriz. Muitas parcelas de β' retida se transformam em α e os precipitados κ , com energia térmica de sobra para difusão, começam a se coalescer e diminuir em quantidade.

Os precipitados κ ajudam no refino dos grãos de α , então uma vez que eles coalescem as fases α também seu coalescimento facilitado. 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 como um todo cai.

Wu et al. (2015) corrobora com estes resultados ao mostrar a erosão causada por abrasivos também era menor nesta condição. De fato, muitos autores associam este estado de maior dureza à uma maior resistência ao desgaste (BASUMATARY; WOOD, 2017b; DING et al., 2018; MATIJEVIĆ et al., 2017; NAIR; SELLAMUTHU; SARAVANAN, 2018; QIN et al., 2018a, 2018b; SONG et al., 2013, 2015; THAPLIYAL; DWIVEDI, 2017; WHARTON; STOKES, 2008; WU et al., 2015; XU et al., 2016; ZHANG et al., 2019). Simplificadamente, podemos dizer que nas ligas NAB a resistência ao desgaste aumenta com a dureza mecânica, sendo o pico de dureza maior no caso em que a amostra foi tratada e revenida e existem parcelas de fase β' maiores do que da fase α e precipitados κ finamente dispersos.

2.2 PLASMA

O plasma, por definição, é um gás apresentando um comportamento coletivo de íons positivos, elétrons livres e átomos/moléculas neutros. O grau de ionização é definido pela razão entre a densidade numérica de elétrons (n_e) e a soma da densidade numérica de partículas neutras e a de elétrons, normalmente sendo da ordem de 10^{-5} para plasmas frios (CHAPMAN, 1980). Para o caso de plasmas quentes, o grau de ionização tende para o valor unitário, ou seja, tende para 1, o que ocorre quando o gás se encontra totalmente ionizado.

De modo artificial, o plasma é produzido e amplamente utilizado no âmbito industrial para diferentes usos, tais como na obtenção de camadas nitretadas, cementadas, depositadas (filmes finos) e implantadas, normalmente resultando num grande aumento da dureza superficial de componentes mecânicos, assim como também no aumento de sua resistência ao desgaste. Estes ganhos essencialmente aumentam a vida útil dos componentes, o que torna o plasma uma ferramenta muito importante na engenharia de materiais e superfícies, bem como em um campo muito atrativo para toda a indústria metalmeccânica, principalmente voltada à grande área da fabricação de novos materiais.

2.2.1 Descarga Elétrica Luminescente

O plasma artificial acontece quando um determinado gás, sob fluxo em um sistema (câmara de descarga elétrica) à baixa pressão (vácuo) é submetido à uma

descarga elétrica. O campo elétrico aplicado entre os eletrodos do sistema considerado ioniza e excita as partículas neutras do gás, através de processos normalmente envolvendo colisões com elétrons, a níveis elevados o suficiente para transformar o gás em um plasma luminescente (CHAPMAN, 19080). No plasma produzido por descarga elétrica em baixa pressão, as quantidades de partículas carregadas (íons e elétrons) são muito menores do que o número de espécies neutras, o que gera um gás parcialmente ionizado.

Na descarga elétrica luminescente (*Glow Discharge*), o principal mecanismo pelo qual o plasma é mantido é o de ionização por impacto de elétrons, onde um elétron com alta energia (normalmente um elétron secundário arrancado do cátodo do sistema), ao se chocar com um átomo/molécula neutro/a do gás na região luminescente, transfere uma energia equivalente ao seu potencial de ionização, arrancando de forma definitiva um elétron da espécie neutra, transformando-a em um íon positivo. Neste caso típico de colisão ionizante, têm-se como resultado dois elétrons livres e um íon positivo, tais quais os assim formados nesta colisão (CHAPMAN, 1980). Uma vez obtido o plasma, os campos elétricos ficam restritos junto aos eletrodos do sistema, formando a bainha catódica e a bainha anódica, já que a região luminescente é equipotencial.

Por sua vez, o campo elétrico presente na bainha catódica (cuja queda de potencial total apresenta um módulo equivalente à soma da voltagem aplicada pela fonte de potência elétrica e o potencial de plasma, segundo CHAPMAN, 1980) é responsável por acelerar com grande energia os íons positivos que aleatoriamente chegam à fronteira entre a região luminescente e a bainha, em direção ao cátodo, produzindo uma série de reações tanto físicas quanto químico-metalúrgicas (produzindo aquecimento do cátodo por transferência de “momentum”, “sputtering”, elétrons secundários, implantação iônica, defeitos pontuais como vazios ou vacâncias na rede cristalina na superfície bombardeada pelos íons, ou mesmo defeitos pontuais como átomos intersticiais difundindo-se para dentro do substrato a partir da superfície exposta ao plasma, além de reações químicas, entre outras). Este mesmo campo elétrico presente na bainha catódica é também responsável por acelerar os elétrons ejetados do cátodos (chamados de elétrons secundários) em direção à região luminescente e ao anodo, produzindo mais colisões ionizantes com partículas neutras do gás, daí o plasma ser autossustentável enquanto a energia for fornecida para ele (CHAPMAN, 1980).

Outros processos de colisão a partir do impacto de elétrons podem ocorrer no plasma (CHAPMAN, 1980), mas merece destaque o processo de colisão conhecido por excitação. Este processo ocorre quando elétrons colidem com átomos neutros, porém, transferindo uma quantidade de energia inferior ao potencial de ionização do gás considerado. Neste caso, um elétron da camada mais externa do átomo (chamada de camada de valência), acende para um subnível ou mesmo um nível superior ao seu. O processo de excitação é extremamente importante também, pois, a partir da relaxação espontânea da espécie excitada e a consequente emissão de um fóton de luz com uma quantidade de energia equivalente à usada para excitar a partícula em seu estado eletrônico fundamental, é responsável por um dos aspectos principais do plasma que é a sua luminescência. Tal processo envolvendo o decaimento espontâneo de elétrons em partículas excitadas (normalmente também chamadas de metaestáveis), resultando no retorno da partícula ao seu estado eletrônico fundamental é chamado de desexcitação ou relaxamento (CHAPMAN, 1980). Ao decair de modo espontâneo, o elétron libera o excesso de energia emitindo um fóton com a mesma quantidade de energia que o levou para o estado excitado, gerando o brilho ou a luminescência particular típica do plasma.

O componente a ser tratado termo quimicamente pelo plasma é geralmente posicionado no cátodo (sendo, portanto, ligado ao negativo da fonte de potência), ou em outras palavras, atua como o próprio cátodo do sistema. O nível de potencial aplicado (voltagem ou tensão de pico), a largura e a frequência dos pulsos (além do tempo de pulso ligado e o período da onda, respectivamente) afetam a espessura da bainha catódica, impactando diretamente na temperatura do componente em tratamento. Assim estes parâmetros são ajustados de acordo com as condições desejadas para cada tratamento, sendo a versatilidade e a reprodutibilidade, duas das mais importantes vantagens do processamento de materiais por plasmas de corrente contínua, que é o caso do presente trabalho.

Por fim, a atmosfera da câmara de processamento, após ser devidamente evacuada para pressões parciais de oxigênio baixas o suficiente para cada caso de interesse, deve ser renovada continuamente através da especificação de um adequado fluxo de mistura gasosa, mantendo-se a pressão do gás no nível desejado, como uma forma de evitar a contaminação do cátodo por uma eventual presença indesejável de oxigênio e umidade.

2.2.1.1 PIII e Nitretação

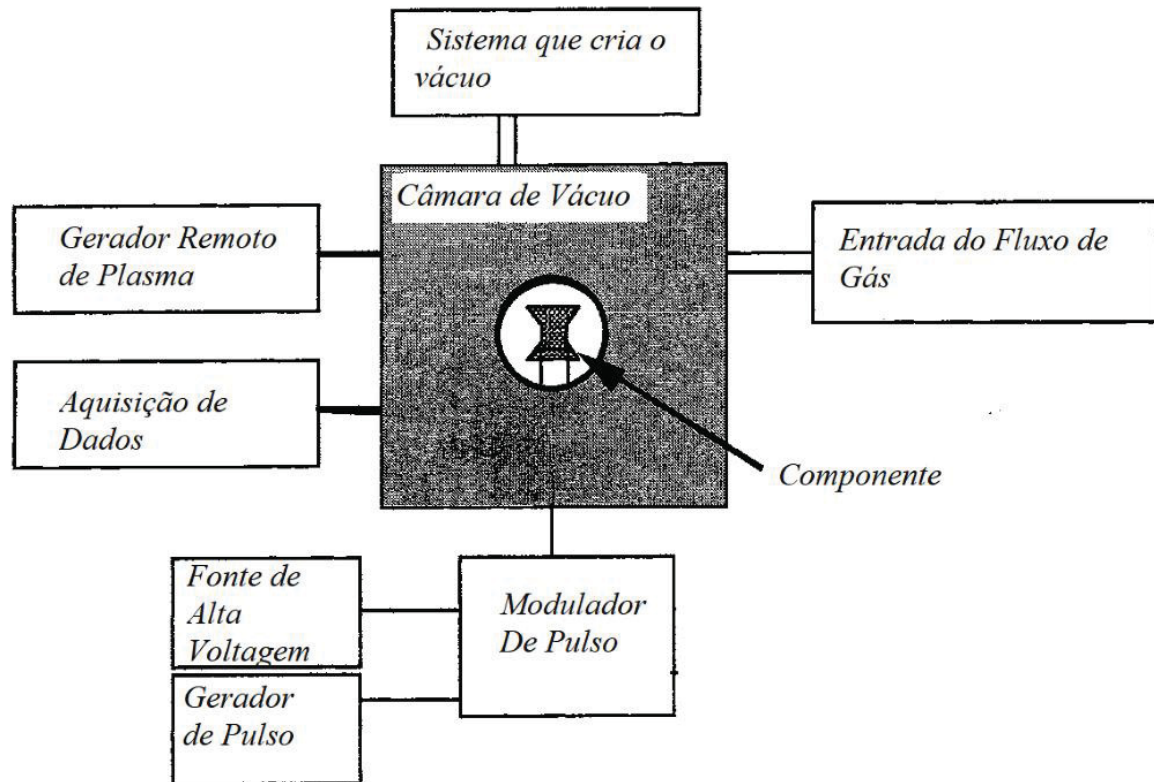
O termo *Plasma Immersion Ion Implantation* (PIII) faz referência à um processo que utiliza voltagens tipicamente na faixa de 1 – 100 kV. Aplicações onde a voltagem é menor que 1 kV, típico caso da Nitretação por Plasma Convencional, são também utilizadas amplamente para limpeza e tratamento termoquímico 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 relativa 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 a implantação tende a ser muito limitada, porém havendo um grande papel da difusão atômica (processo termicamente ativado) na formação de camadas modificadas (ANDERS, 2000; DE OLIVEIRA et al., 2018).

Nos processos PIII, mesmo que seus valores de corrente sejam altos, o tempo ligado e a frequência de pulso podem limitar a corrente média no processo, limitando também a transferência de energia à superfície da amostra. Assim, em alguns processos, o ciclo de aplicação da voltagem pode ser mais amplo, então a densidade de energia no componente também pode ser alta. Devido à elevada voltagem aplicada a implantação se torna importante.

Uma instalação PIII básica é mostrada na FIGURA 10 e consiste de uma câmara de vácuo com apoio (suporte) para colocar o componente a ser tratado, uma fonte remota de plasma que pode ser de rádio frequência, um “magnetron” ou até mesmo a própria descarga luminescente criada por uma alta voltagem de corrente contínua (DC) aplicada no componente, além de algum tipo de modulador de pulso.

A Nitretação é um tratamento termoquímico, este termo diz respeito à presença de um elemento reativo ao material em tratamento, neste caso o nitrogênio. Muitos trabalhos mostram que o tratamento de nitretação é uma forma de melhorar propriedades mecânicas em aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Isso ocorre devido à introdução do átomo de nitrogênio na superfície por difusão e/ou por implantação.

FIGURA 6 - ESQUEMA DE MONTAGEM DE UM EQUIPAMENTO PIII GENÉRICO



FONTE: Adaptado de Anders (2011).

Na implantação, o nitrogênio incidente pode se chocar com a superfície, se alojando na estrutura cristalina das fases metálicas presentes, criando estados de tensão interna que resultam em um estado de maior resistência mecânica. Em aços inoxidáveis, tanto a martensita expandida com nitrogênio quanto austenita expandida por nitrogênio estão associadas à uma maior dureza e uma maior resistência ao desgaste quando comparadas ao material bruto (BLAWERT; MORDIKE; WEISHEIT, 1997; CHEN et al., 2019; DE OLIVEIRA et al., 2018; HUANG; CHEN; HE, 2002; SCHIBICHESKI KURELO et al., 2020).

Pelo mecanismo de difusão, a espécie N^+ (nitrogênio atômico) pode formar nitretos com elementos metálicos dissolvidos em solução sólida na liga do componente, sendo estes nitretos também extensivamente associados à maior resistência ao desgaste

2.3 OTIMIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS CAUSADA POR TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

A otimização das propriedades mecânicas da superfície tratada termo quimicamente deve ser adequada à aplicação do material. Nas ligas NABs, suas aplicações geralmente exigem uma alta resistência ao desgaste. Portanto, um tratamento termoquímico ideal para estas ligas deve melhorar essa propriedade, o que normalmente é conseguido aumentando-se a dureza da superfície considerada.

Para avaliar inicialmente o efeito de um tratamento termoquímico na resistência ao desgaste, pode ser utilizada uma relação entre as propriedades mecânicas da camada modificada. A dureza (H) é frequentemente vista como o parâmetro mais utilizado para avaliar a resistência ao desgaste. Para materiais com uma mesma dureza, um menor módulo de elasticidade (E) geralmente pode ser associado a um melhor desempenho ao desgaste, principalmente devido à influência de E na mecânica da fratura dos materiais tratados. Valores maiores da razão H/E são associados à uma maior deformação elástica antecedendo a deformação plástica, portanto esta razão tem se mostrado uma maneira precisa de classificar as propriedades de desgaste de diferentes materiais (LEYLAND; MATTHEWS, 2000; PINTAUDE, 2013)

Para quantificar essas duas propriedades, muitos métodos têm sido desenvolvidos. A maioria deles é baseada na aquisição da dureza e do módulo de elasticidade de um material (rigidez), obtida através de ciclos sucessivos de carga e descarga via indentação mecânica. A dureza é acessada através da relação da área residual deixada pelo indentador e a carga máxima utilizada (OLIVER; PHARR, 2004). Para a relação H/E, o módulo de elasticidade pode ser corrigido para um valor mais preciso, o E_r (Equação 7), que leva em consideração os deslocamentos elásticos que ocorrem não apenas na superfície da amostra, mas também na ponta do indentador. Nessa definição, E é o módulo de elasticidade, E_r é o módulo de elasticidade corrigido e ν é o módulo de poisson da amostra, E_i o módulo de elasticidade e o ν_i o módulo de poisson do indentador (GUO et al., 2013).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (7)$$

Outros modelos também são utilizados para quantificar a resistência ao desgaste, como a equação do desgaste específico (W_s) de Archard (ARCHARD, 1953) (EQUAÇÃO 8).

$$W_s = \frac{V_N}{L.F_n} \quad (8)$$

Essa equação leva em consideração uma relação entre o volume de material removido (V_N) pela largura (L) de um risco feito com uma carga constante normal (F_N) feito em uma superfície seca (TSUI et al., 1995). Como um dos mecanismos de desgaste é o arrancamento de material da superfície, materiais com maior resistência ao desgaste apresentam menor perda de volume quando comparados à materiais menos resistentes ao desgaste. Como o volume é diretamente proporcional ao desgaste específico, materiais mais resistentes ao desgaste apresentam menor desgaste específico.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 A MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA NA PESQUISA

A liga NAB utilizada foi a AMPCO 45, recebida em barras circulares extrudadas que foram cortadas em amostras em formato de moeda de 25,4 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura. Esta liga apresenta composição nominal, em % em peso, de 10,7% Al, 5,5% Ni, 4% Fe e 0,7% Mn e balanço em Cu. As amostras foram polidas para remover os filmes de óxidos da fabricação. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 60 minutos, portanto acima da sua temperatura eutetóide, dentro do campo β e resfriadas bruscamente em água. Este tratamento de solubilização foi usado como uma forma de produzir uma matriz totalmente constituída de fase β' retida.

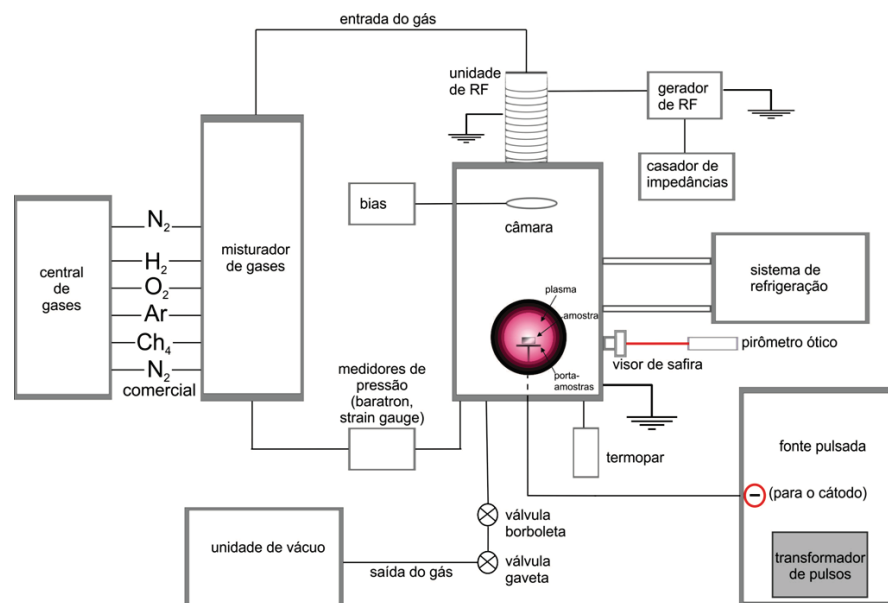
A dureza das amostras depois da solubilização foi de 3,9 GPa (~ 390 HV). As amostras foram lixadas mecanicamente sob fluxo de água, usando-se lixas a base de SiC como abrasivo até a grade P1200 e depois polidas com suspensão aquosa a base de alumina, usando-se dois diâmetros médios de partículas distintos, no caso, de 1,0 e de 0,5 μm . Após isso, as amostras foram submetidas a três banhos distintos sob ultrassom, de 15 minutos cada, usando-se água destilada, acetona e álcool isopropílico, respectivamente.

3.2 PIII E PARÂMETROS DE TRATAMENTO

O equipamento utilizado para as modificações das superfícies estudadas foi um implantador iônico por imersão em plasma PIII-25 localizado na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Estado do Paraná, Brasil, detalhado em (DE OLIVEIRA et al., 2018). Sua configuração está mostrada na FIGURA 7. As amostras são posicionadas em um cátodo circular feito em aço inoxidável 316 L, o qual vai dentro de uma câmara de aço inoxidável com volume de 100 L (FIGURA 8). A pressão de trabalho é obtida através de uma bomba rotativa de dois estágios (unidade de vácuo). O controle do fluxo de gases é realizado pela unidade de mistura de gases. A entrada de gases é feita através de um gerador remoto de plasma de rádio frequência (13,6 MHz e 300 W) acoplado a um casador de

impedâncias. A fonte pulsada (25 kV, 1 A máx.) possui controlador de frequência, de largura de pulsos e de corrente. O controle de temperatura das amostras durante a realização dos tratamentos foi feito através de um pirômetro ótico (com emissividade fixada em 0,3), posicionado de forma que o seu feixe passava por um vidro de alta transmitância e incidia sobre a superfície superior da amostra.

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO PIII DA UEPG



FONTE: Adaptado de Serbena, 2013. Imagem: B. C. E. S. Kurelo e G. B. de Souza.

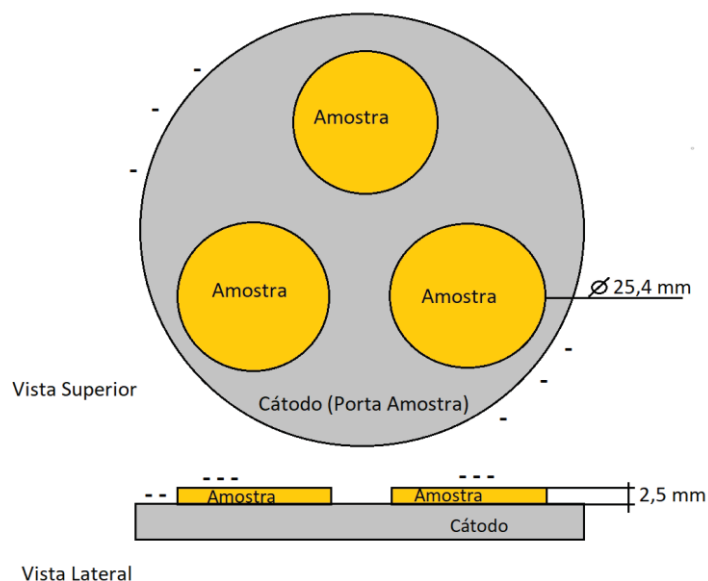
Assumiu-se, no presente trabalho, que a homogeneidade de temperatura ao longo de toda a seção transversal da amostra foi garantida devido à excelente condutividade térmica do NAB (como esperado para metais à base de cobre), além de sua espessura relativamente pequena, facilitando assim a entrada em regime térmico com a base circular do suporte de aço inoxidável também exposta ao bombardeamento iônico. Assim sendo, foi considerado que ambas as faces de uma mesma amostra estavam sempre numa mesma temperatura, o que também garantiu uma homogeneidade de envelhecimento em toda a microestrutura da amostra como uma consequência direta da tensão aplicada no cátodo, para cada potencial elétrico estudado (de 8, 10 e 12 kV). Além disso, apenas uma face foi modificada adicionalmente pela introdução de nitrogênio, qual seja, a efetivamente exposta ao

plasma ou bombardeamento iônico. Comparando-se as propriedades das duas faces de uma mesma amostra, foi possível distinguir, assim, com uma maior precisão, as alterações metalúrgicas causadas pela nitretação (as quais são associadas também ao envelhecimento simultâneo ocorrendo na face nitretada, diretamente exposta ao plasma) e as causadas somente pelo envelhecimento (na face em contato direto com a base do suporte e, portanto, não exposta ao plasma).

As amostras foram tratadas em grupos de três, posicionadas horizontalmente em um cátodo plano e circular como mostrado na FIGURA 8. Todos os tratamentos foram feitos utilizando parâmetros fixos de 30 μ s de largura de pulso e 0,5 kHz de frequência.

Em resumo, o arranjo das amostras no cátodo, posicionadas horizontalmente, foi adotado de modo a poder observar separadamente os dois comportamentos distintos, no qual uma face das amostras foi nitretada e envelhecida simultaneamente, ao passo que a outra face da amostra foi apenas envelhecida. Assim, foi possível determinar os efeitos de cada um dos dois tratamentos aqui estudados de forma independente, ou seja, as informações obtidas somente a partir do envelhecimento (face inferior) e aquelas referentes ao envelhecimento somado à nitretação (face superior).

FIGURA 8 - ESQUEMA DO POSICIONAMENTO DA AMOSTRA NO CÁTODO.



FONTE: O Autor (2020).

Antes da nitretação, as amostras foram limpas por pulverização catódica durante 20 minutos sob a mistura de gases 70 vol.% Ar + 30 vol.% H₂, pressão de 3 Pa; a tensão de polarização de 3 kV, resultando em uma temperatura de 271 ± 5 °C.

Para a nitretação, a mistura de gases utilizada foi de 50% em volume de N₂ + 50% em volume de H₂. A pressão média, utilizada em todos os tratamentos de nitretação, foi de $2,05 \pm 0,02$ Pa. Foram selecionadas três tensões diferentes, as quais resultaram em três temperaturas de tratamentos distintas, a saber, 8 kV (370 °C), 10 kV (400 °C) e 12 kV (470 °C), para tratamentos de 3 horas (180 min) cada. Como a temperatura mais baixa mostrou melhores resultados de envelhecimento, um tratamento extra de 8 kV foi conduzido, porém, utilizando-se metade do tempo (90 min). Procurou-se uma forma de avaliar se a variável tempo poderia influenciar os resultados de ambos os tipos de tratamentos aqui estudados em cada uma das faces de uma mesma amostra. Como sabido, o tempo de tratamento pode também ser importante, como o é de fato, para qualquer tratamento termicamente ativado (entenda-se, dependente da difusão atômica), tais quais os tratamentos aqui estudados.

Em processos de PIII, o arrancamento de material da superfície (“sputtering”) é concorrente à implantação iônica efetiva. Assim, com o software SRIM (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010), foi feita uma simulação para entender qual foi a variação da taxa de desbaste iônico (*Sputtering Yield*) durante a nitretação e como ela variou entre as tensões aplicadas. Neste caso foi feita uma simulação realizada com incidência dos íons perpendicular à superfície da liga com a seguinte composição: 79% Cu, 10.7% Al, 5.5% Ni, 4% Fe e 0.7% Mn.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a nitretação, padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos na configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ) na faixa de 20° a 80°, com velocidade de 0,5 °/min, utilizando radiação Cu-K α . A máquina utilizada foi uma SHIMADZU-XRD-700.

Para avaliar a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) da camada modificada, foi empregada a técnica de nanoindentação (ASMEC UNAT Nanoindenter). Essas propriedades foram obtidas avaliando-se os dados de rigidez de contato através do Método da medida quase-contínua da rigidez (QCSM) (HAY;

AGEE, 2010), em 20 locais diferentes nas duas faces de cada amostra, medições estas realizadas com indentador de ponta piramidal do tipo Berkovich e carga máxima de 400 mN. A morfologia e a microestrutura das faces da amostra foram feitas por um microscópio ótico integrado com o penetrador.

Os testes de nano risco foram realizados no mesmo equipamento de indentação instrumentada. Duas condições foram utilizadas. No primeiro modo, uma ponta cônica com raio de 5 μm se moveu com velocidade de 10 $\mu\text{m/s}$ por 500 μm de distância de riscamento. A carga aumentou linearmente de 0 a 400 mN sob taxa constante de 10 mN/s. Os perfis de penetração aqui mostrados correspondem às curvas de deslocamento subtraídas do perfil de superfície inicial, ou seja, do perfil residual após o riscamento. Um segundo teste foi realizado com a mesma ponta, agora sob carga constante de 40 mN (F_n) por 250 μm de distância (L). Neste segundo teste, o escaneamento 3D foi usado para se obter a topografia completa, tanto da superfície quanto dos riscos. O equipamento é calibrado de modo que a rugosidade original da superfície não interfira nos resultados. Isso permitiu avaliar o volume (V_N) removido e deslocado durante o teste, e estimar a taxa de desgaste específico (W) pela EQUAÇÃO 8 de Archard.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

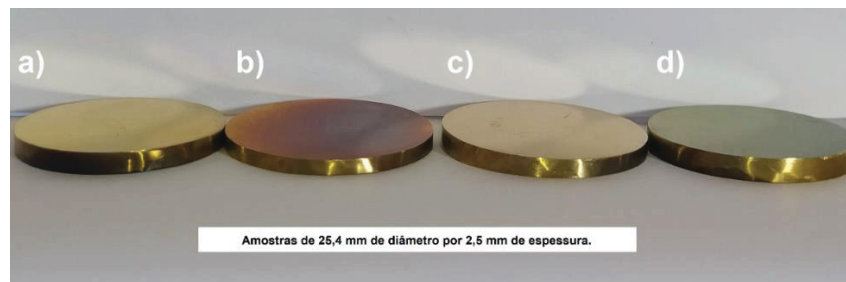
4.1 ASPECTO VISUAL MACROSCÓPICO DAS AMOSTRAS

Sob inspeção visual, todos os lados das amostras expostos ao plasma foram modificados. Quando a câmara de plasma foi aberta, as amostras apresentaram diferentes colorações. Para as amostras feitas com tensão de 8 kV (90 e 180 minutos), as superfícies mantiveram um pouco da cor dourada original, com a amostra 8 kV (370°C/90 min.) ganhando um tom dourado ligeiramente mais escuro (FIGURA 9a e 10a). A amostra 8 kV (370°C/180 min.) manteve as cores douradas (FIGURA 9d e 10d). A amostra de 10 kV (400°C/180 min.) adquiriu uma cor azul escura (FIGURA 9b e 10b) e a de 12 kV (470°C/180 min.) apresentou uma superfície azul clara (FIGURA 9d e 10d).

Essas mudanças de cor não foram observadas nas faces apenas envelhecidas, que mantiveram a cor original observável nos lados da amostra.

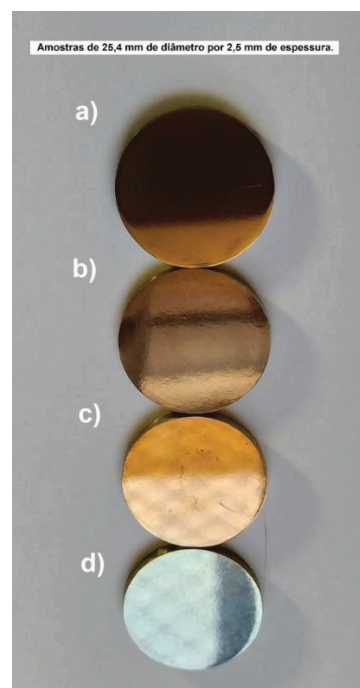
Todas as amostras apresentaram contornos de grãos visíveis à olho nu. Quanto maior a tensão aplicada, mais perceptíveis são as feições dos grãos ou cristais do material e seus contornos, sendo a amostra de face nitretada de 12 kV (470°C/180 min.) aquela em que esta é mais visível (FIGURA 11).

FIGURA 9 - ACABAMENTO SUPERFICIAL PÓS-TRATAMENTO. A) 8 KV (90 MIN.), B) 10 KV, C) 8 KV (180 MIN.) E D) 12 KV.



FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 10 - ACABAMENTO SUPERFICIAL PÓS-TRATAMENTO. A) 8 KV (90 MIN.), B) 10 KV, C) 8 KV (180 MIN.) E D) 12 KV.



FONTE: O Autor (2021)

FIGURA 11 – SUPERFÍCIE NITRETADA AMOSTRA DE 12 KV



FONTE: O Autor (2021).

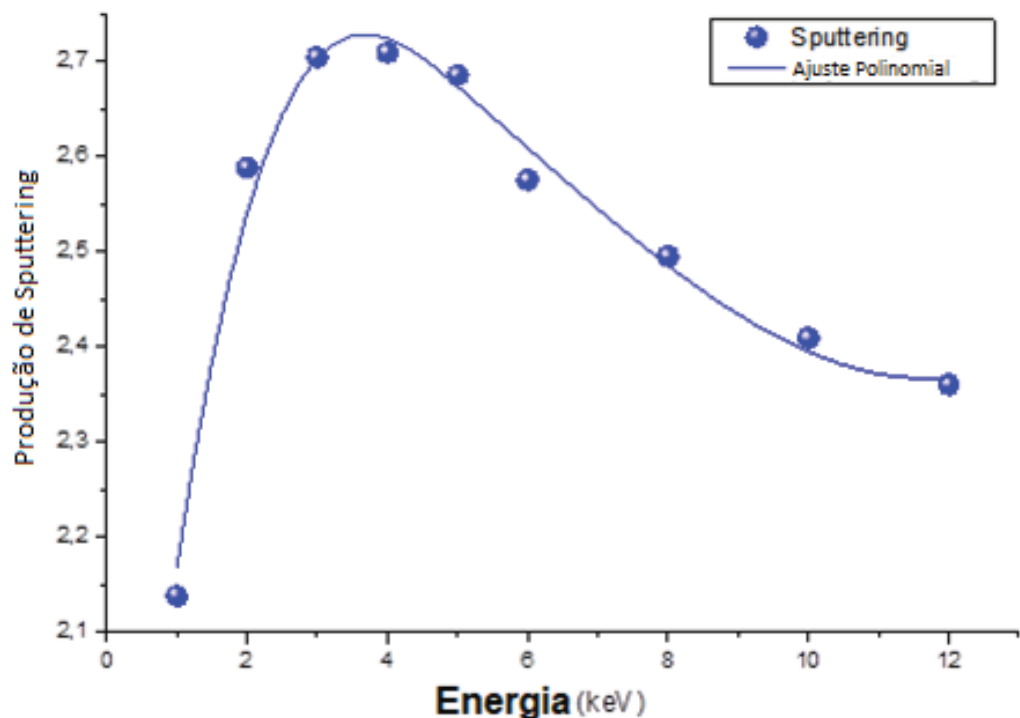
4.2 ASPECTO MICROSCÓPICO DAS AMOSTRAS

Com o uso da câmera acoplada ao indentador foi possível observar que as faces nitretadas tiveram sua microestrutura revelada a plasma devido ao sputtering causado pelo tratamento. Embora a aparente influência do sputtering diminua com a tensão na faixa entre 8 e 12 kV (470°C/180 min.), como mostra no GRÁFICO 1, as variações na morfologia superficial, evidenciadas nas superfícies expostas ao plasma, tendem a ser maiores quanto maior a tensão, tornando mais clara a revelação das microestruturas dos grãos.

As faces somente envelhecidas não foram totalmente reveladas, mas algumas fases e limites de grão tornaram-se identificáveis. Como o envelhecimento causa transformações volumétricas intensas, ele, na ausência de sputtering, pode também levar a contornos de grão e alguma texturização superficial a ser perceptível ao microscópio, mesmo em superfícies não atacadas quimicamente. Neste caso, a

revelação da microestrutura estaria tão somente ligada à relaxação ou ao alívio de tensões da matriz martensítica da liga NAB devido ao efeito puramente térmico do tratamento, resultando no revenimento da referida matriz.

GRÁFICO 1 - VARIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE SPUTTERING PELA TENSÃO (SIMULAÇÃO REALIZADA COM INCIDÊNCIA DOS ÍONS PERPENDICULAR A SUPERFÍCIE)



FONTE: O autor (2021).

Para as superfícies nitretadas, as mesmas transformações volumétricas ocorreram, mas neste caso, tanto a pulverização catódica (ou “sputtering”) quanto a introdução de átomos intersticiais de nitrogênio implantados na superfície tratada, durante a transformação de envelhecimento governada por difusão, certamente desempenharam papéis importantes na revelação das superfícies.

Para a amostra de 8 kV (370 °C/90 min.), mostrada na FIGURA 12, as faces somente envelhecidas mostraram uma microestrutura regular não revelada. Alguns intermetálicos κ_{II} , com algumas segundas fases na forma de dispersóides do tipo κ também visíveis. A face nitretada tinha os contornos dos grãos bem definidos. Quando a fase β' retida recebe energia térmica, as fases intermetálicas κ são as

primeiras a se precipitarem da matriz. Isso leva ao relaxamento volumétrico das agulhas martensíticas, mas, ao mesmo tempo, o precipitado recém-formado é um novo corpo introduzido na matriz, causando também alterações volumétricas.

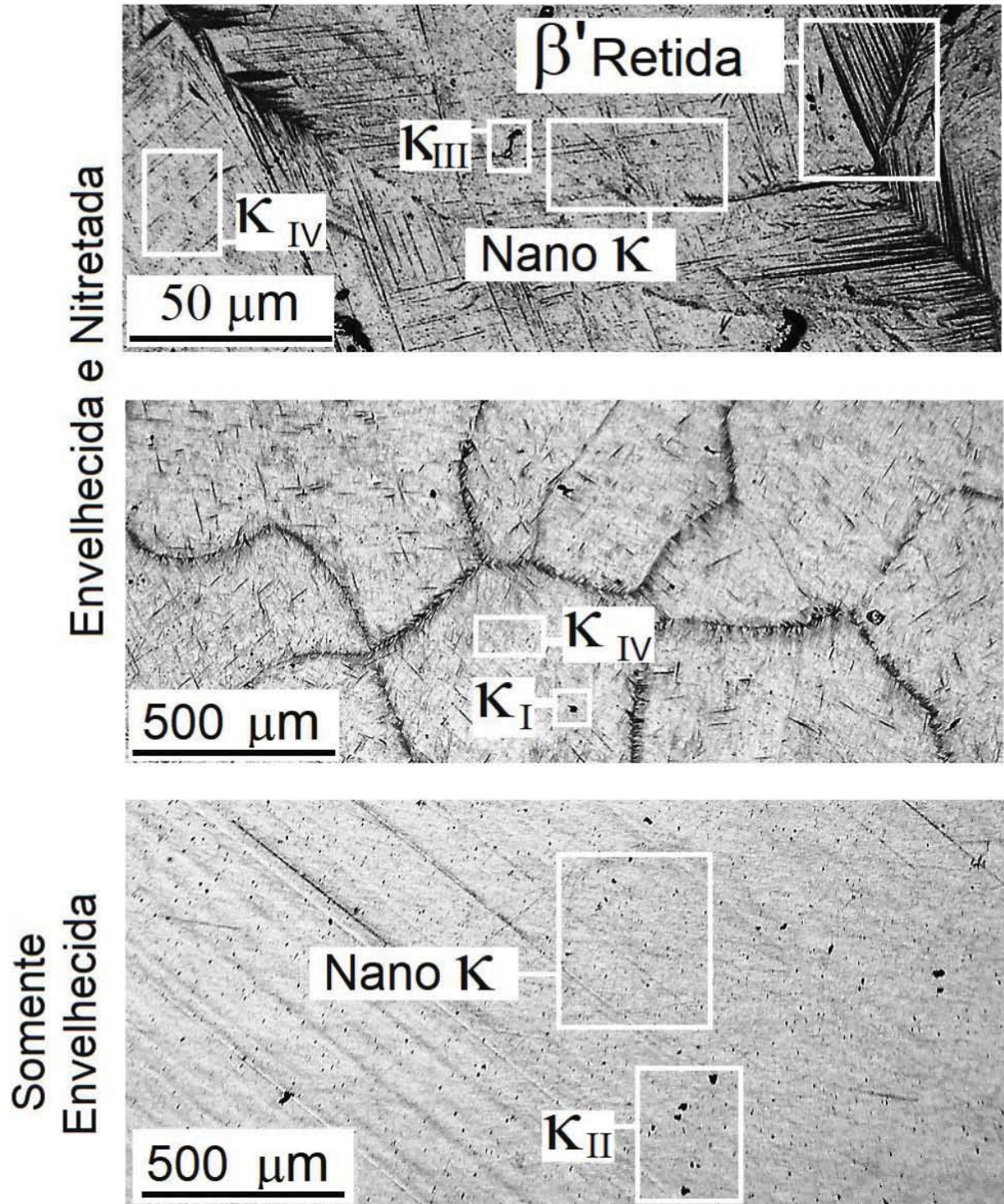
A face da amostra nitretada teve uma revelação muito clara das agulhas de martensita, sendo a maioria com a mesma orientação e localizada nos limites dos grãos, mas os grãos não foram totalmente revelados internamente. Como resultado, as agulhas no interior do grão eram apenas parcialmente observáveis. Os κ_I , κ_{II} e κ_{IV} foram identificados principalmente devido à sua morfologia e localização, mas alguns finos dispersóides κ também foram observados.

Na amostra de 8 kV (370 °C/180 min), mostrada na FIGURA 13, a face somente envelhecida mostrou algum dano de manuseio, mas κ_I , κ_{IV} e κ_{III} lamelar foram observáveis. O maior tempo de tratamento levou a face nitretada desta amostra a ter sua estrutura de martensita totalmente revelada. Como mostrado, essa amostra foi onde o sputtering teve maior influência, mas a difusão também é dependente do tempo, então a interferência das mudanças volumétricas também pode ter desempenhado um papel neste caso. Precipitados κ eram visíveis tanto em sua forma regular quanto na forma de dispersóides finos.

Na amostra de 10 kV (400 °C/180 min.), mostrada na FIGURA 14, a face somente envelhecida apresentou texturização e κ_{III} e κ_{IV} identificáveis e porosidades advindas do tratamento térmico de solubilização. Na face envelhecida e nitretada, os limites dos grãos foram totalmente expostos. As agulhas martensíticas foram decompostas parcialmente na fase α acicular fina, deixando alguns locais fechados contendo β' retida grosseira.

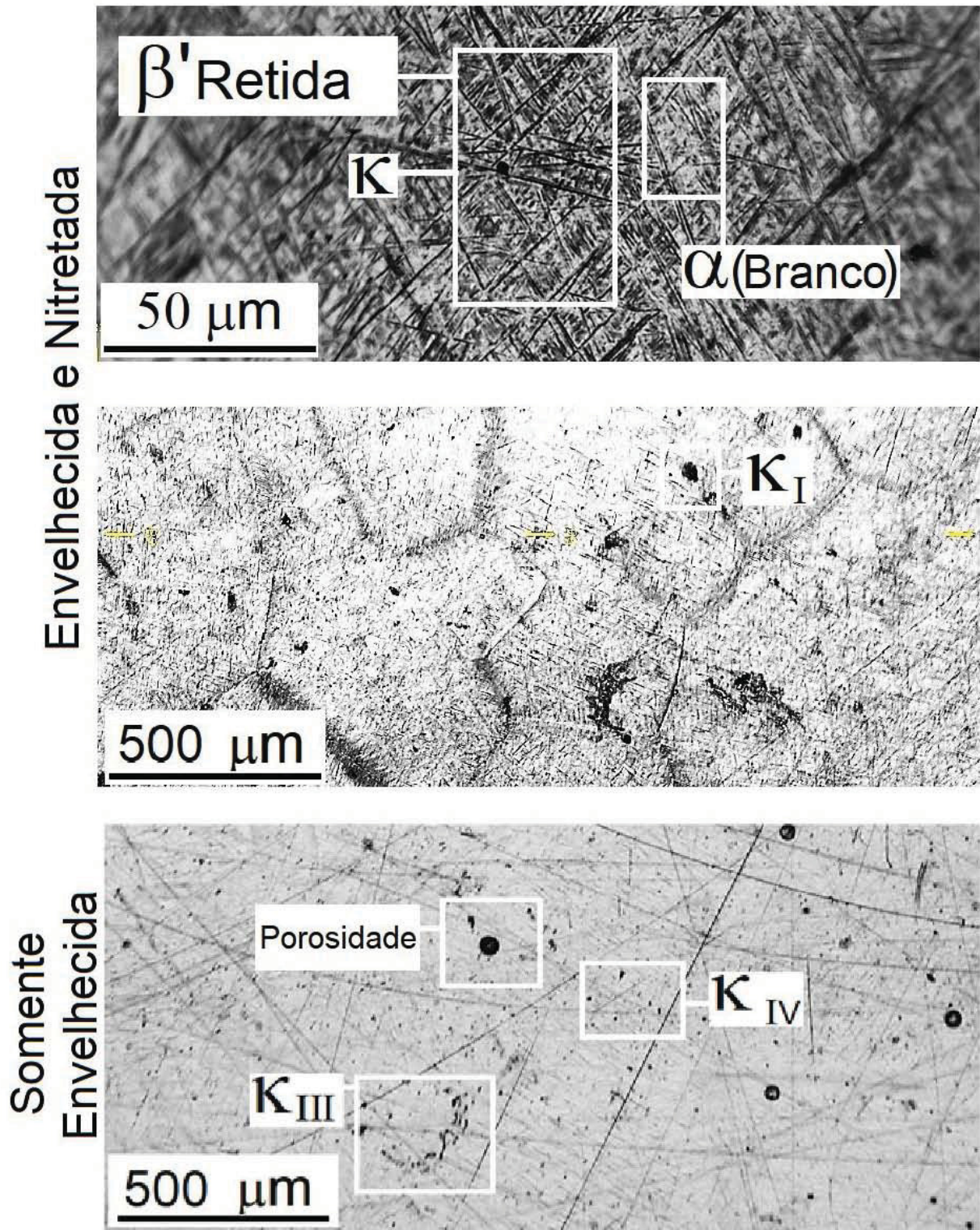
Na amostra de 12 kV (470 °C/180 min.), mostrada na FIGURA 15, a face somente envelhecida apresentou os mesmos resultados das demais, com leve texturização e revelação de alguns intermetálicos. A face nitretada mostrou uma matriz que tinha mais fase α do que β' retida, mas ainda tinha a formação de κ . Os limites dos grãos eram compostos principalmente por α . Como dito antes, a decomposição da estrutura martensítica difusional é dependente do tempo e da temperatura e geralmente começa no limite do grão, então nos contornos, definidos no todo por β' retida nas amostras de temperatura mais baixa, são agora definidos pela fase α , que teve mais tempo e calor para se formar.

FIGURA 12 - MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV
(370°C/90 MIN.)



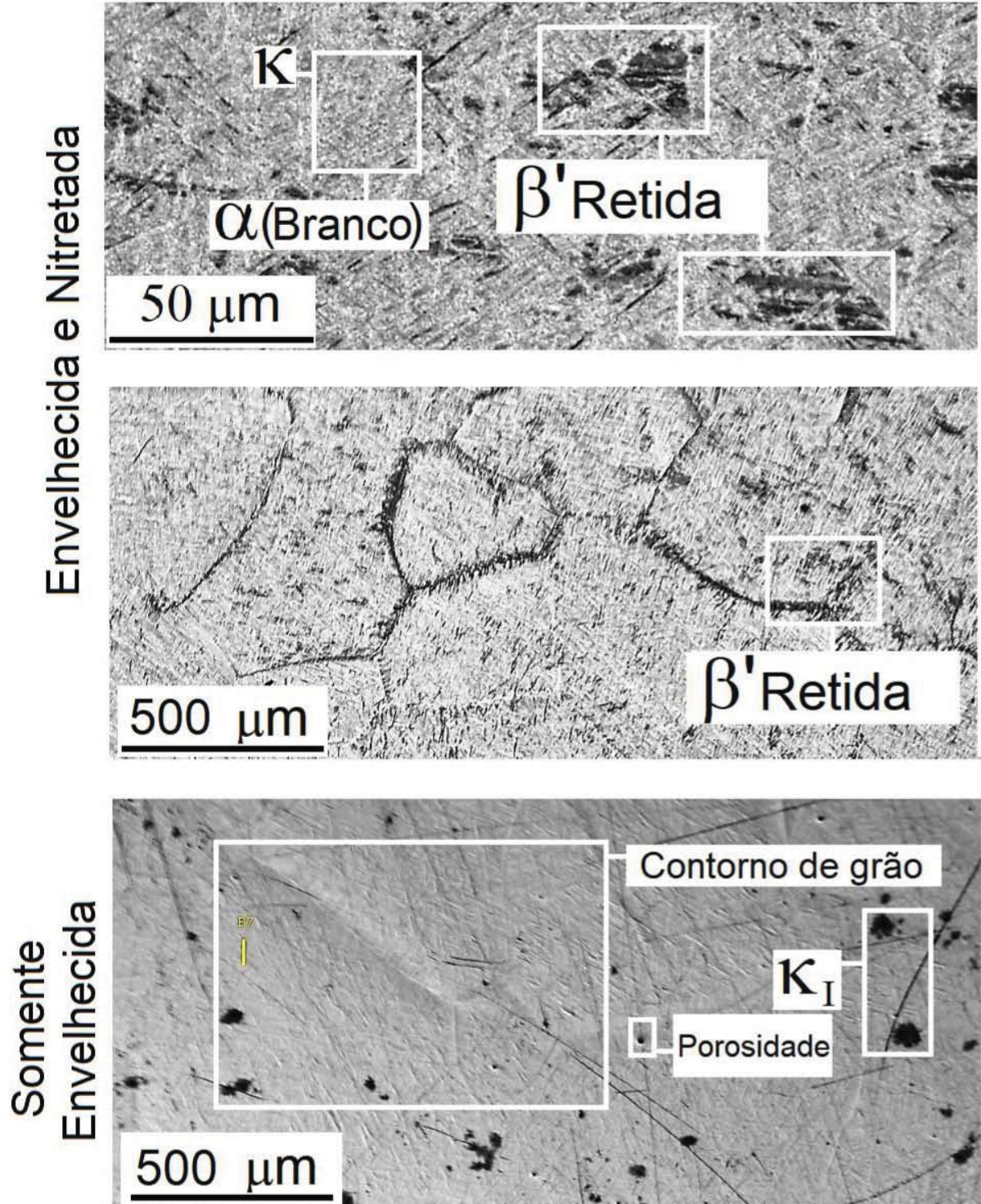
FONTE: O Autor (2021)

FIGURA 13 - FIGURA 13 – MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/180 MIN.)



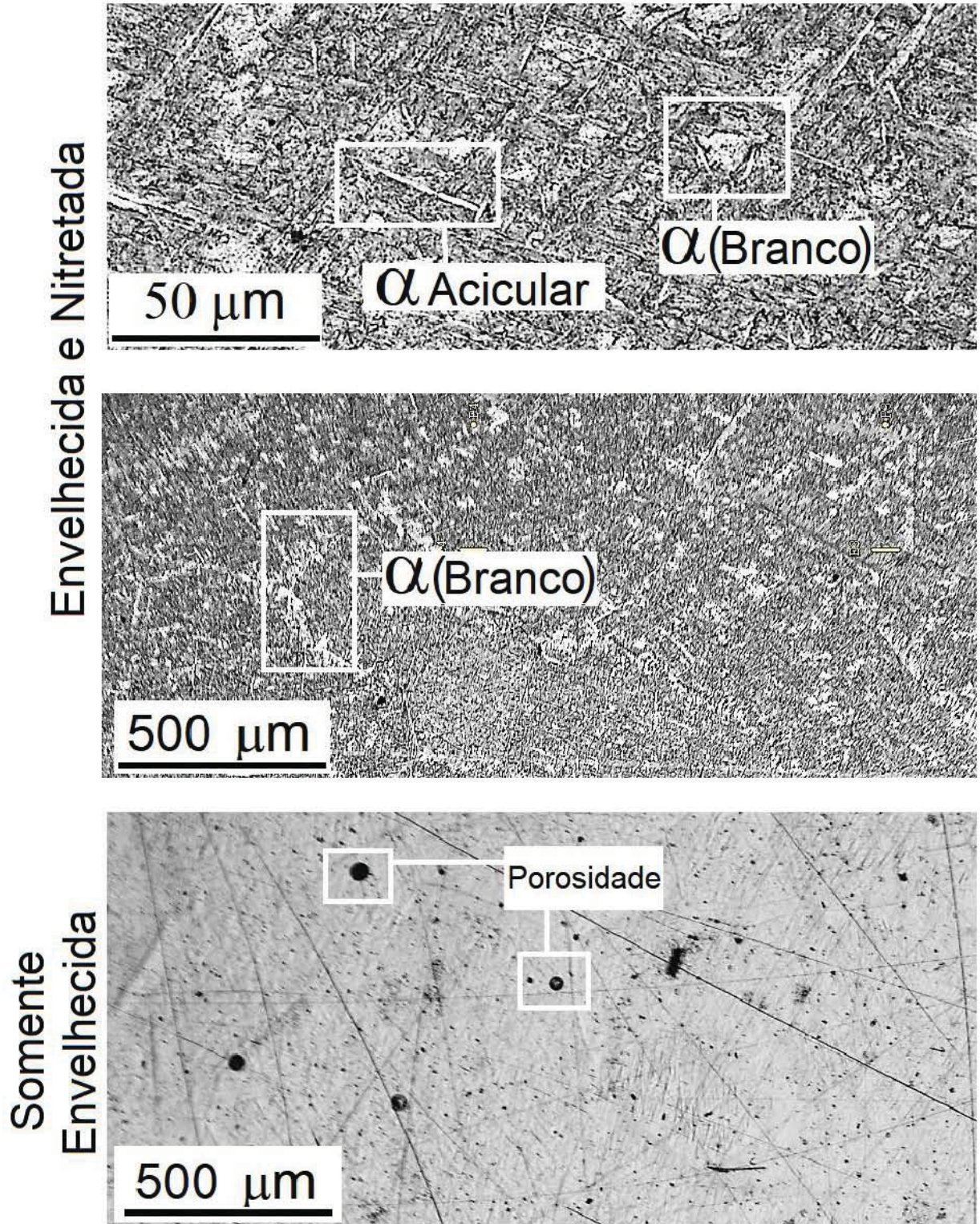
FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 14 - MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10 KV (400°C/180 MIN.)



FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 15 - MICROGRAFIA PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE
12 KV (470°C/180 MIN.)



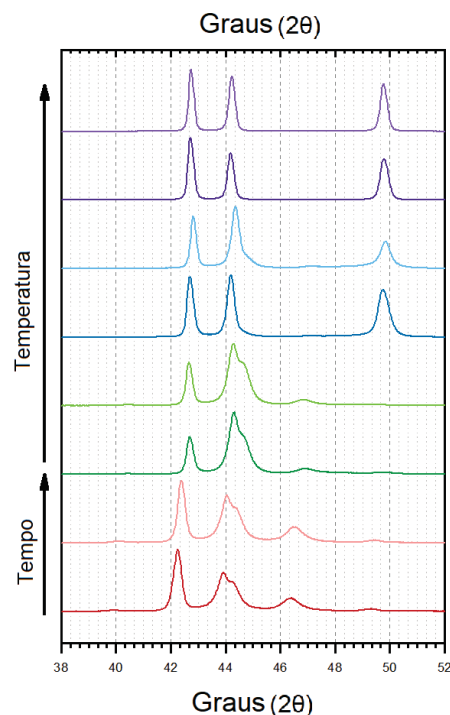
FONTE: O Autor (2021).

4.3 ENSAIOS DE DRX

Os testes de DRX foram realizados para avaliar as diferenças entre as duas faces da mesma amostra, a nitretada e a envelhecida. Uma das dificuldades em analisar esta liga é a coincidência de picos para ambas as fases β' retida e α ocorrendo próximas ao ângulo 2θ $42,7^\circ$. O pico de $49,8^\circ$, entretanto, é apenas característico de α . O pico em torno de 44° é característico da fase κ baseada em Fe (MURRAY et al., 2020; SUN et al., 2019).

GRÁFICO 2 - VARIAÇÃO DOS PADRÕES OBTIDOS POR DRX PARA TODAS AS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA ENERGIA TÉRMICA CEDIDA À AMOSTRA DURANTE O TRATAMENTO.

- 12 kV (470°C/180 min.) Somente Envelhecida
- 12 kV (470°C/180 min.) Envelhecida e Nitretada
- 10 kV (400°C/180 min.) Somente Envelhecida
- 10 kV (400°C/180 min.) Envelhecida e Nitretada
- 8 kV (370°C/180 min.) Somente Envelhecida
- 8 kV (370°C/180 min.) Envelhecida e Nitretada
- 8 kV (370°C/90 min) Somente Envelhecida
- 8 kV (370°C/90 min) Envelhecida e Nitretada



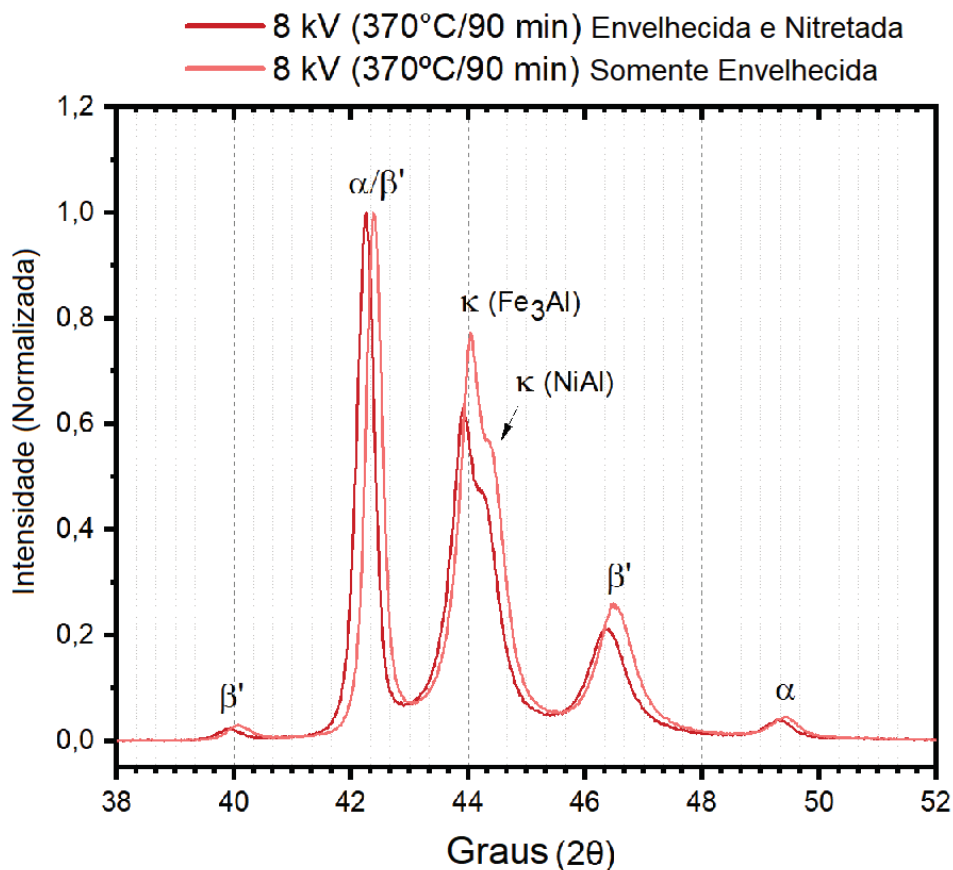
FONTE: O Autor (2021).

Como os precipitados κ baseados em Ni são formados através da substituição do átomo de Fe, este intermetálico causa uma distorção no padrão de

DRX, que é visto como o pico secundário em 44° . Os picos em torno de $46,8^\circ$ e 40° são característicos da estrutura da martensita (MA et al., 2019; ÖZTÜRK et al., 2020).

É possível ver, no gráfico 2, a decomposição de β' retida e um aumento da intensidade do pico da fase α em $49,8^\circ$ conforme a o energia térmica cedida à amostra aumenta. Nas amostras de 8 kv (gráficos 3 e 4), esta fase ainda está presente em quantidades suficientes para ser evidenciada pelo técnica.

GRÁFICO 3 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (90 MIN.)



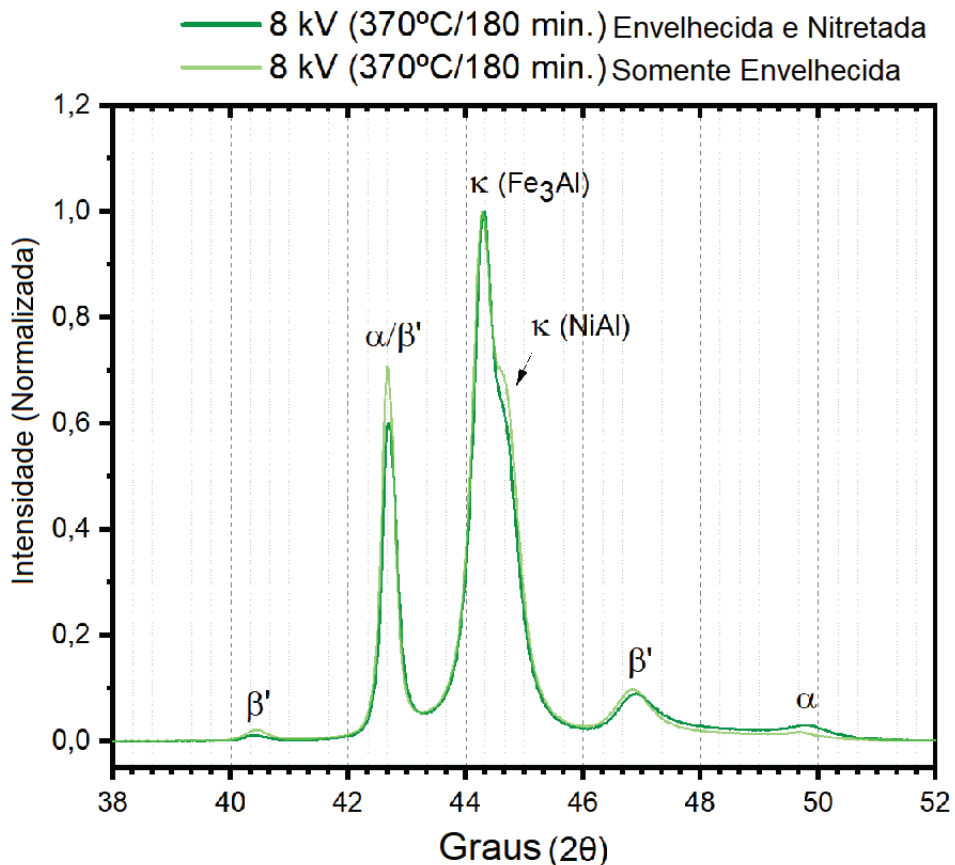
FONTE: O Autor (2021).

Note-se que ainda havia martensita (fase β' retida) em ambas as amostras de 10 kV ($400^\circ\text{C}/180$ min.) (gráfico 5) e 12 kV ($470^\circ\text{C}/180$ min.) (gráfico 6), mas como mencionado anteriormente, os picos de assinatura de 40° e 46° desaparecem, deixando a presença desta fase para ser confirmada apenas a partir do pico para $42,7^\circ$, que também é característico da fase α . Neste caso, os padrões de drx

mostrados nos gráficos 5 e 6 mostram claramente uma tendência de diminuição da quantidade de fase beta-linha (grafico 5) ou mesmo a eliminação completa desta fase β' (grafico 6).

Nos padrões de amostra de 8 kV (GRÁFICO 3), para ambos os tempos estudados, os picos da fase κ aparecem ampliados. Como mencionado anteriormente, nos estágios iniciais de envelhecimento, esses corpos intermetálicos são introduzidos como precipitados coerentes, aumentando a tensão na rede cristalina (WANG et al., 2018). Devido ao aumento da temperatura, o alargamento do pico reduz, indicando que os intermetálicos tendem a se mover para estados de energia mais baixos.

GRÁFICO 4 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8KV (180 MIN.)

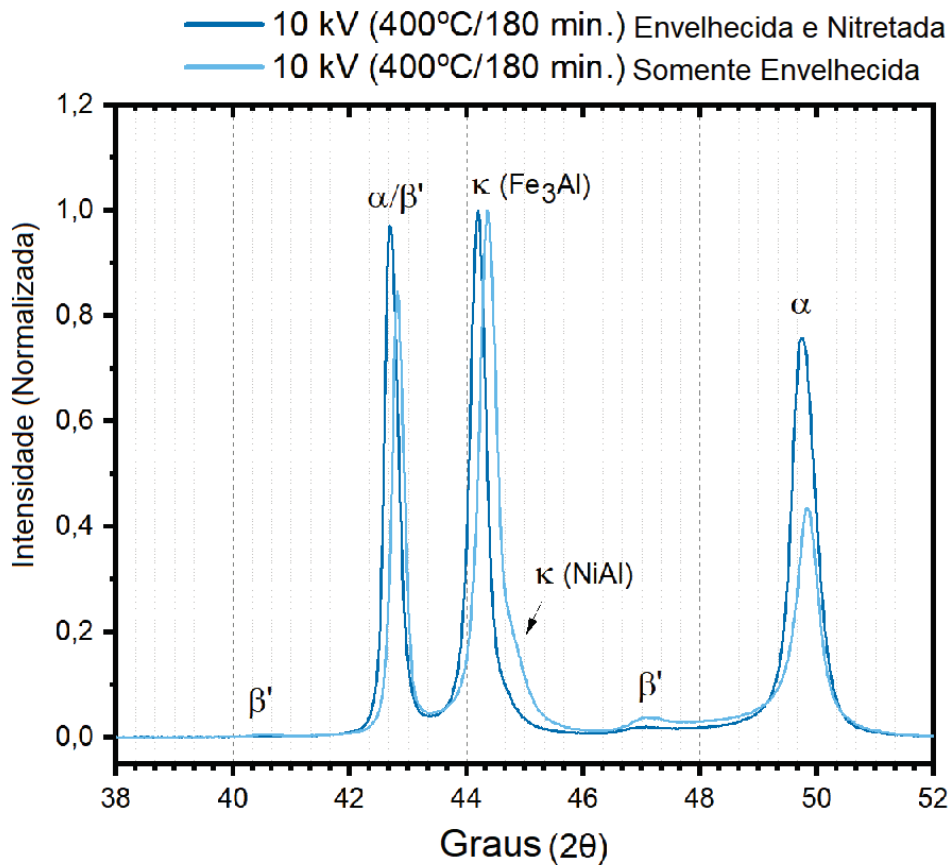


FONTE: O Autor (2021).

Não houve nenhum padrão de DRX diferente entre as duas faces de mesma amostra em todos os casos estudados, o que significa que nenhuma nova fase

detectável foi formada devido à nitretação. Porém, é possível observar que as faces nitretadas apresentaram picos deslocados GERALMENTE PARA ÂNGULOS 2TETAS MENORES, inferindo um elemento de tensão introduzido na rede cristalina, no caso, o nitrogênio. Para a amostra de 8 kV (370°C/90 min.) (GRÁFICO 3), a face nitretada apresentou todos os 4 picos deslocados para distâncias interplanares maiores, alargados e com intensidade ligeiramente menor. A amostra de 8 kV (370°/180 min.) (GRÁFICO 4) apresentou menor deslocamento e alargamento. Também ocorreram picos menos intensos.

GRÁFICO 5 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10KV (180 MIN.)

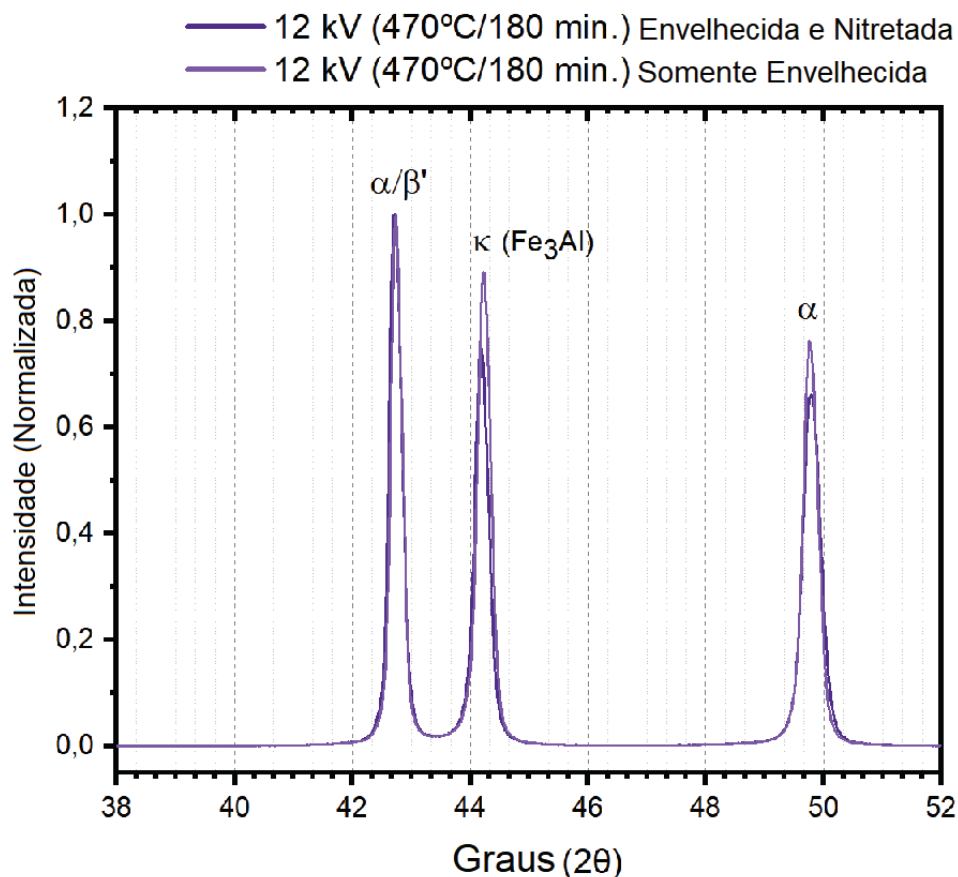


FONTE: O Autor (2021).

A face nitretada da amostra de 10 kV (400°C/180min.) apresentou o mesmo deslocamento e picos de maior intensidade em geral, mas o pico κ baseado em Ni pareceu menos intenso (GRÁFICO 5). Para essa tensão, a fase NiAl quase desapareceu, apesar de sua grande presença evidenciada no padrão de DRX da

amostra de 8 kV (370°C/90 min.) (GRÁFICO 3), tanto para as superfícies envelhecidas nitretadas quanto para as superfícies apenas envelhecidas. Além disso, esta mesma tendência de diminuição da fração de fase NiAl com o aumento da tensão de tratamento (portanto, a temperatura de tratamento) também é observada comparando os resultados dos padrões de XRD obtidos para a amostra de 12 kV (470°C/180 min.) (GRÁFICO 6) com aqueles da amostra de 10kV (GRÁFICO 5). O respectivo pico de fase NiAl, esperado para ocorrer para o ângulo $\sim 44,5^\circ$ (2θ), desapareceu para a amostra de 12 kV (470°C/180 min.), o que significa que nenhuma fase NiAl detectável é apresentada na microestrutura desta amostra. Além disso, os resultados de DRX da amostra de 12 kV (470°C/180 min.) mostram uma grande tendência para a matriz martensítica de fase β' retida original ser reduzida.

GRÁFICO 6 - PADRÕES DE DRX PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12KV (180 MIN.)



FONTE: O Autor (2021).

Ao comparar as duas faces para as amostras de 8 kV (90 e 180 min) e 10 kV (400°C/180 min.), vale ressaltar que foi detectada uma redução evidente no padrão de difração da fase NiAl para as superfícies nitretadas. Assim, pode-se inferir que a diferença evidenciada nas duas superfícies desta mesma amostra seria devida apenas à presença de nitrogênio, o que poderia mitigar a formação da fase NiAl aos custos da formação de uma possível fase de nitreto.

4.4 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

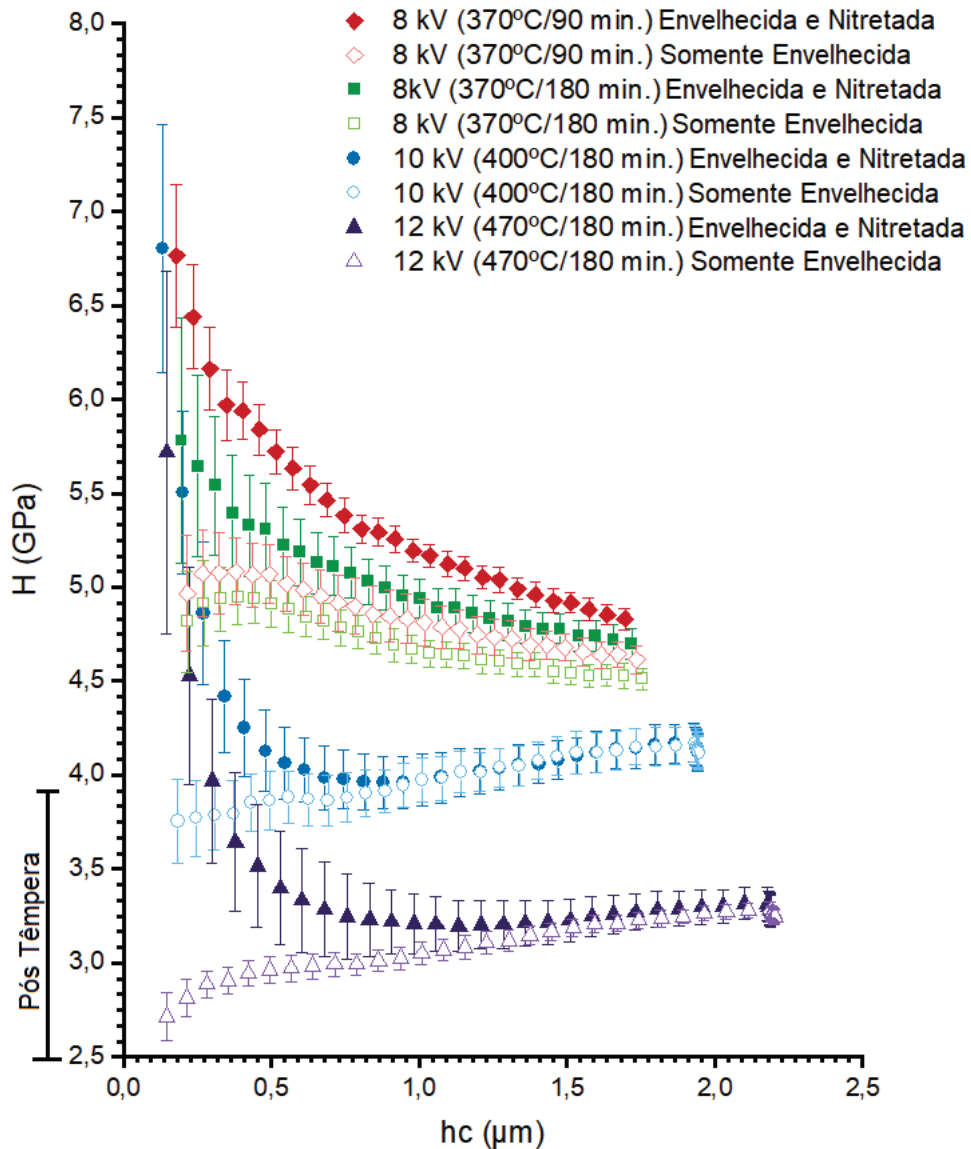
As amostras foram submetidas a testes de nanoindentação para avaliar as propriedades mecânicas da camada modificada. Os perfis de dureza (H) estão mostrados no GRÁFICO 7 e módulo de elasticidade (E) são mostrados no GRÁFICO 8. Antes da análise, é importante lembrar que as amostras no estado de têmpera tinham dureza de 3,9 GPa e módulo de elasticidade de 100 GPa. Se o envelhecimento ocorreu corretamente, a dureza deve ultrapassar este valor. Em ambos os gráficos, as amostras são representadas pela mesma cor, com o ponto cheio simbolizando as faces envelhecidas e nitretadas, e os pontos vazados representando as faces somente envelhecidas.

Avaliando-se apenas as faces envelhecidas, é possível inferir se o tratamento do envelhecimento foi bem-sucedido ou não. Para a amostra de 12 kV (470 °C/180 min.), a dureza caiu abaixo de 3 GPa, inferior ao estado temperado. Para a amostra de 10 kV (400°C/180 min.), a face somente envelhecida ficou em torno de 4 GPa. Ambas as amostras de 8 kV, 90 e 180 minutos, mostraram dureza semelhante em torno de 4,8 GPa. Tomando apenas as amostras de 180 minutos, a temperatura mais baixa foi a única a mostrar um envelhecimento adequado (identificável pelo ganho de dureza em relação ao estado de pós-têmpera). Conforme a temperatura subiu, a dureza diminuiu. Utilizando-se o mesmo tempo de tratamento, a dureza obtida com o envelhecimento aumenta com a temperatura, até um ponto ótimo, e então começa a cair. Pode-se afirmar que a temperatura no tratamento de 8 kV, 370 °C, foi a mais adequada para o envelhecimento, sendo a mais próxima do ponto ótimo de dureza.

A microestrutura mais dura possível para as ligas NAB ainda é martensítica, com fases κ finamente dispersas e apenas uma pequena porção de fase α . Como

mostrado anteriormente, a amostra de 8 kV (180 min.) tinha uma estrutura principalmente caracterizada por martensita, o que explica sua maior dureza.

GRÁFICO 7 - DUREZA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO DO IDENTADOR PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2021).

Com o aumento da temperatura, mais fase α foi formada, primeiro na forma de agulhas finas e depois em agulhas mais grossas. Da mesma forma, os

intermetálicos κ também coalesceram com temperaturas mais altas. O fato de a dureza cair com temperaturas mais altas se deve principalmente a esse processo.

Entre as duas amostras de 8 kV, é possível dizer que o menor tempo de tratamento teve um efeito mais positivo no incremento da dureza. Os principais fatores por trás disso são a temperatura e o tempo, ou seja, energia térmica. Como no caso das amostras de 180 minutos, a temperatura mais baixa levou a uma dureza maior. Isso fez com que a energia térmica transferida para a amostra fosse mais adequada para que a difusão atômica ocorresse na proporção necessária.

Da mesma forma, entre as amostras de 8 kV, a quantidade de energia térmica transferida para as amostras foi diferente. Como a temperatura agora é a mesma, o fator determinante é, de fato, o tempo. Quanto mais tempo, mais energia térmica é transferido para a amostra, levando a uma tendência maior de formação de precipitado incoerente (WANG et al., 2018). Com a amostra de 90 minutos, a energia térmica transferida foi mais adequada para que as transformações controladas por difusão ocorressem adequadamente, levando à uma maior dureza nas faces somente envelhecidas.

Quanto às faces submetidas à nitretação e ao envelhecimento, todas apresentaram elevado aumento da dureza superficial em profundidades de até 1 μm . Como as duas faces estavam na mesma temperatura, o ganho de dureza mostrado pelos pontos cheios no gráfico é causado exclusivamente pela introdução de nitrogênio nas superfícies tratadas. Os perfis de dureza diminuíram continuamente com a profundidade devido à influência do substrato. Uma vez que os perfis de dureza foram medidos a partir de 200 nm de profundidade, a ausência de platôs, no GRÁFICO 7, indica que as espessuras da camada foram menores que 2 μm para todas as condições de nitretação, ou seja, todas as medidas foram realizadas em profundidades maiores que 10% de sua espessura (SAHA; NIX, 2002).

Para a amostra de 12 kV (470°C/180 min.), a dureza na face nitretada começa a apresentar modificação em profundidades à partir de profundidades de 1 μm . A dureza, então, aumenta para 5,7 GPa. Para a amostra de 10 kV (400°C/ 180 min.), a dureza na face nitretada na superfície aumenta até quase 6,4 GPa, o que é incomum para essas ligas, já que este nível de dureza é até comparável aos observados para aços endurecidos (de ~ 700 HV, lembrando que 1GPa \approx 100 HV).

Para as amostras de 8 kV, a lacuna entre as curvas das duas faces (nitretada e envelhecida e apenas envelhecida) se estendeu mais profundamente,

em profundidades de cerca de 1,7 μm , indicando que a modificação foi mais profunda. Como nas amostras de 12 kV (470°C/180 min.) e 10 kV (400°C/180 min.), as curvas para as duas faces devem coincidir em algum outro ponto. Este ponto é considerado representar a dureza do substrato, que é muito semelhante à da face somente envelhecida.

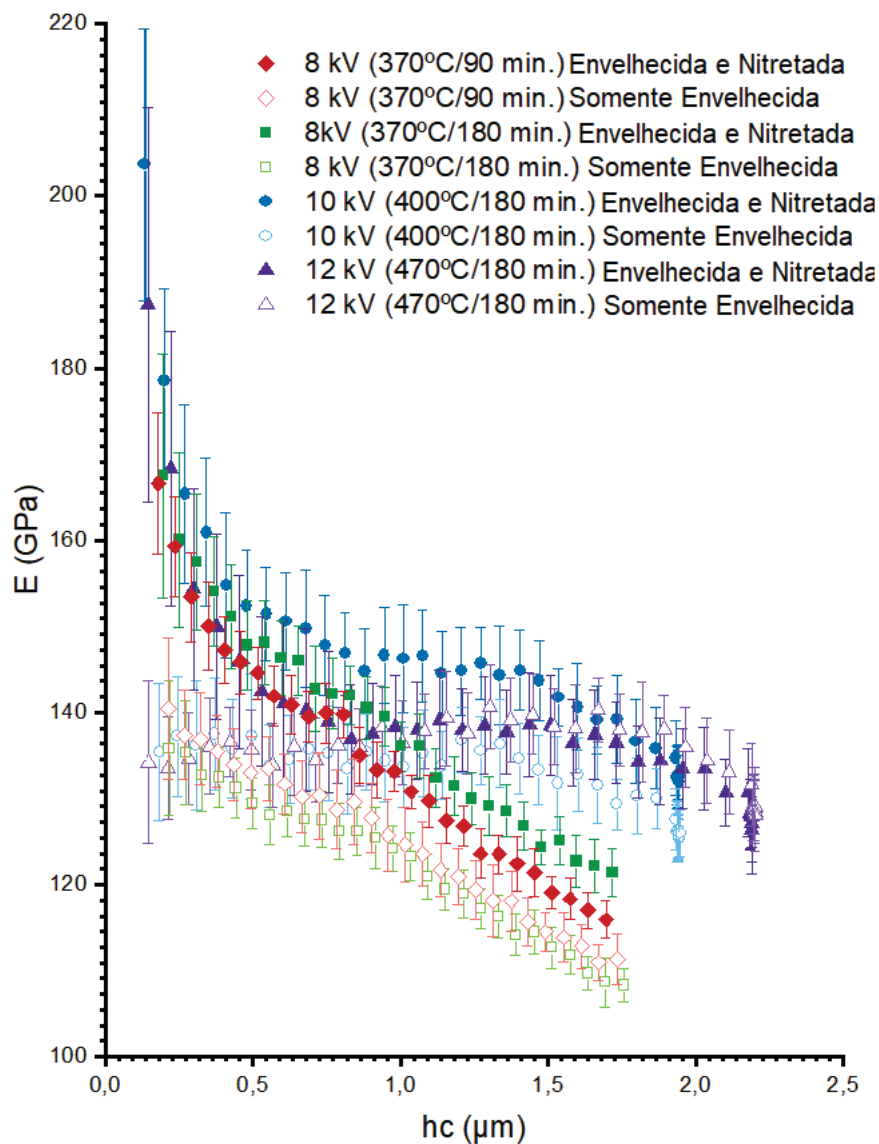
Como não houve picos de DRX detectáveis indicando nitretos, o ganho de dureza teve que vir apenas da implantação de nitrogênio, com nitrogênio em solução sólida expandindo a rede cristalina das referidas fases (retidos β' , α ou κ). Ao levar em consideração a amostra de 10 kV (400°C/180 min.), os ganhos de dureza até 0,5 μm foram em torno de 1 GPa, semelhante à amostra de 12 kV (470°C/180 min.) e 8 kV (370°C/90 min.). Esses três gráficos mostraram o deslocamento dos picos de DRX para maiores distâncias interplanares para a esquerda, sendo 10 kV (400°C/180 min.) e 8 kV (370°C/90 min.) os mais evidentes. Como o ganho de dureza foi semelhante, pode-se inferir que uma ou mais das três fases presentes (β' retida, α ou κ) está se expandindo pela introdução de nitrogênio, e essa é a causa para o ganho de dureza.

Outra informação fornecida por este gráfico são as barras de erro. Como esse teste é feito usando o valor médio de uma matriz de indentações, o comprimento da barra de erro carrega informações importantes sobre a uniformidade da superfície. Primeiro, as faces apenas envelhecidas mostram barras de erro menores, com valores de erro uniformes, o que significa que a t \hat{e} mpera + envelhecimento produziram uma superfície com propriedades mecânicas regulares. Quanto maior a quantidade de energia transferida do plasma para a superfície, maiores foram as barras de erro, de modo que as maiores barras são vistas na amostra de 12 kV (470°C/180 min.) e as menores na amostra de 8 kV (370°C/90 min.). As superfícies modificadas exibiram barras de erro maiores como resultado de uma retenção heterogênea de nitrogênio na superfície. Além disso, as mudanças na topografia da superfície após a implantação também afetam a determinação do ponto zero durante os testes de indentação e podem induzir a erros. Os resultados de indentação foram corrigidos pela análise de rigidez de contato (DE SOUZA et al., 2010), embora este efeito tenha sido menos significativo neste estudo.

A quantidade de precipitados coerentes foi menor à medida que a energia térmica transferida para o material cresceu. Ao considerar apenas faces envelhecidas, o menor módulo de elasticidade médio foi observado para a amostra

de 8 kV (370°C/180 min. Diferentemente, a amostra de 90 minutos apresentou o maior módulo de elasticidade. Entre as amostras tratadas por esses dois tempos distintos, a principal diferença foi a proporção da fase β' retida e das fases dispersóides κ .

GRÁFICO 8 - MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO DO IDENTADOR PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2021).

A amostra de 90 min parece ter mais β' retida, que é uma fase dura e não dúctil, e fase κ mais coerente, que confere dureza sem comprometer o módulo de

elasticidade. Esta é a razão pela qual a amostra de 90 minutos foi a mais dura, mas apresentou módulo de elasticidade mais baixo.

Entre as amostras de 8 kV (370°C/180 min.) e as amostras de 10 kV (400°C/180 min.), as últimas apresentaram maior módulo de elasticidade e menor dureza. Entre essas duas amostras a maior diferença deve ser a presença da fase α , que é menos dura e mais dúctil, mas esta fase não é responsável pelo aumento do módulo de elasticidade, como visto na amostra de 12 kV (470°C/180 min.), que tinha uma maior presença da fase α e o segundo módulo de elasticidade médio mais baixo.

TABELA 2 - DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE MÉDIOS ATÉ A PROFUNDIDADE DE 0,5 μm PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS.

Condição			$H_{\text{Somente Env.}}$ (GPa)	$H_{\text{Env.+Nit.}}$ (GPa)	Ganho (%)
Tensão (kV)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)			
8	370	90	5,10 \pm 0,03	6,20 \pm 2,70	17,7
8	370	180	4,90 \pm 0,04	5,50 \pm 0,14	10,9
10	400	180	3,70 \pm 0,02	4,90 \pm 0,78	22,1
12	470	180	2,80 \pm 0,07	3,90 \pm 0,13	27,3
Condição			$E_{\text{Somente Env.}}$ (GPa)	$E_{\text{Env.+ Nit.}}$ (GPa)	Ganho (%)
Tensão (kV)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)			
8	370	90	136,90 \pm 1,71	153,40 \pm 6,11	10,7
8	370	180	132,60 \pm 1,66	157,40 \pm 4,57	15,7
10	400	180	136,20 \pm 0,76	165,38 \pm 14,74	17,7
12	470	180	134,65 \pm 1,04	154,35 \pm 13,34	12,8

FONTE: O Autor (2021).

Considerando apenas as faces nitretadas das amostras de 8 kV, a de 90 minutos apresentou maior dureza com menor módulo de elasticidade. Na verdade, quanto menor a proporção dessa fase, menor é a dureza média até 0,5 μm (TABELA

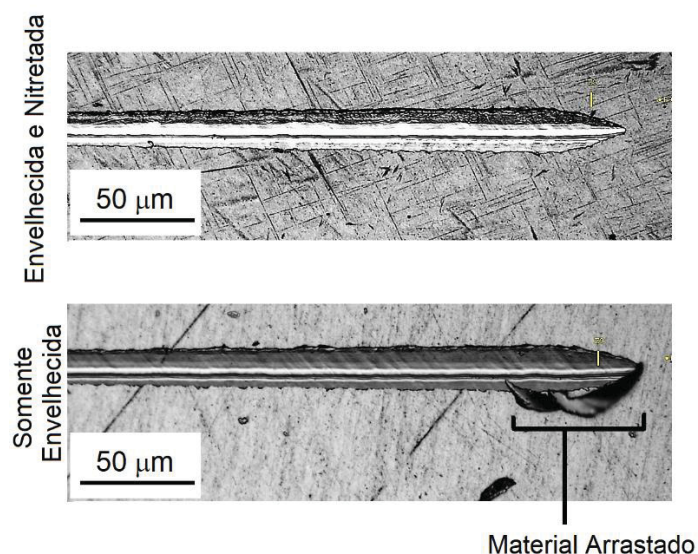
1). Para as duas amostras de 8 kV, onde β' retida estava mais presente, a separação entre as curvas de dureza envelhecidas + nitretadas e as somente envelhecidas foi perceptível à partir 1,5 μm . A amostra de 10 kV (400°C/180 min.) teve menos fase β' retida, portanto, o intervalo entre as faces nitretadas + envelhecidas e apenas envelhecidas foi menos significativo, mesmo com a maior energia de implantação. Na amostra de 12 kV (470°C/180 min.), o distanciamento entra as curvas de dureza para as duas faces se estendeu para regiões mais profundas do que na amostra de 10 kV (400°C/180 min.).

Outra informação é que, considerando as barras de erro, a dureza do topo da camada modificada atingiu valores semelhantes. Os mecanismos de endurecimento relacionados à expansão pelo nitrogênio da fase martensítica já foram relatados como ocorrendo em aços inoxidáveis, mas nunca em NABs (CHEN et al., 2019; SCHIBICHESKI KURELO et al., 2020).

4.5 ENSAIO DE NANO RISCO COM CARGA CRESCENTE

Para avaliar o aumento da resistência ao desgaste, as amostras foram submetidas à testes de risco em ambas as faces. O primeiro teste consistiu em uma carga crescente (0 a 400 mN) em uma distância de riscamento de 500 μm .

FIGURA 16 - RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.)

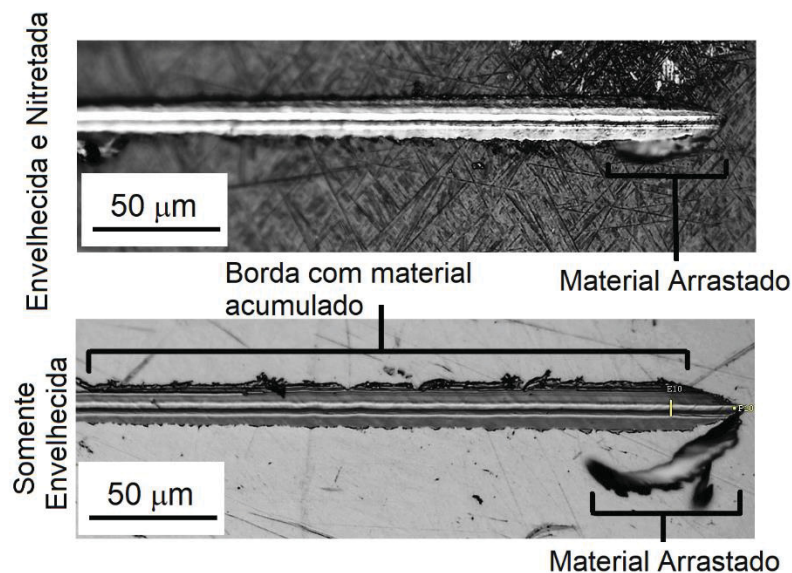


FONTE: O Autor (2021).

O E foi corrigido para E_r . Isso foi feito para garantir maior precisão nas análises. Para as faces somente envelhecidas, representadas pelas curvas tracejadas, este gráfico é uma boa representação do que realmente aconteceu, pois as amostras com maior valor da razão H/E_r obtiveram as menores profundidades médias de risco. As amostras de 8 kV tiveram comportamento semelhante, pois suas razões H/E_r eram quase as mesmas. Eles são seguidos por 10 kV (400°C/180 min.) e 12 kV (470°C/180 min.) conforme apresentado no gráfico.

A profundidade média das ranhuras (perfil residual pós carregamento) das faces somente envelhecidas aumentou com a temperatura de tratamento, o que corresponde a superfícies com menor resistência ao risco. Normalmente, quanto mais duro é o material, mais resistente ao desgaste ele é, mas, como mencionado antes, a relação H/E_r é uma forma mais adequada de classificar a resistência ao desgaste. O gráfico H/E_r (GRÁFICO 9) foi traçado usando os perfis H e E das figuras.

FIGURA 17 - PERFIL DO RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.)

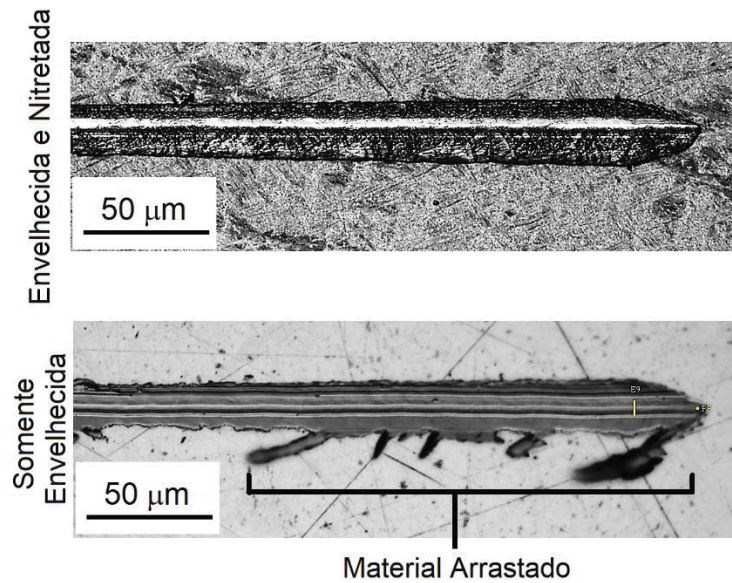


FONTE: O Autor (2021).

Entre si, as faces nitretadas seguiram a relação H/E_r . A amostra de 8 kV (370°C/90 min.) teve a menor profundidade média do perfil residual pós carregamento deixado pelo risco (GRÁFICO 10), seguido pelas amostras de 8 kV

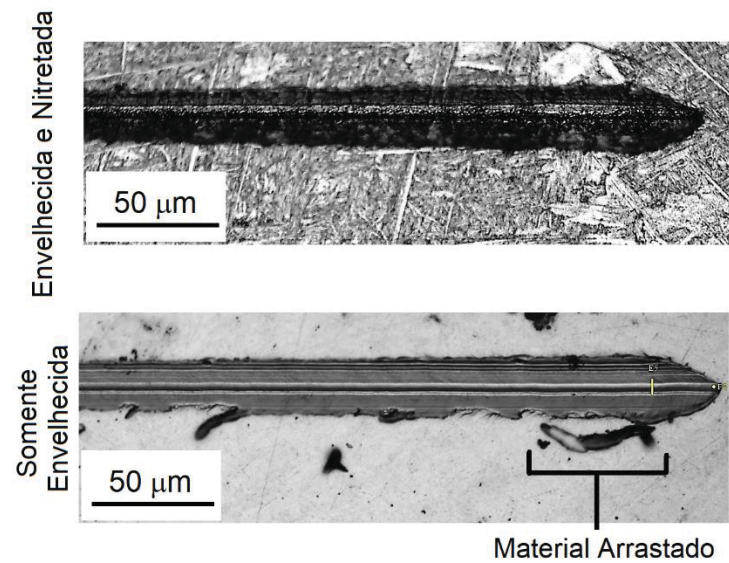
(370°C/180 min.), 10 kV (400°C/180 min.) e 12 kV (470°C/180 min.) respectivamente.

FIGURA 18 - PERFIL DO RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10 KV (400°C/180 MIN.)



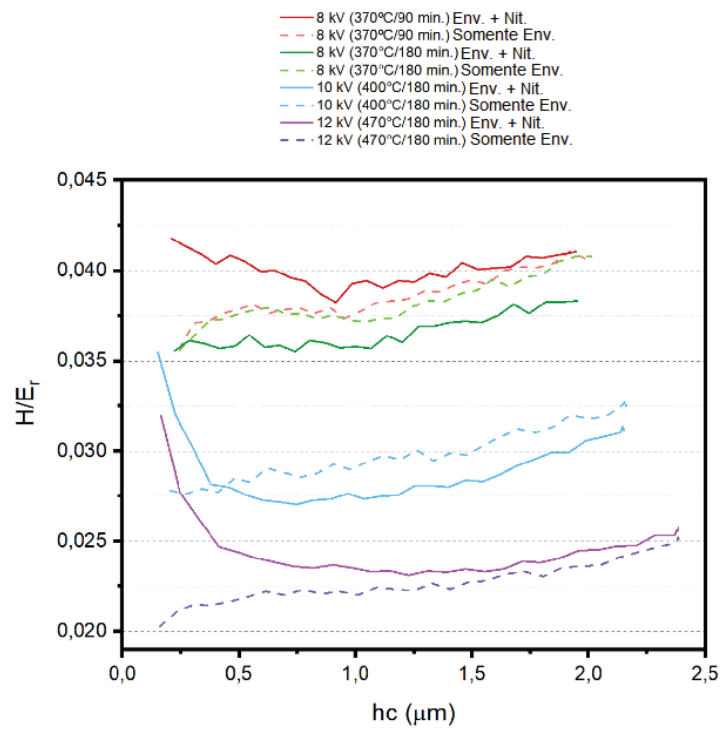
FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 19 - PERFIL DO RISCO REALIZADO (CARGA CRESCENTE) PARA AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12 KV (470°C/180 MIN.)



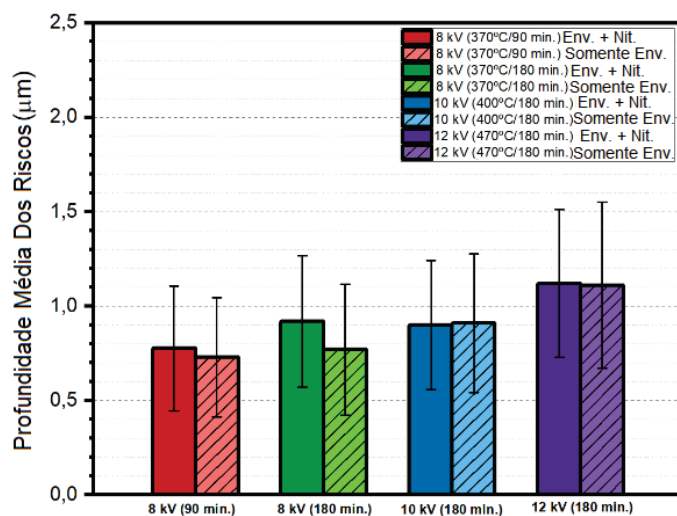
FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 9 - VARIAÇÃO DO PADRÃO H/E_T SEGUINDO A CURVA LEVANTADA PELO INDENTADOR PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 10 - PROFUNDIDADE MÉDIA DO PERFIL RESIDUAL DOS RISCOS FEITOS EM CARGA CONSTANTE PARA AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2021).

A amostra de 8 kV (370°C/90 min.), 10 kV (400°C/180 min.) e 12 kV (470°C/180 min.) devem fornecer profundidades de risco mais rasas do que as de suas respectivas faces envelhecidas. Isso só aconteceu na amostra de 12 kV (470°C/180 min.). Na amostra de 8 kV (370°C/90 min.) e na amostra de 10 kV (400°C/180 min.) os valores ficaram muito próximos, mas as faces somente envelhecidas tiveram melhor desempenho, embora, teoricamente, não deveriam.

4.6 ENSAIO DE NANO RISCO COM CARGA CONSTANTE E ANÁLISE TOPOGRÁFICA DAS SUPERFÍCIES

Testes adicionais de nano risco foram realizados com uma carga muito menor (40 mN), agora sob um regime constante, para obter mais informações sobre a resistência ao riscamento das superfícies nitretadas.

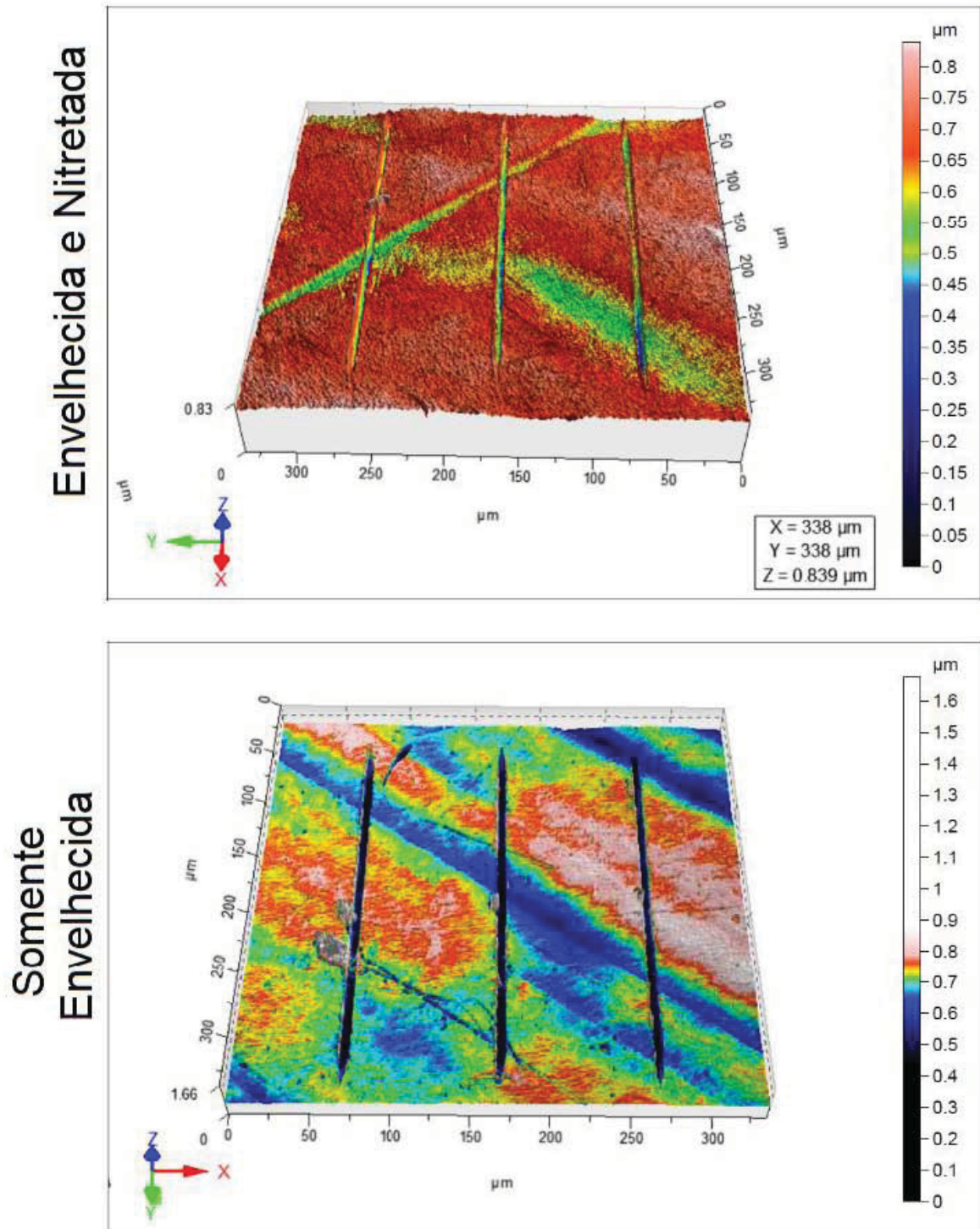
Esses novos riscos foram escaneados em 3D para avaliar a morfologia da superfície e o volume removido nos desgastes, resultando nas topografias mostradas na FIGURAS 20, 21, 22 e 23. Primeiro, levando-se em consideração as faces somente envelhecidas, as imagens mostram que a leve texturização observada nessas faces eram na verdade as agulhas de β' retidas. É também notável que as superfícies não são regulares, com vales sem martensita visível e regiões de maior altura apresentando orientação, ricos em martensita visível. Os picos topográficos de martensita DRX são mais altos em 12 kV (470°C/180 min.) (FIGURA 23).

Agora, considerando as faces nitretadas e envelhecidas: para a amostra de 8 kV (370°C/90 min.) (FIGURA 20), a topografia mostra uma região de contorno de grão em verde, e no interior do grão, de altura uniforme, martensita fina.

A amostra de 8 kV (370°C/180 min.) (FIGURA 21) minutos também apresentou estrutura de martensita fina, mas é possível notar que sua altura não era uniforme.

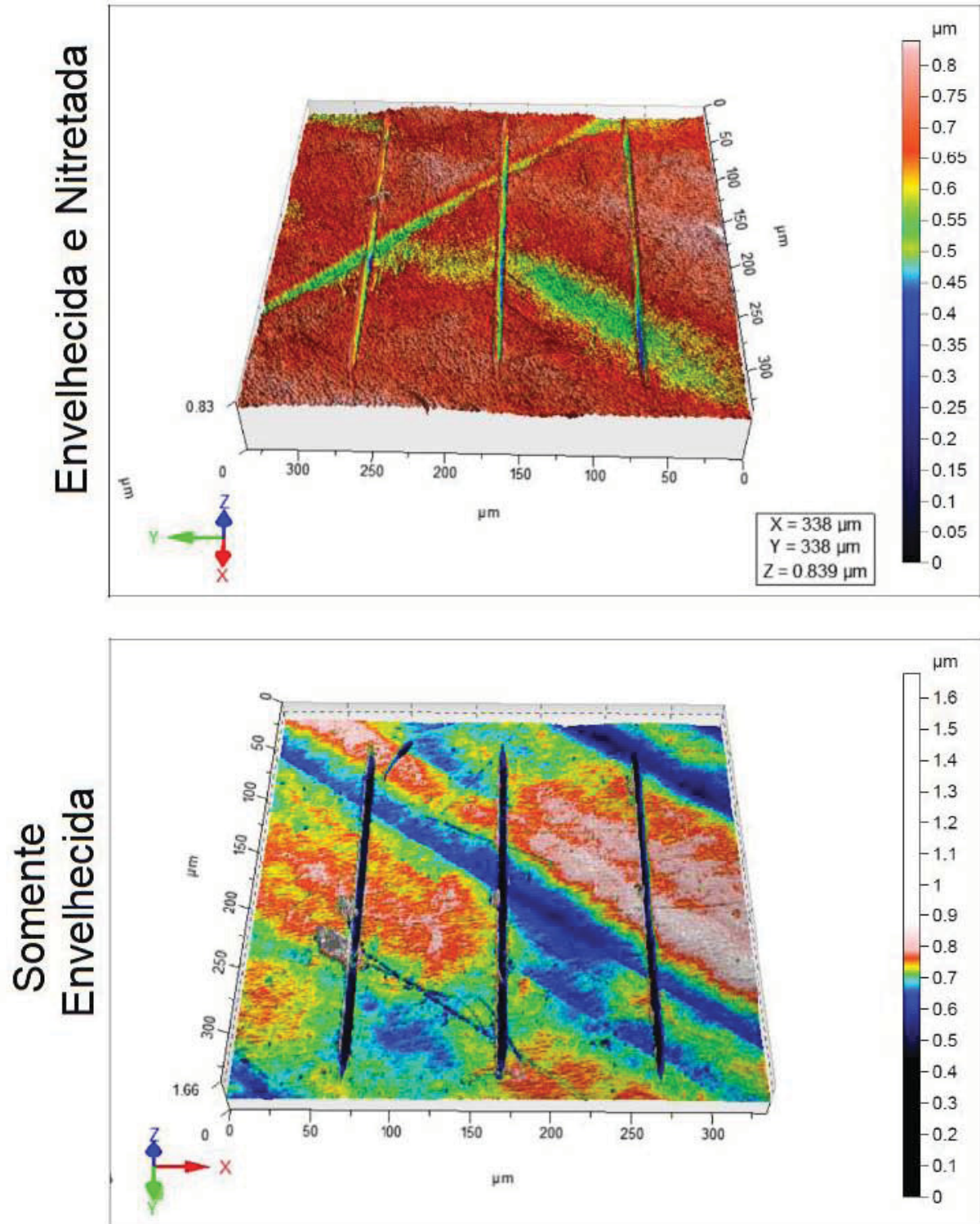
A amostra de 10 kV (400°C/180 min.) (FIGURA 22) mostrou microestrutura muito uniforme e heterogênea com agulhas β' retidas grosseiras. A amostra de 12 kV (470°C/180 min.) (FIGURA 23) mostrou a fase β' retida mais grossa e α acicular. esta combinação deu à superfície uma topografia não uniforme.

FIGURA 20 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE



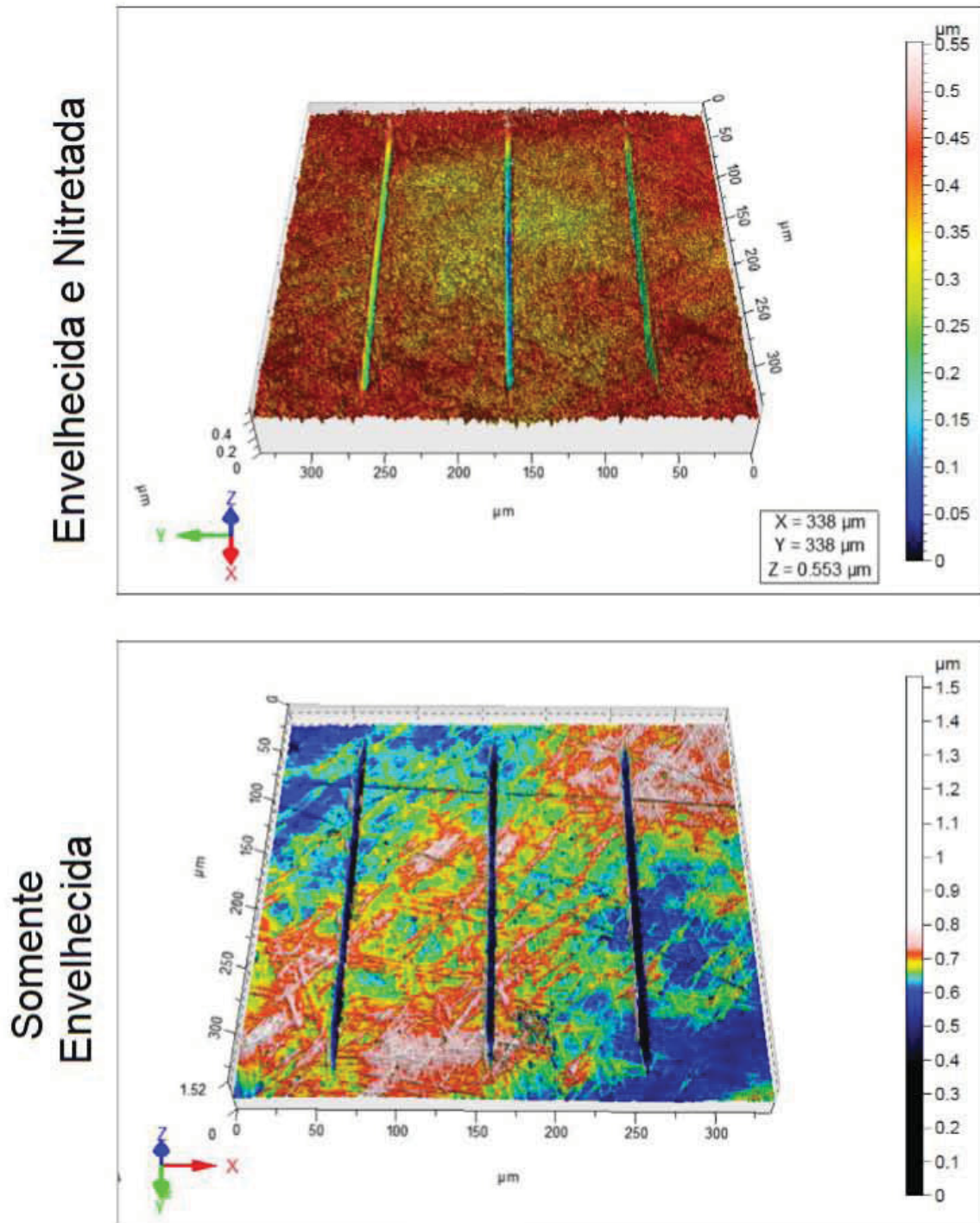
FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 21 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/90 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE



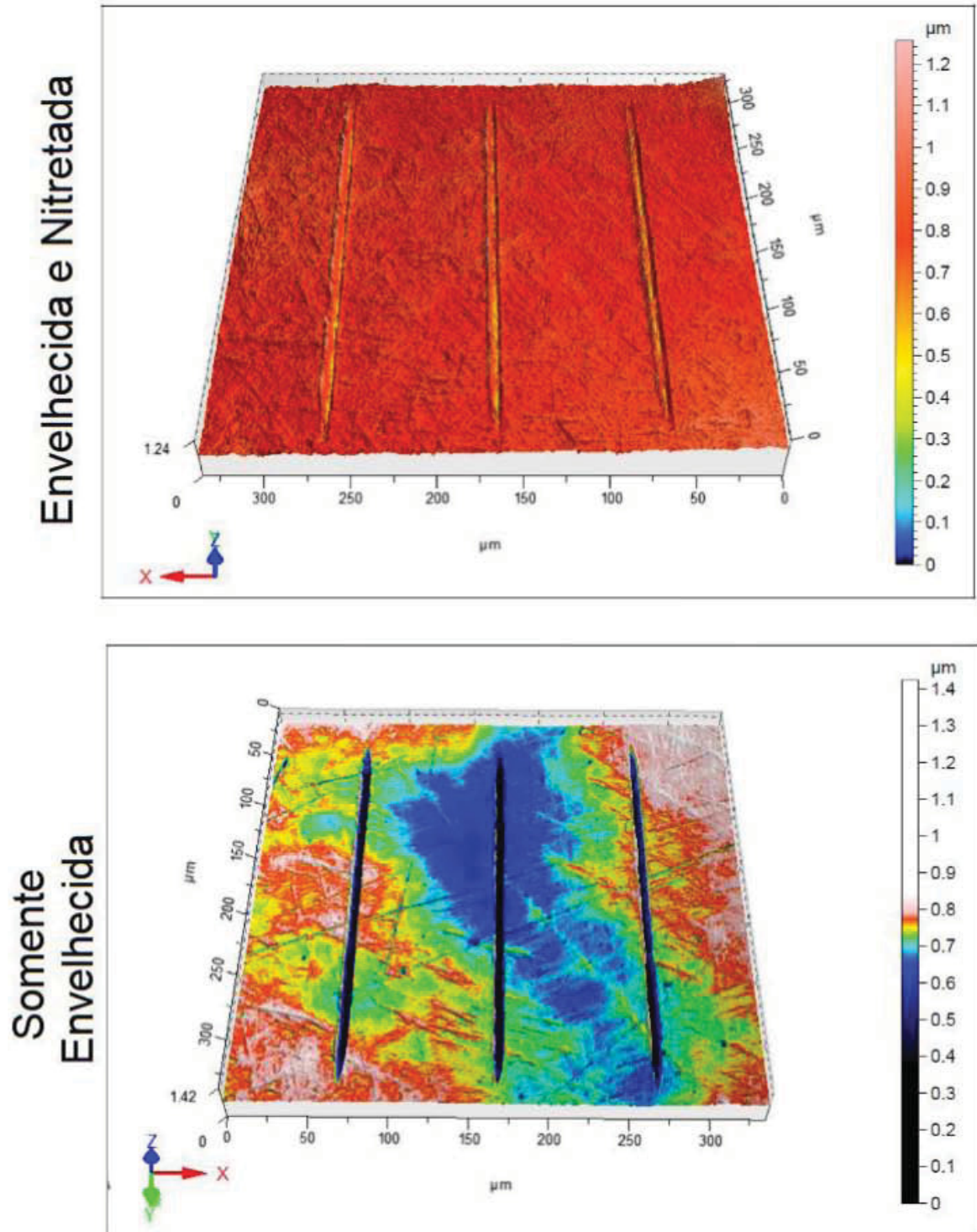
FONTE: O Autor (2021)

FIGURA 22 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 8 KV (370°C/180 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE



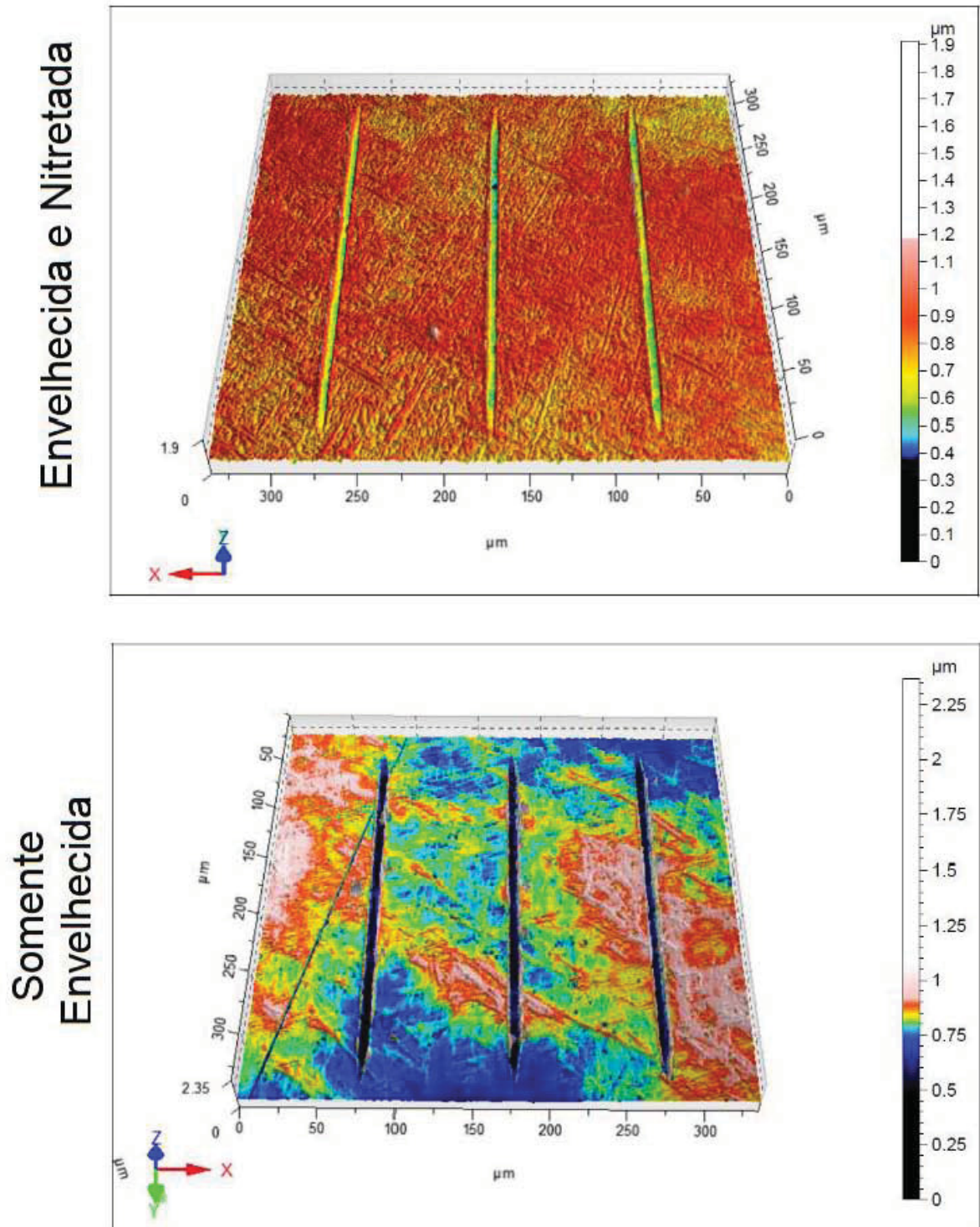
FONTE: O Autor (2021)

FIGURA 23 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 10 KV (400°C/180 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE



FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 24 - TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE AMBAS AS FACES DA AMOSTRA DE 12 KV (470°C/180 MIN.) APÓS SER SUBMETIDA À ENSAIO DE RISCO DE CARGA CONSTANTE

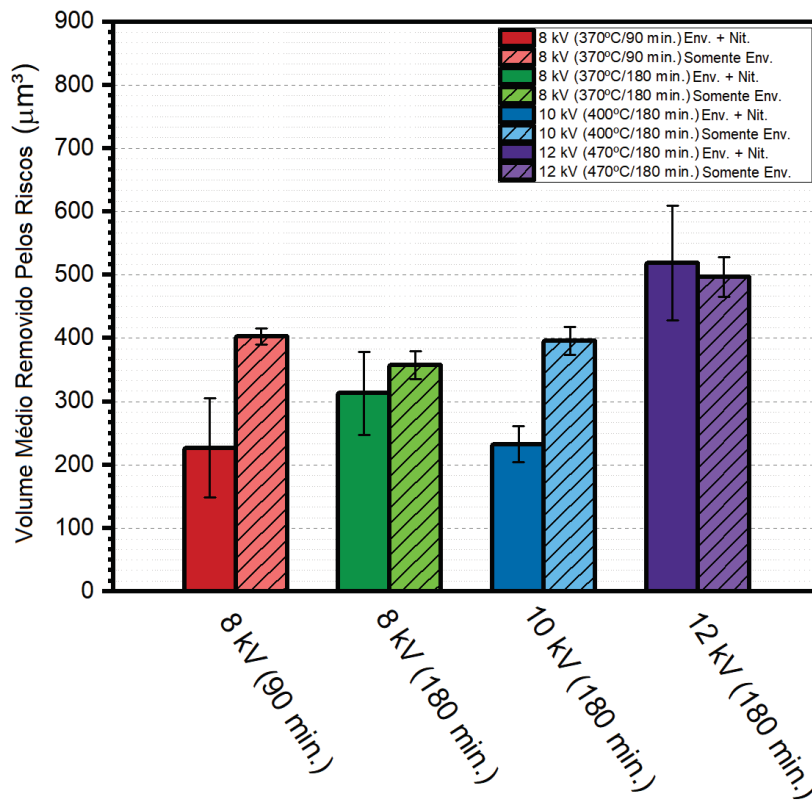


FONTE: O Autor (2021).

Em primeiro lugar, nas faces somente envelhecidas, o volume removido (GRÁFICO 11) seguiu a tendência H/E_r em todos os casos estudados. Com as amostras de 8 kV tendo quase o mesmo desempenho, seguidas pelas amostras de 10 e 12 kV, respectivamente. Todas as amostras apresentaram topografias não uniformes. Nas amostras de 8 kV (370°C/90 min.) e 10 kV (400°C/180 min.), os riscos passam, em maior extensão, por uma região de menor altura.

Ao comparar as faces nitretadas entre si, a amostra de 12 kV (470°C/180 min.) apresentou o pior comportamento, conforme previsto pelo parâmetro H/E_r . Como nas amostras de 10 kV (400°C/180 min.) e a 12 kV (470°C/180 min.) as profundidades analisadas foram inferiores a 500 nm, deve-se considerar a influência dos filmes de óxido formados logo após o tratamento. A amostra de 10 kV (400°C/180 min.) apresentou uma topografia bastante uniforme, o que pode contribuir para sua remoção de baixíssimo volume.

GRÁFICO 11 - VOLUME MÉDIO REMOVIDO PELOS RISCOS FEITOS COM CARGA CONSTANTE EM AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS



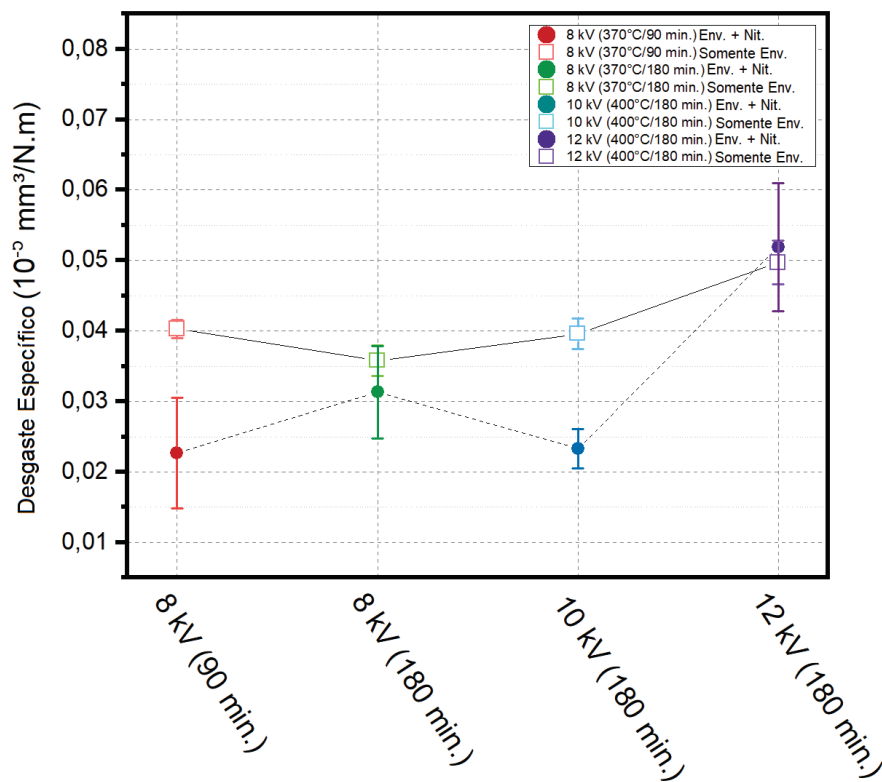
FONTE: O Autor (2021).

A amostra de 8 kV (370°C/90 min.) teve topografias de menor altura relativa, mas a uniformidade e dureza gerais de seus locais martensíticos levaram ao menor volume removido. Os sítios martensíticos são os mais duros, sua presença, altura geral e uniformidade desempenharam um papel maior na remoção de volume.

Outra informação é que: nas amostras onde o ganho de dureza foi maior, a rugosidade da superfície dos sítios de martensita foi maior (maior em altura). Esta é mais uma evidência de que o mecanismo de endurecimento é uma expansão da fase β' retida.

Conforme previsto pelo parâmetro H/E_r , a amostra de 8 kV (370°C/180 min.) teve resultados semelhantes para ambas as faces, com a face nitretada apresentando uma remoção de volume ligeiramente menor. No entanto, para as amostras 10 kV (400°C/180 min.) e 8 kV (ambos os tempos), a tendência dada pelo H/E_r não foi bem-sucedida na descrição do comportamento das amostras.

GRÁFICO 12 - VOLUME MÉDIO REMOVIDO PELOS RISCOS FEITOS COM CARGA CONSTANTE EM AMBAS AS FACES DE TODAS AS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2021).

A amostra de 10 kV (400°C/180 min.) mostrou quase o mesmo volume médio removido que a amostra de 8 kV (370°/90 min.), que tinha um substrato consideravelmente mais duro. Ambas as amostras tiveram seus riscos passando por topografias não uniformes. Essa variação de altura deve ser considerada como um possível fator para este comportamento.

Da mesma forma, para a amostra somente envelhecida de 8 kV (370°/180 min.), que teve a menor remoção de volume (entre as faces unicamente envelhecidas), a topografia do local do risco também pode ter influenciado, visto que passam por martensita acicular bem definida.

Ao comparar as faces envelhecidas + nitretadas com as faces somente envelhecidas, com exceção da condição 12 kV (470°C/180 min.), todas as amostras apresentam um ganho na resistência ao desgaste, o que é apontado pela menor perda de volume na comparação das duas faces de uma mesma amostra. De fato, para a amostra de 8 kV (370°C/90 minutos), a perda de volume foi reduzida em 43% pela nitretação e tratamento de envelhecimento simultâneos. Para a amostra de 10 kV (400°C/180 min.) esse valor foi de 41%. Como a perda de volume é diretamente proporcional ao desgaste específico, para as amostras de 8 kV (ambos os tempos) e de 10 kV (400°C/180 min.), as faces nitretadas e envelhecidas apresentaram um valor inferior quando comparadas com as faces somente envelhecidas, significando que as faces simultâneas o tratamento teve sucesso em aumentar a resistência ao desgaste da liga.

Um resumo dos principais resultados obtidos está mostrado na TABELA 3.

TABELA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLUMES MÉDIOS REMOVIDOS PARA AS DUAS FACES DAS AMOSTRAS DE 8KV/90 MINUTOS E 10KV 180 MINUTOS

Condição			Volume médio Removido na Face Somente Envelhecida (μm^3)	Volume médio Removido na Face Envelhecida e Nitretada (μm^3)	Ganho (%)
Tensão (kV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min.)			
8	370	90	403	227	43,6
10	400	180	396	233	41,2

FONTE: O Autor (2021).

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho procurou-se aumentar a dureza e a resistência de uma liga de bronze de alumínio e níquel, no caso a AMPCO 45, a partir da sinergia da nitretação e de seu envelhecimento, a partir da Implantação Iônica Assistida por Plasma como fonte de calor e de espécies N^+ . As principais conclusões deste trabalho foram:

- O tratamento híbrido de envelhecimento e nitretação pode ser realizado nos bronzes de alumínio e níquel em um sistema de implantação iônica à base de plasma.
- A pulverização catódica e as mudanças volumétricas causadas pelo relaxamento da fase martensítica foram o suficiente para revelar a microestrutura das amostras de 8 kV, 10 kV e 12 kV.

- O tratamento híbrido de envelhecimento e nitretação aumentou a dureza em todas as faces expostas ao plasma quando comparadas com as superfícies somente envelhecidas. O maior ganho de dureza determinado na profundidade de 0,5 μm foi observada na amostra de 12 kV, que apresentou dureza relativa com um incremento da ordem de 27%, no caso, tendo seu valor aumentado de 2,8 GPa para 3,9 GPa.
- O valor de dureza medido mais alto foi $\sim 6,8$ GPa (equivalente a ~ 680 HV e / ou 59 HRC), medido para a condição de 10 kV (400°C/180 min.)
- Os ganhos de durezas aqui evidenciados foram associados principalmente à formação de fases expandidas.
- O tratamento híbrido de envelhecimento e nitretação resultou em uma diminuição na perda de volume no teste de nanorisco (carga constante de 40 mN) em 43% para a amostra de 8 kV (370°C/90 min.) e de 41% para 10 kV (400°C/180 min.) amostra.,
- O desgaste específico foi diminuído para as superfícies tratadas com envelhecimento e nitretação simultâneos. Cerca de 40% para as amostras de 8 kV (370°C/180 min.) e 10 kV (400°C/180 min.) e cerca de 15% para a amostra de 8 kV (370°C/90 min.).

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Devido a conjectura da pandemia, este trabalho foi limitado à certos ensaios possíveis de serem realizados dentro da realidade da UFPR. Portanto, esta mesma linha de pesquisa poderia ser investigada ainda mais a fundo com ensaios de microscopia ótica, mais ensaios de DRX e mais ensaios de caracterização química.
- Como as ligas NAB são ligas geralmente utilizadas em ambientes corrosivos, é de suma importância investigar os efeitos deste tratamento híbrido na resistência à corrosão. Isso inclui um estudo sobre como a introdução do nitrogênio poderia, ou não, afetar a capacidade de formação de filme óxido protetor;
- Existem evidências que o tratamento proposto neste trabalho pode ser otimizado, de forma a gerar uma camada modificada mais espessa. Isso entraria em um estudo mais profundo dos parâmetros do PIII e da influência deles na formação da camada.
- A continuidade deste trabalho prevê a realização de estudos de cavitação das superfícies modificadas, também.

REFERÊNCIAS

ANDERS, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. Capítulo 1, [s.l.] Wiley, 2000.

ARCHARD, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, ago. 1953.

BASUMATARY, J.; WOOD, R. J. K. Synergistic effects of cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze with oxide film in 3.5% NaCl solution. **Wear**, v. 376–377, p. 1286–1297, 2017a.

BASUMATARY, J.; WOOD, R. J. K. Synergistic effects of cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze with oxide film in 3.5% NaCl solution. **Wear**, v. 376–377, abr. 2017b.

BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; WEISHEIT, A. **Treatment of various surface treated layers by plasma immersion ion implantation** **Surface and Coatings Technology**. [s.l: s.n.].

CACCESE, V.; LIGHT, K. H.; BERUBE, K. A. Cavitation erosion resistance of various material systems. **Ships and Offshore Structures**, v. 1, n. 4, abr. 2006.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. [s.l.] Wiley, 1980.

CHEN, T. et al. Nitrogen ion implantation into pure iron for formation of surface nitride layer. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 451, p. 10–13, 15 jul. 2019.

CHIDI NNAKWO, K.; AMAMCHUKWU OBI, C.; UGWU ODO, J. Effect of Heat Treatment Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Aluminium Bronze (Cu-10wt%Al). **American Journal of Materials Science and Application**, v. 5, n. 3, p. 16–24, 2017.

CULPAN, E. A.; ROSE, G. **Microstructural characterization of nickel aluminium bronze cast** **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**. [s.l: s.n.].

DA S. SEVERO, F. et al. Cavitation erosion resistance enhancement of martensitic stainless steel via low-temperature plasma carburizing. **Wear**, v. 428–429, jun. 2019.

DE OLIVEIRA, W. R. et al. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1161–1174, 15 mar. 2018.

DE SOUZA, G. B. et al. Indentation hardness of rough surfaces produced by plasma-based ion implantation processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, jun. 2010.

DHARMENDRA, C. et al. Characterization of κ -precipitates in wire-arc additive manufactured nickel aluminum bronze: A combined transmission Kikuchi diffraction and atom probe tomography study. **Additive Manufacturing**, v. 46, out. 2021.

DING, Y. et al. Response relationship between loading condition and corrosion fatigue behavior of nickel-aluminum bronze alloy and its crack tip damage mechanism. **Materials Characterization**, v. 144, p. 356–367, 1 out. 2018.

ESPITIA, L. A. et al. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 301, n. 1–2, abr. 2013.

GUO, J. et al. Tuning the H/E* ratio and E* of AlN coatings by copper addition. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, ago. 2013.

HAY, J.; AGEE, P.; HERBERT, E. Continuous Stiffness measurement during instrumented indentation testing. **Experimental Techniques**, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 86-94, 25 jan. 2010. Springer Science and Business Media LLC.

HUANG, W. H.; CHEN, K. C.; HE, J. L. A study on the cavitation resistance of ion-nitrided steel. **Wear**, v. 252, n. 5–6, mar. 2002.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, nov. 2000.

MA, S. et al. Ultra-strong nickel aluminum bronze alloys with ultrafine microstructures by continuous heavy hot rolling. **Materials Characterization**, v. 158, dez. 2019.

MATIJEVIĆ, B. et al. EFFECT OF HEAT TREATMENT PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF ALUMINIUM BRONZE. **TEHNIČKI GLASNIK**, v. 11, p. 107–110, 2017.

MEIGH, H. J. **Cast and wrought aluminium bronzes: properties, processes and structure**. [s.l.] Maney Publishing, 2008.

MURRAY, T. et al. Selective laser melting of nickel aluminium bronze. **Additive Manufacturing**, v. 33, maio 2020.

NAIR, S.; SELLAMUTHU, R.; SARAVANAN, R. **Effect of Nickel content on hardness and wear rate of surface modified cast aluminum bronze**

alloyMaterials Today: Proceedings. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings2214-7853>.

NNAKWO, K. C. et al. Effect of Soaking Time and Quenching Media on the Structure and Mechanical Properties of Aluminium Bronze (Cu-10%wt.Al) Effect of Dopants and Heat Treatment Parameter on the Structure, Physical and Mechanical Properties of Silicon Bronze View project Effect of Soaking Time and Quenching Media on the Structure and Mechanical Properties of Aluminium Bronze (Cu-10%wt.Al). 2017.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.mrs.org/publications/jmr/policy.html>.

ÖZTÜRK, S. et al. Improvement of microstructure, tribology and corrosion characteristics of nickel-aluminum bronze by P/M method. **Tribology International**, v. 151, nov. 2020.

PINTAUDE, G. Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion. In: **Tribology - Fundamentals and Advancements.** [s.l.] InTech, 2013.

PISAREK, B. P. Model of Cu-Al-Fe-Ni Bronze Crystallization. **Archives of Foundry Engineering**, v. 13, n. 3, p. 72–79, 2013.

POLMEAR, I. J. Physical metallurgy of aluminium alloys. In: **Light Alloys.** [s.l.] Elsevier, 2005.

QIN, Z. et al. Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 334, p. 402–409, 25 jan. 2018a.

QIN, Z. et al. Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickel-aluminum bronze. **Corrosion Science**, v. 139, p. 255–266, 15 jul. 2018b.

RICHARDSON, I.; DEVELOPMENT ASSOCIATION, C. **Guide to Nickel Aluminium Bronze for Engineers.** [s.l.: s.n.].

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, jan. 2002.

SCHIBICHESKI KURELO, B. C. E. et al. Mechanical properties and corrosion resistance of α N-rich layers produced by PIII on a super ferritic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, 15 dez. 2020.

SCOTT, W. W. **ASM Specialty Handbook ® Copper and Copper Alloys**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.asminternational.org>.

SONG, Q. N. et al. Comparison of Corrosion and Cavitation Erosion Behaviors Between the As-Cast and Friction-Stir-Processed Nickel Aluminum Bronze. **CORROSION**, v. 69, n. 11, nov. 2013.

SONG, Q. N. et al. Characterization of the Corrosion Product Films Formed on the As-Cast and Friction-Stir Processed Ni-Al Bronze in a 3.5 wt% NaCl Solution. **CORROSION**, v. 71, n. 5, maio 2015.

SUN, Y. et al. Improvement of surface resistance to cavitation corrosion of nickel aluminum bronze by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process. **Surface and Coatings Technology**, v. 368, jun. 2019.

THAPLIYAL, S.; DWIVEDI, D. K. On cavitation erosion behavior of friction stir processed surface of cast nickel aluminium bronze. **Wear**, v. 376–377, abr. 2017.

TSUI, T. Y. et al. **Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks**. Materials Research Society Symposium - Proceedings. **Anais...Materials Research Society**, 1995.

TUAN, V. A. et al. Influence of nickel on the microstructure and mechanical properties of aluminum copper alloy. **Journal of Mechanical Engineering Research and Developments**, v. 42, n. 2, p. 84–86, 2019.

WANG, Q. et al. **Coherent precipitation and strengthening in compositionally complex alloys: A review**EntropyMDPI AG, , 1 nov. 2018.

WHARTON, J. A.; STOKES, K. R. The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2463–2473, 1 jan. 2008.

WU, Z. et al. Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion–corrosion behavior of a nickel–aluminum bronze alloy in chloride solution. **Corrosion Science**, v. 98, set. 2015.

XU, X. et al. Influence of second phases on fatigue crack growth behavior of nickel aluminum bronze. **International Journal of Fatigue**, v. 82, p. 579–587, 1 jan. 2016.

YANG, F. et al. Electrochemical corrosion mechanisms of nickel-aluminium bronze with different nickel contents using the rotating disc electrode. **Corrosion Science**, v. 157, p. 438–449, 15 ago. 2019.

ZHANG, B.; WANG, J.; YAN, F. Load-dependent tribocorrosion behaviour of nickel-aluminium bronze in artificial seawater. **Corrosion Science**, v. 131, p. 252–263, 1 fev. 2018.

ZHANG, L. M. et al. Correlation of microstructure with cavitation erosion behaviour of a nickel-aluminum bronze in simulated seawater. **Tribology International**, v. 136, p. 250–258, 1 ago. 2019.

ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 11–12, jun. 2010.