

CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA NITRETADA POR PLASMA DA LIGA Ti-6Al-4V

G.F.C. Almeida^{1*}, M.C.B. de Castro², A.A. Couto^{1,2}, M. Massi¹, A.S. da Silva Sobrinho³, N.B. de Lima²

¹UPM – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil.

²IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brasil.

³ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.

*Rua da Consolação 930, São Paulo, SP CEP: 01302-907; e-mail:
gisele_fab@hotmail.com

RESUMO

A liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada entre as ligas de titânio. Porém a afinidade do titânio com o oxigênio limita sua aplicação em temperaturas acima de 600°C, devido a formação de uma camada frágil resultante da oxidação superficial. Para melhor esta característica, vários tratamentos superficiais vêm sendo estudados, entre eles, a nitretação por plasma, que pode melhorar a sua resistência em temperaturas elevadas, ampliando assim sua utilização, beneficiando aplicações estruturais por se tratar de um material menos denso que o titânio puro e outros materiais aplicados a altas temperaturas. Neste trabalho foi realizado uma nitretação por plasma em amostras de Ti-6Al-4V sob uma atmosfera de N₂, Ar e H (5:5:1) durante 4 horas a 690 e 730 °C. O objetivo foi caracterizar a camada de nitretos formada, que foi de aproximadamente 1 µm e 3,7 µm de espessura respectivamente. Também foi confirmada a formação dos compostos ε-Ti₂N e δ-TiN.

Palavras chaves: Ti-6Al-4V; nitretação por plasma; caracterização.

1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas devido as suas excelentes propriedades mecânicas são utilizados nas mais diversas aplicações, tais como na indústria aeroespacial, indústria química e como biomateriais⁽¹⁾. Muitos tratamentos superficiais têm sido investigados para melhorar ainda mais algumas propriedades, tais como, a resistência à fadiga, à fluência, ao desgaste superficial e à corrosão para permitir a utilização deste material em condições mais severas, ampliando desta forma suas possibilidades de aplicações⁽²⁾.

Entre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada. Por se tratar de um material com menor densidade que o titânio puro e outros materiais aplicados a altas temperaturas⁽³⁾, podendo beneficiar aplicações estruturais.

A afinidade com o oxigênio é um dos principais fatores que limitam sua aplicação como um material estrutural em altas temperaturas. A alta solubilidade sólida do oxigênio no titânio resulta na perda de material e na formação de uma camada frágil e de alta dureza durante a exposição ao ar em temperaturas elevadas⁽⁴⁾. A reatividade do titânio e suas ligas com o nitrogênio é similar a sua ação com o oxigênio, onde uma camada de óxido é formada na superfície como um nitreto⁽⁵⁾. Porém neste caso a camada formada pode servir como proteção contra a oxidação superficial.

A nitretação por plasma das ligas de titânio mostraram várias vantagens sobre outros métodos. Dentre elas o fato da pulverização catódica simultaneamente limpar a superfície exposta, resultando em as camadas com menos impurezas do que aquelas produzidas pela nitretação a gás^(6,7). A possibilidade de se trabalhar de forma eficiente em temperaturas menores que as utilizadas em outros métodos convencionais, evitando modificações na microestrutura e nas propriedades mecânicas do substrato, além de permitir um melhor recobrimento superficial em formas complexas⁽⁸⁾. Além disso, o menor tempo de tratamento necessário diminui os custos e dureza das camadas formadas geralmente é maior^(9,10).

A escolha dos gases utilizados para no processo de nitretação por plasma pode variar bastante. O nitrogênio puro, uma mistura de nitrogênio e hidrogênio, uma mistura de nitrogênio e argônio e uma mistura de todos os três gases em várias proporções têm sido utilizados⁽¹¹⁻¹⁶⁾. A adição de argônio pode resultar em um aumento da espessura da camada de TiN comparando com a nitretação realizada na mesma temperatura e pressão em uma atmosfera contendo nitrogênio puro⁽¹⁷⁾. A presença de hidrogênio na atmosfera possibilita uma redução na energia requerida para a dissociação por colisão para a produção dos átomos de nitrogênio, além de minimizar as impurezas no plasma⁽¹⁸⁾. A proporção entre os gases foi baseada em testes realizados anteriormente por este grupo de pesquisa^(19,20).

O efeito da nitretação nas propriedades superficiais é uma função muito complexa dos parâmetros do processo, tais como, o tempo, a misturas de gases, a pressão, os parâmetros elétricos e o mais importante, segundo estudos, a temperatura⁽⁹⁾. Portanto, o objetivo foi caracterizar a camada de nitretos formada pelo processo de nitretação por plasma em duas temperaturas diferentes, 690 e 730 °C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do Material

A liga de titânio Ti-6Al-4V utilizada foi fornecida em barras cilíndricas de 15 mm de diâmetro, adquiridas junto à Empresa Multialloy Eng. Mat. Ltda. na condição forjada e recozida a 800°C durante 2 horas e resfriada ao ar. A composição química fornecida pelo fabricante é mostrada na Tabela 1 e atende aos requisitos da norma ASTM B265⁽²¹⁾.

Tabela 1 - Composição química da amostra Ti-6Al-4V (% em peso)

Elementos	Al	V	Fe	O	N	H	C	Outros	Ti
Teor (% em peso)	5,5 a	3,5	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.	Balanço
	6,75	a	0,4	0,2	0,05	0,125	0,1	0,4	

Todo material foi submetido ao tratamento térmico a 1050°C por 30 minutos para homogeneização e obtenção da microestrutura de Widmanstätten. O forno utilizado foi da marca Jung modelo LT3101301 pertencente ao Laboratório de Metalografia da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Para evitar a oxidação do material foi adicionado um fluxo constante de argônio na atmosfera durante todo o tratamento.

2.2 Processo de Nitretação por Plasma

O tratamento superficial de nitretação por plasma das amostras da liga de Ti-6Al-4V foi realizado em um reator experimental desenvolvido pelo Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Este reator é constituído de uma câmara hermética cilíndrica com quatro janelas para observação do processo.

Para gerar o plasma, os eletrodos dentro da câmara foram conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua (CC) modelo FCCT 1000-100i (fabricada pela Supplier). Ao redor da câmara também existem entradas para conexão de gases, medidores de pressão e termopar.

As amostras foram nitretadas durante 4 horas em duas temperaturas diferentes, 690 e 730 °C. Os gases inseridos no reator durante o processo foram N₂, Ar e H. A

câmara foi inicialmente evacuada até uma pressão de cerca de 110 Pa durante uma hora para remoção do oxigênio inicialmente presente na atmosfera. Todos os experimentos foram realizados em uma corrente de 0,5 A e pressão em torno de 400 Pa.

2.3 Análise Microestrutural por Microscopia

Após a preparação metalográfica (embutimento em baquelite, lixamento com lixas de carbeto de silício e polimento com sílica coloidal), foi feito o ataque químico utilizando o reagente Kroll com 5 mL de HNO₃, 3mL de HF e 100 mL de água destilada.

As amostras foram analisadas por Microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Os equipamentos utilizados foram um microscópio óptico da marca Olympus (modelo BX 60), com sistema de captura de imagem digital e um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips (modelo XL-30), com sistema EDS da marca Edax, ambos pertencentes ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-USP.

2.4 Análise por Difração de Raios X

As análises foram feitas num difratômetro de raios X da marca Rigaku e modelo Multiflex, pertencente ao IPEN-USP, utilizando radiação CuK α (comprimento de onda λ de 1,542 Å), varrendo uma faixa de ângulos de 25 a 80°, com uma velocidade de 2° por minuto e passo de 0,02°. Calcularam-se então as distâncias interplanares (d) dos planos difratados das amostras por meio da Lei de Bragg, $n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$, e comparou-se com o arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) identificando as fases presentes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

Para caracterização da microestrutura obtida após tratamento térmico foram realizadas imagens das amostras por MO. Na Figura 1 é apresentada uma imagem da microestrutura de Widmanstätten, estrutura lamelar onde a fase α está localizada na região mais clara, obtida após o tratamento térmico a 1050 °C por 30 minutos.

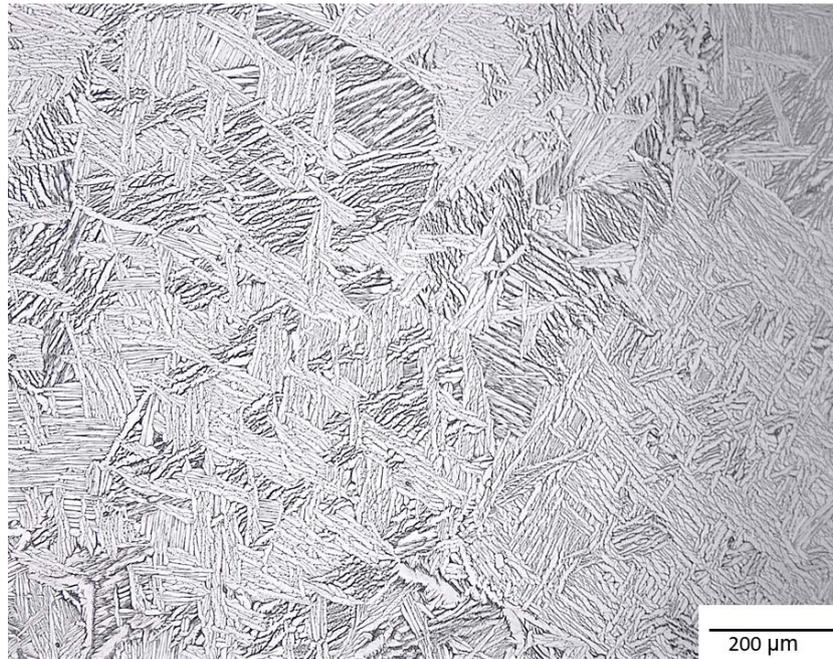


Figura 1. Microestrutura de Widmanstätten observada por microscopia óptica após o tratamento térmico da liga Ti-6Al-4V.

3.2 Caracterização da camada nitretada

Para caracterização da camada nitretada foram analisadas imagens das amostras por MO e MEV e realizada a DRX para identificação dos compostos presentes na camada. São apresentadas as micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Al-4V nitretadas por plasma a 690 °C (figura 2a) e 730 °C (figura 2b) por 4 horas.

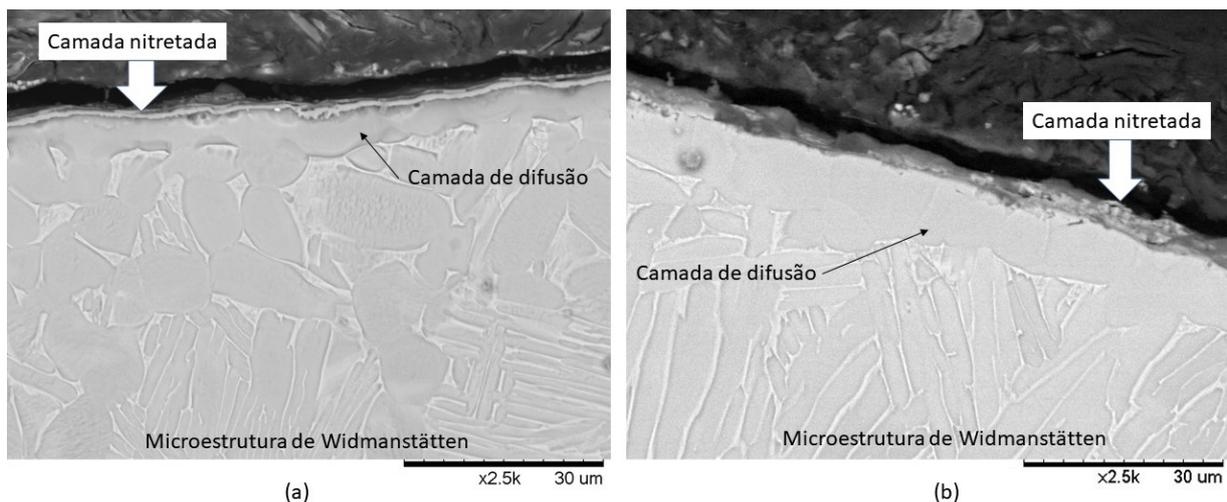


Figura 2. MEV das amostras nitretadas por plasma (a) a 690 °C e (b) a 730 °C.

Nota-se a presença de dois estágios na formação de camada nitretada. O primeiro estágio é a interação entre a superfície e as partículas ativas. O segundo estágio é a difusão dos átomos de nitrogênio no material. Partículas ativas interagem com a superfície devido à pulverização de átomos de Ti e impurezas provenientes da superfície. Então, eles causam especialmente o crescimento da fase de TiN na superfície. Enquanto as impurezas no Ti6Al4V diminuem a taxa de crescimento da fase TiN, elas aumentam a taxa de difusão dos átomos de nitrogênio no material. Inicialmente ϵ -Ti₂N, e depois a fase δ -TiN são formadas na camada nitretada. Foi observado também uma camada de difusão formada abaixo da camada de nitretada, a qual não se separa com uma linha distinta do substrato. Esta camada de difusão contém ϵ -Ti₂N, δ -TiN e fases α -Ti enriquecidas com nitrogênio⁽²²⁾. Abaixo das duas camadas observa-se a matriz com microestrutura do tipo Widmanstätten.

Com o aumento da temperatura do processo, a taxa de difusão de nitrogênio é aumentada, tornando as camadas nitretadas formadas com maior espessura^(11,15). Isso pode ser confirmado pelos resultados encontrados nas duas condições estudadas. A amostra tratada a 690 °C apresentou uma camada nitretada de 1 μ m, já com aumento de 5,5% da temperatura de tratamento para 730 °C observou-se uma camada de 3,7 μ m, ou seja, um aumento de 73% na espessura da camada nitretada.

Na figura 3 são apresentados os difratogramas de raios X do material não nitretado e nitretado a 690 e 730 °C. Na condição não nitretada são indexados os picos de difração com as fases α (JCPDS 44-1294) e β (JCPDS-44-1288) presentes, mesma ficha identificada por diversos autores^(8,12,15,23,24). Já nas amostras nitretadas, observou-se também a presença das fases Ti₂N (JCPDS 17-0386) com estrutura tetragonal, (fase ϵ), TiN (JCPDS 38-1420) com estrutura cúbica de face centrada (fase δ)⁽²⁵⁾. A formação destes mesmos nitretos também foi confirmada em outros trabalhos da literatura^(8,12,23).

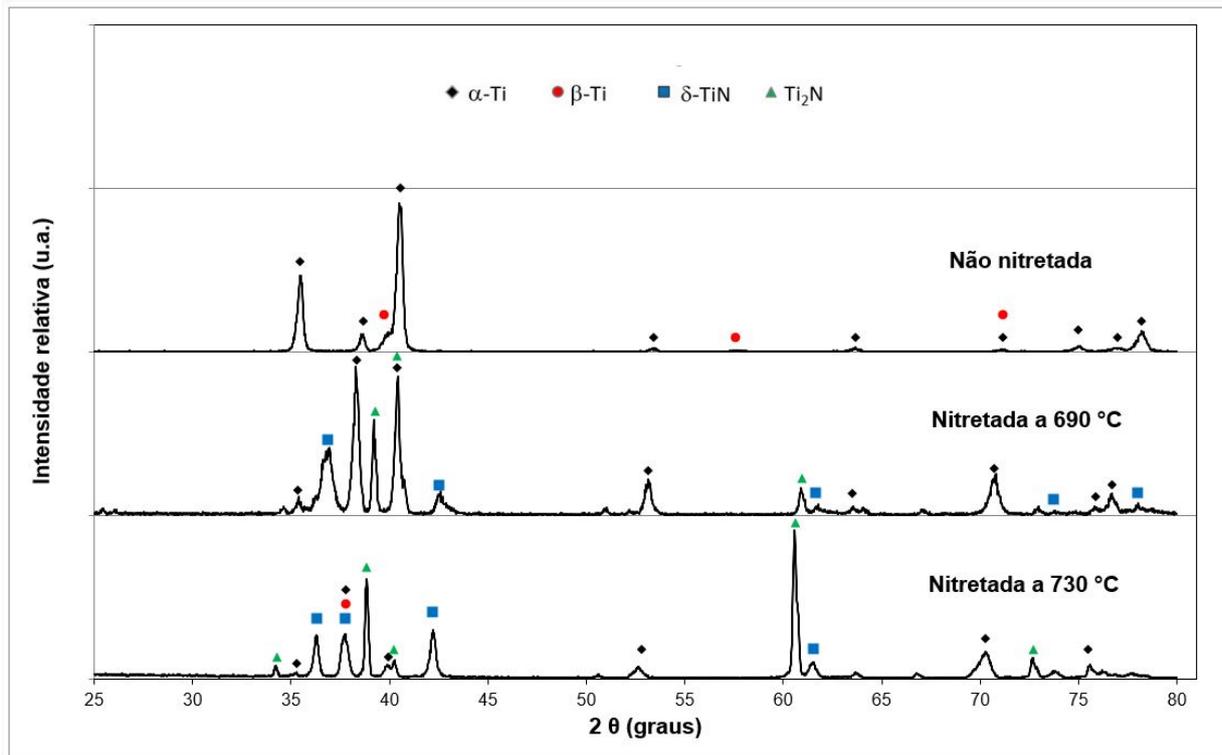


Figura 3. DRX das amostras com e sem nitretação.

Na amostra nitretada a 730°C pode ser observado o aumento na intensidade do pico a 60,58° de Ti₂N referente à reflexão (002) comparada com as suas demais reflexões, o que indica que existe uma orientação cristalográfica preferencial, o mesmo foi observado por Brading et al (1992)⁽²⁶⁾ em nitretações a temperaturas elevadas, acima de 700°C.

Uma redução da intensidade dos picos de α pode ser observada com o aumento da temperatura de nitretação, provavelmente devido ao aumento da espessura da camada nitretada.

Nos difratogramas das amostras nitretadas não foi possível identificar a fase β do titânio. Esta dificuldade em identificar é comum nas ligas de titânio quando a fase α também está presente. Como a quantidade de fase β na liga é relativamente pequena e as outras reflexões não coincidentes são de baixa intensidade, fica praticamente impossível garantir a presença da fase β somente pela análise por difração de raios X^(27,28).

Em todos os difratogramas observa-se um deslocamento dos picos de Ti- α em relação ao padrão do titânio puro. Este deslocamento é justificado pela presença dos outros elementos químicos da liga, o alumínio e o vanádio.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho sobre a caracterização da camada nitretada por plasma da liga Ti-6Al-4V pode se concluir que:

- Mantendo os demais parâmetros do processo, tempo de 4 horas e atmosfera nitretante de N₂, Ar e H (5:5:1) e variando a temperatura em 5% (de 690 °C para 730 °C) obteve-se um aumento de 73% na espessura da camada nitretada.
- Os compostos formados durante a nitretação foram o ϵ -Ti₂N com estrutura tetragonal e o δ -TiN com estrutura cúbica de face centrada.

REFERÊNCIAS

1. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives on titanium science and technology. *Acta Mater.*;61(3):844–79, 2013.
2. Spies H-J. Surface engineering of aluminium and titanium alloys: an overview. *Surf Eng.*; 26:1-2, 126-134, 2010.
3. Yilbas B.S., Hashmi M.S.J. Laser treatment of Ti–6Al–4V alloy prior to plasma nitriding. *J Mater Process Technol.*;103:304–9, 2000.
4. Reis A.G., Reis D.A.P., Moura Neto C., Barboza M.J.R., Oñoro J. Creep behavior and surface characterization of a laser surface nitrided Ti–6Al–4V alloy. *Mater Sci Eng A.*;577:48–53, 2013.
5. Abkowitz S., Burke J.J., Hiltz Jr. R.H. Titanium in industry: technology of structural titanium. New York, USA: D. Van Nostrand Company; p. 31-32, 1955.
6. Rolinski E., Sharp G., Cowgill D.F., Peterman D.J. Ion nitriding of titanium alpha plus beta alloy for fusion reactor applications. *J Nucl Mater.*;252(3):200–8, 1998.
7. Roliński E. Surface properties of plasma-nitrided titanium alloys. *Mater Sci Eng A.*;108:37–44, 1989.
8. Fouquet V., Pichon L., Drouet M., Straboni A. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. *Appl Surf Sci.*;221(1–4):248–58, 2004.
9. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surf Coatings Technol.*;200(7):2192–207, 2005.
10. Farè S., Lecis N., Vedani M., Silipigni A., Favoino P. Properties of nitrided layers formed during plasma nitriding of commercially pure Ti and Ti–6Al–4V alloy. *Surf Coatings Technol.*;206(8–9):2287–92, 2012.

11. Hosseini S.R., Ahmadi A. Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy. *Vacuum.*;87:30–9, 2013.
12. Lima S.C. Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V. 2010, 95p. Dissertação (Mestrado em física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
13. Raaif M., El-Hossary F.M., Negm N.Z., Khalil S.M., Schaaf P. Surface treatment of Ti–6Al–4V alloy by rf plasma nitriding. *J Phys Condens Matter.* 3;19(39):1–12, 2007.
14. Pohrelyuk I.M., Tkachuk O.V., Proskurnyak R.V. Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy with Nitride Coatings in Simulated Body Fluids at 36 °C and 40 °C. *ISRN Corros.*;2013(I):1–7, 2013.
15. Rahman M., Reid I., Duggan P., Dowling D.P., Hughes G., Hashmi M.S.J. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. *Surf Coatings Technol.*;201(9–11):4865–72, 2007.
16. Tang J.G., Liu D.X., Tang C.B., Zhang X.H. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assiting discharge setup and conventional plasma nitriding methods. *Sci China Technol Sci.*;56(8):1858–64, 2013.
17. Brading H.J., Morton P.H., Bell T., Earwaker L.G. Plasma Nitriding with Nitrogen, Hydrogen, and Argon Gas Mixtures: Structure and Composition of Coatings on Titanium. *Surf Eng.*;8(3):206–12, 1992.
18. Bingzhong X., Yingzhi Z. Collision Dissociation Model in Ion Nitriding. *Surf Eng.*;3(3):226–32, 1987.
19. Almeida G.F.C, Couto A.A., Reis D.A.P., Massi M., da Silva Sobrinho A., de Lima N.B. Estudo da Nitretação por Plasma na Fluência da Liga Ti-6Al-4V. *Tecnol em Metal Mater e Mineração*;13(4):331–9, 2016.
20. Almeida G.F.C., Couto A.A., Reis D.A.P., Massi M., da Silva Sobrinho A, de Lima N.B. Effect of Plasma Nitriding on the Creep and Tensile Properties of the Ti-6Al-4V Alloy. *Metals (Basel)*;8(8):618, 2018.
21. American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM B265-15 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate. West Conshohocken, PA; 2015. p. 12.
22. Yildiz F., Yetim A.F., Alsarhan A., Çelik A. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy. *Surf Coatings Technol.*;202(11):2471–6, 2008.
23. Fernandes A.C., Vaz F., Ariza E., Rocha L.A., Ribeiro A.R.L., Vieira A.C., et al. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+oxidised Ti6Al4V alloy. *Surf Coatings Technol.*;200(22–23):6218–24, 2006.

24. da Silva S.L.R., Kerber L.O., Amaral L., dos Santos C.A. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V. Surf Coatings Technol.;116-119:342-6, 1999.
25. Molarius J.M. Ti-N phases formed by reactive ion plating. J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film.;3(6):2419-25, 1985.
26. Brading H.J., Morton P.H., Bell T., Earwaker L.G. The structure and composition of plasma nitrided coatings on titanium. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms.;66(1-2):230-6, 1992.
27. Couto A.A., Faldini S.B., Almeida G.F.C, Sekeres T.S., Kuniyoshi C.T., Morcelli A.E., et al. Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial. In: 17 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. Foz do Iguaçu, PR, 2006. Anais... Foz do Iguaçu: CBECiMat, 2006, p. 4365-76.
28. Almeida G.F.C. Caracterização Microestrutural da Liga Ti-6Al-4V Comercial Utilizada como Biomaterial. 2007. (Trabalho de conclusão de curso) Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo.

CHARACTERIZATION OF THE PLASMA NITRIDING LAYER OF THE Ti-6Al-4V ALLOY

ABSTRACT

The Ti-6Al-4V alloy is the most used between the titanium alloys. However, the affinity of titanium with oxygen limits its application at temperatures above 600 °C, due to the formation of a brittle layer resulting from surface oxidation. To improve this characteristic, several surface treatments have been investigated, among them, the plasma nitriding, which can improve its resistance at high temperatures, thus increasing its use, benefiting structural applications because it is a less dense material than pure titanium and other materials applied at high temperatures. In this work, Ti-6Al-4V samples were nitrided under an atmosphere of N₂, Ar and H (5:5:1) for 4 hours at 690 and 730 °C. The goal of these work was the characterization of the nitrided layer formed, which was approximately 1 μm and 3.7 μm thick respectively. The formation of ε-Ti₂N and δ-TiN compounds were also identified.

Keywords: Ti-6Al-4V; plasma nitriding; characterization.