

# **ANÁLISE DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EM LIGAS À BASE DE TITÂNIO TRATADAS PELO MÉTODO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.**

V. M. MEIRELES<sup>1,2</sup>, B. B. FERNANDES<sup>1</sup>, M. UEDA<sup>1</sup>, A. S. RAMOS<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LAP/INPE

<sup>2</sup> Universidade Vale do Paraíba, UNIVAP

<sup>3</sup> Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL

E-mail para contato: [viniciusmmeireles@gmail.com](mailto:viniciusmmeireles@gmail.com)

**RESUMO** – Ligas contendo titânio em sua estrutura são excelentes materiais utilizados em aplicações industriais que exigem elevada resistência à corrosão e às tensões mecânicas. No entanto, possuem suas limitações e, a fim de ampliar sua durabilidade, o presente estudo descreve o tratamento de ligas de titânio através da implantação iônica por imersão em plasma. Quando são submetidas a testes de corrosão e tribológicos, verifica-se que melhores resultados são adquiridos após a formação de camadas de nitretos na superfície das amostras. Análises de difração de raios-X e de espectroscopia por dispersão de elétrons permitiram a identificação química de tais superfícies.

## **1. INTRODUÇÃO**

O titânio e suas ligas têm sido frequentemente utilizados em indústrias automobilísticas, aeroespaciais, marinhas, biomédicas e esportivas, devido à sua boa resistência a tensões mecânicas e a temperaturas elevadas. O principal interesse em aprimorar estas ligas está relacionado ao aumento de sua durabilidade e ampliar suas aplicações em diversos setores industriais, mesmo que já possuam boas condições de adaptação a ambientes agressivos, tais como altas tensões mecânicas e temperaturas elevadas (da Silva *et al.*, 2006). De acordo com Zhecheva *et al.* (2005), Gorynin (1999) e Gurrappa (2003), as ligas de titânio são uma das mais importantes utilizadas na engenharia, pois possuem baixa densidade, alto ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica e são altamente resistentes à corrosão e à fadiga. Apesar das vantagens citadas anteriormente, essas ligas possuem baixa resistência ao desgaste e alto coeficiente de atrito, limitando seu uso em certas áreas, principalmente em certas aplicações biomédicas.

Com o intuito de melhorar as características da superfície das ligas, sem alterar suas propriedades volumétricas, a implantação iônica por imersão em plasma, mais conhecida como 3IP, faz parte de um grupo de tecnologias a fim de atingir tais propósitos. É uma técnica que permite o tratamento superficial de peças de geometrias complexas, podendo ser aplicados em ambientes quimicamente agressivos, garantindo ao material um aumento na dureza e na resistência à corrosão e ao desgaste (Mello *et al.*, 2009; da Silva *et al.*, 2006). A implantação consiste no bombardeamento da amostra por íons em uma câmara de vácuo, onde

se produz o plasma. A amostra é pulsada com altas voltagens negativas (2 – 300 kV), a fim de atrair os íons positivos para a superfície. Parâmetros como temperatura e tempo de tratamento influenciam na formação e espessura das camadas implantadas na superfície das ligas. No presente trabalho, almeja-se a comparação de tais propriedades entre as ligas não-tratadas e tratadas superficialmente por implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio, afim de expandir a utilização destas ligas de titânio para outras aplicações diferentes das atuais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas de Ti-6Al-4V são ligas comerciais, obtidas em barras, sendo posteriormente cortadas para os testes e análises. Os principais materiais utilizados foram: solução de sílica coloidal (para o banho de ultrassom), lixas de carbetto de sílcio, pasta de diamante (para o polimento das peças), fios de tungstênio (suporte para a fixação das peças dentro da câmara de tratamento) e solução de cloreto de sódio (utilizada para os testes de corrosão).

As peças foram cortadas com disco de diamante nas dimensões 1,8x1,75x2,5mm (largura, espessura e comprimento) e em seguida lixadas e polidas para a obtenção de uma superfície espelhada com poucos riscos. As amostras foram limpas em banho de ultrassom (durante 15 minutos) para o tratamento subsequente de plasma. Para a implantação pelo método de 3IP, as ligas de titânio foram fixadas por fios de tungstênio, que desempenha o papel do ânodo de descarga, sendo polarizado positivamente por tensões de corrente contínua de 700V em relação à parede da câmara aterrada. Um catodo de óxido termiônico gerou elétrons primários auxiliando na quebra de descarga luminescente, que ocorre à faixa de pressão de  $10^{-5}$  Torr, adequado para a técnica de 3IP. Os parâmetros do tratamento são citados na tabela 1:

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o tratamento por 3IP

Fonte CC		Filamento CA		Pulsos (kV;µs;Hz)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)
Tensão(V)	Corrente (A)	Tensão (V)	Corrente (A)			
80-150	0,2-1,3	5-5,4	10-16	7;30;400	60	850

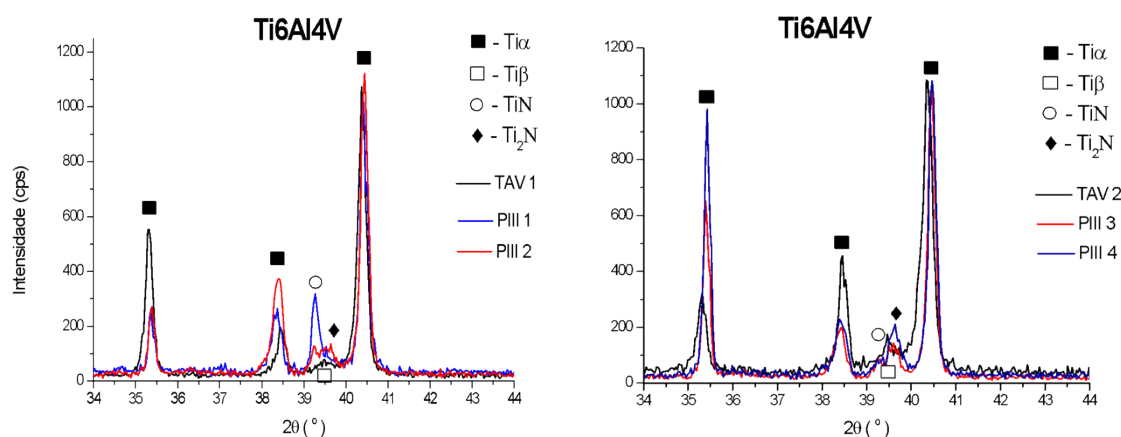
A fim de obter a análise das fases presentes em regiões superficiais das ligas, medições feitas através de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Philips (modelo PW3719) no modo padrão de 2θ (voltagem a 40 kV e corrente a 45 mA). A caracterização morfológica da estrutura das peças tratadas e não tratadas por 3IP, foram realizadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando também, EDS para determinar a composição química presente nas amostras. Ensaio de desgaste foram realizados em um tribômetro do tipo *pin-on-disc*.

A resistência à corrosão das ligas foi testada em solução de NaCl 3,5% (em massa), com pH = 6. Os testes foram realizados através da utilização do equipamento Autolab PGSTAT302N. Foi utilizada uma célula eletrolítica convencional com três eletrodos, um eletrodo de referência de Ag/AgCl, e um fio de platina como contra-eletrodo. A tensão variou de -1,0 a 1,5 V com taxa de varredura de 1,0 mV/s.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através de DRX, é possível realizar a análise das fases presentes nas ligas de Ti-6Al-4V, antes e após o tratamento por 3IP. Foram utilizadas seis amostras na análise, sendo as ligas não tratadas por 3IP identificadas como TAV (1 e 2), iguais entre si, e as que receberam o tratamento foram denominadas como PIII (1, 2, 3 e 4), sendo 30mm a distância entre as peças dentro da câmara de tratamento. Os gráficos foram obtidos em duplicata para facilitar a visualização dos picos das fases presentes nas ligas, de acordo com os difratogramas da Figura 1:

Figura 1 - Difratogramas de raios-X antes e após o tratamento por 3IP.

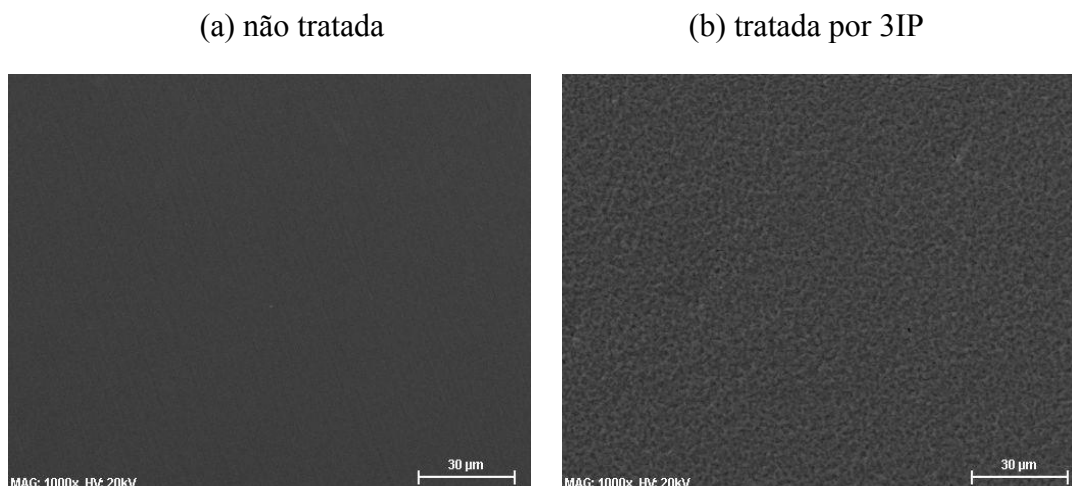


A amostra PIII 1 encontrava-se mais próxima ao emissor de elétrons durante a implantação iônica e PIII 4, a mais distante. A distância do emissor de elétrons para o tratamento resultou em diferentes intensidades nos picos das fases dos nitretos (localizados entre os ângulos 39° e 40°) e espessura no revestimento das amostras (variando entre 1 a 2μm). Na superfície das ligas sem o tratamento há a presença majoritária da fase Tiα (estrutura hexagonal compacta) e minoritária da fase Tiβ (estrutura cúbica de face centrada). Em PIII 1, o pico de TiN encontra-se em maior intensidade do que nas outras amostras analisadas. Em PIII 2, os picos das fases TiN e Ti<sub>2</sub>N encontram-se em valores próximos de intensidade, com menor valor de intensidade de TiN, quando comparada com PIII 1. Em PIII 3, a presença de Ti<sub>2</sub>N aumenta, com a consequente diminuição na intensidade da fase TiN. E na amostra PIII 4, a intensidade da fase TiN diminui bruscamente, conferindo à liga maior intensidade da fase Ti<sub>2</sub>N. A diminuição de alguns picos da fase Tiα nas ligas tratadas por 3IP deve-se à sua presença em menor quantidade na superfície e pela formação de nitretos a partir de átomos de titânio de planos cristalográficos específicos.

Análises obtidas através de MEV demonstram uma alteração significativa na morfologia da superfície, tornando as ligas mais rugosas após o tratamento, conforme a Figura 2. A maior presença de poros nas ligas tratadas deve-se à heterogeneidade da

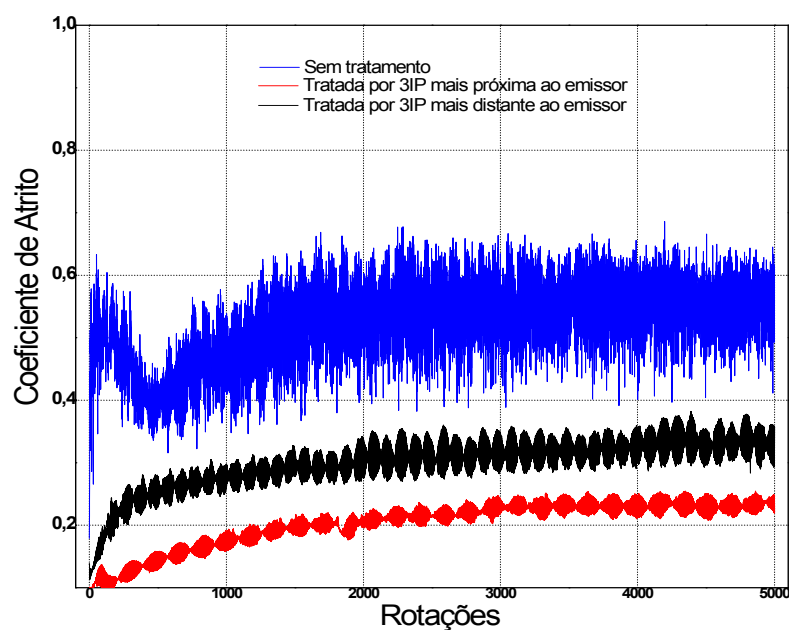
superfície, sendo esta proveniente da implantação de nitrogênio na superfície durante o tratamento.

Figura 2 - Imagens obtidas no MEV das ligas de Ti-6Al-4V



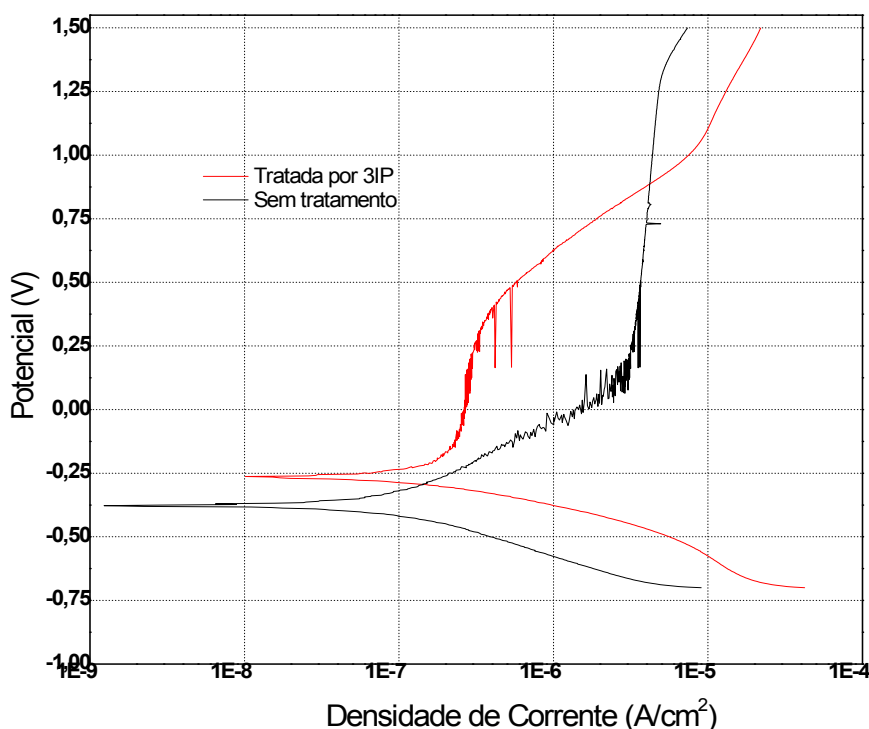
Utilizando espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), foi possível quantificar que as ligas tratadas apresentaram, em média, 41,98% (at.) de titânio, 1,5% (at.) de alumínio e o vanádio não foi detectado nas camadas superficiais. O tratamento por 3IP também garantiu às ligas significativa redução no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste. As amostras apresentaram diferentes valores nos ensaios de tribologia, devido à distância de cada amostra a partir do emissor de elétrons durante a implantação, de acordo com a Figura 3.

Figura 3 - Ensaio de tribologia das ligas Ti-6Al-4V.



Submetidas a testes de corrosão, as ligas Ti-6Al-4V tratadas por 3IP, demonstraram um deslocamento de potencial para valores mais positivos e diminuição em grande parte da região anódica, indicando que a camada de nitreto, proveniente do tratamento, garantiu maior resistência à corrosão, de acordo com as curvas potenciodinâmicas da Figura 4.

Figura 4 - Curvas Potenciodinâmicas das ligas de Ti-6Al-4V.



#### 4. CONCLUSÃO

Após o tratamento por 3IP, o aumento na espessura das camadas de nitretos influencia diretamente na mudança do coeficiente de atrito e no aumento da resistência ao desgaste e corrosão. Análises obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando EDS possibilitaram obter a quantificação da composição de fases e a morfologia das ligas de titânio, antes e após o tratamento. Através de raios-X, notou-se que a distância do emissor de tratamento das ligas influencia diretamente na formação de fases heterogêneas. Conforme a distância aumenta, menos nitrogênio é inserido na superfície e mais  $Ti_2N$  é formado em vez de  $TiN$ . Em análises de morfologia comprovou-se que, após o tratamento por 3IP, as ligas exibem superfícies mais rugosas e maior dureza.

## 5. REFERÊNCIAS

- DA SILVA, L.L.G.; UEDA, M.; DA SILVA, M.M.; CODARO, E.N. Effects of plasma immersion ion implantation (PIII) of nitrogen on hardness, composition and corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy. *Braz. J. Phys.*, v.36, p. 990-993, 2006.
- GORYNIN, I.V. Titanium alloys for marine application. *Mater. Sci. Eng.*, v. 263, p.112–116, 1999.
- GURRAPPA, I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications. *Mater. Charact.*, v. 51, p. 131– 139, 2003.
- MELLO, C.B.; UEDA, M.; LEPIENSKI, C.M.; REUTHER, H. Tribological changes on SS304 stainless steel induced by nitrogen plasma immersion ion implantation with and without auxiliary heating. *Appl. Surf. Sci.*, v. 256, p. 1461–1465, 2009.
- ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surf. Coat. Tech.*, v. 200, p. 2192– 2207, 2005.