

# TRATAMENTO SUPERFICIAL DE TI E TI-6AL-4V POR CARBONITRETAÇÃO IÔNICA<sup>1</sup>

*Luís C. Fontana<sup>2</sup>  
Thomas R. Rosa<sup>2</sup>  
Neodir J. Comunello<sup>2</sup>*

## Resumo

A nitretação iônica do titânio e de suas ligas tem se mostrado um importante processo para o melhoramento das propriedades tribológicas destes materiais. A introdução de nitrogênio e carbono pode formar algumas fases na superfície do titânio além de promover alterações na sua microestrutura. Amostras de Ti e Ti6Al4V foram carbonitretadas em plasma de N<sub>2</sub>-C(g), em temperaturas entre 500°C e 1000°C. A geração do carbono gasoso, na atmosfera do plasma, é viabilizada pelo bombardeamento iônico de um alvo de grafite estrategicamente localizado no interior da câmara de descargas. Os resultados indicam que a atmosfera N<sub>2</sub>+C(g) é adequada para esse tipo de tratamento, criando camadas de compostos formadas pelas fases TiN, T<sub>2</sub>N e TiC<sub>0,3</sub>N<sub>0,7</sub> (traços), com espessura de aproximadamente 2,0 µm quando o tratamento é feito em baixas temperaturas (550-600 °C) e de 35,0 µm para tratamento em temperaturas mais elevadas (1000 °C).

**Palavras-chave:** Carbonitretação; Plasma; Titânio; TiAlN.

<sup>1</sup>60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte - MG

<sup>2</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC/Joinville-SC

[fontana@joinville.udesc.br](mailto:fontana@joinville.udesc.br); [thomasrafael@pop.com.br](mailto:thomasrafael@pop.com.br); [neodir.comunello@embraer.com.br](mailto:neodir.comunello@embraer.com.br)

## INTRODUÇÃO

O metal titânio e suas ligas apresentam excelentes propriedades como alta resistência mecânica, resistência à fadiga e à corrosão além de baixa densidade. O alto valor da razão resistência/densidade do titânio permite uma redução de peso de aproximadamente 40% na troca de aço por titânio [1]. A liga Ti-6Al-4V é uma das mais utilizadas ligas de titânio. Quando comparada com o titânio puro, esta apresenta uma similar densidade mas com melhores propriedades físicas e mecânicas. A maior resistência à tração, dureza e desgaste, a menor elongação e a boa resistência à corrosão fazem da liga Ti-6Al-4V um material de grande interesse para aplicações tanto na construção de dispositivos aeronáuticos e submarinos quanto em implantes cirúrgicos na medicina. Entretanto, para muitas aplicações, a superfície dessas ligas não tem propriedades tribológicas adequadas [2].

Em diferentes contribuições, já se demonstrou que o tratamento de nitretação pode melhorar a dureza superficial e/ou propriedades tribológicas [2-4]. No presente trabalho estuda-se a formação de uma camada de nitretos e carbonitretos através de um tratamento de carbonitretação iônica. Para tal, utilizou-se uma câmara de nitretação por plasma com catodo oco de grafite e, como gás de trabalho, o nitrogênio. Muitos trabalhos usam o gás  $\text{CH}_4$  para fazer carbonitretação por plasma [5,6], onde ocorre a dissociação dessa molécula liberando carbono (C) e  $\text{H}_2$  para a atmosfera do plasma. Entretanto, o hidrogênio, quando aprisionado na microestrutura do Ti, torna este metal muito frágil. Para evitar a presença do hidrogênio na atmosfera nitretante, usou-se neste trabalho, um alvo de grafite do qual se produz pulverização de átomos de carbono por descarga de catodo oco, não sendo mais necessário o uso de  $\text{CH}_4$ , evitando assim uma possível contaminação das amostras de Ti com átomos de nitrogênio.

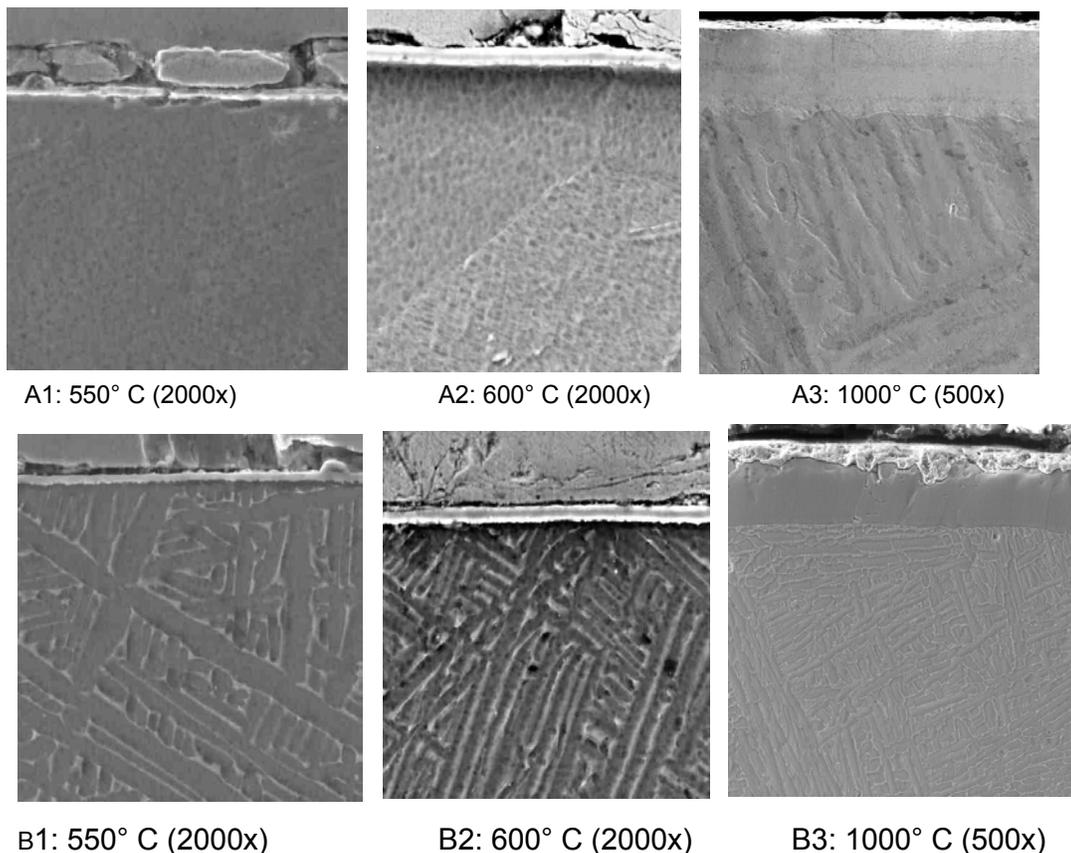
## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de Ti e Ti-6Al-4V foram cortadas com disco diamantado, lixadas em lixas grana 100, 240, 400 e 600, polidas em alumina  $1,0 \mu\text{m}$  e lavadas em percloroetileno sob ultrassom. Foram estudadas três diferentes condições de temperatura ( $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ ) e tempo de tratamento de 3,5 horas para as temperaturas mais baixas e de 40 minutos na nitretação a  $1000^\circ\text{C}$ . As amostras carbonitretadas foram caracterizadas por medidas de microdureza Vickers, difratometria de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Juntamente com as amostras, foram embutidas no baquelite pequenas chapas de aço inoxidável (fixadas na amostra) e granalhas de aço para se evitar o abaulamento nas bordas durante o polimento, obtendo assim uma superfície plana. Após ser embutida em baquelite, cada amostra foi lixada (lixas gran. 100, 240, 400 e 600) e polida com alumina  $1 \mu\text{m}$ . Em seguida foi feito um ataque com reagente composto pela mistura de 5%  $\text{HNO}_3$ , 5%  $\text{HF}$  e água [1] durante 6 segundos,

A geração de C(g) é feita por descarga elétrica em  $\text{N}_2$ , formando um plasma tipo catodo oco em alvo de grafite, onde ocorre a pulverização do carbono pelo bombardeamento de íons de nitrogênio. A atmosfera do plasma fica assim formada por uma mistura de  $\text{N}_2$  e C(g).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 apresentam-se as micrografias de amostras de Ti e Ti6Al4V carbonitretadas nas temperaturas de 550°C, 600°C e 1000 °C. Observa-se que há formação de camadas de compostos em todas as amostras. As camadas crescem com a temperatura de nitretação, mesmo quando este tem um pequeno aumento de 550 para 600 °C. Nas amostras nitretadas a 1000°C observa-se que há a formação de duas camadas metalograficamente distintas, uma mais superficial (fina) e outra mais interna (espessa).



**Figura 1.** Micrografias de amostras de Ti (A1, A2, A3) e Ti6Al4V (B1, B2, B3) carbonitretadas por plasma em atmosfera de  $N_2+C(g)$ , em diferentes temperaturas e tempos de tratamento de 3,5h e 0,7h para os conjuntos de amostras [A3, B3] e [A1, A2, B1, B2] respectivamente. (MEV).

Na Tabela 1 apresentam-se os valores de espessura das camadas de compostos com os respectivos parâmetros de carbonitretação das amostras. Observa-se que há um grande aumento na espessura das camadas quando a temperatura de tratamento de carbonitretação é de 1000 °C. O Ti puro e a liga Ti-6Al-4V sofrem mudança de fase cristalina, de hc para ccc em 882°C e 970 °C respectivamente. Abaixo de 882°C, o metal Ti apresenta-se sob a forma alotrópica hc ( $\alpha$ -Ti), na qual os átomos intersticiais (por exemplo o nitrogênio)

tem baixa difusividade devido à barreira de potencial elevada entre os sítios intersticiais da rede cristalina [8]. Acima de 882°C o Ti apresenta-se na estrutura ccc( $\beta$ -Ti), na qual a difusividade do nitrogênio é da ordem de  $10^2$  vezes maior, como pode ser verificado através das equações 1 e 2 [8,9]. Isso explica a formação de camadas de carbonitreto muito espessas quando o tratamento é feito em 1000 °C.

$$D = 2,07 \times 10^{-3} e^{-41700/RT} \quad \alpha\text{-Ti (hc)} \quad (1)$$

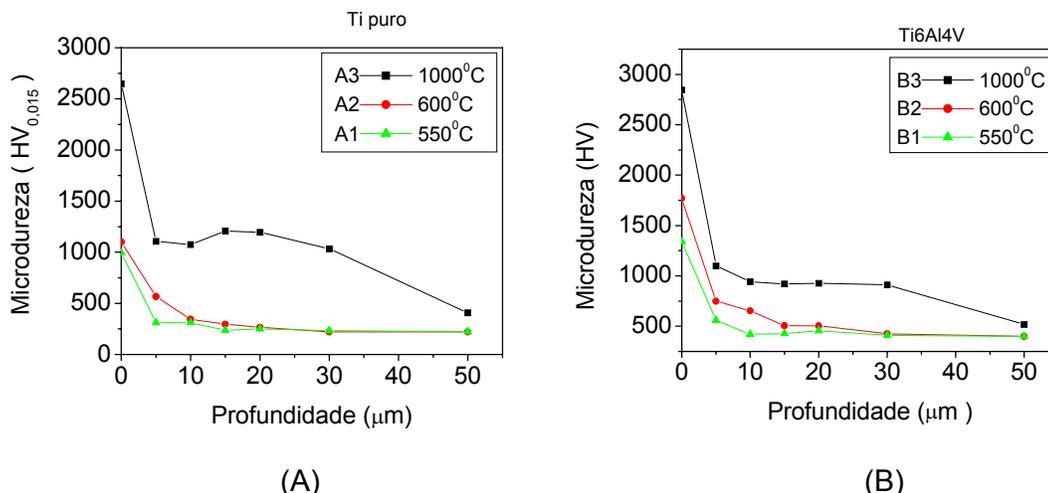
$$D = 0,747 e^{-35300/RT} \quad \beta\text{-Ti (ccc)} \quad (2)$$

Nas amostras carbonitretadas a 1000 °C, a espessura de camada de compostos no Ti puro é consideravelmente maior (~50%) que aquela da liga Ti6Al4V. Um dos fatores que pode contribuir para esse maior crescimento da camada é a menor temperatura de transformação de fase hc para ccc do Ti puro.

**Tabela 1.** Espessura das amostras carbonitretadas em diferentes temperaturas e tempo de tratamento.

Amostra	Material	Carbonitreção		Espessura da camada de compostos ( $\mu\text{m}$ )
		Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (h)	
A1	Ti	550	3,5	1,4
A2	Ti	600	3,5	2,3
A3	Ti	1000	0,7	36,0
B1	Ti6Al4V	550	3,5	1,0
B2	Ti6Al4V	600	3,5	2,0
B3	Ti6Al4V	1000	0,7	19,0

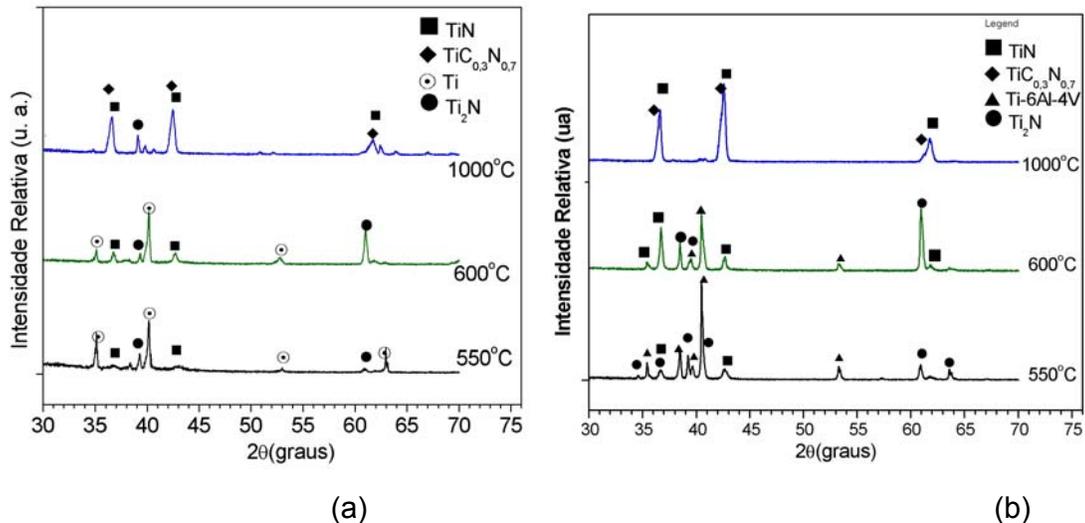
Na Figura 2 apresentam-se os perfis de microdureza das amostras descritas na Tabela 1, cujas micrografias são mostradas na Figura 1. Observa-se que, na superfície, obtém-se medidas da ordem de 2500HV para amostras de Ti e Ti6Al4V carbonitretadas a 1000 °C, que corresponde à microdureza da fase TiN. Também observa-se um patamar da ordem de 1000HV que corresponde ao valor de microdureza da fase  $\text{Ti}_2\text{N}$ . Nas amostras tratadas em temperaturas mais baixas o valor da microdureza na superfície foi da ordem de 1000HV e cai mais rapidamente para o valor de dureza do substrato, devido à menor espessura de camada conforme verificado nas micrografias da Figura 1.



**Figura 2.** Perfis de microdureza de amostras de Ti (A) e Ti6Al4V (B) carbonitretadas por plasma em atmosfera de  $N_2+C(g)$ , em diferentes temperaturas e tempos de tratamento de 3,5h e 0,7h para os conjuntos de amostras [A3, B3] e [A1 A2 B1 B2] respectivamente.

Na Figura 3 apresentam-se os difratogramas de raios x das amostras tratadas nas condições descritas acima. Nas amostras tratadas a 1000 °C, observa-se somente picos de TiN e traços do carbonitreto  $TiC_{0,3}N_{0,7}$ , indicando que a camada de TiN é espessa o suficiente para refletir toda a radiação (raios x) incidente. Nas amostras tratadas em temperatura mais baixa (550 e 600 °C) observa-se a formação das fases TiN e  $Ti_2N$  além de picos do próprio substrato, que aparecem devido à pequena espessura das camadas de compostos. Os resultados de difratometria de raios x indicam que os nitretos TiN e  $Ti_2N$  se formam em camadas, sendo que o primeiro (TiN) é o mais externo pois apresenta picos de maior intensidade. Esse resultado está de acordo com as medidas de microdureza que apresentam valores característicos do TiN na região mais superficial da amostra.

É importante salientar que não aparece nenhum traço de óxido nos difratogramas de raios x das amostras tratadas. Isso indica que os átomos de carbono estão atuando de forma eficiente como redutores durante o processo de carbonitretação. Esse resultado é muito importante pois é fundamental a eliminação de óxidos do meio, na ordem de ppm, para possibilitar a nitretação do titânio (e suas ligas). Embora o tratamento a plasma seja feito em ambiente previamente evacuado até pressões da ordem de  $10^{-2}$  torr, o próprio gás residual da câmara de descargas é suficiente para oxidar a superfície da peça e comprometer o processo.



**Figura 3.** Difratogramas de raios x de amostras de Ti (a) e Ti6Al4V (b) carbonitretadas por plasma em atmosfera de  $N_2+C(g)$ , em diferentes temperaturas. Observa-se a formação de fases de nitretos e traços de carbonitretos de titânio.

## CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas a partir deste estudo são:

- A carbonitreção por plasma é um método eficiente e viável para o endurecimento superficial de Ti e Ti6Al4V.
- Na carbonitreção por plasma, a difusividade do nitrogênio no titânio é maior que no Ti-6Al-4V.
- As amostras de Ti e Ti6Al4V apresentam a formação tanto da fase TiN como da fase  $Ti_2N$  no tratamento de carbonitreção por plasma em atmosfera de  $N_2/C(g)$ .
- A microdureza do Ti e Ti6Al4V carbonitretado pode atingir valores da ordem de 2500HV na superfície e decresce gradativamente até o valor do substrato (450HV).
- Não foi observado nenhum pico de óxido nos difratogramas de raio-X, o que evidencia a importante função do carbono como redutor de óxidos durante o processo de carbonitreção por plasma.

## Agradecimentos

UDESC/Joinville  
EMBRACO

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Desining with Titanium ., **Proceedings of International Conference**, ISBN 0 904357 899, – Bristol University, England – July 1986
- [2] F. Berberich, W. Matz, U. Kreissig, E. Richter, N. Schell, W. Möller, Structural Characterisation of Hardening of Ti-Al-V Alloys After Nitritation by Plasma Immersion Ion Implantation, **Applied Surface Science**, (179, 2001) 13-19.

- [3] I.C. Clarke, H.A. McKellop, P. McGuire, R. Okuda, A. Sarmiento, **Titanium in Surgical Implants**, ASTM STP 766, 1983.
- [4] K.C. Chen, G.J. Jaung, D.c. Diode Ion Nitriding Behavior of Titanium and Ti-6Al-4V, **Thin Solids Films** 303, 1997, 226-231.
- [5] B. Edenhofer\_, W. Grafen, J. Muller-Ziller Plasma-carburising \_ a surface heat treatment process for the new century, **Surface and Coatings Technology**, 142-144, (2001) 225-234
- [6] G.Li \*, L.F.Xia; Structural characterization of TiC films prepared by plasma based ion x implantation, **Thin Solid Films** 396 (2001) 16–22.
- [7] Leslie W. C. - **The Physical Metallurgy of steels**, McGraw-Hill, Book Company, p. , 68-104, 1981.
- [8] Metin E., Inal O. T. - **Conference Proceedings, ASM International**, Cleveland, Ohio, Usa 15-17 september 1986.
- [9] Wood F. W. and Paasche O. G. - **Thin Solid Films** 40, p. 131-137, 1977.

# CARBONITRIDING OF TI AND Ti-6AL-4V SURFACE BY PLASMA TREATMENT

*Luís C. Fontana  
Thomas R. Rosa  
Needir J. Comunello*

## **Abstract**

The Ion Nitriding is a promising way to increase the wear resistance of Ti and Ti6Al4V alloy. Depending on the temperature, the carbon and the nitrogen can diffuse from surface to bulk of Ti and alloys to form TiN, Ti<sub>2</sub>N or Ti-C-N layers. Samples of Ti and Ti6Al4V were carbonitriding in N<sub>2</sub>-C(g) plasma at temperatures between 500°C to 1000 °C. The carbon gaseous C(g) was generated by a graphite hollow cathode, where occur sputtering of carbon atoms, during the ion nitriding processes. The results showed that N<sub>2</sub>/C(g) atmosphere is appropriate to carbonitriding of Ti and Ti6Al4V. The XRD analyse showed TiN, Ti<sub>2</sub>N and TiC<sub>0,3</sub>N<sub>0,7</sub> (vestige) phases formation. Depending on the temperature, the thickness of the layer is between 2,0 µm and 35,0 µm.

**Key-words:** Carbonitriding, Plasma, Titanium, TiAlN