

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

WAGNER FERREIRA DIAS

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE LIGAS Ti-Zr-Si-B TRATADAS
TERMICAMENTE**

Poços de Caldas/MG

2021

WAGNER FERREIRA DIAS

NITRETAÇÃO A PLASMA DE LIGAS Ti-Zr-Si-B TRATADAS TERMICAMENTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Erika Coaglia Trindade Ramos.

Poços de Caldas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Dias, Wagner Ferreira.
D541n Nitretação a plasma de ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente /
Wagner Ferreira Dias. – Poços de Caldas/MG, 2021.
68 f. –

Orientador(a): Erika Coaglia Trindade Ramos.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.
Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Zircônio. 3. Silício. 4. Boro. 5. Biomateriais.
I. Ramos, Erika Coaglia Trindade. II. Título.

CDD – 620.11

NITRETAÇÃO A PLASMA DE LIGAS Ti-Zr-Si-B TRATADAS TERMICAMENTE

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 19 de abril de 2021.

Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Renato Chaves Souza
Instituição: Instituto Federal de São Paulo



Documento assinado eletronicamente por **Erika Coaglia Trindade Ramos, Professor do Magistério Superior**, em 26/04/2021, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Neide Aparecida Mariano, Professor do Magistério Superior, em 27/04/2021, às 16:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RENATO CHAVES SOUZA, Usuário Externo**, em 27/04/2021, às 20:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0495193** e o código CRC **4327A75F**.

Dedico este trabalho à minha esposa e meus filhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por ter me dado saúde, força e pessoas boas ao meu redor para enfrentar este caminho.

À minha esposa por todo apoio, incentivo, suporte, carinho e paciência, fundamental para que eu conseguisse chegar até aqui, sem ela talvez nunca tivesse entrado em uma Universidade.

A minha filha Tiffany e meus dois filhos Davi e Arthur, por serem anjos na minha vida e encherem meu coração de amor.

À minha orientadora Prof^a. Erika Coaglia Trindade Ramos, mais que uma orientadora, uma grande amiga, ótima professora, pesquisadora e pessoa, agradeço pelos conhecimentos transmitidos, pelos conselhos e paciência foram essenciais para a conclusão deste trabalho, adorei a parceria que espero continuar.

À ciência, por ter me proporcionado amadurecimento, conhecimentos que eu jamais imaginaria e amizades que nunca esquecerei.

À Prof. Alfeu Saraiva Ramos, pelos ensinamentos em toda a jornada, mas principalmente como orientador no estágio docente do programa, onde me incentivou e apoio em todos os momentos durante as aulas ministradas por mim.

Aos meus grandes amigos conquistados na UNIFAL, por iluminarem a jornada e tornarem todo um processo uma experiência muito mais leve.

Aos professores do PPGCEM, por estarem sempre à disposição.

Ao laboratório de Ciências e Engenharia de Materiais, no *campus* de Poços de Caldas, da Universidade Federal de Alfenas.

À empresa Isoflama Ind. e Com de Equipamentos Ltda, ao seu diretor técnico e comercial Sr. João Carmo Vendramim, ao seu Gerente de Fabrica Jorge e ao seu Técnico de laboratório Paulo pela ajuda nos Tratamento Superficial Termoquímico de Nitretação a Plasma em algumas amostras que foram tratadas nas temperaturas de 520°C e 540°C, onde verificou que as ligas de Titânio tratadas abaixo de 600°C não formaram camada.

Ao meu amigo Wagner Denilson que me ajudou na correção do meu texto, compartilhou software de análise de DRX, ajudou com dicas e orientações sem igual e no acesso ao laboratório do IF em São João da Boa Vista.

Ao meu amigo Lucas Moreira Ferreira que me ajudou nas análises das amostras como recebido e após nitretado a plasma via MEV, EDS e DRX no laboratório da USP em Lorena.

A Prof^a. Luciana Sgarbi Rossino da FATEC de Sorocaba que juntamente com sua aluna Larissa fizeram o Tratamento Superficial Termoquímico de Nitretação a Plasma nas minhas amostras.

A todos os técnicos de laboratório da UNIFAL, pela paciência e disposição em ajudar.

À CAPES, FAPEMIG, FAPESP E CNPq pelo aporte educacional e financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Para finalizar, agradeço por ter aprendido uma grande lição: os alicerces para o futuro da pesquisa, está na união e no respeito entre as pessoas.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi o tratamento superficial de nitretação a plasma de ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente. As ligas de Ti-Zr-Si-B, foram produzidas pelo processo de fusão a arco, seguido de etapa de caracterização estrutural foi realizada com o auxílio de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, EDS e DRX. Foram realizados ensaios de microdureza Vickers das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente a 1200°C por 16 h. Após as análises das ligas, foi realizado a nitretação a plasma nas ligas com a elevação da temperatura em 650°C, 700°C e 750°C, mantendo o tempo de nitretação 5h, a pressão (6,90 torr) e o gás de trabalho (80% vol N₂ e 20% vol H₂) constantes, foram utilizadas a fim de determinar as melhores condições para a formação da camada de nitreto. A microdureza Vickers das ligas nitretadas aumentou com a elevação da temperatura de nitretação a plasma e formou camada em todas as ligas. Entre as condições da nitretação a plasma das ligas estudadas a liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a plasma a 750°C apresentou o maior valor de microdureza de 1984 HV. Em todas as condições de nitretação foram encontrados na análise de DRX a formação dos compostos ϵ -Ti₂N e γ -TiN, confirmado pela coloração dourada da amostra.

Palavras-chave: ligas Ti-Zr-Si-B; nitretação a plasma; biomateriais.

ABSTRACT

The objective of this work was the surface treatment of plasma nitriding of heat treated Ti-Zr-Si-B alloys. The Ti-Zr-Si-B alloys were produced by the arc melting process, followed by a structural characterization step, carried out with the aid of optical microscopy, scanning electron microscopy, EDS and DRX techniques. Vickers microhardness tests of the Ti-Zr-Si-B alloys were heat treated at 1200°C for 16 h. After the analysis of the alloys, plasma nitriding was carried out in the alloys with an increase in temperature of 650°C, 700°C and 750°C, maintaining the nitriding time 5h, the pressure (6.90 torr) and the gas constant (80% vol N₂ and 20% vol H₂) were used in order to determine the best conditions for the formation of the nitride layer. The Vickers microhardness of the nitrided alloys increased with increasing plasma nitriding temperature and formed a layer in all alloys. Among the plasma nitriding conditions of the studied alloys, the Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) alloy plasma nitrided at 750°C presented the highest microhardness value of 1984 HV. In all nitriding conditions, the formation of ϵ -Ti₂N and γ -TiN compounds was found in the XRD analysis, confirmed by the golden color of the sample.

Keywords: Ti-Zr-Si-B alloys; plasma nitriding; biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do Ti-N (% atômica)	23
Figura 2 - Representação esquemática da cinética de formação e crescimento da camada superficial durante a nitretação do titânio	24
Figura 3 - Formação da estrutura Widmanstätten	26
Figura 4 - Características corrente/voltagem de uma descarga em um gás a baixa pressão.....	29
Figura 5 - Variação da espessura da camada do composto versus (a) tempo e (b) temperatura de processo.....	33
Figura 6 – Fluxograma das etapas realizadas para elaboração da parte experimental do trabalho	34
Figura 7- Forno de fusão a arco	35
Figura 8- Lingotes das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B(%-at.) produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico a 1200°C por 16h	36
Figura 9 - Sistema de nitretação a plasma utilizado nesse trabalho	38
Figura 10 – Tratamento de nitretação a plasma: (a) Posição das amostras no reator, (b) pré tratamento (Sputtering) e (c) nitretação	39
Figura 11 - Amostras nitretadas	39
Figura 12 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida) obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.	41
Figura 13 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebido)	42
Figura 14 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 650°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	43
Figura 15 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 700°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	43
Figura 16 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 750°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	44
Figura 17 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 650°C (Amostra 1.3).....	44

Figura 18 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 700°C (Amostra 1.1).....	45
Figura 19 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 750°C (Amostra 1.2).....	45
Figura 20 – Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B como recebida versus nitretadas.....	48
Figura 21 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida) obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe	48
Figura 22 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.) tratadas termicamente a 1200°C por 16 horas (como recebida).....	49
Figura 23 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 650°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	50
Figura 24 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 700°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	50
Figura 25 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 750°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	51
Figura 26 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 650°C (Amostra 2.3).....	51
Figura 27 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 700°C (Amostra 2.1).....	52
Figura 28 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 750°C (Amostra 2.2).....	52
Figura 29 – Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B como recebida versus nitretadas.....	54
Figura 30 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida) obtida por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe	55
Figura 31 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 horas (como recebida).....	56
Figura 32 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 650°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	57
Figura 33 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 700°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	57

Figura 34 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 750°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.....	58
Figura 35 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 650°C (Amostra 3.3).....	58
Figura 36 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 700°C (Amostra 3.1).....	59
Figura 37 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 750°C (Amostra 3.2).....	59
Figura 38 – Microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B como recebido versus nitretadas.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do tratamento de nitretação a plasma das ligas Ti-Zr-Si-B...	40
Tabela 2 – Microanálise via EDS da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida).....	42
Tabela 3 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B(%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida).....	46
Tabela 4 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.	47
Tabela 5 – Microanálise via EDS da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida).....	49
Tabela 6 - Microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B(%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida).....	53
Tabela 7 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.	54
Tabela 8 – Microanálise via EDS da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h	56
Tabela 9 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida).....	60
Tabela 10 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.	61

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

°C - Graus Celsius
Å - Angstrom
Ti – Titânio
Zr – Zircônio
Si – Silício
B – Boro
N - Nitrogênio
cm² - Centímetro quadrado
d - Distância interplanar
DRX - Difração de raios X
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva
EEL - Escola de Engenharia de Lorena
g - Gramas
h - Altura
ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
ICT - Instituto de Ciência e Tecnologia
kgf - Quilograma-força
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
min - Minutos
mm - Milímetros
mol - Molar
TT - Tratamento Térmico
α - Alfa
θ - Theta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	MATERIAIS METÁLICOS USADOS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS	19
2.2	TITÂNIO	21
2.3	INFORMAÇÕES SOBRE LIGAS Ti-Si-B	21
2.4	DIAGRAMA DE FASES TITÂNIO-NITROGÊNIO	22
2.4.1	Transformações de fases	23
2.5	TRATAMENTO SUPERFICIAIS TERMOQUÍMICOS	24
2.6	MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL A PLASMA	27
2.7	PULVERIZAÇÃO E DECAPAGEM A PLASMA	29
2.8	NITRETAÇÃO	30
2.8.1	Nitretação Líquida ou em banho de sal fundido	30
2.8.2	Nitretação a gasosa	31
2.8.3	Nitretação a plasma do Titânio e suas ligas	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIGAS Ti-Zr-Si-B PRODUZIDAS PELO PROCESSO DE FUSÃO A ARCO E TRATADAS TERMICAMENTE	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	36
3.3	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS	37
3.4	NITRETAÇÃO A PLASMA	38
3.5	PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO A PLASMA	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.)	41
4.1.1	Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.)	41
4.1.2	Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C	43
4.1.3	Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B(%-at.) como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.)	48
4.2.1	Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.)	48
4.2.2	Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C	50
4.2.3	Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.) como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C	53

4.3	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.).....	55
4.3.1	Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.).....	55
4.3.2	Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.....	57
4.3.3	Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.....	60
5	CONCLUSÃO.....	63
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas são materiais de grande interesse para aplicações químicas, petroquímicas, aeroespacial, indústria naval, indústria nuclear, indústria bélica, indústria de consumo e em aplicações biomédicas. Apresenta propriedades interessantes como baixa densidade, boa resistência mecânica a tração, excelente resistência a corrosão garantida pela formação de uma camada passiva de óxido de titânio (TiO_2), ponto de fusão elevado 1724°C , baixa condutividade térmica e elétrica. Por não ser um material tóxico, apresenta excelente biocompatibilidade, ou seja, neste tipo de aplicação apresenta melhor osteointegração, sendo utilizado na confecção de biomateriais (BARBOSA, 2014; NUNES, 2011).

O uso das ligas de titânio como biomateriais tem aumentado, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade superior e elevada resistência à corrosão quando comparado com os aços inoxidáveis e ligas a base de cobalto. Estes atrativos levaram a introdução de titânio comercialmente puro e ligas $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V), bem como o desenvolvimento mais recente de ligas β metaestáveis para aplicações biomédicas (DAVIS, 2003).

O módulo de elasticidade do titânio e suas ligas é aproximadamente metade do módulo do aço inoxidável e ligas de cobalto. Comparado com aços inoxidáveis e ligas de cromo-cobalto, o titânio é superior em termos de resistência específica (resistência/densidade), porém é inferior em propriedades tribológicas. As características de biocompatibilidade de uma liga estão principalmente relacionadas com sua resistência à corrosão e a toxicidade dos elementos ligantes, das fases da estrutura e de seus produtos de corrosão (GUASTALDI, 2003; WILLIAMS, 1973).

Ao contrário dos aços inoxidáveis e das ligas de cobalto, as ligas de titânio podem apresentar boas características de osteointegração. (ALBREKTSSON et al., 1981). A adição de elementos ligantes pode contribuir para acelerar o crescimento de tecidos e o processo de osteointegração. Dentre as novas ligas de titânio do tipo Beta que contém a adição de Nb, Ta e/ou Zr, se destaca a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr que apresenta baixo valor de módulo elástico (~ 55 GPa). Vários estudos envolvendo ligas de titânio contendo adição de Nb, Ta e/ou Zr têm sido realizados e confirmaram as boas características de biocompatibilidade a estes materiais.

Para algumas aplicações biomédicas, ligas de TiZr têm sido também preparadas (WEN; YAMADA; HODGSON, 2006).

Até o momento, a liga Ti-6Al-4V é vastamente utilizada para a confecção de dispositivos biomédicos. Deve ser ressaltado que esta liga foi inicialmente desenvolvida para uso em diferentes indústrias: aeronáutica, marinha, indústria química e aeroespacial. No entanto, na indústria biomédica, os elementos ligantes (Al e V) majoritários podem contribuir para a ocorrência de reações adversas e prejudiciais, que se estende de doenças degenerativas até disfunções carcinogênicas (SONG et al., 1999).

Vários trabalhos indicaram que íons metálicos como Al, Ni, Fe, V, Cr e Co podem ser liberados quando implantados e gerar efeitos biológicos adversos ou ocasionar reações alérgicas que contribuem para um estado inflamatório no local implantado, e toxicidade sistêmica. O acúmulo de vanádio no organismo resulta, principalmente, na irritação do sistema respiratório. A absorção de alumínio pelo organismo está associada a distúrbios neurológicos, incluindo mal de Alzheimer e deficiência fosfórica no sangue e no osso devido à combinação de íons de alumínio e fósforo (LONG; RACK, 1998).

As ligas Ti-Si apresentam potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas devido às suas propriedades mecânicas e químicas tais como resistência mecânica e à oxidação. Estudos recentes revelaram sobre a possibilidade de uso destes materiais para a fabricação de implantes ortopédicos. Entretanto, as fases intermediárias do sistema Ti-Si apresentam características frágeis (GU et al., 2004).

Os compostos TiB e TiB₂ apresentam elevados valores de dureza e condutibilidade elétrica, boa resistência a choques térmicos, elevado ponto de fusão, resistência aos ataques químicos (MA et al., 2003). Estudos indicaram que o silício e o boro apresentaram boas características de biocompatibilidade (OKIGAMI; 2003).

Em busca de um aumento da resistência ao desgaste, possibilitando o desenvolvimento de novas ligas de titânio para a fabricação de dispositivos biomédicos articulares implantáveis com superiores características de biocompatibilidade e resistência mecânica, a caracterização estrutural e avaliação do tratamento termoquímico superficial de nitretação a plasma de ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente baseadas no composto Ti₆Si₂B que apresenta potencial para uso em componentes articulares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS METÁLICOS USADOS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS

Vários dispositivos ortopédicos são feitos a partir de materiais metálicos com a finalidade de serem implantados no corpo humano, dentre os quais se destacam os aços inoxidáveis dos tipos 304, 316L e F-138, as ligas Co-Cr-Mo e o titânio e suas ligas (WEN; YAMADA; HODGSON, 2006; WISE, 1995).

Implantes metálicos tradicionais, baseados em aço inoxidável, apresentam altos valores de massa específica e contêm elementos ligantes que podem contribuir para a ocorrência de reações adversas como inflamações (LONG; RACK, 1998). A liberação de íons metálicos como Al, Ni, Fe, V, Cr e Co pode gerar efeitos biológicos adversos ou ocasionar reações alérgicas (KAWAHARA, 1983).

As ligas de titânio mais usadas são compostas por 90%Ti-6%Al-4%V ou 92,5%Ti-5%Al-2,5%Fe (% em peso) (COHEN, 1983). Entretanto, deve ser destacado que o uso da liga Ti-6Al-4V em placas e parafusos de osteosíntese pode ficar limitada diante da baixa resistência ao desgaste mediante movimento recíproco de curto alcance e com alta frequência que ocorre entre o parafuso e a placa (LONG; RACK, 1998). Além disso, os elementos ligantes (Al e V) podem contribuir para a ocorrência de reações adversas e prejudiciais como problemas respiratórios e neurológicos (NIINOMI, 2003).

Contudo, os componentes metálicos dos implantes que atuam em região de atrito, sob carregamento e em meio corrosivo, tendem a sofrer um desgaste acelerado por corrosão. A liberação destes detritos pode acelerar o processo de desgaste e a ocorrência de reações inflamatórias e alérgicas, até a perda do implante (HENCH; ETHRIDGE, 1982). Vários estudos têm indicado que as novas ligas de titânio contendo adição de Nb, Ta e/ou Zr apresentam superiores características de compatibilidade (ALBREKTSSON, 1990; ALBREKTSSON; HANSSON; IVARSSON, 1985; JOHARISSON; HARISSON; LINDER, 1989; WEN; YAMADA; HODGSON, 2006). Ligas de Ti-35Nb (% em peso) apresentaram boa biocompatibilidade assim como dureza Vickers em torno de 190 HV (ALEIXO, 2006), enquanto que as ligas Ti-5Mo e Ti-7,5Mo, apresentaram, respectivamente, dureza Vickers de $293 \pm 10,5$ e 304 ± 6 HV (CARDOSO, 2006) e as ligas de Ti-6Al-4V apresentaram dureza Vickers

em torno de 340,51HV sem tratamento térmico e próximos de 369,08 HV e 351,94 HV em ligas com tratamento térmico endurecedor (ROCHA, 2006).

Contudo, materiais que apresentam estruturas formadas por soluções sólidas substitucionais (como é o caso das ligas de titânio) apresentam baixa resistência ao desgaste e não são adequados para o desenvolvimento de componentes que atuam sob carregamento intenso, em meio orgânico. Para estas aplicações, as ligas de Co-Cr-Mo são aquelas que apresentam maiores valores de resistência ao desgaste e possibilitam maiores tempos de vida útil. Deve ser ressaltado que ligas Co-Cr-Mo apresentam estruturas formadas por um metal em equilíbrio com fases intermetálicas, as quais são responsáveis pela dureza e resistência à corrosão do dispositivo. Todavia, ocorre à liberação progressiva de íons metálicos a partir de “debris” provenientes do processo de atrito e desgaste (além daqueles íons liberados da área superficial do componente), os quais contribuem para acelerar possíveis reações adversas e a perda do implante. Além disso, uma toxicidade sistêmica pode acontecer e conduzir a formação de carcinomas (CLARKE, 2003).

No caso de implantes permanentes (como, por exemplo, próteses de quadril), o tempo de uso do dispositivo fica limitado pelo desgaste prematuro dos componentes acetabular e femoral ou soltura da haste (HOMSY, 1973).

Deve ser ressaltada a necessidade de elaboração de criação de protocolos nacionais para viabilizar o rastreamento de informações e controle da qualidade destes dispositivos biomédicos implantáveis. Todavia, existe a necessidade do desenvolvimento de novos materiais, mais toleráveis, que possam atender aos requisitos de resistência e biocompatibilidade. No que se refere ao processo de osteointegração, as ligas de titânio apresentam superior capacidade de contribuir para o crescimento tecidual do que as ligas baseadas em ferro e cobalto. Estudos recentes revelaram que o uso de revestimentos de TiO_2 e Ti_5Si_3 , em substrato de titânio e suas ligas, possibilitou a formação de uma densa camada amorfa entre o titânio implantado e o tecido ósseo (KITSUG et al., 1996).

Ligas Ti-Si apresentam potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas devido as suas propriedades mecânicas e químicas tais como resistência mecânica e à oxidação. Estudos indicam que estes materiais apresentam potencial para uso em implantes. Sendo assim, a fase Ti_5Si_3 apresenta características de fragilidade acentuada. Os compostos TiB e TiB_2 apresentam elevados valores de

dureza e condutibilidade elétrica, boa resistência a choques térmicos, elevado ponto de fusão e resistência aos ataques químicos (MA et al., 2003).

Em trabalho recente, foi relatado que a liga $Ti_{85}Si_{10}B_5$ composta pelas fases $Ti+Ti_6Si_2B$ indicou boas características de osteointegração (GU et al., 2004; KATO et al, 2009).

2.2 TITÂNIO

O titânio é um elemento de baixa densidade (aproximadamente 60% da densidade do ferro e a metade da densidade do cobalto) que pode ser melhorado em termos de resistência mecânica através da adição de elementos de liga ou processos de conformação. Titânio puro sofre uma transformação alotrópica em aproximadamente $885^{\circ}C$, mudando a sua estrutura cristalina de hexagonal compacta (fase α) para cúbica de corpo centrado (fase β). (DAVIES, 2003).

Baseado em sua microestrutura depois do processamento, as ligas de titânio são categorizadas em quatro classes: ligas α , quase- α , β e $\alpha+\beta$. O módulo de elasticidade do titânio e suas ligas é aproximadamente metade do módulo do aço inoxidável e ligas de cobalto. Comparado com aços inoxidáveis e ligas de cromo-cobalto, o titânio é superior em termos de resistência específica (resistência/densidade), porém é inferior em propriedades tribológicas. O uso das ligas de titânio como biomateriais tem aumentado, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade superior e elevada resistência à corrosão quando comparado com os aços inoxidáveis e ligas a base de cobalto. Estes atrativos levaram a introdução de titânio comercialmente puro e ligas $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V, bem como o desenvolvimento mais recente de ligas β metaestáveis para aplicações biomédicas (DAVIES, 2003).

2.3 INFORMAÇÕES SOBRE LIGAS Ti-Si-B

Assim como no caso de outras ligas de titânio comercial, as ligas dos sistemas Me-Si-B (Me – Metal refratário) têm sido consideradas com potencial para fabricação de componentes estruturais usados em altas temperaturas. No caso dos sistemas Mo-Si-B e Nb-Si-B, ocorre a formação de uma fase ternária e pseudo-ternária com composições Mo_5SiB_2 e $Nb_5Si_{3-x}B_x$ ($x \leq 2$) respectivamente. (NUNES, et al., 2000).

Assim como no caso do sistema Ta-Si-B, a fase $Ta_5Si_{3-x}B_x$ ($x \leq 2$) também é estável em uma faixa de composição à 1900°C. De acordo com a seção isotérmica à 1400°C, a fase ternária Mo_5SiB_2 apresenta uma região de estabilidade limitada e próxima da composição 62,5Mo-12,5Si-25Mo (% atômica). (RAMOS; NUNES; COELHO, 2002), Zr-Si-B, V-Si-B e Ti-Si-B (RAMOS; NUNES; COELHO, 2002).

Recentemente, foi identificada a existência de um composto com composição próxima de Ti_6Si_2B , em ligas Ti-Si-B. Este composto existe em uma região estreita de estabilidade à 1250°C. Além disso, foi verificada a possibilidade de preparação de ligas bifásicas (Ti+ Ti_6Si_2B) e trifásicas (Ti+ Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3 e Ti+ Ti_6Si_2B +TiB) contendo matrizes metálicas ou intermetálicas (RAMOS et al., 2004; YANG; CHANG; TAN, 2005).

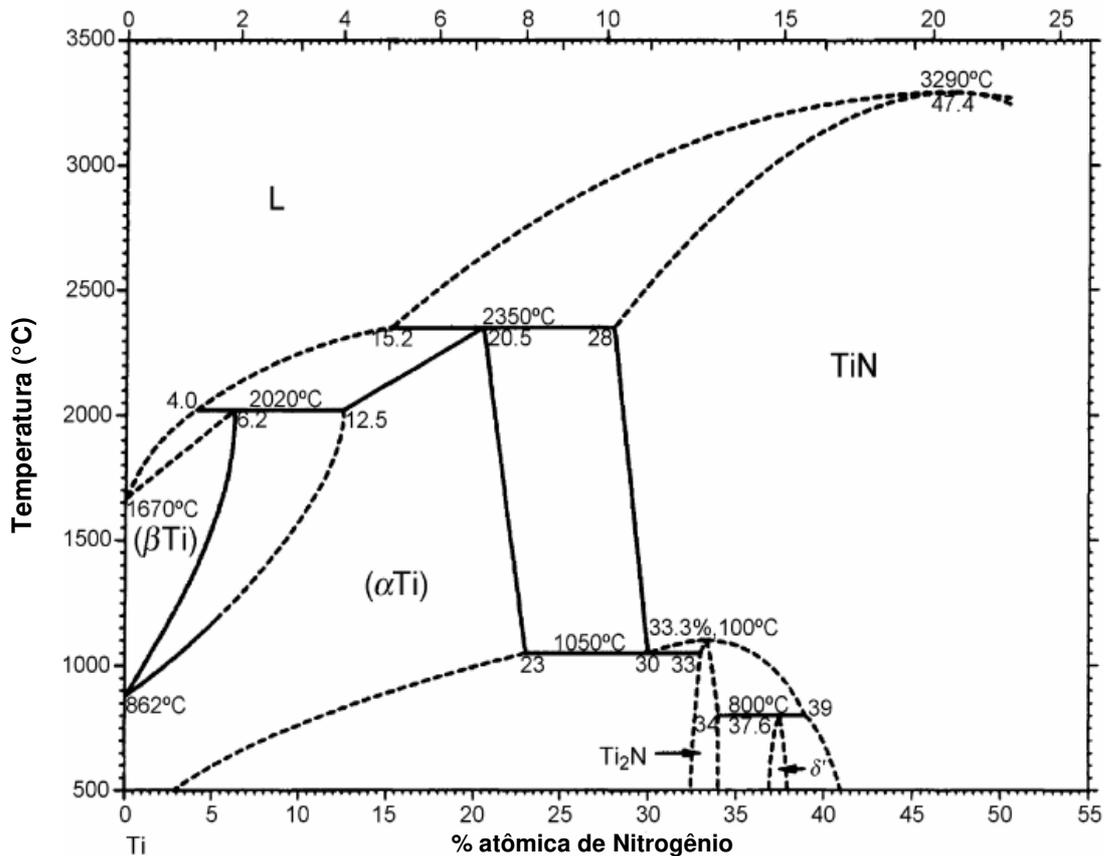
Estudos recentes indicaram que o silício pode resultar em alteração de DNA e o boro apresentou boas características de compatibilidade. Contudo, o silício pode se tornar compatível quando adicionado a outro componente (OKIGAMI, 2003). Em estudos realizados com cultura de células (fibroblastos), a liga $Ti_{85}Si_{10}B_5$ apresentou-se mais inerte em meios hidrossolúveis e lipossolúveis, quando comparado com o titânio. Estes experimentos de cultura de células revelaram a presença de um crescimento uniforme de fibroblastos, denotando a baixa toxicidade deste material. Em ensaios de hemocompatibilidade, amostras da liga $Ti_{85}Si_{10}B_5$ apresentaram uma variação entre 3.3 a 3.6 mil leucócitos/mm³, o que não significou leucopenia (diminuição de leucócitos), pois os valores ficaram dentro do limite de normalidade (“valor normal individual”) do doador da amostra sanguínea quando comparada com outras ligas metálicas denominadas como biomateriais: F-138, Co-Cr-Mo e Ti (PASCHOAL, 2003).

2.4 DIAGRAMA DE FASES TITÂNIO-NITROGÊNIO

No diagrama de fases do titânio-nitrogênio mostrado na Figura 1 apresenta as seguintes fases em condições de equilíbrio: a fase α com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) abaixo de 883°C para uma vasta gama de composições; a fase β com estrutura cúbica de corpo central (CCC) acima de 883°C para uma vasta gama de composições; a fase Ti_2N com estrutura tetragonal, também conhecida como fase ϵ ; e a fase TiN com estrutura cúbica de face centrada (CFC), também conhecida

como fase γ , ambas também para uma vasta gama de composições (MOLARIUS, 1985).

Figura 1 - Diagrama de fases do Ti-N (% atômica)



Fonte: Adaptado de (MURRAY, 1987)

2.4.1 Transformações de fases

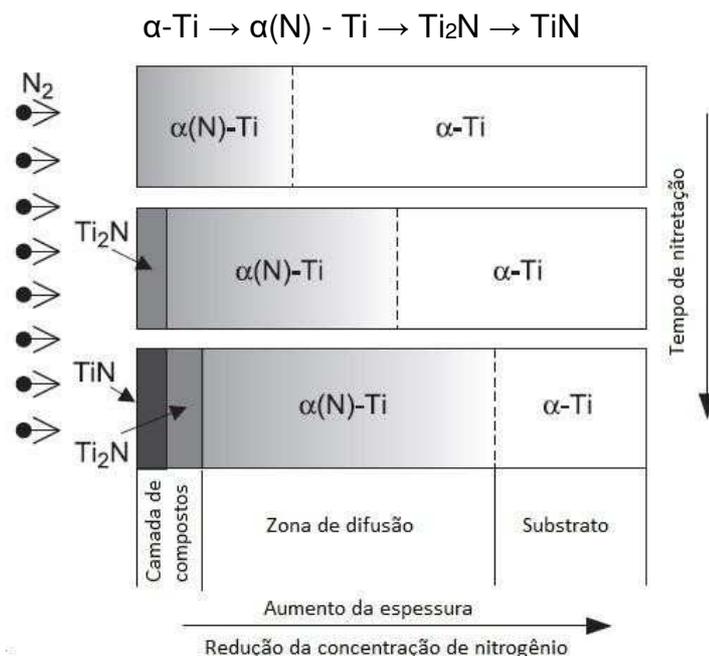
O diagrama de fases baseia-se em regras de reação de difusão e é aplicável para temperaturas de nitretação abaixo da transição β . Se o material de titânio está num ambiente contendo nitrogênio ativo a uma temperatura elevada, uma transferência de massa de nitrogênio a partir do meio para o sólido ocorre. O nitrogênio absorvido na superfície difunde para o titânio formando uma solução intersticial de nitrogênio na fase Ti- α (Figura 2) (ZHECHEVA et al., 2005).

A camada superficial formada é chamada de zona de difusão α -N. Este processo pode continuar enquanto a matriz de titânio α pode dissolver nitrogênio na interface entre a atmosfera de nitrogênio e o sólido (onde a concentração de nitrogênio é a mais elevada). Se a concentração de nitrogênio na interface gás/metal torna-se maior do que a fase α é capaz de manter em solução intersticial, a reação na interface

ocorre levando à formação de uma nova fase Ti_2N (Figura 2) (ZHECHEVA et al., 2005).

Com o aumento na concentração de nitrogênio na superfície da amostra, e, como resultado, a camada de nitreto total consiste de uma camada de composto (Ti_2N) na parte superior e uma zona de difusão por baixo. Quando a concentração de nitrogênio na interface gás/metál torna-se maior do que o aceitável em Ti_2N , há uma transformação de fase na superfície da amostra e o Ti_2N se transforma em TiN (Figura 2). As subcamadas, formadas pelos nitretos de titânio (TiN e Ti_2N), forma a camada de composto, enquanto que $\alpha-N$ representa a zona de difusão (ZHECHEVA et al., 2005).

Figura 2 - Representação esquemática da cinética de formação e crescimento da camada superficial durante a nitretação do titânio



Fonte: Adaptado de (ZHECHEVA et al., 2005)

2.5 TRATAMENTO SUPERFICIAIS TERMOQUÍMICOS

Em ambientes corrosivos ou oxidantes, o risco de um material metálico falhar prematuramente depende de variáveis como: tipo de microestrutura, estado de tensão e agressividade do meio. A relação entre os diferentes meios e os processos básicos que levam ao colapso envolve uma série de eventos que se iniciam com a ruptura da camada superficial passiva e a consequente exposição direta do metal ao meio. No que se refere às alterações na taxa de deformação em combinação com temperaturas

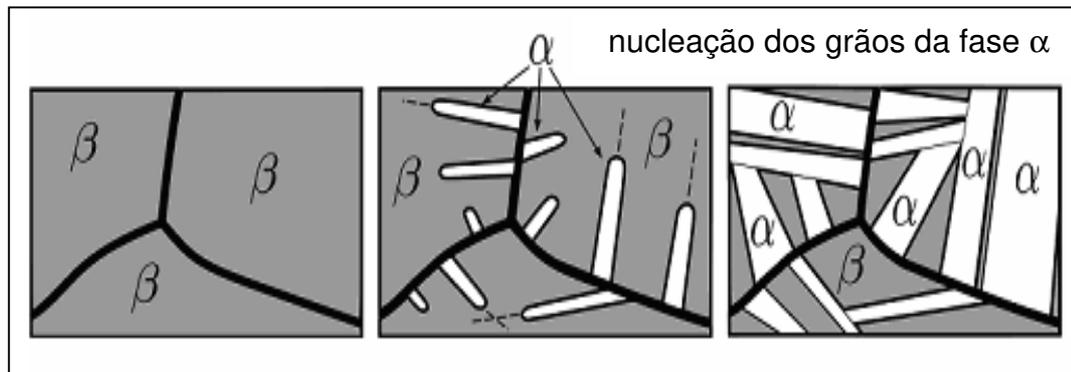
elevadas, os efeitos conduzem a mudanças importantes na população de discordâncias, nos processos de nucleação e propagação de trincas e nos modos de fratura (EVANS; WILSHIRE, 1985).

Portanto, camadas com propriedades adequadas, aderentes e uniformes sobre as superfícies dos vários metais são desejáveis. O objetivo abrange o aumento do desempenho mecânico, da resistência contra abrasão, da resistência à corrosão e do desempenho sob altas temperaturas destas superfícies (REIS, 2005).

As técnicas de proteção superficial no titânio e suas ligas podem ser divididas em três grupos principais: tratamento térmico, revestimentos e tratamentos termoquímicos (ZHECHEVA et al., 2005).

O objetivo principal dos tratamentos térmicos é mudar a microestrutura dos materiais sem mudar a composição química, através de diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. Um tratamento bastante conhecido é o que resulta na estrutura Widmanstätten ou estrutura basket weave. O processo tem início ao se resfriar uma liga de titânio a uma taxa suficientemente baixa, a partir do campo da fase β para dentro do campo $\alpha + \beta$. A fase α começa a nuclear preferencialmente nos contornos da fase β , formando uma camada mais ou menos continua ao longo desses contornos. À medida que o resfriamento continua, placas ou lamelas de fase α começam a crescer no interior dos grãos da fase β . Esse crescimento continua até uma colônia encontrar outras colônias de α , nucleadas em outros grãos de β com diferentes orientações. As lamelas da fase α estão separadas entre si pela matriz β retida e a microestrutura resultante é chamada lamelar. Com o aumento da taxa de resfriamento, as colônias tornam-se menores e as lamelas mais finas. As colônias nucleadas nos contornos de grão da fase β não conseguem preencher todo o grão e, por isso, começam a nuclear também no contorno de outras colônias (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003). A Figura 3 mostra o mecanismo de formação da estrutura Widmanstätten.

Figura 3 - Formação da estrutura Widmanstätten



Fonte: Adaptado de (BABU, 2008)

Titânio e suas ligas são tratados termicamente para adquirirem diferentes propriedades, como por exemplo, tenacidade à fratura, resistência à fadiga, aumento da resistência à tração, além de combinação ótima de ductilidade, trabalhabilidade e estabilidade estrutural (ZHECHEVA et al., 2005).

O melhoramento da resistência à corrosão em altas temperaturas e ao desgaste superficial de peças de titânio pode ser feito com a deposição de filmes finos. Estes revestimentos deveriam ter aderência suficiente para absorver completamente a mudança de condições a qual a peça está exposta em serviço. Devem também tolerar variações de tensão em qualquer parte da peça. O processo de revestimento não pode trazer prejuízos e nem introduzir falhas ou impurezas no substrato. Os revestimentos devem ser resistentes ao desgaste, barrar liberação de íons metálicos e, no caso dos biomateriais, apresentar baixa fricção com o líquido. Essas modificações superficiais podem ser feitas por vários processos como, precipitação química a vapor, revestimentos Sol-Gel, deposição química a vapor (CVD) ou deposição física a vapor (PVD). Os revestimentos feitos por PVD apresentam boa espessura, rugosidade, dureza, resistência mecânica e adesão. Nos processos PVD estão inclusos evaporação, pulverização, galvanização e implantação por íon. Nos métodos CVD, estão envolvidas reações de componentes voláteis na superfície para formar produtos sólidos. Revestimentos típicos deste processo são TiN, TiC e TiC_xN_{1-x} . A boa uniformidade do revestimento é uma vantagem do método CVD e as temperaturas de operação são mais baixas que as usadas no método PVD (BALAZIC et al., 2007).

O titânio e suas ligas respondem muito bem aos tratamentos termoquímicos, pois, reagem facilmente com a maioria dos elementos intersticiais, especialmente oxigênio; e numa ampla faixa de temperaturas podem reagir com a maioria dos elementos estáveis, gerando uma gama bastante grande de tratamentos superficiais. Hoje em dia, há um interesse crescente no desenvolvimento de métodos de tratamentos termoquímicos superficiais baseados em difusão e saturação superficial. Estes tratamentos podem melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão, diminuir o coeficiente de fricção e endurecer a superfície do material (BALAZIC et al., 2007).

Das várias técnicas de tratamento termoquímico, a difusão a plasma tem sido uma rota promissora. Neste método estão inclusos nitretação, carbonetação e carbonitretação a plasma. O principal mecanismo de reforço superficial destas técnicas é a formação de carbetos e nitretos devido à implantação de carbono e/ou nitrogênio. As partículas recém-formadas sobre a superfície são duras e estáveis a altas temperaturas quando comparadas com o substrato, e contribuem para melhorar a resistência ao desgaste e dureza superficial (KIM; PARK; WEY, 2003).

2.6 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL A PLASMA

Um plasma, considerado o quarto estado da matéria, é composto de átomos, íons, moléculas e radicais altamente excitados. A alta densidade de espécies ionizadas e excitadas no plasma pode mudar as propriedades superficiais de um material normalmente inerte, como as cerâmicas. Os processos de modificação superficial por plasma podem melhorar a resistência à adesão, propriedades superficiais e de revestimento, biocompatibilidade, entre outras (CHU et al., 2002).

A maioria das técnicas que utilizam o plasma trabalha com o chamado plasma frio, que apresenta apenas uma pequena fração de íons ionizados e o restante dos átomos permanece neutro. Um plasma frio é obtido em condições de baixa pressão e temperatura e é muito utilizado em modificação superficial, pois não causa danos a materiais termicamente sensíveis (KIZLING; JARAS, 1996; SCHÜTZE et al., 1998).

A engenharia do plasma é normalmente reproduzível, relativamente barata, aplicável para diferentes geometrias e materiais (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos) e pode ser ampliada para escala de produção industrial de forma relativamente fácil (CHU et al., 2002).

Das diferentes maneiras conhecidas de se fornecer energia a um plasma, a descarga elétrica é uma delas. Através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos, em meio gasoso, contidos em um recipiente fechado e a baixa pressão, obtém-se uma descarga elétrica gasosa (CHU et al., 2002).

Ao colidir com um átomo neutro, os elétrons energizados arrancam outro elétron deste átomo produzindo um íon positivo, desta forma em um plasma, elétron, átomos neutros e íons coexistem. O campo elétrico movimenta os elétrons que continuam a colidir, formando mais elétrons e espécies iônicas positivas. Os íons positivos, por sua vez, podem ser acelerados de tal forma até o cátodo a ponto de colidirem e gerarem elétrons secundários que também se movimentam no sistema, sendo que, todos estes fenômenos garantem a estabilidade do plasma. Nem sempre os elétrons têm energia o suficiente para ionizar uma partícula, assim, em muitos casos a colisão gera partículas excitadas ao invés de ionizadas. Estas partículas excitadas são responsáveis pelo aspecto brilhante da região luminescente, as quais emitem fótons de luz durante o relaxamento, caracterizando a luminescência típica dos processos a plasma (BOGAERTS et al., 2002).

Estabelecida a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos e a corrente coletada no cátodo, o tipo de descarga elétrica apresentará diferentes regimes de funcionamento. A classificação dos regimes da descarga é dada em função da relação corrente x tensão aplicada ao gás (Figura 4) (CHU et al., 2002).

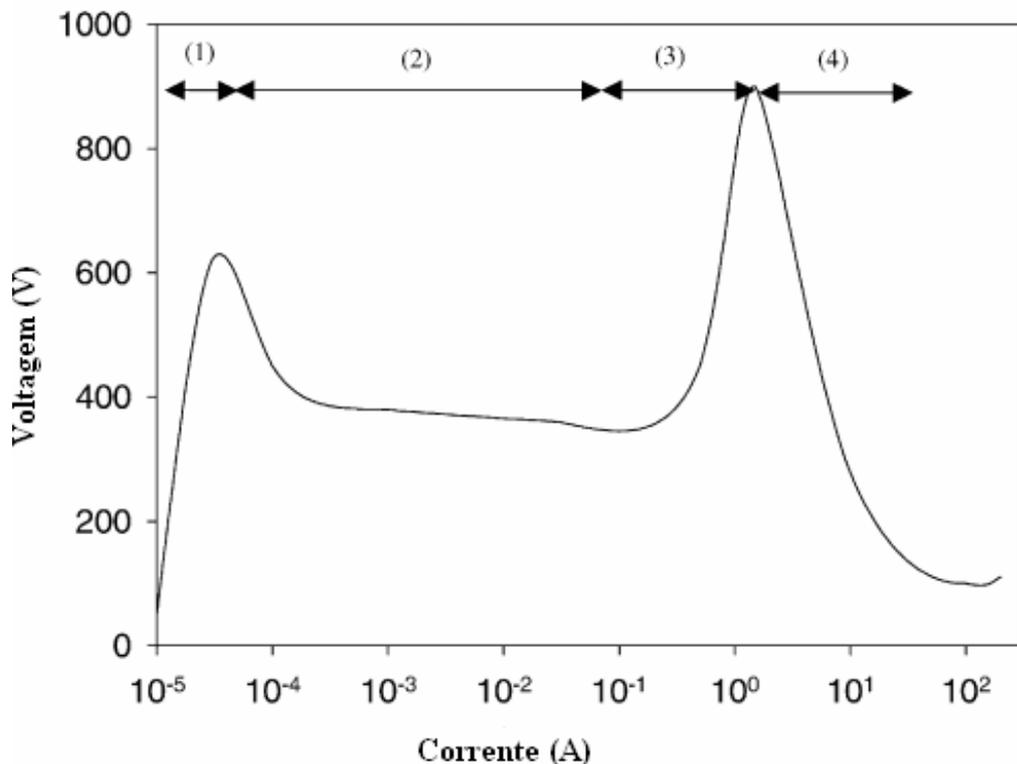
Este diagrama mostra quatro regiões: (1) descarga *Townsend* ou zona escura, (2) luminescência normal, (3) luminescência anormal e (4) descarga por arco, onde o plasma torna-se altamente condutivo. As regiões (2) e (3) tendem a diminuir com o aumento da pressão (CHU et al., 2002).

A zona escura é a região localizada antes da descarga elétrica luminescente, um mínimo aumento da tensão aumenta a corrente de forma linear, formada por correntes muito baixas, na maioria das vezes, não é aplicável ao processamento de materiais. A região de luminescência normal apresenta um aumento de corrente, sem variação da tensão aplicada. Neste tipo de descarga não ocorre o total envolvimento do cátodo pela descarga, apenas borda e defeitos do substrato são iluminados, o que acarreta em não uniformidade dos componentes tratados (CHU et al., 2002).

Na região luminescente anormal, a corrente é aproximadamente proporcional à tensão aplicada, o que propicia um controle mais efetivo dos parâmetros do plasma.

Além disso, ocorre o total envolvimento do cátodo pela descarga (o cátodo fica completamente iluminado), acarretando uniformidade no processo. Uma limitação da descarga anormal está no ponto da tensão crítica, neste ponto a descarga evolui para o próximo regime (descarga por arco) que acarreta na interrupção do processo. Na descarga por arco, os picos de corrente são muito elevados e os parâmetros do plasma não são controlados facilmente, pois o gás torna-se altamente condutor e com o aumento da corrente ocorre um rápido aumento na voltagem, provocando aquecimento da superfície e emissão termiônica de elétrons (CHU et al., 2002; LISTER, 1992; SCHÜTZE et al., 1998).

Figura 4 - Características corrente/voltagem de uma descarga em um gás a baixa pressão



Fonte: (FRANCIS, 1956 apud SCHÜTZE *et al.*, 1998)

2.7 PULVERIZAÇÃO E DECAPAGEM A PLASMA

Na pulverização a plasma, materiais são removidos da superfície por reações químicas. Gases inertes, tais como neônio e argônio, são usados para a limpeza da superfície do material. A pulverização a plasma é um método simples de tratamento superficial. Durante o processo, uma voltagem negativa é aplicada no substrato e um plasma de argônio é gerado por descarga luminescente. Os íons são acelerados

através do substrato por aplicação do campo elétrico. Como a energia não é muito alta, os íons de argônio não podem penetrar muito profundamente no substrato e uma grande parte de sua energia é transferida para os átomos da superfície via colisão elástica e inelástica. Alguns átomos superficiais escapam para a câmara de vácuo. Depois da primeira camada de átomos ser removida, as camadas subsequentes serão expostas e gradualmente atacadas. Este processo pode ser usado como um pré-tratamento para posterior implantação ou deposição de íons (CHU et al., 2002).

2.8 NITRETAÇÃO

Certas peças que trabalham em atrito permanente correm o risco de se desgastar com facilidade. É o caso, por exemplo, do girabrequim, das camisas de cilindros, dos pinos, dos rotores, que precisam ter alta resistência ao desgaste sob temperatura relativamente elevada. A peça pode adquirir esse nível de resistência por meio da técnica chamada nitretação. A nitretação é indicada na obtenção de peças com superfície de maior dureza, para aumentar a resistência ao desgaste, à fadiga, à corrosão e ao calor. Os aços que melhor se prestam a esse tratamento são os *nitralloy steels*, que são aços que contêm cromo, molibdênio, alumínio e percentual baixo de níquel (SILVA; MEI, 1988).

Em geral, a nitretação é feita depois da têmpera e do revenimento. Assim, as peças nitretadas não precisam de qualquer outro tratamento térmico, o que contribui para um baixo índice de distorção ou empenamento. A nitretação pode ser feita a banho de sal, a plasma ou a gás (SILVA; MEI, 1988).

2.8.1 Nitretação Líquida ou em banho de sal fundido

Nesse caso, as peças são mergulhadas num banho de sais fundidos, que são as fontes de nitrogênio fundido contendo cianetos ou cianatos. O processo é mais rápido que o anterior. As peças permanecem no banho apenas de duas ou três horas numa temperatura que varia de 500°C a 580°C. Ao contrário da cementação e cianetação líquida, que empregam banhos de composições semelhantes, a nitretação líquida é um processo de endurecimento subcrítico (isto é, abaixo da temperatura crítica de transformação); assim, o processamento de peças acabadas é possível porque a estabilidade dimensional pode ser mantida. Além disso, a nitretação líquida

adiciona mais nitrogênio e menos carbono para materiais ferrosos do que o obtido por meio de tratamentos de difusão em alta temperatura (ASM Handbook, 1991).

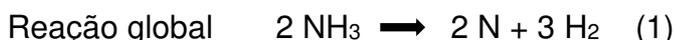
O processo de nitretação líquida tem várias modificações patenteadas e é aplicado a uma ampla variedade de aço carbono de baixa liga, aços para ferramentas, aços inoxidáveis e ferros fundidos (ASM Handbook, 1991).

As aplicações dos processos de nitretação gasosa e líquida são muito similares. O processo gasoso é recomendado para camadas mais espessas e aplicações em que a camada branca não é desejada pois oferece a opção de nitretação de duplo estágio. Como na nitretação gasosa, os aços submetidos à nitretação líquida são aços com teores de carbono entre 0,1 e 1,3% de C, podendo apresentar microestruturas ferríticas, perlíticas, bainíticas ou martensíticas. Os melhores resultados de resistência ao desgaste são obtidos com aços “nitralloys” (contendo Al e Cr) (ASM Handbook, 1991).

As desvantagens deste processo, assim como o processo de cementação em banho de sal, os banhos de nitretação apresentam cianetos de sódio e potássio, exigindo cuidados especiais de manuseio, operação e descarte destes sais (ASM Handbook, 1991).

2.8.2 Nitretação a gasosa

O meio nitretante é gasoso, composto, basicamente, por amônia (NH₃). A reação global do processo é dada por:



A temperatura de nitretação gasosa para todos os aços está entre 495 e 565°C. Os aços temperados e revenidos são tratados antes da nitretação, sendo que a temperatura mínima de revenimento deve ser 30°C superior à temperatura de nitretação. Antes de serem nitretados, os componentes são submetidos a uma limpeza desengraxante com vapor. Os tempos de tratamento variam entre 10 h e 100 h e as profundidades de camada típicas estão entre 0,05 mm à 0,8 mm (SILVA; MEI, 1988).

A camada da superfície metálica passa a se constituir de nitretos de ferro, cromo, molibdênio, níquel, sendo que os nitretos têm elevada dureza. Decorrido o

tempo de aquecimento no forno, as peças são retiradas e resfriadas ao ar (SILVA; MEI, 1988).

Existem duas formas de nitretação gasosa:

- Estágio único – em que os componentes são tratados em temperaturas entre 495°C e 525°C e é formada uma camada dura e frágil de nitretos na superfície, denominada camada branca.
- Duplo estágio (processo Floe) – tem como objetivo reduzir a espessura de camada branca formada no primeiro estágio.

2.8.3 Nitretação a plasma do Titânio e suas ligas

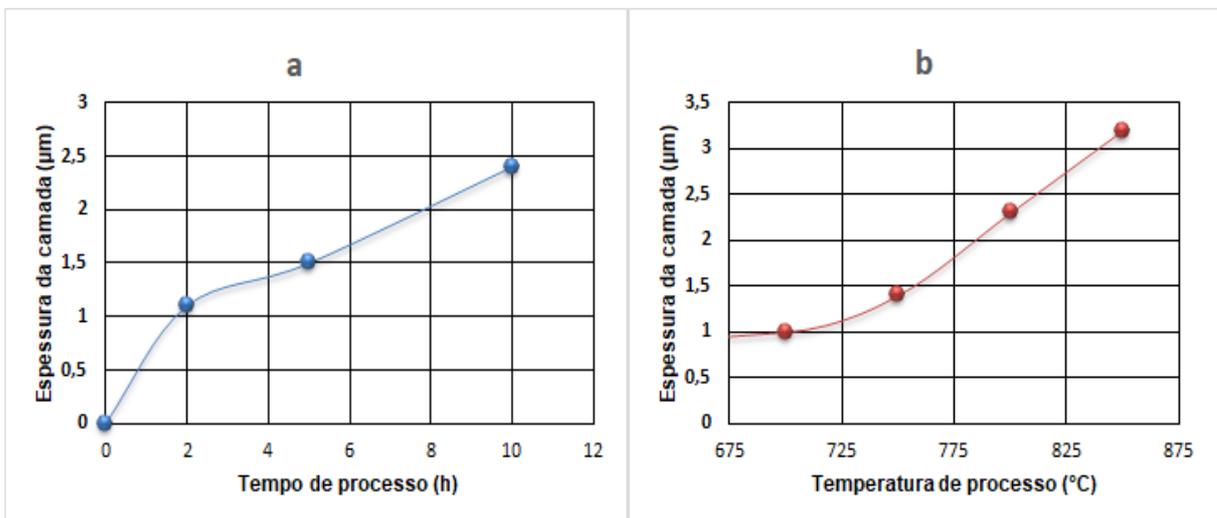
A nitretação a plasma das ligas de titânio mostram várias vantagens sobre outros métodos, dentre elas o fato da pulverização catódica simultaneamente limpar a superfície exposta à nitretação por plasma e, como resultado, as camadas produzidas por esta técnica conterem menos impurezas do que aquelas produzidas pela nitretação a gás (ROLIŃSKI, 1989; ROLINSKI et al., 1998). Possibilitando 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 (FOUQUET et al., 2004). A eficiência de custos e desempenho das peças também é beneficemente afetada pelo tempo de tratamento reduzido e pela maior dureza das camadas formadas (FARÈ et al., 2012; ZHECHEVA et al., 2005).

A nitretação por plasma realizada a temperaturas elevadas (cerca de 850°C) podem degradar as propriedades de resistência a fadiga. Isto tem sido atribuído ao crescimento de grão durante o processo e a formação da uma camada de compostos com baixa resistência à fratura. Nitretação a temperatura mais baixa (abaixo de 600°C) tem sido proposto para superar este problema (ALI et al., 2010).

Estudos indicam que tanto o aumento do tempo de nitretação por plasma quanto o aumento da temperatura do processo levam a um aumento da profundidade de difusão e da espessura da camada de compostos. A variação da espessura da camada de composto versus o tempo do processo de 2 a 10 h, a temperatura constante de 800°C para a liga de Ti é mostrada na Figura 5 (a). O efeito da temperatura de processo de 700-850°C (com tempo constante de 10 h), na espessura da camada de compostos é demonstrado na Figura 5(b) (HOSSEINI; AHMADI, 2013).

Como é evidente, o efeito da temperatura é significativamente maior do que do tempo de processo. Além disso, a espessura da camada em função do tempo de processo (Figura 5a) é uma curva de forma parabólica. Assim, aumentando o tempo de nitretação por plasma reduz a taxa de crescimento da camada de composto de uma forma parabólica. Por outro lado, a espessura da camada em função da temperatura do processo (Figura 5b) é semelhante a uma curva exponencial. Isto indica que a taxa de crescimento da camada externa é proporcional ao aumento da temperatura (HOSSEINI; AHMADI, 2013).

Figura 5 - Variação da espessura da camada do composto versus (a) tempo e (b) temperatura de processo



Fonte: Adaptado de (HOSSEINI; AHMADI, 2013)

O crescimento da camada de compostos é um processo de difusão e é relativa à difusividade dos elementos, especialmente nitrogênio e alumínio. Portanto, a taxa de crescimento da camada de composto aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura (HOSSEINI; AHMADI, 2013).

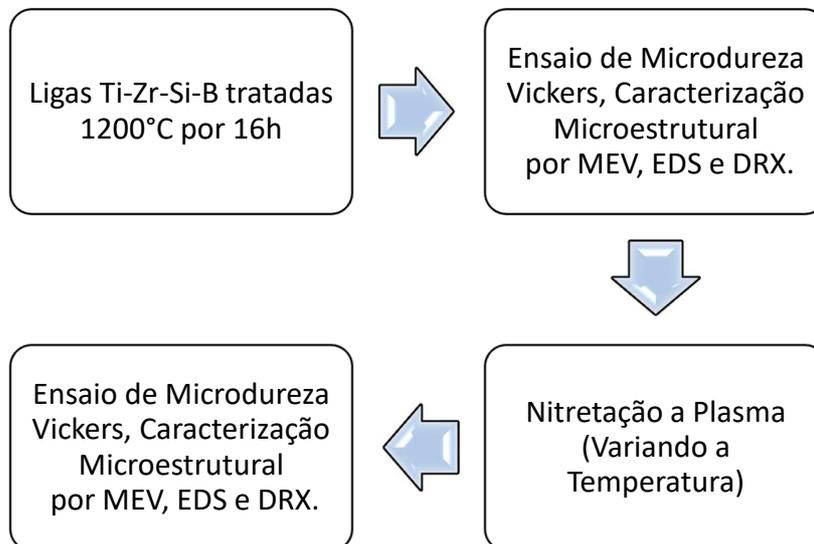
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho, bem como os equipamentos e dispositivos empregados para a execução dos testes e para as análises das amostras.

Serão descritas as metodologias utilizadas para a preparação, limpeza, nitretação e análise das amostras, o dispositivo experimental de nitretação, os equipamentos utilizados para medição da microdureza, para caracterização da camada nitretada, identificando as fases presentes e a sua espessura. Dentre estes equipamentos de caracterização das amostras, destacam-se o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura e o difratômetro de raios X. Também neste capítulo serão abordados e apresentados os parâmetros escolhidos e utilizados para o tratamento superficial das amostras.

As etapas desenvolvidas nesse trabalho estão resumidas no Fluxograma mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma das etapas realizadas para elaboração da parte experimental do trabalho



Fonte: Do Autor (2021)

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIGAS Ti-Zr-Si-B PRODUZIDAS PELO PROCESSO DE FUSÃO A ARCO E TRATADAS TERMICAMENTE

As ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) obtidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico foram produzidas pelo discente Hullises a partir de Ti (min. 99,7%), Zr (min. 99,7%), Si (min. 99,999%), e B (min. 99,5%).

O forno de fusão a arco da USP de Lorena (DEMAR-EEL-USP) é constituído de uma câmara cilíndrica de parede dupla, com o intuito de se consentir a refrigeração a água do mesmo, que é feito de aço inoxidável, como mostra a Figura 7. O conjunto possui ainda um sistema de vácuo e injeção de argônio, o qual é acionado após o fechamento da câmara.

A bomba de vácuo é acionada por 10 min e injetado argônio de alta pureza química até atingir pressão de 1.000 mbar, repetindo-se o procedimento por três vezes a fim de se garantir atmosfera inerte. O arco elétrico é obtido entre o eletrodo de tungstênio e a amostra através de uma fonte de radiofrequência, o que provoca a ionização do gás presente na câmara. Com a abertura do arco, fundem-se os metais pelo aquecimento produzido pelo plasma obtido em tal processo.

Esse procedimento de fusão é repetido por 5 vezes, com intuito de se obter homogeneidade de seus elementos constituintes. Na sequência, os lingotes foram tratados termicamente sob atmosfera de Argônio à 1200°C por 16h. (MARCON, 2019).

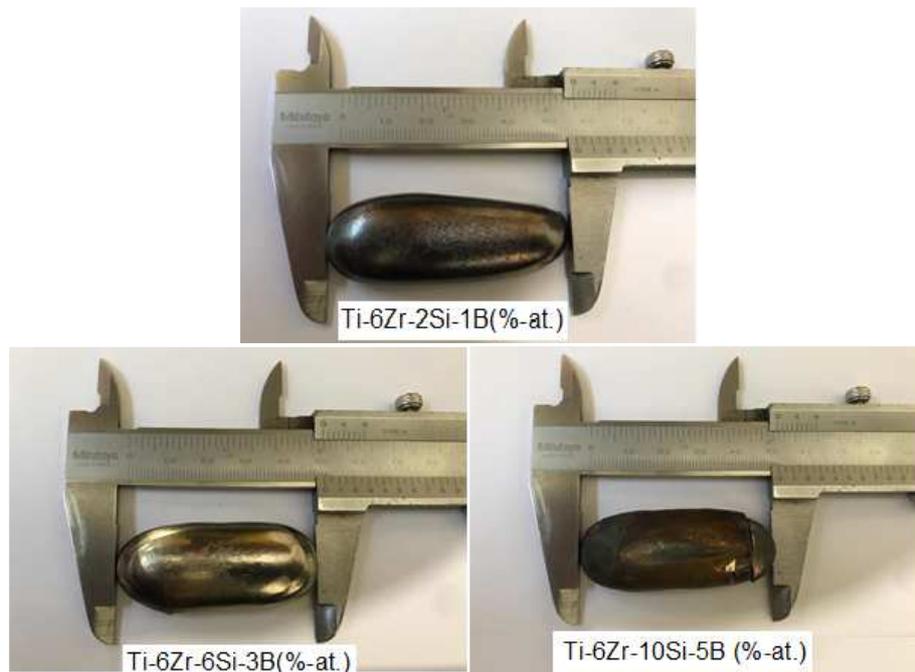
Figura 7- Forno de fusão a arco



Fonte: Do Autor (2021)

As ligas foram recebidas na condição bruta de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 16h. As ligas foram obtidas na forma de lingotes cilíndricos de aproximadamente 50mm de comprimento, 20mm de largura e 12mm de altura e pesando cerca de 40g (Figura 8).

Figura 8- Lingotes das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B(%-at.) produzidas por fusão a arco e subseqüente tratamento térmico a 1200°C por 16h



Fonte: Do Autor (2021)

3.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Amostras foram cortadas por eletroerosão a fio com 5 mm de espessura cada e preparadas para realização da caracterização microestrutural e mecânica.

As fases contidas nas ligas foram identificadas por meio das análises por microscopia eletrônica de varredura, microanálise EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e difratometria de raios X.

A preparação das amostras para análise via MEV seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150°C) seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de lixas de grana 120, 240, 320 400, 600, 1000 e 1200. As amostras foram embutidas em resina epóxi, utilizando uma embutidora de resina, modelo PRE 30Mi, marca Arotec. O polimento foi feito com uma solução de sílica coloidal (OP-S) e com a pasta de Alumina em uma Politriz, modelo PLF, marca FORTEL instalada no laboratório no *campus* Poços de Caldas.

As imagens em microscópio eletrônico de varredura foram obtidas sob tensão de 15 kV no modo elétrons retro-espalhados (BSEI). A microanálises via EDS foram realizadas em termos de Ti, Zr, Si, B e N para a identificação dos teores nas fases existentes nas amostras das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-

at.). O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado possui sistema de microanálise completo contendo espectrômetro EDS, processador de sinais e computador, marca Hitachi modelo TM 3000 instalado no Laboratório da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL-USP).

As análises por difratometria de raios X das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) foram realizadas à temperatura ambiente, usando radiação Mo-K α e um filtro de níquel, em equipamento marca PANalytical. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) com variação entre 10° e 50°, além de passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 3s. As fases foram identificadas através da comparação dos difratogramas obtidos com as simulações, a partir de dados cristalográficos catalogados. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X Epyrean da marca PANalytical, da USP de Lorena (DEMAR-EEL-USP).

Os dados cristalográficos das fases contidas nos registros JCPDS (JCPDS, 1988), os dados cristalográficos de Pearson's Crystal Data (VILLARS; CENZUAL, 2007 e 2008), o software computacional Powdercell (KRAUS; NOLZE, 1999) e o programa de computador X'Pert HighScore Plus da Malvern Panalytical (MALVERN PANALYTICAL) foram utilizados para a indexação das fases contidas nas ligas.

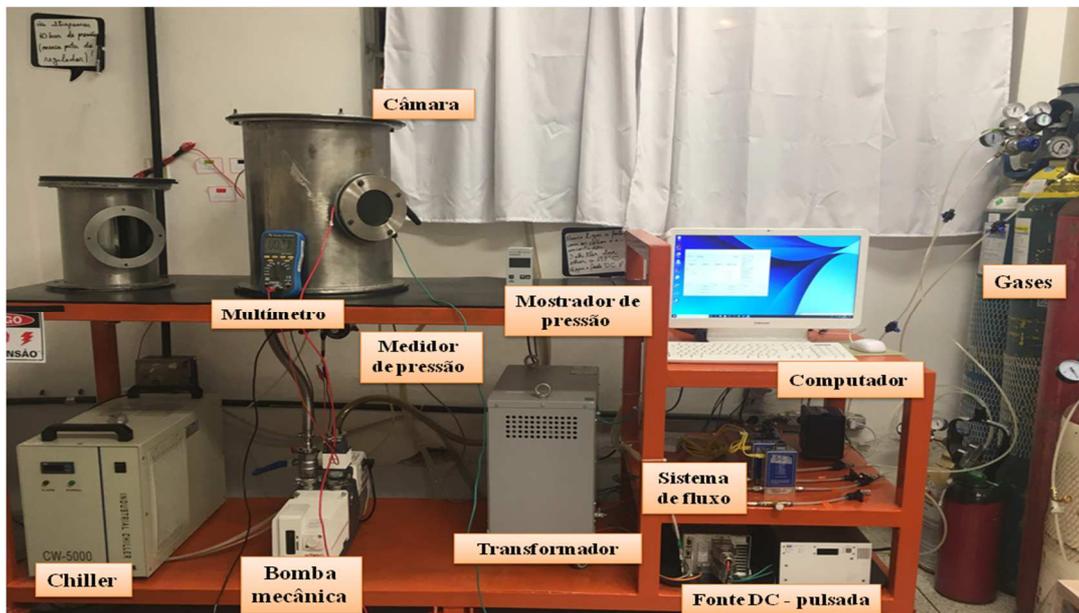
3.3 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Para a realizar os ensaios de microdureza Vickers das amostras como recebidas das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B/ e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) produzidas pelo processo de fusão a arco e tratadas termicamente 1200°C por 16 h, foi utilizado o microdurômetro digital ISH-TDV1000 da marca INSIZE do *campus* São João da Boa Vista do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP/SJBV), que opera com indentador de diamante (ângulo de 136°). Para cada amostra, foram realizadas 10 medições, onde valor da área de impressão da pirâmide, é obtido pelas medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide, com a carga aplicada de 0,2 Kgf e com o tempo de medição de 10 segundos de acordo com a norma ISO 6507-2 e ASTM E384.

3.4 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação a plasma foi realizada no LabTES (Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície), FATEC Sorocaba em um reator de nitretação a plasma com sistema automático de controle de pulso de corrente elétrica, controle de vazão e mistura gasosa. O sistema de nitretação a plasma é constituído por uma câmara, sistema de vácuo, unidade de distribuição de gás, fonte de alimentação e válvulas para controle eletrônico de pressão. O reator utilizado durante o processo de nitretação a plasma está apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Sistema de nitretação a plasma utilizado nesse trabalho

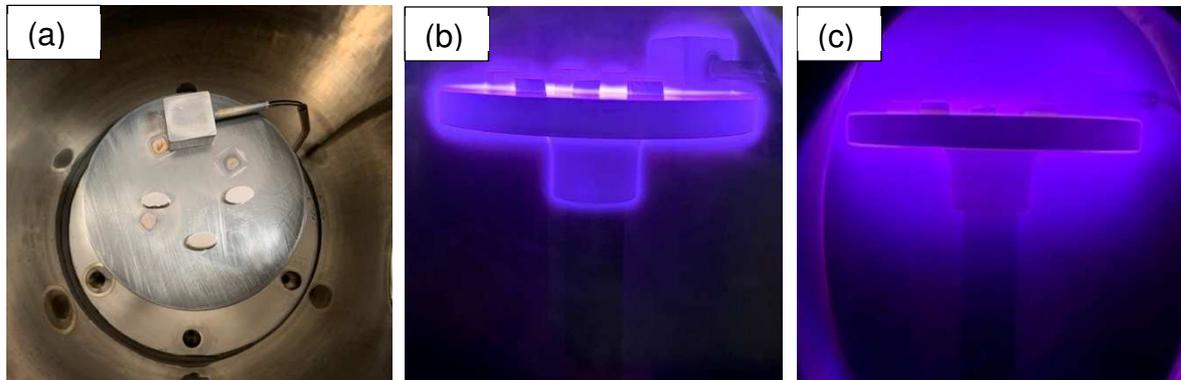


Fonte: Do Autor (2021)

Inicialmente as amostras foram lavadas utilizando detergente neutro e água destilada. Na sequência, as amostras foram para o banho ultrassônico em um béquer com álcool isopropílico por 10 minutos, e foram secas com um secador de ar.

As amostras após limpas foram posicionadas no eletrodo do reator (Figura 10a), e foi realizado o vácuo, que normalmente alcança 2×10^{-2} torr (Pressão de fundo). Após a pressão de fundo ser alcançada o tratamento foi iniciado. Para alcançar a temperatura desejada da nitretação é realizado um pré-tratamento (Sputtering) (Figura 10b), para a remoção de óxidos, impurezas e para o ganho de temperatura no processo de nitretação (Figura 10c).

Figura 10 – Tratamento de nitretação a plasma: (a) Posição das amostras no reator, (b) pré tratamento (Sputtering) e (c) nitretação



Fonte: Do Autor (2021)

3.5 PARÂMETROS DE NITRETAÇÃO A PLASMA

As amostras nitretadas estão mostradas na Figura 11. Os parâmetros utilizados no processo de nitretação das ligas Ti-6Zr-2Si-1B (amostras 1.1, 1.2 e 1.3), Ti-6Zr-6Si-3B (amostras 2.1, 2.2 e 2.3) e Ti-6Zr-10Si-5B (amostras 3.1, 3.2 e 3.3), estão indicados na Tabela 1.

Figura 11 - Amostras nitretadas

TEMPERATURA	LIGAS		
	Ti-6Zr-2Si-1B	Ti-6Zr-6Si-3B	Ti-6Zr-10Si-5B
650°C			
700°C			
750°C			

Fonte: Do Autor (2021)

Tabela 1 - Parâmetros do tratamento de nitretação a plasma das ligas Ti-Zr-Si-B

Amostra	Liga	Temperatura	Gases	Pressão de trabalho	Tempo
1.3	Ti-6Zr-2Si-1B	650°C	80%N ₂ +20%H ₂	6,90 torr	5h
2.3	Ti-6Zr-6Si-3B				
3.3	Ti-6Zr-10Si-5B				
1.1	Ti-6Zr-2Si-1B	700°C			
2.1	Ti-6Zr-6Si-3B				
3.1	Ti-6Zr-10Si-5B				
1.2	Ti-6Zr-2Si-1B	750°C			
2.2	Ti-6Zr-6Si-3B				
3.2	Ti-6Zr-10Si-5B				

Fonte: Do Autor (2021)

Após a nitretação por plasma, foram realizadas as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X, com o intuito de caracterizar as fases presentes nas ligas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

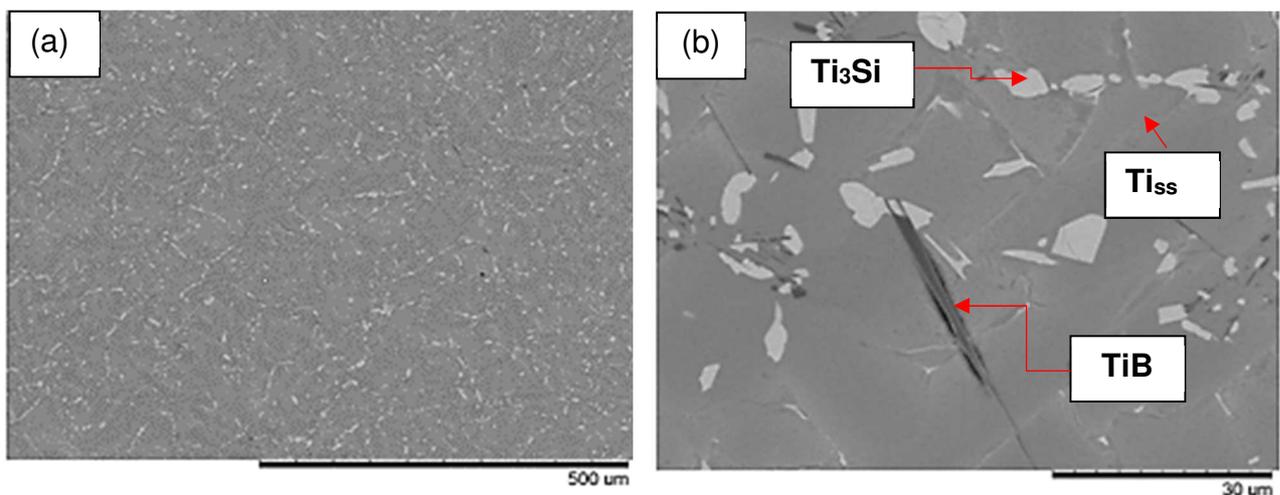
A adição de zircônio tem possibilitado o aumento da resistência ao desgaste de ligas Ti-Si-B produzidas por técnicas convencionais de fusão a arco [03Ram]. Além disso, espera-se que o tratamento termoquímico superficial de nitretação a plasma aumente a dureza na camada superficial do material e, por consequência o aumento na resistência ao desgaste.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.)

4.1.1 Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.)

As micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) como recebida (tratada termicamente a 1200°C por 16h) estão mostradas na Figura 12 (a e b). Observa-se a presença das fases Ti_3Si e TiB na matriz de Ti_{ss} . A Figura 12 (a) apresenta a vista geral da micrografia, a qual apresenta uma homogeneidade em relação as fases Ti_3Si e Ti_{ss} . A fase TiB apresenta em pequenas quantidades na micrografia 12 (b).

Figura 12 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida) obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe.



Fonte: Do Autor (2021)

Os resultados obtidos por microanálise via EDS estão mostrados na Tabela 2 confirmam a presença das fases TiB , Ti_3Si Ti_{ss} . A fase TiB apresenta altos valores de Ti (aprox. 98%at.), e baixos teores de Si e Zr, de 0,111 e 1,599%at., respectivamente. Estudos realizados por Ramos et al. (2004) e Ramos et al. (2014a) relataram a não

dissolução de Si na estrutura cristalina da fase TiB. A fase Ti_3Si apresenta teores de 40%at. de Ti, 29%at. de Si e 29%at. de Zr. Observa-se também a fase Ti_{ss} rica em titânio (aprox. 95%at.), com uma pequena dissolução de Si de 0,478%at. e 3,991%at. de Zr.

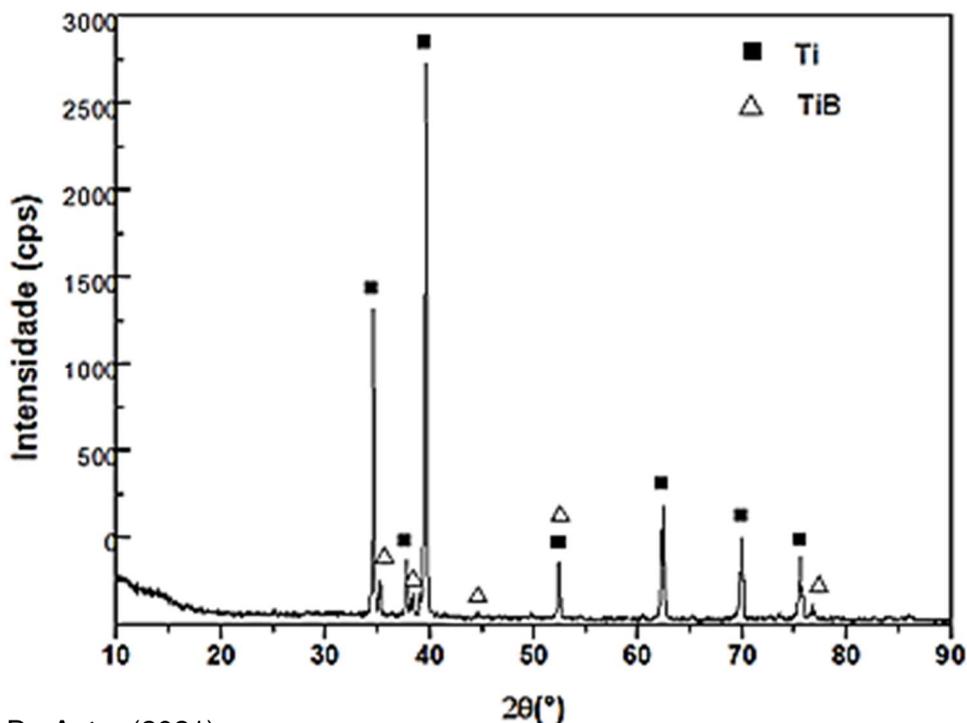
Tabela 2 – Microanálise via EDS da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida)

Fase	Silício % at.	Titânio % at.	Zircônio % at.
Ti_3Si	29,136	40,889	29,975
TiB	0,111	98,290	1,599
Ti_{ss}	0,478	95,531	3,991

Fonte: Do Autor (2021)

O espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida), mostrado na Figura 13, confirma a presença das fases Ti_{ss} e TiB. Não se observa a presença de picos da fase Ti_3Si , devido a pequena quantidade dessa fase na liga.

Figura 13 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebido)

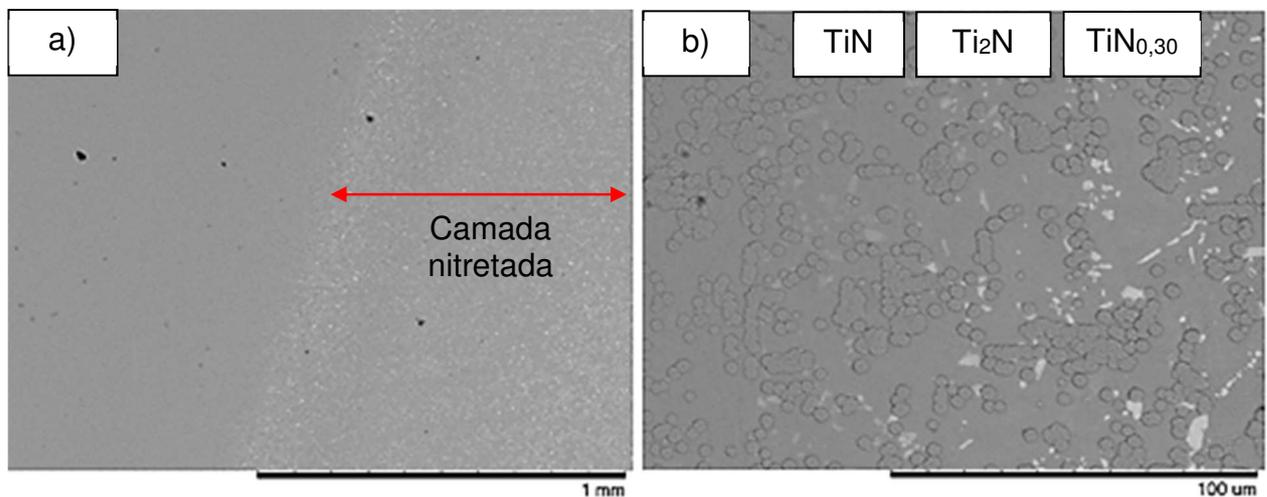


Fonte: Do Autor (2021)

4.1.2 Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

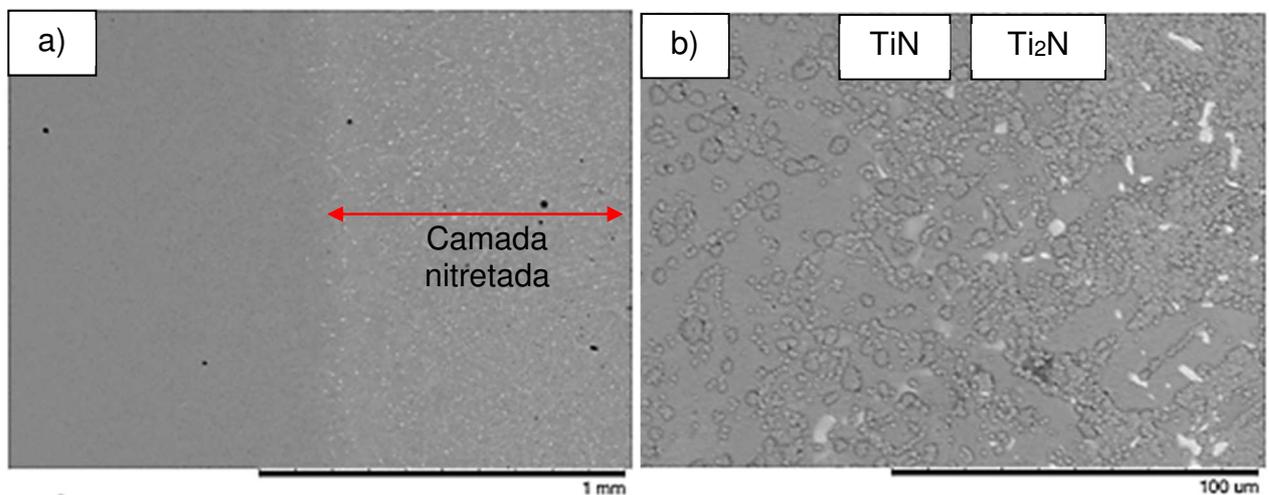
As micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C, obtidas por MEV, estão mostradas na Figura 14 (a e b), 15(a e b) e 16(a e b), respectivamente. Observa-se a formação da camada nitretada a 650°C, 700 e 750°C nas Figuras 14(a), 15(a) e 16(a), respectivamente. Os resultados obtidos de difração de raios X sugerem a presença das fases TiN, Ti₂N e TiN_{0,30}.

Figura 14 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 650°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



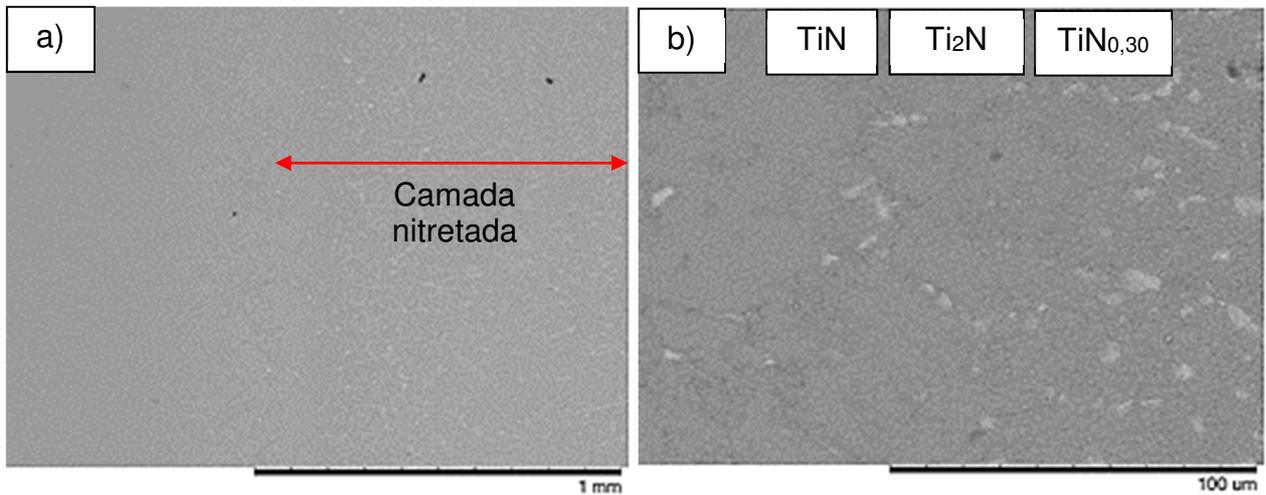
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 15 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 700°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



Fonte: Do Autor (2021)

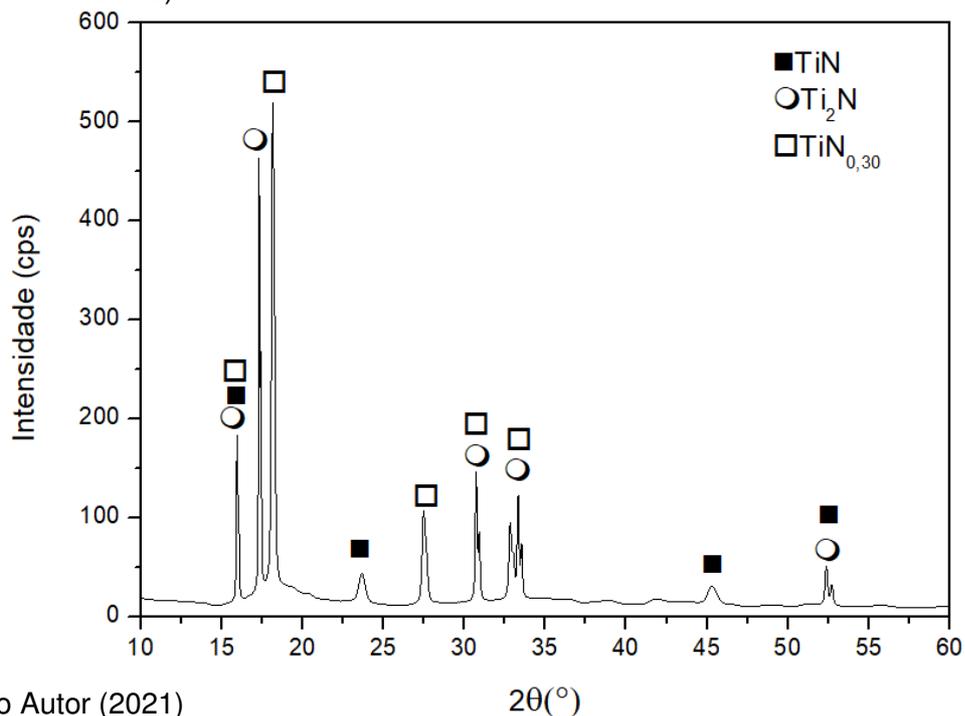
Figura 16 – Micrografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 750°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



Fonte: Do Autor (2021)

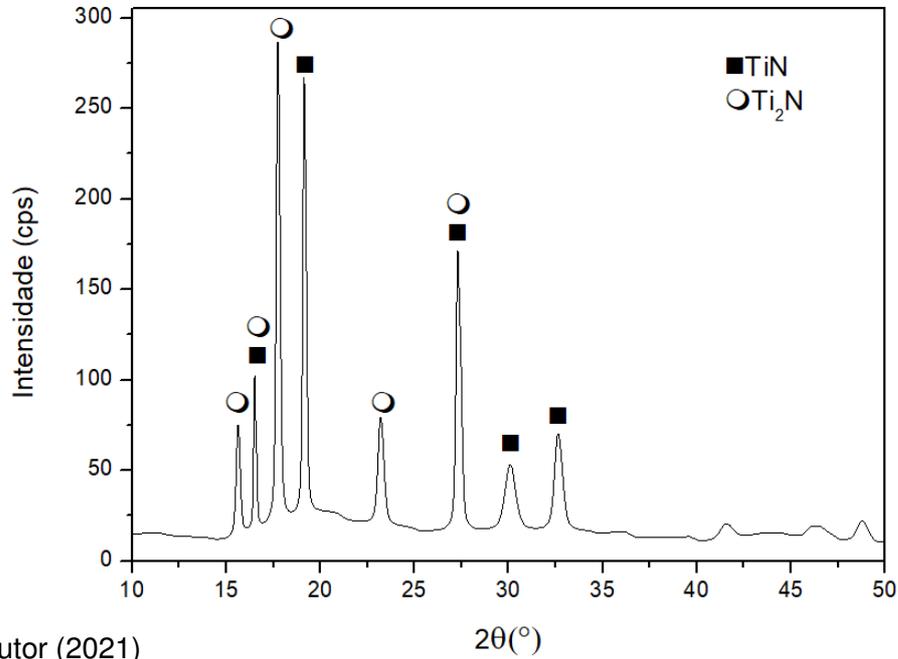
Os espectros de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão mostrados nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente. As ligas Ti-6Zr-2Si-1B nitretadas a 650°C e 750°C apresentam a presença dos compostos de TiN_{0,30}, TiN e Ti₂N, enquanto que a liga Ti-6Zr-2Si-1B nitretada a 700°C apresenta a presença dos compostos TiN e Ti₂N.

Figura 17 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 650°C (Amostra 1.3)



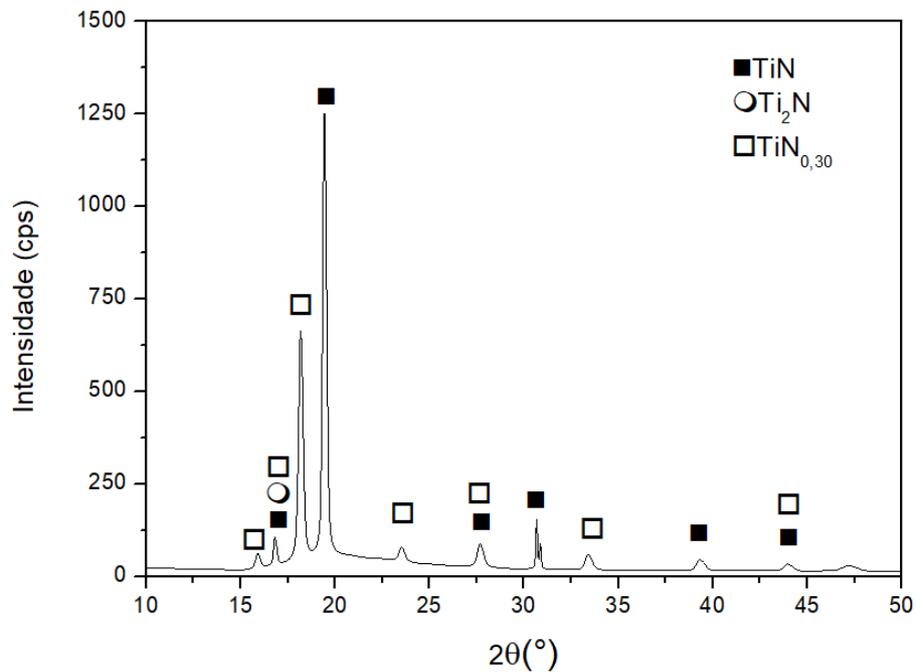
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 18 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 700°C (Amostra 1.1)



Fonte: Do Autor (2021)

Figura 19 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretada a 750°C (Amostra 1.2)



Fonte: Do Autor (2021)

4.1.3 Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B(%-at.) como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida) estão mostrados na Tabela 3. A microdureza Vickers média da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida) é de 392 HV.

Tabela 3 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B(%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida)

MICRODUREZA VICKERS DA LIGA Ti-6Zr-2Si-1B (HV200)					
Amostra 1.1		Amostra 1.2		Amostra 1.3	
Medições	HV	Medições	HV	Medições	HV
1°	443,19	1°	388,98	1°	385,23
2°	383,68	2°	363,81	2°	412,00
3°	377,28	3°	421,07	3°	357,07
4°	393,43	4°	389,93	4°	396,33
5°	375,18	5°	395,36	5°	373,4
6°	385,85	6°	409,27	6°	400,57
7°	346,24	7°	470,44	7°	393,11
8°	378,49	8°	348,90	8°	446,66
9°	365,53	9°	392,47	9°	412,34
10°	403,55	10°	370,45	10°	370,16
Média	385,24	Média	395,07	Média	394,69
Desvio Padrão	24,25	Desvio Padrão	32,16	Desvio Padrão	24,31
Mín.	346,24	Mín.	348,90	Mín.	357,07
Máx.	443,19	Máx.	470,44	Máx.	446,66

Fonte: Do Autor (2021)

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão mostrados na Tabela 4. Observa-se que a microdureza Vickers aumenta com o aumento da temperatura de nitretação a plasma. O maior valor de microdureza média foi para a amostra nitretada a plasma a 750°C com valor de 1380HV, a 700°C apresentou uma dureza média de 1171HV e para a amostra nitretadas a plasma à 650°C em 811HV.

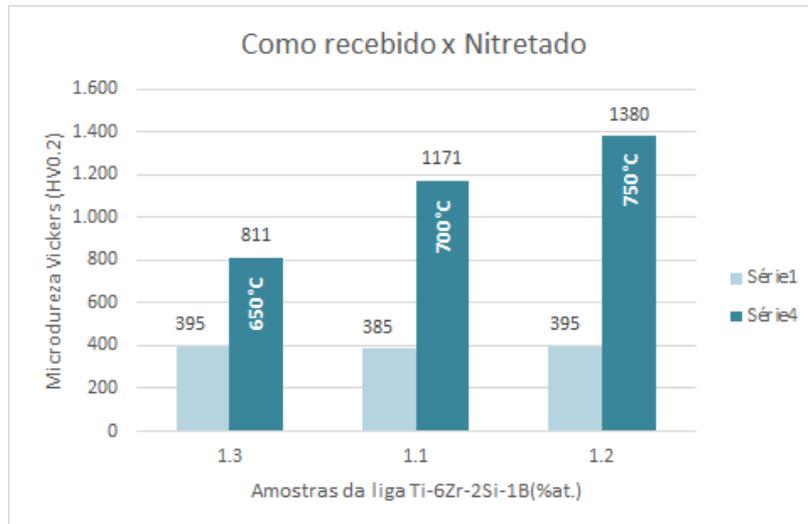
Tabela 4 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

MICRODUREZA VICKERS APÓS A NITRETAÇÃO A PLASMA DA LIGA Ti-6Zr-2Si-1B(%at.) a 650°C, 700°C e 750°C.					
Amostra 1.3 (650°C)		Amostra 1.1 (700°C)		Amostra 1.2 (750°C)	
Medições	Valores em HV	Medições	Valores em HV	Medições	Valores em HV
1°	884,5	1°	1201,10	1°	1399,9
2°	807,8	2°	1162,80	2°	1448,4
3°	740,7	3°	1150,60	3°	1290,6
4°	889,5	4°	1169,90	4°	1404,9
5°	812,8	5°	1160,70	5°	1453,4
6°	745,7	6°	1191,90	6°	1295,6
7°	879,5	7°	1186,10	7°	1394,9
8°	802,8	8°	1171,20	8°	1443,4
9°	736,7	9°	1165,30	9°	1285,6
10°	810,9	10°	1152,40	10°	1380,1
Média	811,09	Média	1171,20	Média	1379,68
Desvio Padrão	55,74	Desvio Padrão	15,94	Desvio Padrão	62,73
Mín.	736,7	Mín.	1150,60	Mín.	1285,6
Máx.	889,5	Máx.	1201,10	Máx.	1453,4

Fonte: Do Autor (2021).

As microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão apresentadas na Figura 20. Para a amostra nitretada à 750°C, houve um aumento da microdureza de 249,23% com relação a amostra como recebida, a amostra nitretada à 700°C, houve um aumento da microdureza de 204,02% com relação a amostra como recebida e a amostra nitretada à 650°C, houve um aumento da microdureza de 105,50% com relação a amostra como recebida.

Figura 20 – Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-2Si-1B como recebida versus nitretadas



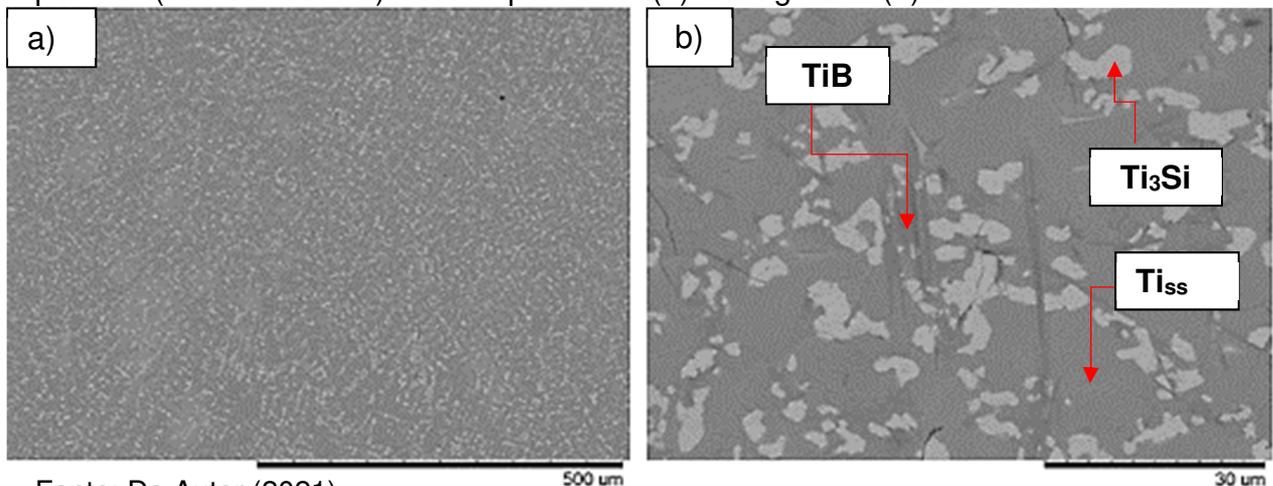
Fonte: Do Autor (2021)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.)

4.2.1 Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.)

As micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) como recebida (tratada termicamente a 1200°C por 16h) estão mostradas na Figura 21 (a,b). Observa-se a presença das fases Ti_3Si e TiB na matriz de Ti_{ss} , e o aumento da quantidade da Ti_3Si . A fase TiB apresenta no formato de agulhas e em pequena quantidade.

Figura 21 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida) obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



Fonte: Do Autor (2021)

Os resultados obtidos por microanálise via EDS estão mostrados na Tabela 5 confirmam a presença das fases TiB, Ti₃Si e Ti_{ss}. A fase TiB apresenta altos valores de Ti (aprox. 96%at.), e baixos teores de Si e Zr, de 0,202 e 2,912%at., respectivamente. Estudos realizados por Ramos et al. (2004) e Ramos et al. (2014a) relataram a não dissolução de Si na estrutura cristalina da fase TiB. A fase Ti₃Si apresenta teores de 46%at. de Ti, 29%at. de Si e 24%at. de Zr. Observa-se também a fase Ti_{ss} rica em titânio (aprox. 96%at.), com uma pequena dissolução de Si de 0,620%at. e 2,477%at. de Zr.

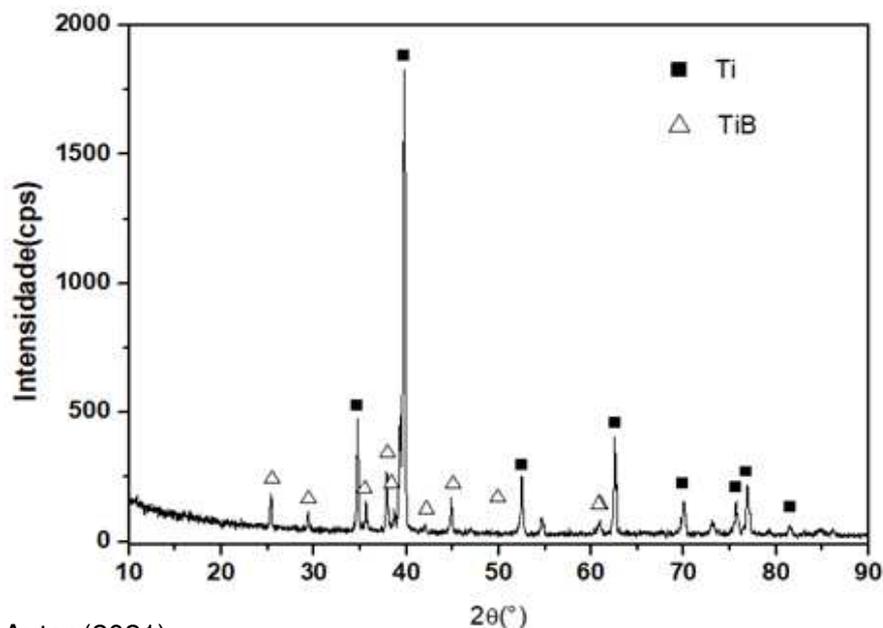
Tabela 5 – Microanálise via EDS da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida)

Fase	Silício % at.	Titânio % at.	Zircônio % at.
Ti ₃ Si	29,157	46,527	24,316
TiB	0,202	96,886	2,912
Ti _{ss}	0,620	96,903	2,477

Fonte: Do Autor (2021)

O espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida), mostrado na Figura 22, confirma a presença das fases Ti_{ss} e TiB. Não se observa a presença de picos da fase Ti₃Si, devido a pequena quantidade dessa fase na liga.

Figura 22 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 horas (como recebida)

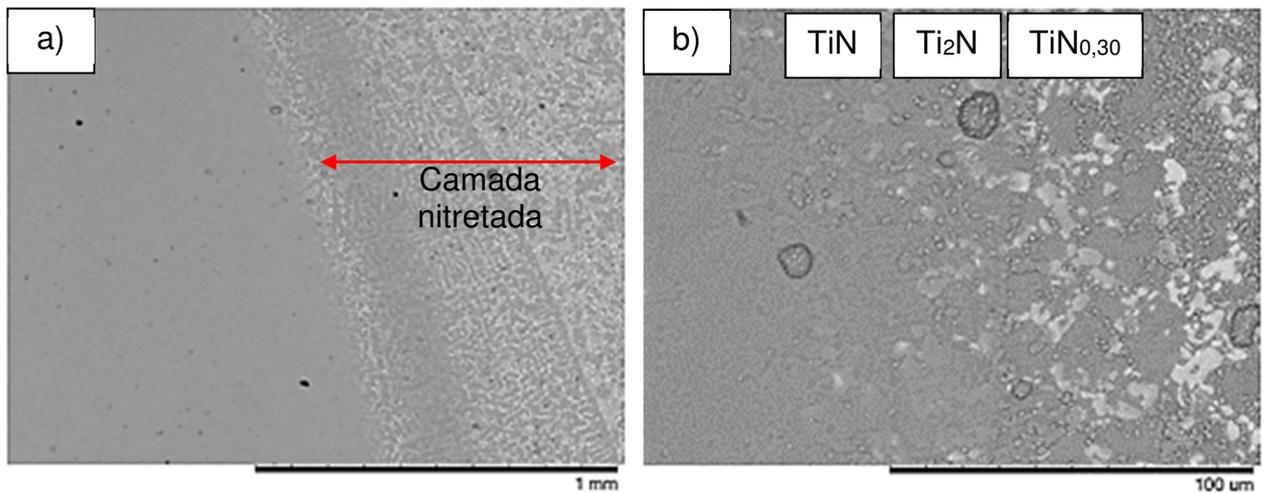


Fonte: Do Autor (2021)

4.2.2 Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

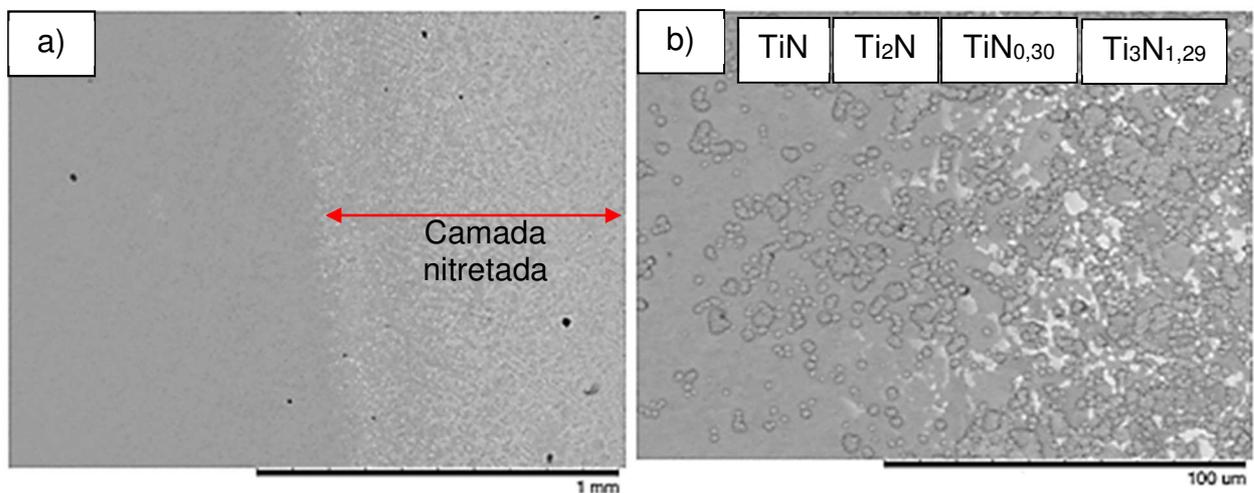
As micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretadas a 650°C, 700 e 750°C, obtidas por MEV, estão mostradas nas Figuras 23(a e b), 24(a e b) e 25(a e b), respectivamente. Observa-se a formação da camada nitretada a 650°C, 700 e 750°C nas Figuras 14(a), 15(a) e 16(a), respectivamente. Os resultados obtidos de difração de raios X sugerem a presença das fases TiN, Ti₂N e TiN_{0,30}.

Figura 23 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 650°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



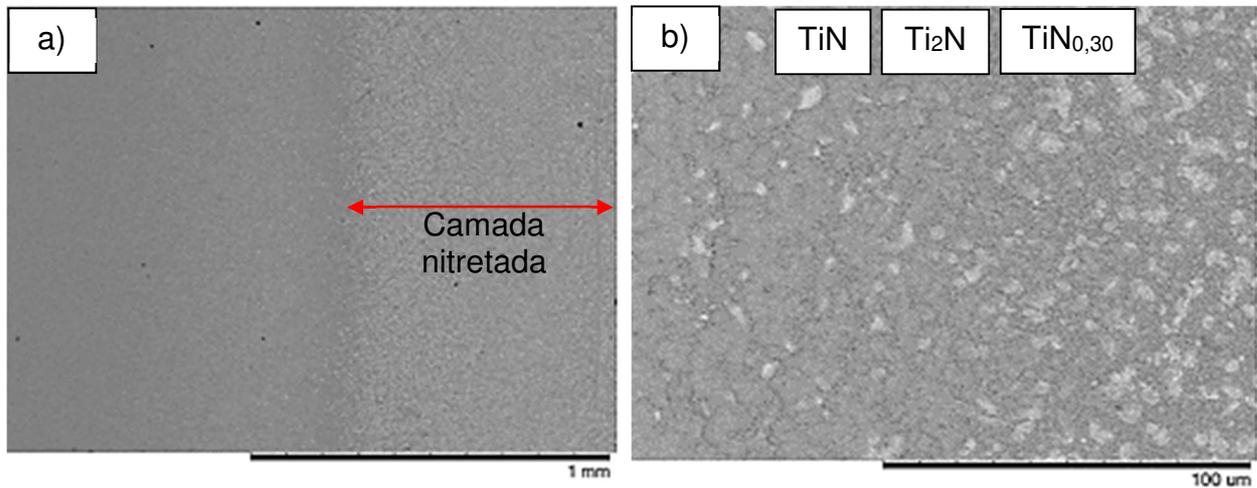
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 24 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 700°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



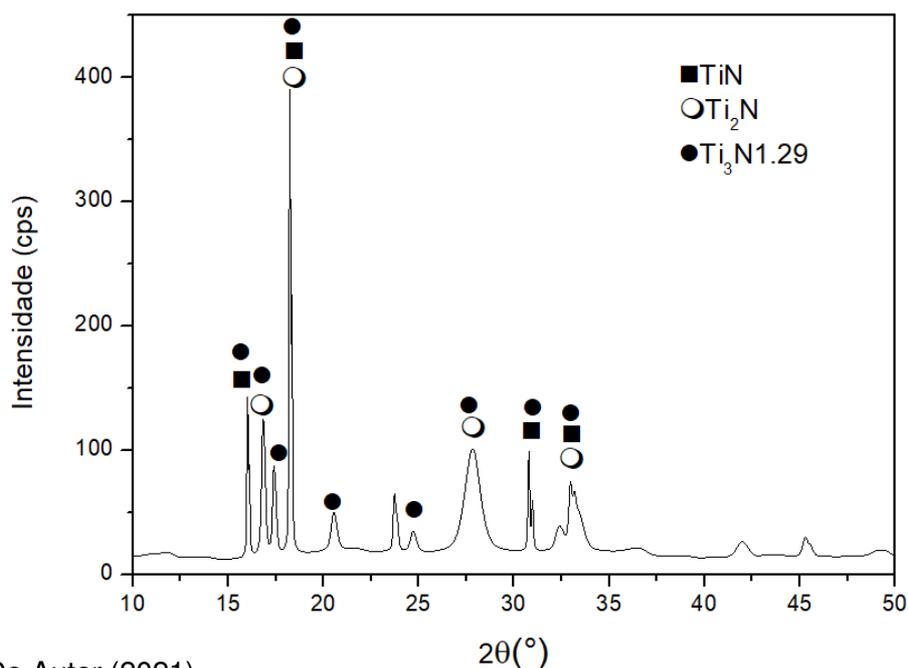
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 25 – Micrografias da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 750°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



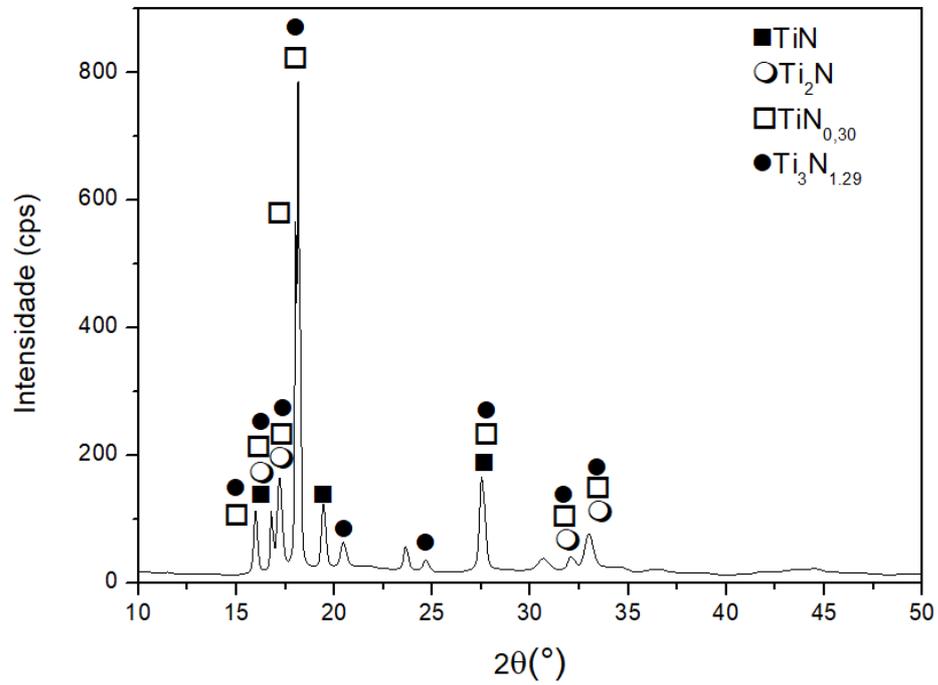
Os espectros de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão mostrados nas Figuras 26, 27 e 28, respectivamente. O espectro de difração de raios X (Figura 26) da liga Ti-6Zr-6Si-3B nitretada a 650°C apresenta a presença dos compostos de TiN, $Ti_3N_{1,29}$ e Ti_2N . A liga nitretada a 700°C também apresentou a presença desses compostos, além do $TiN_{0,30}$ (Figura 27). O espectro de difração de raios X (Figura 28) da liga Ti-6Zr-6Si-3B nitretada a 750°C apresenta a presença dos TiN, Ti_2N e $TiN_{0,30}$.

Figura 26 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 650°C (Amostra 2.3)



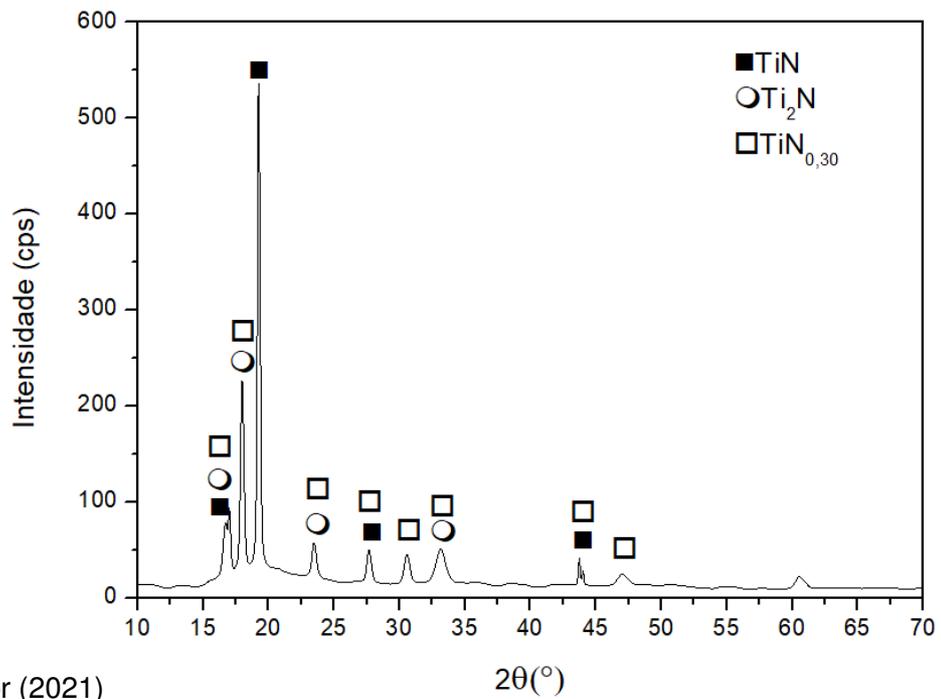
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 27 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 700°C (Amostra 2.1)



Fonte: Do Autor (2021)

Figura 28 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a 750°C (Amostra 2.2)



Fonte: Do Autor (2021)

4.2.3 Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida) estão mostrados na Tabela 6. A microdureza Vickers média da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida) é de 537 HV.

Tabela 6 - Microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B(%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida)

MICRODUREZA VICKERS DA LIGA Ti-6Zr-6Si-3B					
Amostra 2.1		Amostra 2.2		Amostra 2.3	
Medições	HV	Medições	HV	Medições	HV
1°	573,61	1°	581,59	1°	542,25
2°	500,27	2°	505,83	2°	564,69
3°	511,95	3°	651,19	3°	542,76
4°	557,06	4°	537,10	4°	563,04
5°	515,78	5°	491,21	5°	575,87
6°	559,77	6°	475,93	6°	500,27
7°	576,44	7°	508,64	7°	465,45
8°	524,05	8°	542,25	8°	559,77
9°	550,11	9°	539,15	9°	552,76
10°	509,59	10°	512,43	10°	511,01
Média	537,86	Média	534,53	Média	537,79
Desvio Padrão	27,07	Desvio Padrão	48,17	Desvio Padrão	33,05
Mín.	500,27	Mín.	475,93	Mín.	465,45
Máx.	576,44	Máx.	651,19	Máx.	575,87

Fonte: Do Autor (2021)

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão mostrados na Tabela 7. Observa-se que a microdureza Vickers aumenta com o aumento da temperatura de nitretação a plasma. O maior valor de microdureza média foi para a amostra nitretada a plasma a 750°C com valor de 1984HV, a 700°C apresentou uma dureza média de 1497HV e para a amostra nitretada a plasma a 650°C de 751HV.

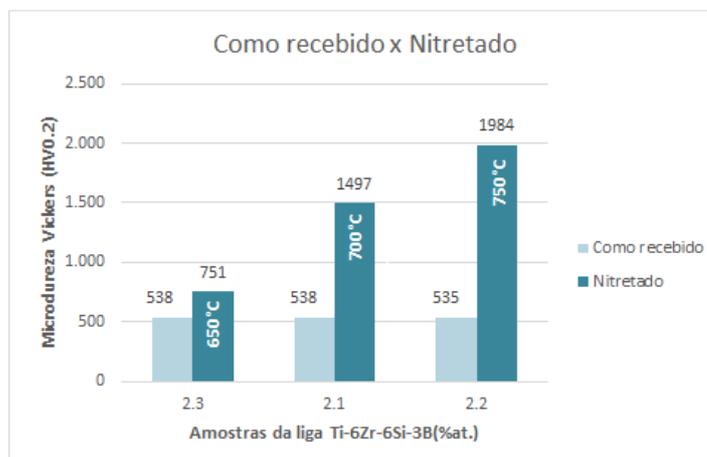
Tabela 7 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

MICRODUREZA VICKERS APÓS A NITRETAÇÃO A PLASMA DA LIGA Ti-6Zr-6Si-3B(%at.) a 650, 700 e 750°C.					
Amostra 2.3 (650°C)		Amostra 2.1 (700°C)		Amostra 2.2 (750°C)	
Medições	HV	Medições	HV	Medições	HV
1°	764,4	1°	1555,90	1°	1838,9
2°	732,4	2°	1321,60	2°	2034,6
3°	724,4	3°	1670,20	3°	2036,6
4°	779,3	4°	1443,90	4°	2027,1
5°	753,6	5°	1492,40	5°	1848,9
6°	769,4	6°	1560,90	6°	2024,6
7°	737,4	7°	1326,60	7°	2016,6
8°	729,4	8°	1675,20	8°	2031,6
9°	771,8	9°	1436,40	9°	2017,1
10°	746,1	10°	1484,90	10°	1961,9
Média	750,82	Média	1496,80	Média	1983,79
Desvio Padrão	18,67	Desvio Padrão	116,52	Desvio Padrão	72,84
Mín.	724,4	Mín.	1321,60	Mín.	1838,9
Máx.	779,3	Máx.	1675,20	Máx.	2036,6

Fonte: Do Autor (2021)

As microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão apresentadas na Figura 29. Para a amostra nitretada a 750°C, houve um aumento da microdureza de 271,00% com relação a amostra como recebida, a amostra nitretada à 700°C, houve um aumento da microdureza de 178,00% com relação a amostra como recebida e a amostra nitretada à 650°C, houve um aumento da microdureza de 40,00% com relação a amostra como recebida.

Figura 29 – Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-6Si-3B como recebida versus nitretadas



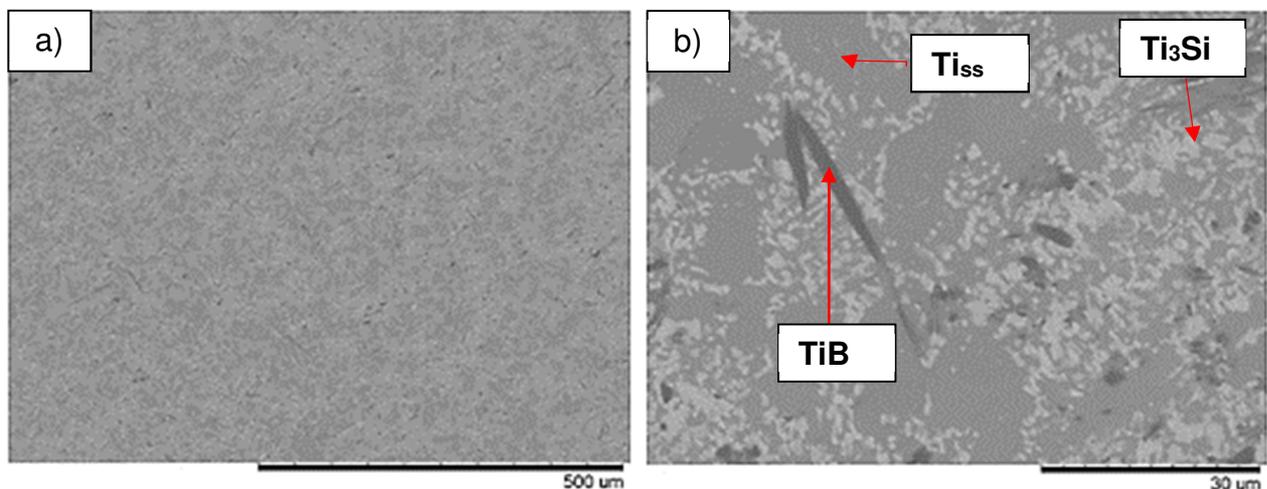
Fonte: Do Autor (2021)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.)

4.3.1 Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.)

As micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) como recebida (tratada termicamente a 1200°C por 16h) obtidas por MEV estão mostradas na Figura 30 (a e b). Observa-se a presença das fases Ti₃Si e TiB na matriz de Ti_{ss}. Observa-se um aumento na quantidade da fase Ti₃Si e da fase TiB (Figura 30a) e a diminuição no tamanho dessas fases.

Figura 30 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h (como recebida) obtida por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



Fonte: Do Autor (2021)

Os resultados obtidos por microanálise via EDS estão mostrados na Tabela 8 confirmam a presença das fases TiB, Ti₃Si e Ti_{ss}. A fase TiB apresenta altos valores de Ti (aprox. 96%at.), e baixos teores de Si e Zr, de 2,002 e 1,372%at., respectivamente. Estudos realizados por Ramos et al. (2004) e Ramos et al. (2014a) relataram a não dissolução de Si na estrutura cristalina da fase TiB. A fase Ti₃Si apresenta teores de 57%at. de Ti, 24%at. de Si e 18%at. de Zr. Observa-se também a fase Ti_{ss} rica em titânio (aprox. 96%at.), com uma pequena dissolução de Si de 1,200%at. e 1,914%at. de Zr.

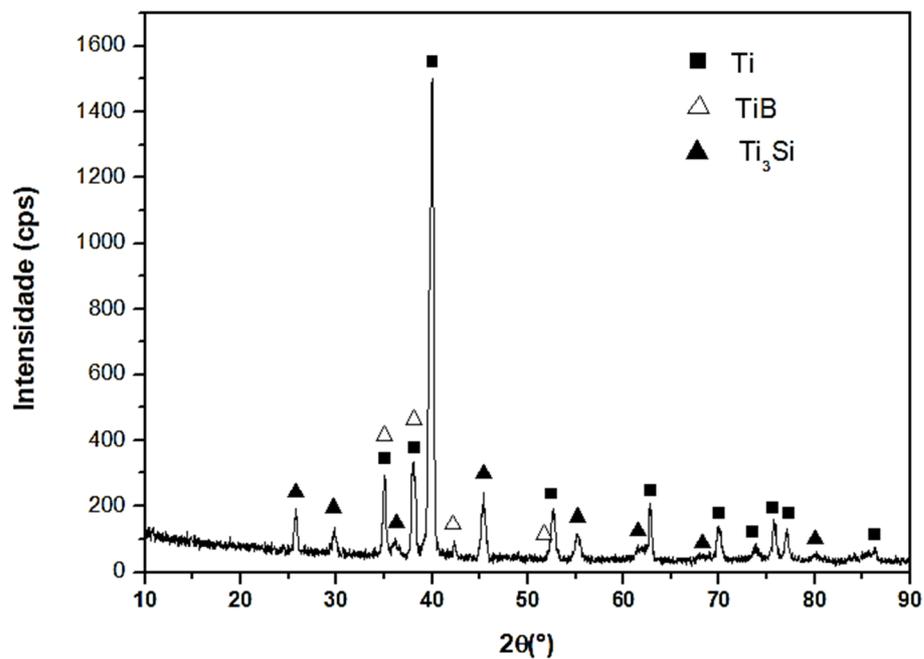
Tabela 8 – Microanálise via EDS da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16h

Fase	Silício % at.	Titânio % at.	Zircônio % at.
Ti ₃ Si	24,336	57,596	18,068
TiB	2,002	96,626	1,372
TiSS	1,200	96,886	1,914

Fonte: Do Autor (2021)

O espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida), mostrado na Figura 31, confirma a presença das fases TiSS, TiB e Ti₃Si.

Figura 31 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 horas (como recebida)

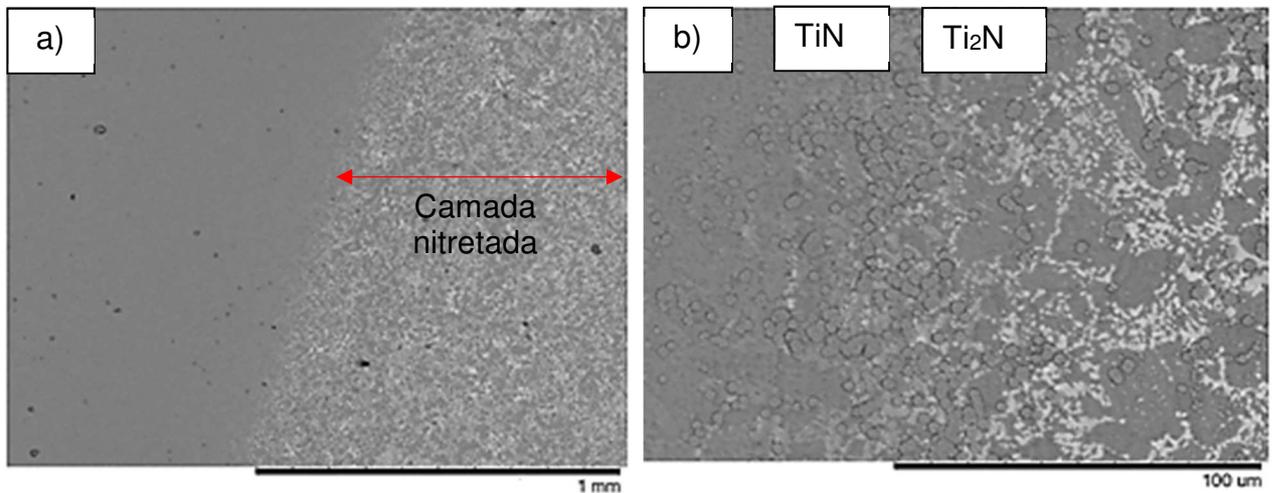


Fonte: Do Autor (2021)

4.3.2 Caracterização microestrutural da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

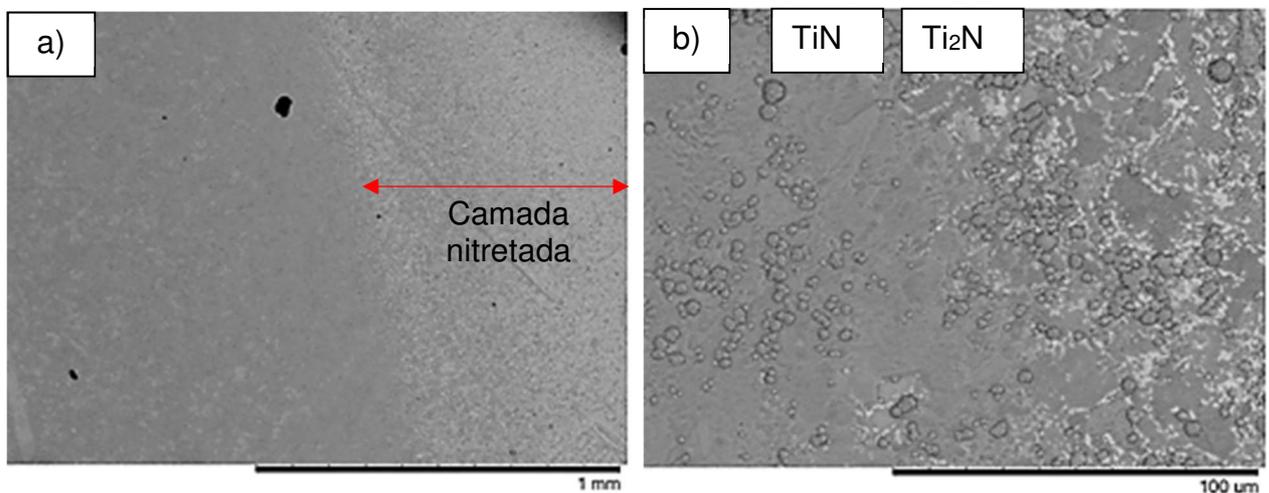
As micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretadas a 650°C, 700 e 750°C, obtidas por MEV, estão mostradas na Figura 32(a e b), 33(a e b) e 34(a e b), respectivamente. Observa-se a formação da camada nitretada a 650°C, 700 e 750°C nas Figuras 32(a), 33(a) e 34(a), respectivamente. Os resultados obtidos de difração de raios X sugerem a presença das fases TiN, Ti₂N e TiN_{0,30}.

Figura 32 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 650°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



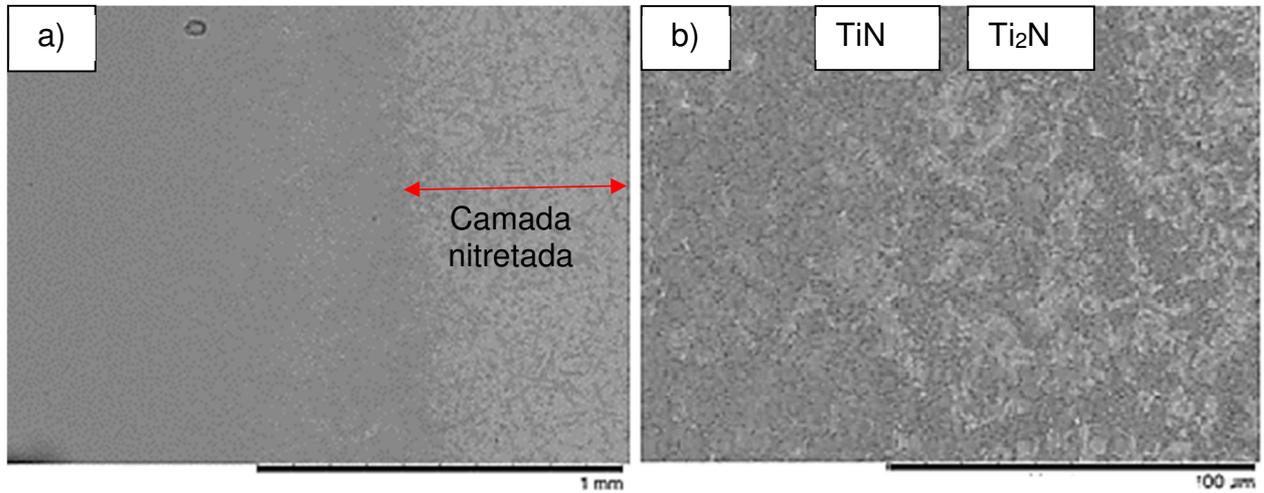
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 33 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 700°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



Fonte: Do Autor (2021)

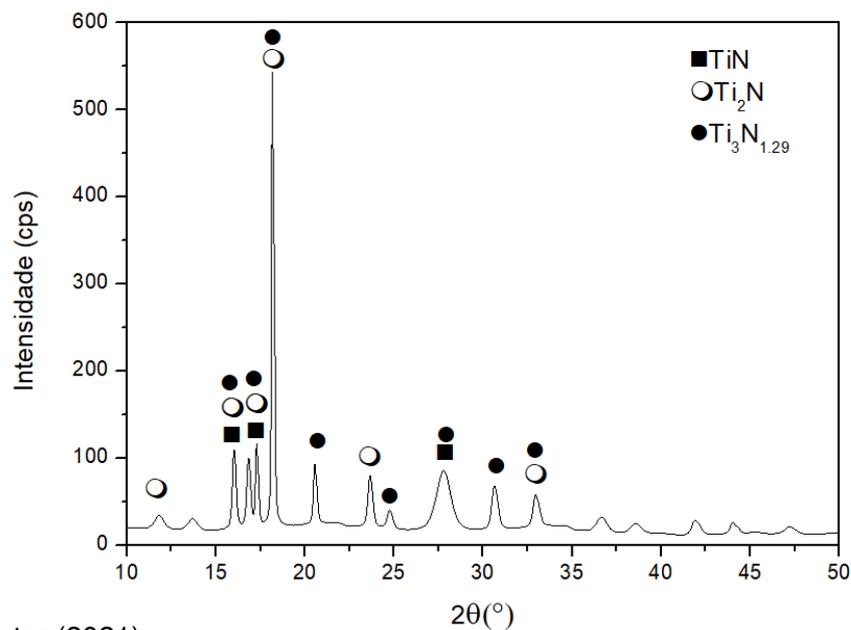
Figura 34 – Micrografias da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 750°C obtidas por MEV: (a) vista geral e (b) em detalhe



Fonte: Do Autor (2021)

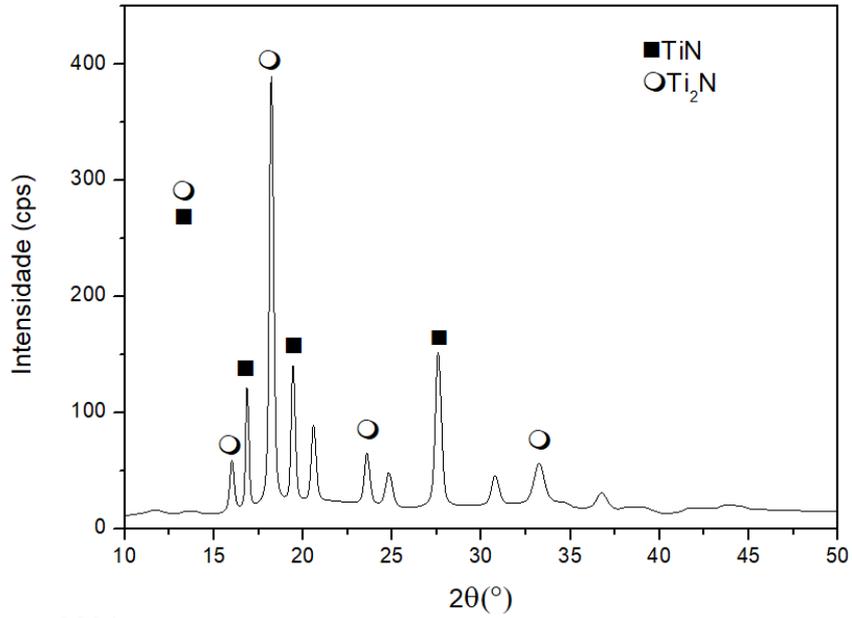
Os espectros de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão mostrados nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente. A liga Ti-6Zr-10Si-5B nitretada a 650°C apresenta a presença dos compostos de TiN, Ti₃N_{1,29} e Ti₂N (Figura 35). As ligas nitretadas a 700°C e 750°C apresentam as mesmas fases, TiN e Ti₂N (Figura 36 e 37).

Figura 35 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 650°C (Amostra 3.3)



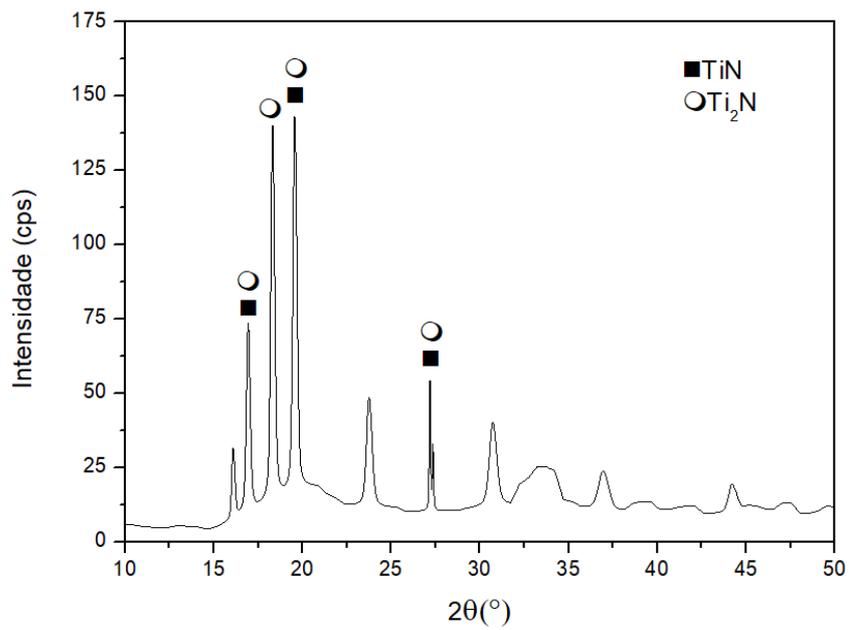
Fonte: Do Autor (2021)

Figura 36 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 700°C (Amostra 3.1)



Fonte: Do Autor (2021)

Figura 37 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretada a 750°C (Amostra 3.2)



Fonte: Do Autor (2021)

4.3.3 Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida) estão mostrados na Tabela 9. A microdureza Vickers média da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida) é de 774 HV.

Tabela 9 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) tratada termicamente a 1200°C por 16 h (como recebida)

MICRODUREZA VICKERS DA LIGA Ti-6Zr-10Si-5B					
Amostra 3.1		Amostra 3.2		Amostra 3.3	
Medições	HV	Medições	HV	Medições	HV
1°	796,6	1°	794,75	1°	830,9
2°	710,18	2°	742,31	2°	739
3°	788,35	3°	832,87	3°	802,16
4°	665,05	4°	710,96	4°	773,13
5°	773,13	5°	798,45	5°	827,95
6°	731,63	6°	679,36	6°	834,84
7°	719,59	7°	689,65	7°	798,45
8°	716,44	8°	775,78	8°	780,24
9°	804,97	9°	840,82	9°	811,57
10°	836,83	10°	808,73	10°	805,91
Média	754,28	Média	767,37	Média	800,42
Desvio Padrão	50,74	Desvio Padrão	55,48	Desvio Padrão	28,21
Mín.	665,05	Mín.	679,36	Mín.	739
Máx	836,83	Máx	840,82	Máx	834,84

Fonte: Do Autor (2021)

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão mostrados na Tabela 10. A microdureza média para a amostra nitretada a plasma a 750°C foi de 1367HV, a 700°C apresentou uma dureza média de 1437HV e para a amostra nitretadas a plasma à 650°C em 879HV.

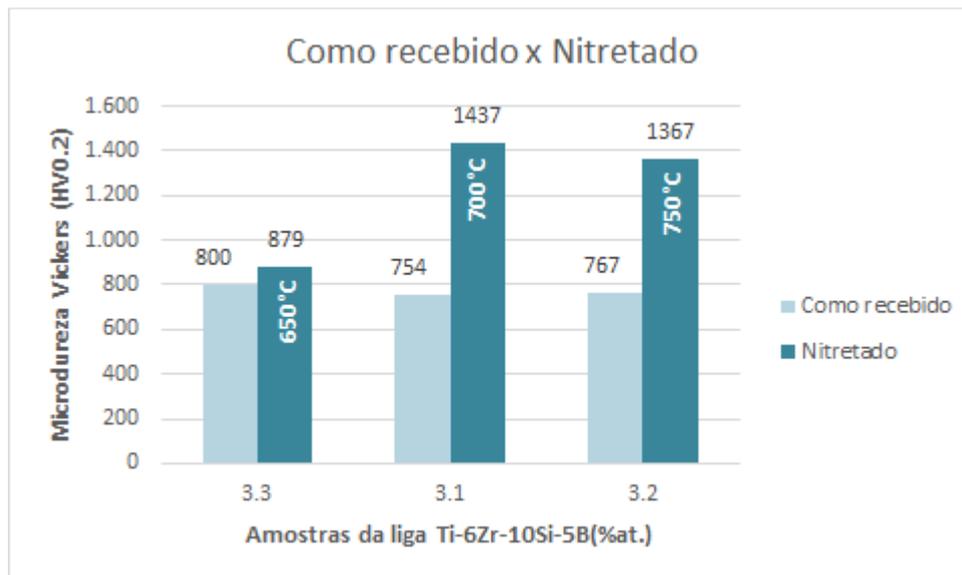
Tabela 10 - Microdureza Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C.

MICRODUREZA VICKERS APÓS A NITRETAÇÃO A PLASMA DA LIGA Ti-6Zr-10Si-5B(%at.) a 650, 700 e 750°C.					
Amostra 3.3 (650°C)		Amostra 3.1 (700°C)		Amostra 3.2 (750°C)	
Medições	HV	Medições	HV	Medições	HV
1°	930,5	1°	1526,10	1°	1439,4
2°	851,9	2°	1345,60	2°	1428,3
3°	854,9	3°	1471,30	3°	1389,2
4°	935,5	4°	1406,40	4°	1210,8
5°	856	5°	1492,40	5°	1492,4
6°	887,8	6°	1429,80	6°	1384,3
7°	857,8	7°	1350,60	7°	1376,4
8°	852,9	8°	1465,10	8°	1289,4
9°	918,3	9°	1398,90	9°	1312,8
10°	848,5	10°	1484,90	10°	1342,0
Média	879,41	Média	1437,11	Média	1366,50
Desvio Padrão	33,72	Desvio Padrão	57,90	Desvio Padrão	77,19
Min	848,5	Min	1345,60	Min	1210,8
Máx	935,5	Máx	1526,10	Máx	1492,4

Fonte: Do Autor (2021)

As microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B como recebida e nitretadas a 650°C, 700°C e 750°C estão apresentadas na Figura 38. Para a amostra nitretada à 750°C, houve um aumento da microdureza de 78,08% com relação a amostra como recebida, a amostra nitretada à 700°C, houve um aumento da microdureza de 90,53% com relação a amostra como recebida e a amostra nitretada à 650°C, houve um aumento da microdureza de 9,87% com relação a amostra como recebida.

Figura 38 – Microdurezas Vickers da liga Ti-6Zr-10Si-5B como recebido versus nitretadas



Fonte: Do Autor (2021)

5 CONCLUSÃO

Os resultados da nitretação a plasma nas ligas Ti-Zr-Si-B com a elevação da temperatura em 650°C, 700°C e 750°C, por um período de 5h, sob atmosfera de 80% vol. de N₂ e 20% vol. de H₂ foram:

- A nitretação a plasma a 650°C, 700° e 750°C formou camada em todas as ligas;
- As ligas nitretadas a plasma apresentaram maiores valores de microdureza Vickers em relação as ligas tratadas termicamente a 1200°C por 16 h.
- A microdureza Vickers das ligas nitretadas aumentou com a elevação da temperatura de nitretação a plasma;
- A liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) nitretada a plasma a 750°C apresentou o maior valor de microdureza de 1984 HV.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Determinar o tamanho da “camada de difusão” nitretada pela curva NHT de acordo com a Norma DIN 50190;
2. Avaliar o efeito do tempo da nitretação a plasma;
3. Avaliar o efeito do fluxo de gases da nitretação a plasma;
4. Avaliar a resistência ao desgaste;
5. Investigar a biocompatibilidade da liga Ti-Zr-Si-B nitretadas, por meio de testes *in vitro* e *in vivo*.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, G. T.; BUTTON, S. T.; CARAM, R. Forjamento de hastes de próteses femurais em liga de titânio tipo β . In: CBEC/ MAT- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., Foz do Iguaçu, Pr, 2006. **Anais [...]**, p. 4311-4322.

ALI, M. M.; RAMAN, S. G. S. Effect of Plasma Nitriding Environment and Time on Plain Fatigue and Fretting Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V. **Tribology letters**, v. 38, n. 3, p. 291-299, 2010.

ALBREKTSSON, T.; HANSSON, H. A.; IVARSSON, B. Interface analysis of titanium and zirconium boné implants. **Biomaterials**. v.6, n.2, p.97-101, 1985.

ALBREKTSSON, T. et al.; Osseointegrated titanium implants: requirements for ensuring a longlasting, direct boné-to-implant anchorage in man. **Acta Orthop Scand**. v.52, n.2, p.155-170, 1981.

ASM INTERNATIONAL. **V.4 heat treating**. Ohio: ASM International, 1991.

ASTM Standard E10, 2015, “**Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, DOI: 10.1520/E0010-15.

ASM Handbook (Revised vol. 4) Metals Handbook. **Title proper has changed with v.4**: ASM Handbook/Prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee. Includes bibliographies and indexes. Contents: v. 4. Heat Treating.

BALAZIC, M.; KOPAC, J.; JACKSON, M. J.; AHMED, W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. **International Journal of Nano and Biomaterials**, v. 1, n. 1, p. 3-34, 2007.

BARBOSA, C. **Metais não Ferrosos e suas Ligas- Microestrutura, Propriedades e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2014.

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609-658, 2002.

CARDOSO, F. F.; FERRANDINI, P. L.; AFONSO, C. R. M.; LISBOA, J. L.; CARAM, R. Tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados na otimização do comportamento mecânico de ligas Ti-Mo utilizados como biomaterial. In: CBEC/MAT- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., Foz do Iguaçu, Pr, 2006. **Anais [...]**, p. 4425-4436.

CLARKE, M. T. et al. Levels of metal ions after small- and large-diameter metal-on-metal hip arthroplasty. **J. bone joint surg. Br.**, v. 85-B, n. 6, p. 913-917. Aug. 2003.

COHEN, I. Metal Implants: historical background and biological response to implantation. In: RUBIN, L. R., (ed). **Biomaterials in reconstructive surgery**. St Louis: CV Mosby, p.46-61, 1983.

EVANS, R. W.; WILSHIRE, B. **Introduction to creep**. London, England: The Institute of Materials, 1993.

FOUQUET, V.; PICHON, L.; DROUET, M.; STRABONI, A. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. **Applied Surface Science**, v. 221, n. 1-4, p. 248-258, jan. 2004.

GU, Y. W. et al.; Structural evolution in Ti-Si alloy synthesized by mechanical alloying. **Physica B**. v.352, p. 299-304, 2004.

GUASTALDI, A.C. Engenharia de superfície do titânio para aplicações biomédicas. **Metalurgia e Materiais**. v.59, p.442-444, 2003.

HENCH, L. L.; ETHRIDGE, E. C. **Biomaterials: an interfacial approach**. New York: Academic Press, 1982.

HOMSY, C. A. Implant stabilization. Chemical and biochemical considerations. **Orthop Clin North Am.**, v. 4, p. 295-311, 1973.

HOSSEINI, S. R.; AHMADI, A. Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy. **Vacuum**, v. 87, p. 30-39, jan. 2013.

ISOFLAMA PROCESSOS TÉRMICOS; Nitretação à plasma. **Conheça os processos térmicos oferecidos pela Isoflama 2019**. Disponível em: <http://www.isoflama.com.br/nitretacao_a_plasma.php>. Acesso em: 04 mai. 2019.

JCPDS-ICDD. INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **Powder Diffraction File: Inorganic Phases**. [s.l.]: ICDD; Swarthmore, 1988. 2v.

KATO, M. K. N. et al.; Osseointegration features of orthopedic Ti-10Si-5B implants. **Materials Science and Engineering C**. v.29, n.3, p. 980-986, 2009. doi:10.1016/j.msec.2008.08.022

KAWAHARA, H. Cellular responses to implant materials:biological, physical and chemical factors. **Int. Dent. J.** v.33, p.350-375, 1983.

KITSUG, T. et al.; Bone bonding behavior of titanium and its alloys when coated with titanium oxide (TiO₂) and titanium silicate (Ti₅Si₃). **J. Biomed. Mater. Res.** v.32, p.149-156, 1996.

KIZLING, M. B.; JARAS, S. G. A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 147, p. 1-21, 1996.

KRAUSS, G. - Steels: Heat Treatment and Processing Principles, Ed. ASM International, Fifth printing, 1997.

LINDER, L. Osseointegration of metallic implants: 1. Light microscopy in the rabbit. **Acta Orthop. Scand.** v.60, n.2, p.129-134, 1989.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement: à materials science perspective. **Biomaterials.** v.19, n.18, p.1621-1639, 1998.

MA, X., et al. Thermodynamic assessment of the Ti-B system. **Journal of alloys and compounds**, v.370, n.1-2, p. 149-158, 2003.

MARCON, H.B. **Processamento, Caracterização Microestrutural e Avaliação das Propriedades Mecânicas de Compressão de Ligas de Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B Tratadas Termicamente.** Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). UNIFAL, Poços de Caldas - MG, 2019.

MOLARIUS, J. M. Ti-N phases formed by reactive ion plating. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 3, n. 6, p. 2419–2425, nov. 1985.

NUNES, A.J. **Influência das Espécies Ativas na Absorção de Intersticiais Durante a Carbonitreção a Plasma do Titânio.** 2011. 95 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal, Rio Grande do Norte, 2011.

OKIGAMI, H. Effects of the boron. **Science Health Care.** v.10, p. 1-5. 2003.

PASCHOAL, A. L. **Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo.** 2003. 138p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – Área Interunidade em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RAMOS, A. S. et al. Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics.** v.12, n.5, p.487-491, 2004.

RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Seção Isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B na região compreendida entre Ti-ss-TiSi₂-TiB₂. In: **57° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, v.1, p.319-327, 2002.

REIS, D. A. P.; SILVA, C. R. M.; NONO, M. C. A.; BARBOZA, M. J. R.; PIORINO NETO, F.; PEREZ, E. A. C. Plasma-Sprayed Coatings for Oxidation Protection on Creep of the Ti-6Al-4V Alloy. **Materials at High Temperatures**, v. 22, n. 3-4, p. 449-452, 2 jan. 2005.

ROCHA, S. S.; ADABO, G. L.; HENRIQUES, G. E. P.; NÓBILO, M. A. A. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments. **Braz. Dent. J.** v.17, n.02, p.126-129, 2006.

ROLIŃSKI, E. Surface properties of plasma-nitrided titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 108, p. 37-44, fev. 1989.

ROLINSKI, E.; SHARP, G.; COWGILL, D. F.; PETERMAN, D. J. Ion nitriding of titanium alpha plus beta alloy for fusion reactor applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 252, n. 3, p. 200-208, fev. 1998.

SILVA, A. L. V.C.; MEI, P. R.; Aços e Ligas Especiais, Eletrometal S.A. Metais Especiais, segunda edição, 1988.

SONG, Y., et al. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.260, n.1-2, p.269-274, 1999.

VILLARS, P.; CALVERT, L. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2.ed., American Society for Metals: Materials Park, 1991.

WEN, C. E.; YAMADA, Y.; HODGSON, D. P. Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. *Materials science and engineering C*. **Biomimetic and supramolecular systems**. v. 26, n.8, p.1439-1444, 2006.

WILLIAMS, D. F. Deterioration of materials in use. *In*: **WILLIAMS, D. F. Implants in surgery**. London: W.B. Saunders, 1973.

WISE, D. **Enciclopedic handbook of biomaterials and bioengineering, part A: Materials**. New York: Marcel Dekker, 1995. v.1.

YANG, Y.; CHANG, Y. A.; TAN, L. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti-Si-B system. **Intermetallics**. v.13, n.10, p.1110-1115, 2005.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2192-2207, dez. 2005.